REVISTA

DE PIELĂRIE ÎNCĂLȚĂMINTE

Leather and Footwear Journal

March / March 2010
Volume / Volumul 10
Issue / Ediția 1

INCDTP - SUCURSALA INSTITUTUL DE CERCETĂRI PIELĂRIE ÎNCĂLȚĂMINTE
INCDTP - DIVISION: LEATHER AND FOOTWEAR RESEARCH INSTITUTE

PIELĂRIE/LEATHER ÎNCĂLȚĂMINTE/FOOTWEAR BUNURI DE CONSUM DIN CAUCIUC/RUBBER GOODS

AIMS AND SCOPE

REVISTA DE PIELARIE INCALTAMINTE is aimed at presenting current science and technology developments and initiatives in Romania and South Eastern Europe region. The Journal publishes original research papers of experimental and theoretical nature, followed by scientific, technical, economic and statistic information, reviews of local and foreign conferences, congresses, symposia, with the purpose of stimulating the dissemination of research results.

REVISTA DE PIELARIE INCALTAMINTE focuses particular attention on the key areas of new systems and technologies applied in leather, footwear and rubber goods sectors; biomaterials, collagen-based medical devices, biochemistry of collagen; environment; innovation; leather and parchment cultural heritage; management and marketing, quality assurance; applications of IT field in these sectors, and other related fields.

JOURNAL SPONSORSHIP

Edited with the sponsorship from the Ministry of Education, Research and Innovation of Romania, National Authority for Scientific Research. We are pleased to acknowledge support from the following: The Confederation of National Associations of Tanners and Dressers of the European Community – COTANCE, Belgium; OP-PINC Association for Leather and Footwear, Romania; Light Industry Owner's Federation – FEPAIUS, Romania.

COPYRIGHT

INCDTP – DIVISION: LEATHER AND FOOTWEAR RESEARCH INSTITUTE, 93 Ion Minulescu Street, postal code 031215, sector 3, Bucharest, Romania, Europe.

ABSTRACTING AND INDEXING

REVISTA DE PIELARIE INCALTAMINTE is acknowledged in Romania by the National University Research Council (CNCSIS) in Category B, and is indexed in Chemical Abstracts Service (CAS) Database, USA, and in CAB Database (CAB International, UK).

SUBSCRIPTIONS

REVISTA DE PIELARIE INCALTAMINTE (Print ISSN 1583-4433) is published 4 times a year, by Leather and Footwear Research Institute (ICPI) Bucharest, Romania, Division of The National Research and Development Institute for Textiles and Leather (INCDTP).
The subscription rates are 35 EURO for companies and 25 EUR for individual subscribers. Subscriptions (do not include mailing costs) can be made at the editorial office, to the following address:
INCDTP – DIVISION: LEATHER AND FOOTWEAR RESEARCH INSTITUTE, 93 Ion Minulescu Street, postal code 031215, sector 3, Bucharest, Romania, Europe, or by order in the following account:
Account holder: INCDTP – Division: Leather and Footwear Research Institute; Address of the account holder: 93 Ion Minulescu Street, postal code 031215, sector 3, Bucharest, Romania, Europe
IBAN Code: RO25 RNCB 0074029208380005
Bank code: 300413024
Swift bank address: RNCBROBU; Bank: BCR sector 3 (ROMANIAN COMMERCIAL BANK – SECTOR 3); Bank address: 11 Decebal Blvd., Bl. S14, sector 3, Bucharest, Romania.

CORRESPONDENCE

Editor in Chief – Dr. Viorica Deselnicu
INCDTP – Division: Leather and Footwear Research Institute (ICPI), 93, Ion Minulescu Street, Bucharest, sector 3, postal code 031215, Romania, Europe; tel./fax: + 40 21 323 52 80, e-mail: jlfjournal@gmail.com

CERTEX Publishing House – Bucharest, 16 Lucreţiu Pătrăşcanu str., sector 3; Tel./ Fax: (0040) 21 340.55.15; certex@ns.certex.ro

SCOP ŞI OBIECTIVE

REVISTA DE PIELARIE INCALTAMINTE are ca scop prezentarea celor mai actuale contribuţii şi iniţiative în ştiinţă şi tehnologie din România şi Europa de Sud-Est. Revista publică lucrări de cercetare originale, cu caracter experimental şi teoretic, urmate de informaţii ştiinţifice, tehnice, economice şi statistice, informaţii despre conferinţe, congrese, simpozioane, cu scopul stimulării diseminării rezultatelor ştiinţifice.

REVISTA DE PIELARIE INCALTAMINTE abordează domenii cheie privind noile sisteme şi tehnologii aplicate în sectoarele pielărie, încălţăminte şi bunuri de consum din cauciuc; biomateriale, dispozitive medicale pe bază de colagen, biochimia colagenului; mediu; inovare; patrimoniu cultural din piele şi pergament; management şi marketing, asigurarea calităţii; aplicaţii IT în aceste sectoare, şi alte domenii conexe.

SUPORT ŞI SPONSORIZARE

Revista este editată cu sprijinul Ministerul Educaţiei, Cercetării şi Inovării din România, Autoritatea Naţională pentru Cercetare Ştiinţifică. Mulţumim pentru suport Confederaţiei Asociaţiilor Naţionale ale Tăbăcarilor şi Confecţionerilor din Comunitatea Europeană – COTANCE, Belgia; Organizaţiei Patronală Pielărie - Încălţăminte PINC, România; Federaţiei Patronală a Textilelor, Confecţiilor şi Pielăriei – FEPAIUS, România.

COPYRIGHT

INCDTP – SUCURSALA INSTITUTUL DE CERCETĂRI PIELĂRIE ÎNCĂLŢĂMINTE Str. Ion Minulescu nr. 93, cod poştal 031215, sector 3, Bucureşti.

INDEXARE

REVISTA DE PIELARIE INCALTAMINTE este recunoscută în România de către Consiliul Naţional al Cercetării Ştiinţifice din Învăţământul Superior (CNCSIS), în Categoria B , şi este indexată în baze de date internaţionale: Chemical Abstracts Service (CAS) Database, SUA, şi CAB Database (CAB International, UK).

ABONAMENTE

REVISTA DE PIELARIE INCALTAMINTE (ISSN 1583-4433) apare trimestrial, fiind publicată de către Institutul Naţional de Cercetare - Dezvoltare Pentru Textile şi Pielărie (INCDTP) – Sucursala Institutul de Cercetare Pielărie - Încălţăminte (ICPI) Bucureşti, România.
Costul unui abonament este de 150 lei pentru societăţi comerciale, 100 lei pentru persoane fizice.
Abonamentele (nu includ cheltuieli de expediţie) se pot încheia la redacţie, pe adresa:
INCDTP – SUCURSALA INSTITUTUL DE CERCETĂRI PIELĂRIE ÎNCĂLŢĂMINTE
Str. Ion Minulescu nr. 93, cod poştal 031215, sector 3, Bucureşti,
sau prin ordin de plată în următorul cont:
INCDTP – Sucursala Institutul de Cercetări Pielărie Încălţăminte
CUI 9342821
Cod IBAN: RO36 RNCB 0074029208380001 - BCR sector 3, Bucureşti, România.

CORESPONDENŢĂ

Editor Şef – Dr. Viorica Deselnicu
INCDTP – Sucursala Institutul de Cercetari Pielărie-Încălţăminte, Str. Ion Minulescu nr. 93, cod poştal 031215, sector 3, Bucureşti, Tel./fax: + 40 21 323 52 80, e-mail: jlfjournal@gmail.com

Editura CERTEX – Bucureşti, Str. Lucreţiu Pătrăşcanu nr. 16, sector 3; Tel./ Fax: (0040) 21 340.55.15; certex@ns.certex.ro

EDITOR IN CHIEF
Dr. Viorica DESELNICU
Scientific Secretary
INCDTP - Division: Leather and Footwear Research Institute, Bucharest

EDITOR
Dr. Luminita ALBU
Director
INCDTP - Division: Leather and Footwear Research Institute, Bucharest

EDITORIAL ASSISTANT
Dr. Dana Corina DESELNICU
INCDTP - Division: Leather and Footwear Research Institute, Bucharest

EDITORIAL ADVISORY BOARD

Prof. dr. Karl Heinz MUNZ
Advanced Federal Teaching and Testing Institute for Chemical Industry
Testing and Research for Leather Industry
Rosensteinggasse 79, AT 1170 Vienna, Austria
Telephone: +43 1 4861 480
Fax: +43 1 4890 359
e-mail: heinz.munz@schule.at

Prof. Dr. Viaceslav BARSUKOV
National University of Technology & Design
2, Nemyrovych-Danchenko Str.,
Kiev, Ukraine
Telephone /fax: +380 (44) 290-05-12
e-mail: chemi@mail.vtv.kiev.ua

Assist. Prof. Dr. Mehmet Mete MUTLU
Ege University, Faculty of Engineering
Department of Leather Engineering,
35100 Bornova,
Izmir, Turkey
Telephone: +90 232 3880110 - 2644
Fax: + 90 232 342 53 76
e-mail: mete.mutlu@ege.edu.tr

Dr. Petru BUDRUGEAC
National Institute for Electrical Research and Development ICPE
313, Splaiul Unirii, Sector 3, 74204,
Bucharest, Romania
Telephone: +40 21346.72.31;
Fax: +40 21 346.82.99
e-mail: bp@icpe-ca.ro

Lecturer Dr. Zenovia MOLDOVAN
University of Bucharest
90-92 Şos. Panduri, 050663 sector 5,
Bucharest, Romania
Telephone: +40 21 4103178/125
e-mail: z_moldovan@yahoo.com

Prof. Dr. Emin ARCA
Marmara University
M.Ü. Göztepe Kampüsü 34722 Kadıköy / İstanbul, Turkey
Telephone: +90 216 348 02 92 / 709
Fax: +90 216 348 02 93
e-mail: earca@eng.marmara.edu.tr

Prof. Dr. Aurelia MEGHEA
University "Politehnica" of Bucharest
1-7, Polizu, sector 1 code 011061
Bucharest, Romania
Telephone: +40 021 212 99 52
e-mail: a_meghea@chim.upb.ro

Lecturer Dr. Sergiu Stelian MAIER
„Gh. Asachi" Technical University of Iasi
67 Dimitrie Mangeron Blvd.
Iaşi, Romania
Telephone: +40 232 21 23 22
Fax: +40 232-21 16 67
e-mail: smaier@chtuiasi.ro

Dipl. Eng. Vasile MIRCIU
Ministry of Economy
152, Calea Victoriei, sector 1, code 010096
Bucharest, Romania
Telephone: +40 021 202 51 06
e-mail: vasile_mirciu@minind.ro

Dipl. Eng. Doru MLADIN
OP-PINC Patronal Organization of Leather and Footwear Producers
26, Magheru Blvd., Ap.17
Bucharest, Romania
Telephone: +40 021 315 54 12 Fax: +40 021 315 54 14
e-mail: pinc_organizatiapatronala@yahoo.com

Dana GURAU
INCDTP – Division: Leather and Footwear Research Institute
93, Ion Minulescu st., sector 3, code 021315,
Bucharest, Romania
Telephone/fax: +40 021 323 5280
e-mail: icpi@icpi.ro

	CONTENTS	CUPRINS	SOMMAIRE	
Marian CRUDU, Doina SIBIESCU, Daniel SUTMAN, Adrian CAILEAN, Aurelia IOANID, Nicolae BOCA, Andra CRUDU	New tanning coordination compounds of Ti(IV) and Zr(IV) – Part I – Compounds of Ti(IV) and Zr(IV) with n-hydroxysuccinimide as ligand	Noi compuşi de coordinaţie cu caracter tanant ai Ti(IV) şi Zr(IV) – Partea I – Compuşi de Ti(IV) şi Zr(IV) având ca ligand n-hidroxisuccinimidă	Nouveaux composés de coordination tannants de Ti(IV) et Zr(IV) – Partie I – Composés de Ti(IV) et Zr(IV) ayant comme ligand n-hydroxysuccinimide	**3**
Dana Corina DESELNICU	Applications of statistical methods in investigating heritage leather items	Aplicaţii ale metodelor statistice la investigarea obiectelor de patrimoniu din piele	Applications des méthodes statistiques dans l'investigation des objets en cuir du patrimoine	**13**
Govindan DEVIKAVATHI, Usha RAMAMOORTHY, Victor John SUNDAR, Chellappa MURALIDHARAN	Influence of fatliquor on ageing characteristics of leather	Influenţa agenţilor de ungere asupra caracteristicilor de îmbătrânire a pielii	L'influence des agents de graissage sur les caractéristiques de vieillissement du cuir	**31**
Gabriel ZĂINESCU, Petre VOICU, Carmen Alina GHERGHINA, Lucia SANDRU	Exploratory research regarding the use of organic biopolymers from tanneries in agriculture – Part II – Characterization of protean biopolymers by physical-chemical analyses	Cercetări exploratorii privind utilizarea biopolimerilor organici din tăbăcării în agricultură – Partea II – Caracterizarea biopolimerilor proteici prin analize fizico-chimice	Recherches exploratoires sur l'utilisation des biopolymères organiques des tanneries en agriculture – Partie II – La caractérisation des biopolymères protéiques par des analyses physico-chimiques	**43**
Gökhan ZENGIN	Characterization and utilization possibilities of intestine waste after casing production	Caracterizarea şi posibilităţile de utilizare ale deşeurilor de intestine după producerea membranelor pentru mezeluri	La caractérisation et les possibilités d'utilisation des déchets d'intestines après la production des boyaux	**53**
Laurenţia ALEXANDRESCU, Maria FICAI, Minodora LECA, Zenovia MOLDOVAN	Grafted chloroprene elastomer for ecologic adhesive nanodispersions – Part I – Spectrometric method of assessing the grafting reaction	Elastomer cloroprenic grefat pentru nanodispersii adezive ecologice – Partea I – Metoda spectrometrică de evaluare a reacţiei de grefare	Elastomère chloroprène greffé pour nanodispersions adhésives écologiques – Partie I – La méthode de spectrométrie pour évaluer les réactions du greffage	**63**
	European Research Area	Spaţiul european al cercetării	Espace Européen de la Recherche	**75**
	Supporting SMEs	In sprijinul IMM-urilor	A l'appui des PME	**77**
	Editorial news	Apariţii editoriale	Nouvelles éditoriales	**82**
	Patents	Brevete de invenţie	Brevets d'invention	**83**
	Useful information	Informaţii utile	Informations utiles	**84**

NEW TANNING COORDINATION COMPOUNDS OF Ti(IV) AND Zr(IV)
PART I – COMPOUNDS OF Ti(IV) AND Zr(IV) WITH N-HYDROXYSUCCINIMIDE AS LIGAND

NOI COMPUŞI DE COORDINAȚIE CU CARACTER TANANT AI Ti(IV) ŞI Zr(IV)
PARTEA I – COMPUŞI DE Ti(IV) ŞI Zr(IV) AVÂND CA LIGAND N-HIDROXISUCCINIMIDĂ

Marian CRUDU[1*], Doina SIBIESCU[2], Daniel SUTIMAN[2], Adrian CAILEAN[2], Aurelia IOANID[3], Nicolae BOCA[4], Andra CRUDU[1]

[1]INCDTP – Division ICPI Bucharest, 93 Ion Minulescu st.
[2]"Gh.Asachi" Technical University, Iasi, 59 D. Mangeron Bd.
[3]"Petru Poni" Institute of Macromolecular Chemistry, Iasi, 41 A Al. Gr. Ghica Voda st.
[4]SC Zirom SA Giurgiu, Sloboziei Rd., km 4

NEW TANNING COORDINATION COMPOUNDS OF Ti(IV) AND Zr(IV)
PART I – COMPOUNDS OF Ti(IV) AND Zr(IV) WITH N-HYDROXYSUCCINIMIDE AS LIGAND

ABSTRACT. This paper presents the study of new solid complexes of Ti(IV) and Zr(IV) derived from the interaction of $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$ and $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ with $C_4H_5NO_3$ (n-hydroxysuccinimide) in central atom:ligand combination ratio of 1:1 and 1:2. To characterize the new compounds in solid state, specific methods have been used: infrared spectrometry, X-ray diffraction, thermodynamic analysis to establish the structure and possibilities of use in leather processing. It has been established that Ti(IV) complexes make up structures by hexacoordination and Zr(IV) makes up dodecahedral structures.
KEY WORDS: Ti(IV) complexes, Zr(IV) complexes, n-hydroxysuccinimide, X-ray diffraction, TG/TGA

NOI COMPUŞI DE COORDINAȚIE CU CARACTER TANANT AI Ti(IV) ŞI Zr(IV)
PARTEA I – COMPUŞI DE Ti(IV) ŞI Zr(IV) AVÂND CA LIGAND N-HIDROXISUCCINIMIDĂ

REZUMAT. Această lucrare prezintă studiul în stare solidă a unor noi complecşi de Ti(IV) şi Zr(IV) proveniți din interacțiunea $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$ şi $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ cu $C_4H_5NO_3$ (n-hidroxisuccinimidă) în raport de combinare atom central:ligand 1:1 şi 1:2. Pentru caracterizare în stare solidă a noilor compuşi s-au utilizat metode specifice: spectrometrie în infraroşu, difracție de raze X, analiză termodinamică, în vederea stabilirii structurii şi posibilități de utilizare la prelucrarea pieilor. S-a stabilit că complecşii de Ti(IV) formează structuri prin hexacoordinare iar Zr(IV) formează structuri dodecaedrice.
CUVINTE CHEIE: complecşi ai Ti(IV), complecşi ai Zr(IV), n-hidroxisuccinimidă, difracție de raze X, TG/TGA.

NOUVEAUX COMPOSÉS DE COORDINATION TANNANTS DE Ti(IV) ET Zr(IV)
PARTIE I – COMPOSÉS DE Ti(IV) ET Zr(IV) AYANT COMME LIGAND N-HYDROXYSUCCINIMIDE

RÉSUMÉ. Cet article présente l'étude de nouveaux complexes solides de Ti(IV) et Zr(IV) dérivés de l'interaction $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$ et $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ avec $C_4H_5NO_3$ (n-hydroxysuccinimide) en rapport de combinaison atome central:ligand 1:1 et 1:2. Pour la caractérisation de nouveaux composés solides ont été utilisées des méthodes spécifiques: la spectroscopie infrarouge, la diffraction des rayons X, l'analyse thermodynamique, pour en déterminer la structure et les possibilités d'utilisation dans le traitement du cuir. Il a été établi que les complexes de Ti (IV) forment des structures par hexacoordination et ceux de Zr(IV) forment une structure dodécaèdre.
MOTS CLÉS: complexes de Ti(IV), complexes de Zr(IV), n-hydroxysuccinimide, diffraction des rayons X, TG/TGA.

INTRODUCTION

Integration of environmental protection in the concept of quality is a priority objective for research in the field of natural leather processing, especially in the new economic context created by the crisis in financial and material resources, limited and fluctuating in many productive units, but also because of the growing pressure of environmental legislation, as well as increasing demands of consumers, who want to know where and how the products they buy are obtained.

Leather and leather products have a higher

INTRODUCERE

Integrarea protecției mediului în conceptul de calitate reprezintă un obiectiv prioritar pentru cercetarea în domeniul prelucrării pieilor naturale, mai ales în noul context economic generat de criza de resurse financiare şi materiale limitate şi fluctuante la nivelul multor unități productive, dar şi datorită presiunii crescânde a legislației de mediu, precum şi a creşterii pretențiilor consumatorilor, aceştia dorind tot mai mult să cunoască locul şi modalitatea de obținere a produselor pe care le cumpără.

Pielea şi produsele din piele au o mare

** Correspondence to: Marian CRUDU, National R&D Institute for Textile and Leather, Division: Leather and Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu St., sector 3, 031215, Bucharest, Romania, email: icpi@icpi.ro.*

"visibility" in the public perception. It seems that these are among the first to receive a greater demand for accountability from the social point of view and towards the environment.

Transparency, tracking ability, product insurance, innovation, environmental and social performance may determine key features, which should be promoted and strengthened in the "culture" of the leather sector.

The leather sector is now facing serious environmental problems due to polluting technological processes; a current World Bank report places the leather industry on the ninth position in a ranking of the negative impact on the environment.

From the wide range of chemical products known for their harmfulness and used in leather processing, those containing heavy metals should be given special attention regarding environmental protection due to problems they may cause over time through accumulation. The main source of heavy metals is the mineral tanning operation due to extensively used basic chromium salts (over 80% of world production of soft leather).

The chromium salt tanning system is lately under continuous pressure from environmental groups and international regulation due to pollution and toxicology.

Thus, the development of new tanning agents intended to partially or completely replace chromium salts is more than necessary, especially because lately, the international demand of chromium-free leather (FOC) is constantly increasing due to the advantages granted: lack of Cr(VI) formation risk, chromium-free sludge and waste water, very low formaldehyde content, increased assortment and color diversity, total recycling of leather wastes, etc.

In this sense, the authors have proposed a synthesis and study of new tanning coordination compounds of Ti(IV) and Zr(IV) to be used in natural leather processing technologies to prevent environmental pollution.

„vizibilitate" în percepția publicului. Se pare că acestea sunt printre primele la care s-a observat o cerere de responsabilizare mai mare din punct de vedere social şi față de mediu.

Transparența, capacitatea de urmărire, asigurarea produselor, inovațiile, performanțele de mediu şi sociale pot să determine însuşiri cheie, care trebuie să fie promovate şi consolidate în „cultura" sectorului de pielărie.

Sectorul de pielărie se confruntă astăzi cu serioase probleme de mediu datorită proceselor tehnologice considerate poluante, un raport al Băncii Mondiale plasând azi industria de pielărie pe poziția a noua într-un clasament în funcție de impactul negativ asupra mediului.

Din larga gamă de produse chimice recunoscute pentru nocivitatea lor, utilizate la prelucrarea pieilor, celor cu conținut de metale grele trebuie să li se acorde o atenție specială privind protecția mediului datorită problemelor ce le pot produce în timp prin acumulare. Principala sursă de metale grele este operația de tăbăcire minerală datorită sărurilor bazice de crom utilizate pe scară largă (la peste 80% din producția mondială de piei moi).

Sistemul de tăbăcire cu săruri de crom este în ultima vreme sub o continuă presiune a grupărilor ecologice şi a reglementărilor internaționale, din considerente de poluare şi toxicologice.

Astfel, dezvoltarea de noi agenți tananți meniți să înlocuiască total sau parțial sărurile de crom, este mai mult decât necesară, mai ales pentru că în ultimul timp, cererea pe piața internațională de piei fără conținut de crom (FOC – free of chrome) este în continuă creştere datorită avantajelor pe care le prezintă: lipsa riscului de formare a Cr(VI), nămoluri şi ape reziduale fără crom, conținut foarte mic de formaldehidă, diversitate sortimentală şi coloristică sporită, reciclarea totală a deşeurilor de piele tăbăcită, etc.

În acest spirit, autorii lucrării şi-au propus sintetizarea şi studierea unor noi compuşi de coordinație ai Ti(IV) şi Zr(IV) cu caracter tanant, utilizabili în tehnologiile de prelucrare a pieilor naturale în vederea prevenirii poluării mediului.

MATERIALS AND METHODS

Materials used for experiments:

- $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$ (99.4% Fulka)

MATERIALE ŞI METODE

Materiale folosite pentru experimentări:

- $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$ (99.4% Fulka)

- $ZrOCl_3 \cdot 8H_2O$ (99.4% Aldrich)
- $C_4H_5NO_3$ (n-hydroxysuccinimide) (99.8% Fulka)

Equipment used for experiments:
- Hoch pH-meter (Germany);
- FT/IR 660 Plus spectrophotometer (Japan);
- Bruker D8Adnan CE X-ray diffractometer (Germany);
- Diamond thermogravimetric analyzer, Perkin Elmer (USA).

- $ZrOCl_3 \cdot 8H_2O$ (99,4% Aldrich)
- $C_4H_5NO_3$(n-hidroxisuccinimidă) (99,8% Fulka)

Aparatura utilizată în cadrul experimentărilor:
- pH-metru Hoch (Germania);
- Spectrofotometru FT/IR 660 Plus (Japonia);
- Difractometru raze X Bruker D8Adnan CE (Germania);
- Analizor termogravimetric Diamond, Perkin Elmer (SUA).

EXPERIMENTAL

Coordination compounds of Ti(IV) and Zr(IV) with ligands derived from N-hydroxysuccinimide were obtained by dissolving $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$, $ZrOCl_3 \cdot 8H_2O$ and $C_4H_5NO_3$ salts in distilled water, putting them together, under stoichiometric conditions, reactions arising quickly (in a few minutes) as presented in Figure 1.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Compuşii coordinativi ai Ti(IV) şi Zr(IV) cu liganzi proveniţi de la N-hidroxisuccinimidă s-au obţinut prin dizolvarea în apă distilată a sărurilor $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$, $ZrOCl_3 \cdot 8H_2O$ şi $C_4H_5NO_3$, punerea lor în comun, în condiţii stoichiometrice, reacţiile decurgând rapid (în câteva minute), după cum sunt prezentate în Figura 1.

$$2\ TiOSO_4 + 2HL + (n+6)H_2O \rightarrow [Ti(L)(OH)_2(H_2O)_2]_2SO_4 \cdot nH_2O + H_2SO_4$$
$$TiOSO_4 + 2HL + (n+1)H_2O \rightarrow [Ti(L)_2(OH)_2] \cdot nH_2O + H_2SO_4$$
$$ZrOCl_2 + HL + (n+3)H_2O \rightarrow [Zr(L)(OH)_2(H_2O)_2]Cl \cdot nH_2O + HCl$$
$$ZrOCl_2 + 2HL + (n+1)H_2O \rightarrow [Zr(L)_2(OH)_2] \cdot nH_2O + 2HCl$$

where L (ligand) is n-hydroxysuccinimide ($C_4H_5NO_3$)

unde L (ligand) este n-hidroxisuccinimidă ($C_4H_5NO_3$)

Figure 1. Chemical reactions of combining Ti(IV) and Zr(IV) salts with N-hydroxysuccinimide (L)
Figura 1. Reacţiile chimice de combinare a sărurilor de Ti(IV) şi Zr(IV) cu N-hidroxisuccinimidă (L)

Reactions presented in Figure 1 are in accordance with Ti(IV) and Zr(IV): N-hydroxysuccinimide combination ratio of 1:1 and 1:2 respectively, also confirmed by the elemental chemical analysis (C, N, H, Zr, Ti) of compounds in solid state obtained by the classic method of recrystallization.

Reacţiile prezentate în Figura 1 sunt în acord cu raportul de combinare Ti(IV) şi Zr(IV) : N-hidroxisuccinimidă 1:1, respectiv 1:2, fapt confirmat şi de analiza chimică elementală (C, N, H, Zr, Ti) a compuşilor în stare solidă obţinuţi prin metoda clasică a recristalizării.

RESULTS AND DISCUSSIONS

The new products have been analyzed to determine the chemical composition, by thermal dynamic analysis, IR spectroscopy, microscopy, X-ray diffraction.

1. The elemental chemical composition of the studied coordination compounds is presented in Table 1.

REZULTATE ŞI DISCUŢII

Noile produse au fost analizate pentru determinarea compoziţiei chimice, prin analiza termică dinamică, spectroscopie IR, microscopie, difracţie de raze X.

1. Compoziţia chimică elementală a compuşilor de coordinaţie studiaţi este prezentată în Tabelul 1.

Table 1: Elemental chemical composition of Zr(IV) and Ti(IV) compounds with N-hydroxysuccinimide in a ratio of 1:1 and 1:2
Tabelul 1: Compoziția chimică elementală a compuşilor de Zr(IV) şi Ti(IV) cu N-hidroxisuccinimidă în raport de 1:1 şi 1:2

No.	Ti and Zr complexes *Complecşi de Ti şi Zr*	C % Value *Valoare*		H % Value *Valoare*		N % Value *Valoare*		Metals % Value *Valoare*	
		Calculated	Exp.	Calculated	Exp.	Calculated	Exp.	Calculated	Exp.
1	Ti-L (1:1)	15.38	15.08	3.20	3.38	4.48	4.59	15.38	15.50
2	Ti-L (1:2)	30.96	30.88	3.22	3.36	9.03	9.15	15.48	15.31
3	Zr-L (1:1)	13.84	13.70	4.04	4.15	4.04	4.20	26.31	26.40
4	Zr-L (1:2)	24.92	24.80	3.64	3.50	7.26	7.13	23.68	23.49

2. The thermal dynamic analysis of obtained complexes has been carried out to determine reaction rates, but also to obtain information regarding the reaction mechanism at the same time with determination of kinetic parameter values.

The equipment used for the study of chemical reaction kinetics in dynamic temperature conditions (multifunctional thermobalance) was Perkin Elmer's Diamond TG/DTA thermogravimetric analyzer (USA).

In the case of studied Zr and Ti complexes, the recorded thermograms are presented in Figures 2-7.

2. Analiza termică dinamică a complecşilor obținuți s-a efectuat pentru a determina vitezele de reacție, dar şi pentru a obține informații despre mecanismul reacției concomitent cu determinarea valorilor parametrilor cinetici.

Aparatul utilizat pentru studiul cineticii reacțiilor chimice în condiții dinamice de temperatură (termobalanță multifuncțională) a fost analizorul termogravimetric Diamond TG/DTA Perkin Elmer (SUA).

În cazul complecşilor de Zr şi Ti studiați, termogramele înregistrate sunt prezentate în Figurile 2-7.

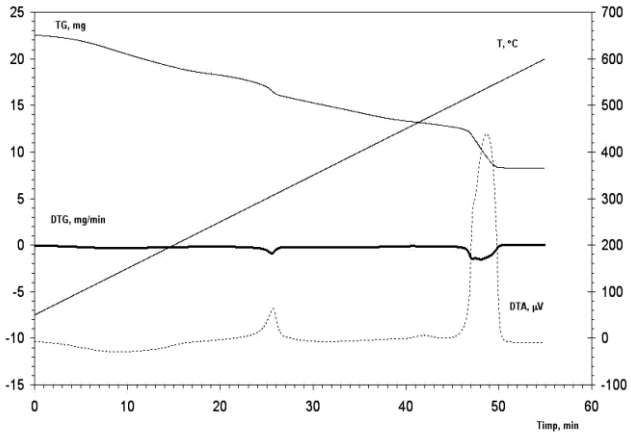


Figure 2. Thermogram of the $[Zr(C_4H_4NO_3)(OH)_2(H_2O)_2]Cl_2H_2O$ complex
Figura 2. Termograma complexului $[Zr(C_4H_4NO_3)(OH)_2(H_2O)_2]Cl_2H_2O$

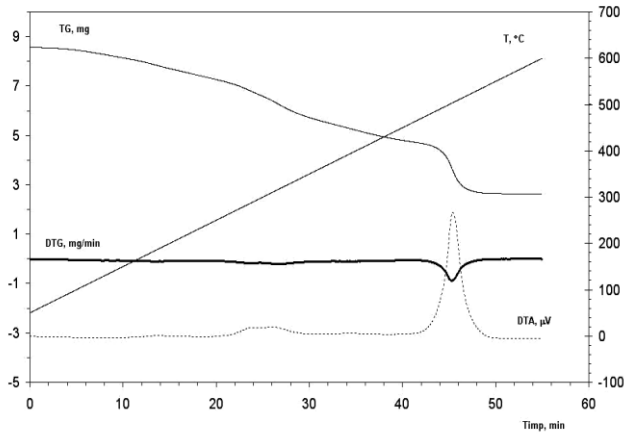


Figure 3. Thermogram of the $[Zr(C_4H_4NO_3)_2(OH)_2(H_2O)_2]$ complex
Figura 3. Termograma complexului $[Zr(C_4H_4NO_3)_2(OH)_2(H_2O)_2]$

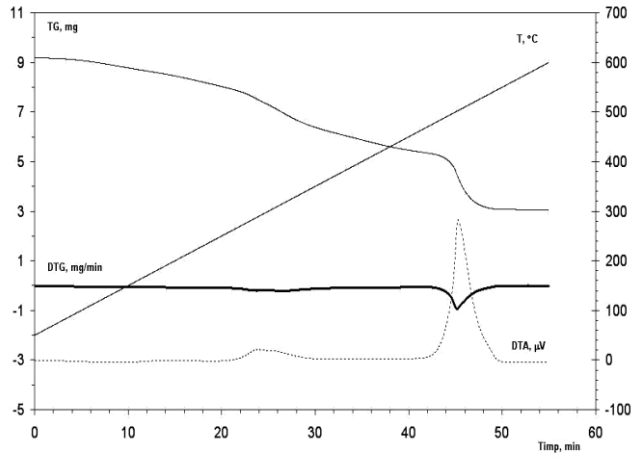


Figure 4. Thermogram of the $[Zr(C_4H_8NO_2)_2(OH)_2(H_2O)_2]$ complex
Figura 4. Termograma complexului $[Zr(C_4H_8NO_2)_2(OH)_2(H_2O)_2]$

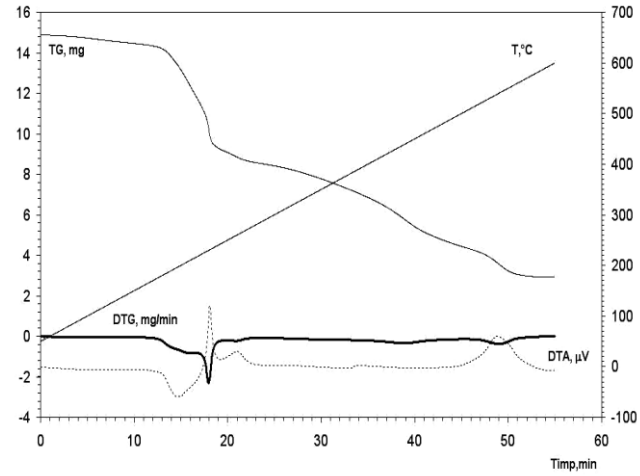


Figure 5. Thermogram of the $[Ti(C_4H_4NO_3)(OH)_2(H_2O)_2]_2SO_4$ complex
Figura 5. Termograma complexului $[Ti(C_4H_4NO_3)(OH)_2(H_2O)_2]$

Of the studied titanium and zirconium complexes, the most thermally stable are complexes $[Zr(C_4H_4NO_3)(OH)_2(H_2O)_2]Cl_2H_2O$, which requires a maximum activation energy of 270 Kj/mol (54.6 Kcal/mol) and $[Ti(C_4H_4NO_3)(OH)_2(H_2O)_2]_2SO_4$ which requires an activation energy of 70 Kcal/mol.

3. Infrared absorption spectra of coordination compounds studied and of ligands have been recorded for solid samples in the 200-400 cm^{-1} range by the KBr tablet forming method, using a FT/IR-660 Plus Jasco spectrophotometer – Japan.

In the low frequency area of the IR spectrum (400-1500 cm^{-1}) both bands corresponding to valence vibrations of simple C-C, C-O, C-N links and bands corresponding to deformation vibrations of various links. It results that in the mentioned area, a large number of bands occur in the IR spectrum. Simple links such as C-C, C-O, C-N that usually occur in most organic molecules, are vibrationally coupled, issuing a multitude of bands, the so-called vibrations of frame of the entire molecule.

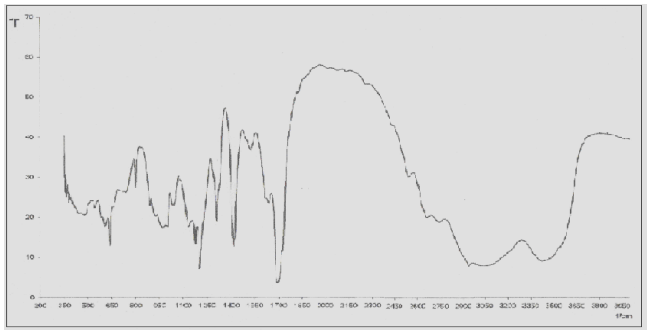
Dintre complecşii de titan şi zirconiu studiaţi, cei mai stabili din punct de vedere termic sunt complecşii $[Zr(C_4H_4NO_3)(OH)_2(H_2O)_2]Cl_2H_2O$, care necesită o energie de activară maximă de 270 Kj/mol (54,6 Kcal/mol), respectiv $[Ti(C_4H_4NO_3)(OH)_2(H_2O)_2]_2SO_4$ ce necesită o energie de activare de 70 Kcal/mol.

3. Spectrele de absorbţie în domeniul infraroşu ale compuşilor de coordinaţie studiaţi şi ale liganzilor au fost înregistrate pentru probe solide în domeniul 200-400 cm^{-1} prin metoda pastilării cu KBr, utilizând un spectofotometru FT/IR-660 Plus Jasco – Japonia.

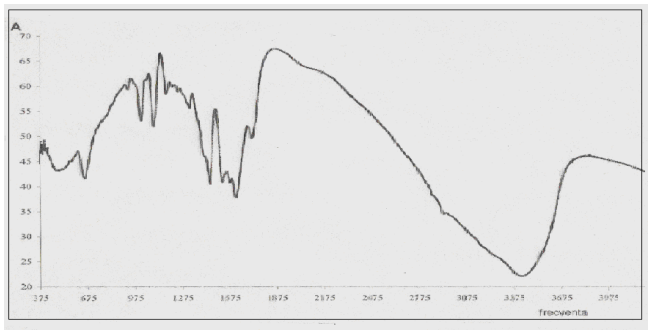
În zona frecvenţelor mici ale spectrului IR (400 – 1500 cm^{-1}) apar atât benzi corespunzătoare vibraţiilor de valenţă ale legăturilor simple C-C, C-O, C-N, cât şi benzile corespunzătoare vibraţiilor de deformaţie ale diferitelor legături. Rezultă că în zona menţionată apar în spectrul IR un număr mare de benzi. Legăturile simple de tip C-C, C-O, C-N care apar de regulă în cele mai multe molecule organice, se cuplează puternic vibraţional între ele, dând naştere unei multitudini de benzi, aşa numitele vibraţii de schelet ale întregii molecule.

Ti and Zr complexes present very intense absorption bands in the ranges of 1130-1080 cm^{-1} and weak bands at 680-610 cm^{-1} due to So_4^{2}.

Complecşii Ti şi Zr prezintă benzi de absorbţie în intervalele 1130 – 1080 cm^{-1} foarte intense şi 680 – 610 cm^{-1} slabe datorată SO_4^{2}.



(a)



(b)

Figure 6. IR absorption spectra of Ti and Zr complexes ; (a) Ti-N-hydroxysuccinimide complex (1:1) ; (b) Zr-N-hydroxysuccinimide complex (1:1)
Figura 6. Spectre de absorbţie în domeniul infraroşu a complecşilor de Ti şi Zr ; (a) complex Ti-N-hidroxisuccinimidă (1:1) ; (b) complex Zr-N-hidroxisuccinimidă (1:1)

4. Characterization of studied compounds, by X-ray diffraction, has been carried out for solid samples on a Bruker D8 ADVAN CE diffractometer (Germany), using a nickel filter, Cu anode, radiation Cu-Kd (λ=1.5A), anodic tension 36 KV and current of 30 mA. Diffractograms have been recorded in the range of 2θ=2-60°, at room temperature.

Indexing diffractograms and experimental data processing have been carried out with the DIFRAC PLUS EVA software according to indications in the literature.

Following the processing of diffractograms it can be concluded that complexes with very high degree of crystallinity have been obtained only in the case of Ti-L (1:1) and Zr-L (1:1) compounds (Figure 7) [1].

4. Caracterizarea compuşilor studiaţi, prin difracţie de raze X, s-a efectuat pentru probe solide la un difractometru Bruker D8 ADVAN CE (Germania), utilizând un filtru de nichel, anod de Cu, radiaţie Cu-Kd (λ=1,5A), tensiunea anodică 36 KV şi curent de 30 mA. Difractogramele au fost înregistrate în intervalul de 2θ=2-60°, la temperatura camerei.

Indexarea difractogramelor şi prelucrarea datelor experimentale s-au realizat cu ajutorul programului DIFRAC PLUS EVA conform indicaţiilor din literatura de specialitate.

În urma prelucrării difractogramelor se poate concluziona că s-au obţinut complecşi cu grad foarte mare de cristalinitate numai în cazul compuşilor Ti-L (1:1) şi Zr-L (1:1) (Figura 7) [1].

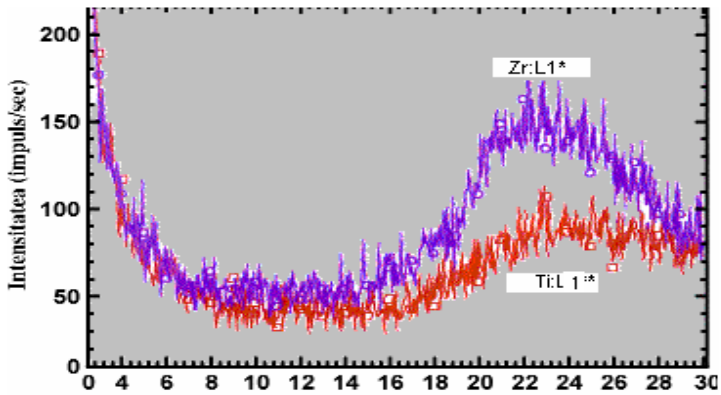
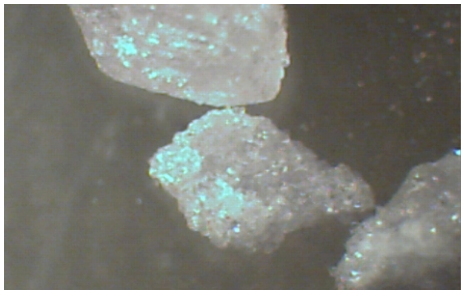


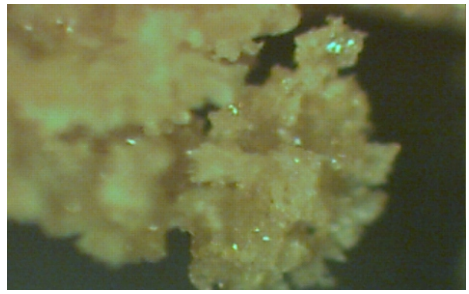
Figure 7. X-ray diffractograms of Ti-L (1:1) and Zr-L (1:1) complexes
Figura 7. Difractograme de raze X ale complecşilor Ti-L (1:1) şi Zr-L (1:1)

Complexes obtained have a high degree of crystallinity, which has allowed the indexation of X-ray diffractograms and their insertion in the triclinic system. Crystals of complexes are presented in Figure 8 and parameters of crystalline networks in Table 2 [2].

Complecşii obţinuţi au un grad mare de cristalinitate, fapt care a permis indexarea difractogramelor de raze X şi încadrarea lor în sistemul triclinic. Cristalele complecşilor sunt prezentate în Figura 8, iar parametrii reţelelor cristaline în Tabelul 2 [2].



Zr-L



Ti-L

Figure 8. Crystals of Zr and Ti compounds
Figura 8. Cristale ale compuşilor de Zr şi Ti

Table 2: Parameters of crystalline networks of Ti and Zr complexes
Tabelul 2: Parametrii reţelelor cristaline ale complecşilor de Ti şi Zr

	a(A)	b(A)	c(A)	α	β	γ
Ti-L (1:1)	16.140	22.843	21,941	79°10`	70°20`	125°
Zr-L (1:1)	19.263	26.363	25,881	80°20`	72°30`	130°

The structure of complex combinations presented in this paper has been deduced based on the correlation of experimental data regarding the elemental chemical analysis, IR absorption spectra, X-ray diffraction, thermal analysis and indications in the literature [2-10].

From the elemental chemical analysis results that the combination ratio between the ions: titanium (IV), zirconium (IV), and ligands derived from N-hydroxysuccinimide is 1:1 and 1:2.

From the chemical analysis in accordance with data regarding IR absorption spectra and processing derivatograms results that most of the studied compounds contain water molecules in their structure, and some of them contain sulphate anions (Ti-L complexes) or chloride anions (Zr-L complexes) in the outer area of complexed ions.

Structura combinaţiilor complexe prezentate în această lucrare a fost dedusă pe baza corelării datelor experimentale privind analiza chimică elementală, spectrele de absorbţie în domeniul infraroşu, difracţie de raze X, analiza termică şi indicaţiile din literatura de specialitate [2-10].

Din analiza chimică elementală rezultă că raportul de combinare între ionii: titan (IV), zirconiu (IV), şi liganzii proveniţi de la N-hidroxisuccinimidă este 1:1 şi 1:2.

Din analiza chimică în acord cu datele privind spectrele de absorbţie în domeniul infraroşu şi prelucrarea derivatogramelor rezultă că marea majoritate a compuşilor studiaţi conţin în structura lor molecule de apă, iar unii dintre ei conţin în sfera exterioară a ionilor complexaţi anioni sulfat (complecşi de Ti-L) sau anioni clorură (complecşi de Zr-L).

From IR absorption spectra results that each anion derived from the HL ligand (N-hydroxysuccinimide) manifests as bidental. In this case, the links with the central atom are made by replacing the hydrogen atom from the H-O-N group and coordination with the atom from the C=O group.

In all Ti(IV) and Zr(IV) complexes, the central atoms are linked to two OH groups, namely HO-Ti^{4+}-OH and HO-Zr^{4+}-OH.

Ti(IV) is hexacoordinated in all compounds studied in this paper, confirmed by experimental results regarding chemical composition, IR absorption spectra and thermal stability.

Structural formulae for Ti-L (1:1), Ti-L (1:2) complexes, in which hexacoordination of Ti(IV) is noticed, are presented below [1].

Din spectrele de absorbție în domeniul infraroşu rezultă că fiecare anion provenit de la ligandul HL (N-hidroxisuccinimidă) se manifestă ca bidental. În acest caz, legăturile cu atomul central se realizează prin înlocuirea atomului de hidrogen de la gruparea H-O-N şi coordinarea cu atomul de oxigen de la gruparea C=O.

În toți complecşii Ti(IV) şi Zr(IV) atomii centrali sunt legați de două grupări OH, şi anume HO-Ti^{4+}-OH şi HO-Zr^{4+}-OH.

Ti(IV) este hexacoordinat în toți compuşii studiați în această lucrare, fapt confirmat de rezultatele experimentale privind compoziția chimică, spectrele de absorbție în domeniul infraroşu şi stabilitatea termică.

Se prezintă în continuare formulele structurale pentru complecşii Ti-L (1:1), Ti-L (1:2) la care se observă hexacoordinarea Ti(IV) [1].

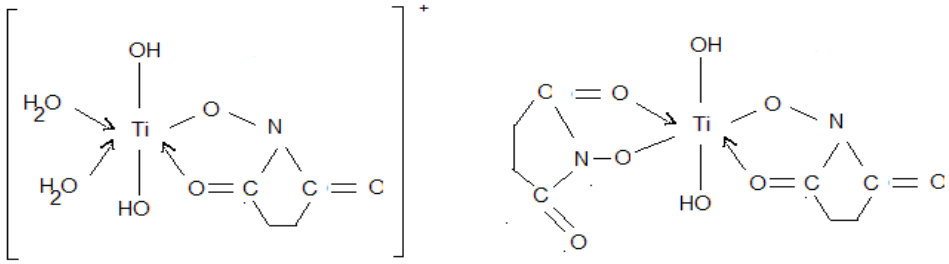


Figure 9. Structure of Ti-N-hydroxysuccinimide complexes
Figura 9. Structura complecşilor de Ti-N-hidroxisuccinimidă

In the case of Zr(IV) complexes, their structure is much more difficult to deduce. In the literature there are many indications that justify the preference of Zr(IV) of octacoordinating in dodecahedral structures [11-14].

Starting from experimental data obtained and from indications in the literature, the structure of coordination compounds of octacoordinated zirconium is suggested as being the following [1]:

În cazul complecşilor Zr(IV), structura acestora este mult mai dificil de dedus. În literatura de specialitate sunt numeroase indicații care justifică preferința Zr(IV) de a se octacoordina în structuri dodecaedrice [11-14].

Pornind de la datele experimentale obținute şi indicațiile din literatura de specialitate, se propune structura compuşilor de coordinație ai zirconiului octacoordinat ca fiind următoarea [1]:

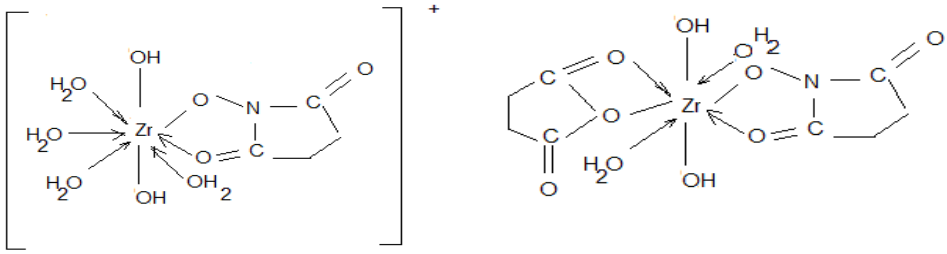


Figure 10. Structure of Zr-N-hydroxycuccinimide complexes
Figura 10. Structura complecşilor de Zr-N-hidroxicuccinimidă

CONCLUSIONS

The paper presents research concerning achievement of new complexes of Ti(IV) and Zr(IV) with N-hydroxysuccinimide as ligand.

From experimental determinations results that ions of metals Ti(IV) and Zr(IV) together with N-hydroxysuccinimide ligand make up two complexes in which the combination ratio ligand:central atom is 1:1 and 2:1 [1].

The structure of these complex combinations presented in this paper has been deduced based on the correlation of experimental data regarding: chemical analysis, IR and visible absorption spectra, X-ray diffraction, thermal analysis and indications in the literature.

In all Ti (IV) and Zr(IV) complexes, the central atoms are linked to two OH groups, namely HO-Ti^{4+}-OH and HO-Zr^{4+}-OH.

Ti(IV) makes up complexes by hexacoordination and complexes of Zr(IV) exhibit dodecahedral structure.

The new products obtained can be used as tannins in leather processing. In the second part of this paper we are going to present the results obtained in leather tanning.

Acknowledgements

This paper has been elaborated within the PNCDI II Project, entitled "Research concerning total or partial replacement of known toxicity materials used in natural leather processing, in view of preventing environmental pollution", financed by CNMP Romania, financing contract no. 71033/2007.

CONCLUZII

În lucrare sunt prezentate cercetări privind obținerea noilor complecşi ai Ti(IV) şi Zr(IV) având ca ligand N-hidroxisuccinimidă.

Din determinările experimentale rezultă că ionii metalelor Ti(IV) şi Zr(IV) formează cu ligandul N-hidroxisuccinimidă câte doi complecşi în care raportul de combinare ligand : atom central este de 1:1 şi 2:1 [1].

Structura acestor combinații complexe prezentate în această lucrare a fost dedusă pe baza corelării datelor experimentale privind: analiza chimică, spectrele de absorbție în domeniul infraroşu şi vizibil, difracție de raze X, analiza termică şi indicațiile din literatura de specialitate.

În toți complecşii Ti (IV) şi Zr(IV) atomii centrali sunt legați de două grupări OH, şi anume HO-Ti^{4+}-OH şi HO-Zr^{4+}-OH.

Ti(IV) formează complecşi prin hexacoordinare, iar complecşii de Zr(IV) prezintă structură dodecaedrică.

Noile produse realizate au caracter tanant şi pot fi utilizate la prelucrarea pieilor. În partea a doua a acestei lucrări vom prezenta rezultatele obținute la tăbăcirea pieilor.

Mulțumiri

Această lucrare a fost elaborată în cadrul Proiectului PNCDI II cu titlul „Cercetări privind înlocuirea totală sau parțială a materialelor cu toxicitate recunoscută utilizate în prelucrarea pieilor naturale, în vederea prevenirii poluării mediului", finanțat de CNMP România, contract de finanțare: 71033/2007.

REFERENCES

1. Crudu, M., Study regarding the use of inorganic compounds in natural leather processing in view of preventing environmental pollution (in Romanian), PhD Thesis, **2008,** "Gh. Asachi" University, Iasi.
2. Berdan, I., Structure and reactivity of inorganic substances (in Romanian), **1992**, "Al.I.Cuza" University Publishing House, Iaşi.
3. Marcu, G., Chemistry of coordinative compounds (in Romanian), **1984**, Romanian Academy Publishing House, Bucharest.
4. Marcu, G., Modern chemistry of metallic elements (in Romanian), **1993**, Technical Publishing House, Bucharest.

5. Pui, A., Cozma, G., Foundations of coordinative compounds chemistry (in Romanian), **2001**, Matrix Romania Publishing House, Bucharest.

6. Berdan, I., Reactivity and reaction mechanisms in inorganic chemistry (in Romanian), **2006**, "Al.I.Cuza" University Publishing House, Iaşi.

7. Berck, M., Nagypel, I., Chemistry of complex equilibria, **1989**, Aked Kiado, Budapest.

8. Iordan, A.R., Palamaru, M., Cecal, A., Introduction in coordinative compound chemistry (in Romanian), **1995**, "Al.I.Cuza" University Publishing House, Iaşi.

9. Sutiman, D., Foundations of inorganic chemistry (in Romanian), **2008**, Ecozone Publishing House, Iaşi.

10. Tătaru, V., Study on systems with metallic cations and ligands with carbonylic and carboxylic functions (in Romanian), PhD Thesis, **1999**, "Al.I.Cuza" University, Iaşi.

11. Oprea, L., Coordinative compounds of cations of metals in the 3d series (in Romanian), PhD Thesis, **2005,** "Al.I.Cuza" University, Iaşi.

13. Flondor, M., Coordinative compounds of cations of transitional metals (in Romanian), PhD Thesis, **2007,** "Al.I.Cuza" University, Iaşi.

14. Ferbințescu, M., Cimpoeşu, F., Coordinative compounds with special properties (in Romanian), **2003,** Bucharest University Publishing House.

APPLICATIONS OF STATISTICAL METHODS IN INVESTIGATING HERITAGE LEATHER ITEMS

APLICATII ALE METODELOR STATISTICE LA INVESTIGAREA OBIECTELOR DE PATRIMONIU DIN PIELE

Dana Corina DESELNICU*

National Research & Development Institute for Textile and Leather – Division: Leather and Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu St., Sect 3, 031215-Bucharest, Romania, e-mail: icpi@icpi.ro, d_deselnicu@yahoo.com

APPLICATIONS OF STATISTICAL METHODS IN INVESTIGATING HERITAGE LEATHER ITEMS

ABSTRACT. Characterization of protein materials, such as leather, is still an unsolved problem, due to its non-homogeneity, being a natural product. Chemical and physical-mechanical methods currently available for leather characterization are laborious and consume large quantities of chemical reagents and material, and their application requires a lot of time. By using non-destructive methods, such as NIR spectroscopy, and by using studies of statistical-mathematical modeling of analytical data, "hidden" connections between related chemical systems or between stages of physical-chemical processes a given system undergoes can be highlighted. In this paper 130 leather samples belonging to heritage items have been analyzed by NIR spectroscopy. The obtained data have been gathered in a comprehensive, searchable database, which structures complex analysis results in a simple, easily accessible and intelligible manner in view of applying statistic techniques. The paper presents the results obtained by applying SPSS and chemometric statistical software.

KEY WORDS: statistical methods, leather, SPSS, chemometrics.

APLICATII ALE METODELOR STATISTICE LA INVESTIGAREA OBIECTELOR DE PATRIMONIU DIN PIELE

REZUMAT. Caracterizarea materialelor proteice, cum este pielea, a rămas încă o problemă ce trebuie rezolvată, datorită neomogenității ei, fiind un produs natural. Metodele chimice şi metodele fizico-mecanice care sunt actualmente la dispoziție pentru caracterizarea pieilor sunt laborioase şi sunt consumatoare de cantități mari de reactivi chimici şi material, şi necesită mult timp pentru execuție. Prin utilizarea unor metode nedestructive, cât şi prin utilizarea unor studii de modelare statistico-matematică a datelor analitice, se pot pune în evidență relații „ascunse" între sisteme chimice înrudite, sau între etape ale proceselor fizico-chimice pe care le parcurge un sistem dat. În cadrul acestei lucrări au fost analizate 130 de probe de piele aparținând unor obiecte de patrimoniu prin spectroscopie NIR. Datele obținute s-au constituit într-o bază de date comprehensivă, interogabilă, care structurează de o manieră simplă, uşor accesibilă, inteligibilă, rezultatele complexe ale analizelor în vederea aplicării tehnicilor statistice. Lucrarea prezintă rezultatele obținute prin aplicarea programelor statistice SPSS şi chemometrice.

CUVINTE CHEIE: metode statistice, piele, SPSS, chemometrie.

APPLICATIONS DES MÉTHODES STATISTIQUES DANS L'INVESTIGATION DES OBJETS EN CUIR DU PATRIMOINE

RÉSUMÉ. La caractérisation des matériaux protéiques, comme la peau, est encore un problème à résoudre, dû à sa non-homogénéité, étant un produit naturel. Les méthodes chimiques et les méthodes physico-mécaniques qui sont actuellement disponibles pour caractériser les peaux sont laborieuses et consommatrices de grandes quantités de réactifs chimiques et des matériaux, et leur application exige beaucoup de temps. En utilisant des méthodes non destructives et des études de modélisation statistique et mathématique des données d'analyse, on peut révéler des liens « cachés » entre les systèmes chimiques liés, ou entre les étapes des processus physiques et chimiques qu'un système donné parcourt. Dans ce papier, 130 échantillons de cuir des objets du patrimoine ont été analysés par spectroscopie NIR. Les données obtenues ont formé une base de données complète, qui permet la recherche, qui structure les résultats complexes des analyses d'une manière simple, facilement accessible, intelligible, pour en appliquer les techniques statistiques. Le papier présente les résultats obtenus en appliquant les logiciels statistiques SPSS et la chimiométrie.

MOTS CLÉS: méthodes statistiques, cuir, SPSS, chimiométrie.

INTRODUCTION

Current policies of preserving global cultural heritage, aiming at saving the cultural heritage of each nation, impose a change of the general theory regarding the fundaments of scientific investigation, of preservation, restoration and display.

It is known, that, as a result of natural ageing, both inorganic materials and especially organic ones, such as

INTRODUCERE

Politicile actuale de conservare a patrimoniului cultural mondial, care vizează pentru fiecare națiune în parte salvarea moştenirii sale culturale, impun o schimbare a teoriei generale privind fundamentele investigării ştiințifice, prezervării, restaurării şi etalării.

Se ştie că, în urma îmbătrânirii naturale, atât materialele anorganice, dar îndeosebi cele organice,

** Correspondence to: Dana Corina DESELNICU, National Research & Development Institute for Textile and Leather – Division: Leather and Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu St., Sect 3, 031215-Bucharest, Romania, e-mail: icpi@icpi.ro, d_deselnicu@yahoo.com*

tanned leather, undergo a series of micro or macrostructural destruction processes underlying deterioration effects which alter the physical state of structural-functional elements and a series of chemical, electrochemical, biochemical and radiative (thermal and photonic radiation) alteration processes, which alter the chemical nature of the material, and which leave their mark on the alteration of chemical characteristics (for instance, altering the nature of fatty substances, etc.), physical-structural characteristics (altering the crystallinity degree of a structure, shifts or chromatic degradations etc.). Elaborating methods of determining these changes allows creating new co-assisting or corroborating systems in order to accurately establish elements involved in the alteration of materials over time.

Characterization of protein materials, such as leather and parchment, is still an unsolved problem, due to their non-homogeneity, being natural products. Their chemical and physical mechanical properties are of great interest for the user, particularly in the field of restoring historical heritage items. Besides raw material (raw hides), a special interest must be paid to production technologies, dyes used, amino acid content, tanning method, etc.

Chemical and physical-mechanical methods currently available for leather characterization are laborious and consume large quantities of chemical reagents and material, and their application requires a lot of time. In heritage items, application of these methods is not possible, because it would cause their destruction. Therefore, modern, non-destructive methods are required for fast quality control. Such methods are based on IR (infrared) or NIR (near infrared) spectroscopy. NIR spectra particularly are very rich in combined bands containing a multitude of information which is rarely examined in an analytical manner.

Studies of statistical-mathematical modeling (statistics, chemometric) of analytical data can highlight “hidden” connections between related chemical systems or between stages of physical-chemical processes a given system undergoes. To ensure correct solving of chemometrics problems, procedural and/or numerical algorithms have been elaborated for each of the critical stages.

cum sunt pieile tăbăcite, suferă o serie de procese de destrucție micro sau macrostructurală, care stau la baza efectelor de deteriorare, ce modifică starea fizică a elementelor structural-funcționale şi o serie de procese de alterare chimică, electrochimică, biochimică şi radiativă (radiația termică şi fotonică), ce modifică natura chimică a materialului, şi care îşi pun amprenta asupra modificării unor caracteristici chimice (de exemplu modificarea naturii unor substanțe grase, etc.), fizico-structurale (modificarea gradului de cristalinitate a unei structuri, deplasările sau degradările cromatice etc.). Elaborarea unor metode de determinare a acestor modificări permite realizarea unor sisteme noi de coasistare sau coroborare în vederea stabilirii cu precizie a unor elemente implicate în modificările în timp ale unor materiale.

Caracterizarea materialelor proteice, cum sunt pielea şi pergamentul, a rămas încă o problemă ce trebuie rezolvată, datorită neomogenității lor, fiind produse naturale. Proprietățile lor chimice, cât şi cele fizico-mecanice sunt de mare interes pentru utilizator, în special în domeniul restaurării obiectelor istorice de patrimoniu. În afară de materia primă (pieile crude), un interes special trebuie acordat şi tehnologiilor de producție, coloranților folosiți, conținutului în aminoacizi, metodei de tăbăcire, etc.

Metodele chimice şi metodele fizico-mecanice care sunt actualmente la dispoziție sunt laborioase şi sunt consumatoare de cantități mari de reactivi chimici şi material şi necesită mult timp pentru execuție. La obiectele de patrimoniu nu este posibilă aplicarea acestor metode, deoarece ar produce distrugerea acestora. Ca urmare, sunt necesare metode moderne pentru controlul rapid al calității, nedestructive. Astfel de metode sunt bazate pe spectroscopie IR (infraroşu) sau NIR (infraroşu apropriat). În special spectrele NIR sunt foarte bogate în benzi combinate care conțin o multitudine de informații care doar rareori sunt analizate într-o manieră analitică.

Studiile de modelare statistico-matematică (statistice, chemometrice) a datelor analitice pot pune în evidență relații „ascunse” între sisteme chimice înrudite, sau între etape ale proceselor fizico-chimice pe care le parcurge un sistem dat. Pentru asigurarea soluționării corecte a problemelor cu specific chemometric, pentru fiecare dintre etapele critice s-au elaborat algoritmi procedurali şi/sau numerici.

SPSS Software (Statistical Package for the Social Sciences)

For the statistical interpretation of obtained data, the SPSS Software was used, one of the most used statistical data analysis software. The first version appeared in 1968, evolving to version 16 up to now, and the applicability area extended from one version to the next, together with the operating method and offered facilities. In addition to statistical analysis, the software provides strong components for data management (selecting, reconfigurating, creating new data), and data documentation (there is a metadata dictionary, which remembers data characteristics). To this, a remarkable flexibility as far as the types of data accepted and the report building method is added.

Important statistics which can be made by means of SPSS Base:

Linear Regression explores relationships between predictors and what is desired to be predicted (for instance, sales according to price and customer type).

Factor Analysis identifies variables or factors explaining correlations between a set of noticed variables. For instance, in data reduction, factor analysis is useful to identify a smaller number of factors explaining complex phenomena in which a very large number of variables is involved.

TwoStep Cluster analysis: this algorithm allows manipulation of continuous and categorical variables or attributes; it implies only one step in the procedure and discovers the right number of clusters. It is used for large data sets. For instance, it can be applied to data describing buying behaviour, gender, age, income, then the marketing strategies will be created for each customer group, in order to increase sales and build loyalty.

K-means Cluster Analysis groups data from larger sets of data. It involves a known number of clusters. A marketing analyst may wish to group cities in homogenous groups in order to discover comparable cities to which to address differently.

Hierarchical Cluster Analysis: SPSS takes clusters from a single entry and forms groups until they are all united. It has more than 40 measures of similarity and dissimilarity, of standardizing data according to different methods, groups of case or groups of

Programul SPSS (Statistical Package for the Social Sciences)

Pentru interpretarea statistică a datelor obținute sa utilizat programul SPSS, unul dintre cele mai utilizate programe software de analiză statistică a datelor. Prima versiune a apărut în anul 1968, a evoluat până în prezent la versiunea 16, şi aria de aplicabilitate s-a extins de la versiune la versiune, o dată cu modul de operare şi cu facilitățile oferite. În afară de analizele statistice, programul oferă componente puternice pentru managementul datelor (selectare, reconfigurare, creare de date noi), şi pentru documentarea datelor (există un dicționar metadata, care reține caracteristici ale datelor). La acesta se adaugă o deosebită flexibilitate în ceea ce priveşte tipurile de date acceptate şi modulul de construire a rapoartelor.

Statisticile importante ce se pot realiza cu ajutorul SPSS Base:

Linear Regression – regresia liniară – explorează relațiile dintre predictori şi ceea ce se doreşte prezis (de exemplu, vânzările în funcție de preț şi tipul de client).

Factor Analysis – analiza factorială – identifică variabilele sau factorii care explică corelațiile între un set de variabile observate. De exemplu, în reducerea datelor, analiza factorială e utilă la identificarea unui număr mai mic de factori care explică fenomene complexe în care este implicat un număr foarte mare de variabile.

TwoStep Cluster analysis: acest algoritm permite manipularea variabilelor sau atributelor continue şi categoriale; presupune doar un singur pas în procedură şi descoperă numărul potrivit de clustere. Se foloseşte pentru seturi foarte mari de date. De exemplu, poate fi aplicată datelor care descriu comportamentul de cumpărare, sexul, vârsta, venitul, după care vor fi croite strategiile de marketing pentru fiecare grup de clienți, pentru a spori vânzările şi a construi loialitatea.

K-means Cluster Analysis grupează datele din seturi mari de date. Presupune un număr cunoscut de clustere. Un analist de marketing poate dori să grupeze oraşele în grupuri omogene pentru a descoperi oraşe comparabile, cărora sa se adreseze diferit.

Hierarchical Cluster Analysis: SPSS ia clusterele dintr-o singură înregistrare şi formează grupuri până când toate sunt unite. Dispune de mai mult de 40 măsuri ale similarității şi disimilarității, de standardizare a datelor după diferite metode, grupuri

variables. It generates measures of distance and similarity. It displays statistics in each stage to help select the optimal solution in terms of cluster number. The procedure is recommended for smaller sets of data, such as target groups. A marketing analyst can use Hierarchical Cluster Analysis to identify television shows with similar ratings for each type of show or it can group them into homogenous clusters based on viewer characteristics, to identify segments to which to address.

Description of chemometric techniques

Chemometrics elements

According to the generic definition, accepted by The International Chemometrics Society (ICS), chemometrics is "*… the science of correlating, by statistic-mathematic techniques, of measurements conducted on a chemical system or process, its state being in given conditions or at a given time.*" Although the term of chemometrics has been introduced in 1972 by the Swede Svante Wold [1] and the American Bruce R. Kowalski, the operative definition of chemometrics, stated by practitioners, was established in 1986 and presented in the editorial from the first issue of Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems journal, in the following sentence: „*Chemometrics is that discipline in the field of chemistry which uses methods of mathematics and statistics to formulate or select experimental plans and procedures of physical-chemical analysis, in view of extracting maximum information by algorithmic processing of data obtained as a result of studies conducted at laboratory or industrial level.*"

The pragmatic purpose of chemometrics is that of establishing quantitative relationships between related or logically derived forms of one and the same product or of a series of products in different states, as well as numeric descriptions of those states connected in physical-chemical processes clearly defined in time, resorting to chemical or instrumental analytical determinations. In order to achieve this goal, the data obtained experimentally are processed through advanced techniques of mathematical statistics, numeric analysis and information theory, employing highly optimized algorithms transposed in professional software applications.

Usually, chemometrics is resorted to in situations

de cazuri sau grupuri de variabile. Generează măsuri ale distanței şi similarității. Afişează statistici la fiecare stadiu pentru a ajuta în selectarea soluției optime ca număr de clustere. Procedura e recomandată pentru seturi de date mai mici, ca grupurile-țintă. Un analist de marketing poate folosi Hierarchical cluster analysis pentru a identifica emisiunile TV care atrag audiențe similare pentru fiecare tip de emisiune sau le poate grupa în clusteri omogeni în baza caracteristicilor telespectatorului, pentru a identifica segmentele cărora să li se adreseze.

Descrierea tehnicilor chemometrice

Elemente de chemometrie

Conform definiției generice, acceptată de către Societatea Internațională de Chemometrie (ICS, The International Chemometrics Society), chemometria este „*… ştiința corelării, prin tehnici statistico-matematice, a măsurătorilor efectuate asupra unui sistem sau a unui proces chimic, cu starea acestuia în condiții date sau la un moment dat în timp.*" Deşi termenul de chemometrie a fost introdus în 1972 de către suedezul Svante Wold [1] şi americanul Bruce R. Kowalski, definiția operativă a chemometriei, enunțată prin prisma practicienilor, a fost stabilită în 1986 şi prezentată în editorialul din primul număr al revistei Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, cu următorul enunț: „*Chemometria este acea disciplină din sfera chimiei, care utilizează metode ale matematicii şi statisticii pentru a formula sau selecta planuri experimentale şi proceduri de analiză fizico-chimică, în vederea extragerii unui maxim de informații prin procesarea algoritmică a datelor obținute în urma studiilor conduse la nivel de laborator sau industrial.*"

Scopul pragmatic al chemometriei este acela de a stabili relații cantitative între forme înrudite sau logic derivate ale unui acelaşi produs sau ale unei serii de produse aflate în diverse stări, precum şi descrieri numerice ale respectivelor stări înlănțuite în procese fizico-chimice net definite în timp, recurgând la determinări analitice de factură chimică sau instrumentală. În vederea atingerii acestui scop, datele obținute pe cale experimentală sunt prelucrate prin tehnici avansate ale statisticii matematice, analizei numerice şi teoriei informației, apelând la algoritmi înalt optimizați, transpuşi în aplicații software profesionale.

Uzual, la chemometrie se apelează în situațiile în

where theoretical knowledge of physical-chemical features of processes and states is not advanced enough to completely describe or correctly solve problems arisen in the study of physical-chemical systems. From this point of view, chemometric techniques can be considered to be semi-empirical, because they offer nondeterministic and sometimes stochastic models, or non-parametric mathematical relations to describe physical-chemical systems. The objective of chemometric techniques if that of highlighting complex and non-obvious relationships ("hidden") between a large number of variables associated with studied systems, resorting to statistic-mathematic models capable of describing states of physical-chemical systems, at a given time or in their dynamic. Figure 1 schematizes the typical process of chemometric techniques.

care cunoaşterea teoretică a fizico-chimismului proceselor şi stărilor nu este suficient de avansată pentru a descrie complet sau pentru a soluționa corect problemele apărute în studiul sistemelor fizico-chimice. Din acest punct de vedere, tehnicile chemometrice pot fi considerate ca fiind semi-empirice, deoarece oferă modele nedeterministe şi uneori stohastice, sau relații matematice neparametrice, pentru a descrie sistemele fizico-chimice. Obiectivul tehnicilor chemometrice este acela de a pune în evidență relații complexe şi neevidente („ascunse") între un număr mare de variabile asociate sistemelor studiate, apelând la modele statistico-matematice apte a descrie stările sistemelor fizico-chimice, la un moment dat ori în dinamica acestora. Figura 1 schematizează demersul tipic al tehnicilor chemometrice.

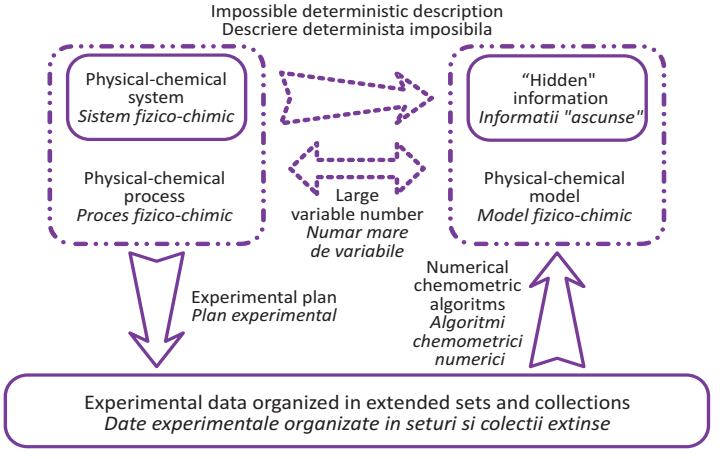


Figure 1. Process of chemometric techniques
Figura 1. Demersul tehnicilor chemometrice

Chemometric studies are conducted going through the following stages:

- defining the chemometric experiment;
- collecting, preprocessing and systematizing chemometric data;
- chemometric modeling and interpreting experimental data from a physical-chemical point of view.

The general strategy of chemometric studies consists in obtaining a large number of experimental data, organizing them in classes and categories, followed by statistical-mathematic modeling and validation of models attributed to those data. The

Studiile chemometrice se derulează parcurgând următoarele etape:

- definirea experimentului de factură chemometrică;
- colectarea, preprocesarea şi sistematizarea datelor chemometrice;
- modelarea chemometrică şi interpretarea în termeni fizico-chimici a datelor experimentale.

Strategia generală a studiilor chemometrice constă în obținerea unui mare număr de date experimentale, organizarea lor în clase şi categorii, urmată de modelarea statistico-matematică şi validarea modelelor asociate respectivelor date. Modelele astfel obținute pot fi apoi utilizate pentru interpretarea,

models thus obtained can be then used to interpret, simulate and predict introducing new experimental data in the place of variables considered when planning experiments. Data masses, organized in structured databases, can also be used in Data Mining studies, to extract new "hidden" information regarding chemical systems and processes, as the chemometric analytical data gather up.

The central concept in designing and conducting chemometric studies is that of describing, analyzing, classifying and multidimensional modeling of numeric data, generated by techniques of quantitative chemical analysis. This concept derives from the large number of variables and experimental responses considered (manipulated and measured) in chemometric experiments. The algorithms used are capable of extracting and systematically presenting obvious and "hidden" characteristics of studied systems or processes. In this respect, analytical numeric data must lend themselves to being organized in a matrix, according to at least three criteria: (i) studied systems or the sequence of stages in the studied processes, (ii) variables manipulated within the experimental plan and (iii) the nature of experimental responses quantitatively measured in the experiment. Thus, a minimal chemometric study will provide a matrix of at least three dimensions, whose numeric processing requires special algorithms. Figure 2 presents the organization of chemometric data in matrix form with three dimensions: lines (attributed to experimental variables), columns (attributed to measured responses) and layers (attributed to studied systems). Each intersection of lines and columns represents an obvious defining characteristic of the system to which it is attributed.

simularea şi predicția amplasării unor noi date experimentale în spațiul variabilelor avute în vedere în momentul planificării experimentelor. Masivele de date, organizate în baze de date structurate, pot fi, de asemenea, utilizate în studii de Data Mining, pentru extragerea de noi informații „ascunse" asupra sistemelor şi a proceselor chimice, pe măsură ce datele analitice cu specific chemometric se acumulează.

Conceptul central în proiectarea şi derularea studiilor chemometrice este acela al descrierii, analizei, clasificării şi modelării multidimensionale a datelor numerice, date generate prin tehnici ale analizei chimice cantitative. Acest concept derivă din numărul mare de variabile şi răspunsuri experimentale avute în vedere (manipulate şi respectiv măsurate) în experimentele chemometrice. Algoritmii utilizați sunt capabili a extrage şi a prezenta în mod sistematizat caracteristicile evidente şi pe cele „ascunse" ale sistemelor ori proceselor studiate. În acest sens, datele analitice numerice trebuie să poată fi organizate matricial, în funcție de cel puțin trei criterii: (i) sistemele studiate ori secvența etapelor în procesele studiate, (ii) variabilele manipulate în cadrul planului experimental şi (iii) natura răspunsurilor experimentale măsurate cantitativ în experiment. Aşadar, un studiu chemometric minimal va furniza matrice cu cel puțin trei dimensiuni, a căror procesare numerică necesită algoritmi speciali. Figura 2 prezintă modul de organizare a datelor chemometrice sub formă matricială cu trei dimensiuni: linii (asociate variabilelor experimentale), coloane (asociate răspunsurilor măsurate) şi straturi (asociate sistemelor studiate). Fiecare intersecție a liniilor şi coloanelor reprezintă o caracteristică definitorie evidentă a sistemului căruia îi este asociată.

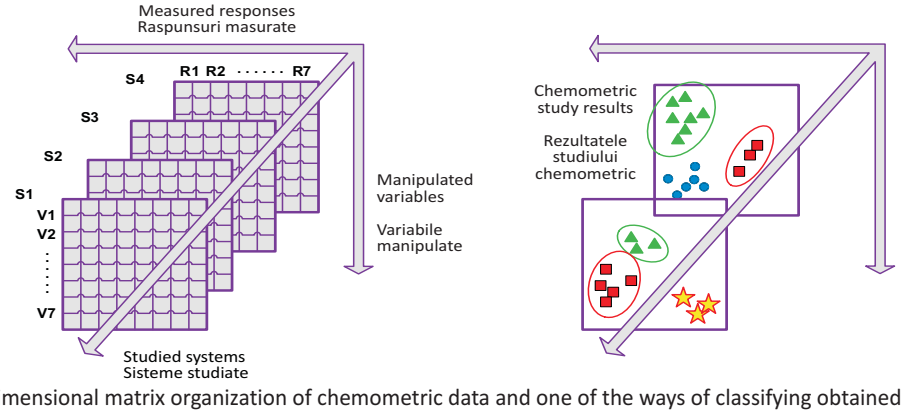


Figure 2. Multidimensional matrix organization of chemometric data and one of the ways of classifying obtained experimental data
Figura 2. Organizarea matricială multidimensională a datelor chemometrice şi unul dintre modurile de clasificare a datelor experimentale obținute

By exploiting the multidimensional matrix resulted at the end of the experiment, chemometric algorithms are capable of highlighting "hidden" characteristics of studied systems and group all available characteristics (either obvious or "hidden") into classes, both attributed to a given system, and common to the set of studied systems. Figure 3 presents an example in this sense.

Algoritmii chemometrici sunt capabili ca, exploatând matricea multidimensională rezultată la finalul experimentului, să pună în evidență caracteristici „ascunse" ale sistemelor studiate şi să grupeze toate caracteristicile disponibile (fie ele evidente sau „ascunse") în clase, atât asociate unui sistem dat, cât şi comune setului de sisteme studiate. Figura 3 prezintă un exemplu în acest sens.

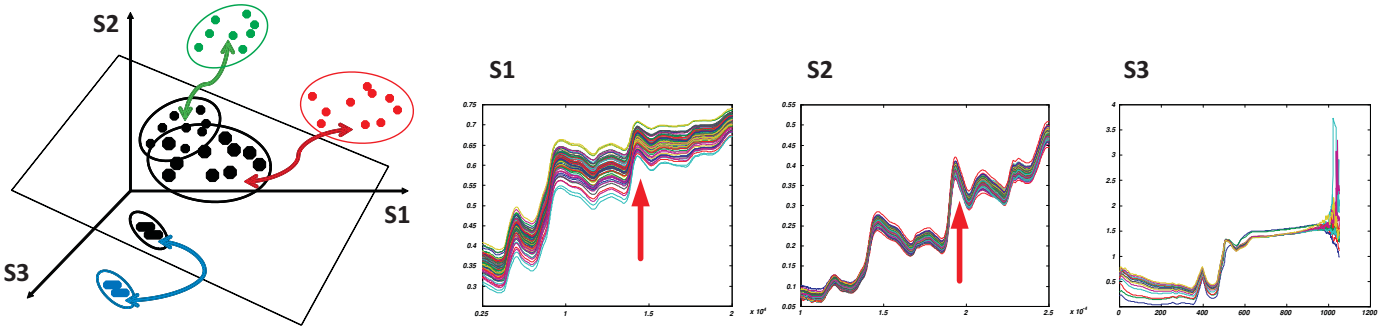


Figure 3. Example of grouping obvious characteristics of three systems studied by NIR spectroscopy, with the extraction of one common "hidden" characteristic for two of those systems

Figura 3. Exemplu de grupare a caracteristicilor evidente a trei sisteme studiate prin spectroscopie NIR, cu extragerea unei caracteristici „ascunse" comune pentru două dintre respectivele sisteme

Initiating a chemometric study is carried out going through the following steps:

- *establishing chemometric descriptors*, by identifying measurable properties of the studied system, properties which are found in the characteristics by means of which the given system will be compared to logically associated systems or with its successive states in developing a process;
- *establishing variables with univocal effect on descriptors*, through theoretic or experimental study of the correlation between the two categories;
- *selecting measurable experimental responses,* starting from the list of descriptors; descriptors with the highest values of correlation coefficients between these and the manageable variables previously established will be selected as responses;
- *postulating an adjustable model to experimental responses*, choosing from the range of those applicable to multidimensional data;
- *establishing applicable experimental plans*, in terms of type and amplitude;
- *establishing ranges of variation of manageable variables*, in correlation to the nature of the adopted experimental plan.

Inițierea unui studiu chemometric se realizează parcurgând următorii paşi:

- *stabilirea descriptorilor chemometrici*, prin identificarea proprietăților măsurabile asupra sistemului studiat, proprietăți ce se vor regăsi între caracteristicile prin care sistemul dat va fi comparat cu sisteme asociate logic sau cu stări succesive ale sale în derularea unui proces;
- *stabilirea variabilelor cu efect univoc asupra descriptorilor*, prin studiul teoretic sau experimental al corelației între cele două categorii;
- *selectarea răspunsurilor experimentale măsurabile*, pornind de la lista descriptorilor; se vor selecta drept răspunsuri descriptorii cu cele mai ridicate valori ale coeficienților de corelație între ei şi variabilele manipulabile anterior stabilite;
- *postularea unui model ajustabil răspunsurilor experimentale*, alegând din gama celor aplicabile datelor multidimensionale;
- *stabilirea planurilor experimentale aplicabile*, din punctul de vedere al tipului şi amplorii;
- *stabilirea plajelor de variație a variabilelor manipulabile*, în corelație cu natura planului experimental adoptat.

All the above mentioned information will set the premises for conducting the selected experimental plan.

Techniques of modeling chemometric data can be classified into:

- *quantitative, regression techniques*, that provide numeric parameters of postulated models;

- *qualitative techniques, of recognizing models/ patterns/structures of multicriterial grouping of experimental data*, providing images and sometimes numerical indexes of similarity/dissimilarity, on the basis of which classes and/or filiations of studied systems or of states of a system going through a given process can be identified.

The first category of techniques is the most used, given the fact that the chemometric process also aims at obtaining statistical-mathematical methods useful in classification and prediction.

In most situations, chemometric experiments provide a multitude of raw correlated data, whose algorithmic interpretation is difficult. Therefore, before applying techniques of chemometric modeling, raw data are subjected to a pre-processing in order to significantly remove or eliminate random or systematic effects of variability irrelevant within the study. Pre-processing is mainly carried out through four numerical techniques, namely [2]:

- *normalizing*, to eliminate systematic variability affecting an entire set of experimental data; it is carried out by splitting each entry from the data set at a constant value, calculated in terms of the characteristics of the data set as a whole;

- *weighting*, to eliminate systematic deviations with quasi-constant values; it is carried out by multiplying each entry in the data set with a constant value, calculated depending on the relative importance of individual entries;

- *smoothing*, to reduce "background noise" and improve the "useful signal-noise" ratio, in order to obtain data sets easily moldable by classic linear or non-linear methods; smoothing can be carried out by mediating values in a given proximity, by applying a local polynominal adjustment, through Fourier or wavelets techniques etc.;

- *baseline correction*, to eliminate inferior harmonics of variations captured in data sets by instrumental analytical techniques; it is carried out by

Toate informațiile mai sus specificate vor sta la baza conducerii planului experimental selectat.

Tehnicile de modelare a datelor chemometrice se pot clasifica în:

- *tehnici cantitative, de regresie*, ce furnizează parametri numerici ai modelelor postulate;

- *tehnici calitative, de recunoaştere a modelelor/ şabloanelor/structurilor de grupare multicriterială a datelor experimentale*, ce furnizează imagini şi uneori indici numerici de similaritate/disimilaritate, în virtutea cărora se pot identifica clase şi/sau filiații ale sistemelor studiate, ori ale stărilor unui sistem ce parcurge un proces dat.

Prima categorie de tehnici este cel mai frecvent utilizată, dat fiind faptul că demersul chemometric vizează şi obținerea de modele statistico-matematice utile în clasificare şi predicție.

În majoritatea situațiilor, experimentele chemometrice furnizează o multitudine de date brute corelate, a căror interpretare algoritmică este dificilă. De aceea, înaintea aplicării tehnicilor de modelare chemometrică, datele brute sunt supuse unei preprocesări pentru a îndepărta sau a diminua semnificativ efectele variabilității irelevante în cadrul studiului, de factură aleatoare ori sistematică. Preprocesarea se realizează, în principal, prin patru tehnici numerice, respectiv [2]:

- *normare*, pentru eliminarea variabilității sistematice care afectează un întreg set de date experimentale; se realizează prin împărțirea fiecărei înregistrări din setul de date la o valoare constantă, calculată ținând cont de caracteristicile setului de date în ansamblul său;

- *ponderare*, pentru eliminarea abaterilor sistematice cu valori cvasi-constante; se realizează prin înmulțirea fiecărei înregistrări din setul de date cu o valoare constantă, calculată în funcție de importanța relativă a înregistrărilor individuale;

- *netezire*, pentru reducerea „zgomotului de fond" şi îmbunătățirea raportului „semnal util – zgomot", în vederea obținerii unor seturi de date uşor modelabile prin metode liniare sau neliniare clasice; netezirea se poate realiza prin medierea valorilor într-o vecinătate dată, prin aplicarea unei ajustări polinomiale locale, prin tehnicile Fourier ori wavelets etc.;

- *corecția liniei de bază*, pentru eliminarea armonicelor inferioare ale variațiilor capturate în seturile de date prin tehnicile analitice instrumentale; se realizează prin aplicarea unor ajustări optimale,

applying optimal adjustments, using polynominal functions or the derivation technique on the whole raw database.

Following pre-processing, data sets may suffer contractions from the point of view of number of values per set, but they will be more "expressive" and easier to mold.

EXPERIMENTAL

Protein materials, such as leather and parchment, are widespread and have multiple uses. However, their characterization is still a problem to be solved, due to their non-homogeneity, being natural products. Their chemical and physical mechanical properties are of great interest for the user, particularly in the field of restoring historical heritage items. Besides raw material (raw hides), a special interest must be paid to production technologies, dyes used, amino acid content, tanning method, etc. Characterization of these materials is obtained by chemical and physical-mechanical methods which involve using a relatively large product sample. In heritage items, application of these methods is not possible, because it would cause their destruction.

Materials and methods used to characterize leathers

Chemical and physical-mechanical methods currently available for leather characterization are laborious and consume large quantities of chemical reagents and material, and their application requires a lot of time. Therefore, modern, non-destructive methods are required for fast quality control. Such methods are based on IR (infrared) or NIR (near infrared) spectroscopy. NIR spectra particularly are very rich in combined bands containing a multitude of information which is rarely examined in an analytical manner.

In this paper 130 leather and parchment samples belonging to heritage items have been analyzed by NIR spectroscopy (carried out in Slovenia, at the Ljubljana University, Faculty of Chemistry and Chemical Technology, with *Spectrometer NIR – LabSpec 5000*).

The obtained data have been gathered in a comprehensive, searchable database, which structures

utilizând funcții polinomiale ori tehnica derivării pe întreg setul de date brute.

În urma preprocesării, seturile de date pot suferi contracții din punctul de vedere al numărului de valori per set, dar vor fi mai „expresive" şi mai uşor de modelat.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Materialele proteice, cum sunt pielea şi pergamentul sunt foarte răspândite şi au multiple utilizări. Cu toate acestea, caracterizarea lor a rămas încă o problemă ce trebuie rezolvată, datorită neomogenității lor, fiind produse naturale. Proprietățile lor chimice, cât şi cele fizico-mecanice sunt de mare interes pentru utilizator, în special în domeniul restaurării obiectelor istorice de patrimoniu. În afară de materia primă (pieile crude), un interes special trebuie acordat şi tehnologiilor de producție, coloranților folosiți, conținutului în aminoacizi, metodei de tăbăcire, etc. Caracterizarea acestor materiale se obține prin metode chimice şi metode fizico-mecanice, care presupun utilizarea unei mostre relativ mari de produs. La obiectele de patrimoniu nu este posibilă aplicarea acestor metode, deoarece ar produce distrugerea acestora.

Materiale şi metode utilizate pentru caracterizarea pieilor

Metodele care sunt actualmente la dispoziție sunt laborioase şi sunt consumatoare de cantități mari de reactivi chimici şi material şi necesită mult timp pentru execuție. Ca urmare, sunt necesare metode moderne pentru controlul rapid al calității, nedestructive. Astfel de metode sunt bazate pe spectroscopie IR (infraroşu) sau NIR (infraroşu apropriat). În special spectrele în NIR sunt foarte bogate în benzi combinate care conțin o multitudine de informații care doar rareori sunt analizate într-o manieră analitică.

În cadrul acestei lucrări au fost analizate 130 de probe de piele şi pergament aparținând unor obiecte de patrimoniu prin spectroscopie NIR (realizate în Slovenia, la Universitatea din Liubliana, Facultatea de Chimie şi Tehnologie Chimică cu *Spectrometer NIR – LabSpec 5000*).

Datele obținute s-au constituit într-o bază de date comprehensivă, interogabilă, care structurează de o manieră simplă, uşor accesibilă, inteligibilă, rezultatele complexe ale analizelor.

complex analysis results in a simple, easily accessible and intelligible manner.

Information found in the database for each analyzed sample comprises:

- name of the leather or parchment heritage item from which the sample has been taken;
- dating it according to year;
- area from which the sample was taken (recto or verso of the item);
- absorbance according to wavelength, investigating wavelengths between 350 nm and 2500 nm;

RESULTS AND DISCUSSIONS

Statistical descriptive analysis of data with SPSS software

For the statistical processing, another database was built with the help of SPSS statistical software. To facilitate processing, data has been rearranged (Transpose command) so that the cases (samples) would be listed in rows and variables (year, sample area, wavelengths) would be listed in columns.

Next, the variable type (number or string), the number of characters for their visualization, measuring scale (nominal, ordinal, scalar), missing values for variables etc. have been defined.

According to specific of the used measuring device (spectrometer with 3 detectors), elimination of 3 wavelength ranges, in which the three detectors overlap, altering results, namely 350 – 450 nm, 990-1100 nm, 1790-1810 nm, was necessary for all analyzed samples.

Database distribution according to age of heritage items

In the database, average age of analyzed samples is 169 years (samples dating from 1840). The oldest ones date from 1560, and the newest from 2006-2009 (Table 1):

Informațiile ce se regăsesc în baza de date pentru fiecare probă analizată cuprind:

- denumirea obiectului de patrimoniu din piele sau pergament din care a fost prelevată proba;
- datarea acestuia după an;
- zona de prelevare a probei (fața sau verso-ul obiectului);
- absorbanța în funcție de lungimea de undă, fiind investigate lungimi de undă între 350 nm - 2500 nm;

REZULTATE ŞI DISCUȚII

Analiza statistică descriptivă a datelor cu programul SPSS

Pentru prelucrarea statistică a fost construită o altă bază de date cu ajutorul programului statistic SPSS. Pentru uşurința prelucrării, datele au fost rearanjate (comanda Transpose) astfel încât cazurile (probele) să fie listate pe rânduri, iar variabilele (anul, zona de prelevare a probei, lungimile de undă) să fie listate pe coloane.

În continuare, s-au definit: tipul de variabile (de tip număr sau string), numărul de caractere pentru vizualizarea lor, scala de măsurare (nominală, ordinală, scalară), valorile lipsă pentru variabile etc.

În conformitate cu specificitățile aparatului de măsurare utilizat (spectrometru cu 3 detectori), a fost necesară eliminarea pentru toate probele analizate, a 3 intervale de lungimi de undă în care cei trei detectori se suprapun, alterând rezultatele, şi anume: 350-450 nm, 990-1100 nm, 1790-1810 nm.

Distribuția bazei de date în funcție de vechimea obiectelor de patrimoniu

În cadrul bazei de date, vechimea medie a probelor analizate este de 169 ani (probe datând din 1840). Cele mai vechi probe datează din 1560, iar cele mai noi din anii 2006-2009 (Tabelul 1):

Table 1: Statistic indicators for years of origin of heritage items
Tabelul 1: Indicatori statistici pentru anii de proveniență ai obiectelor de patrimoniu

N		N		N		N	
Valid *Valabil*	109	Arithmetic mean *Medie aritmetică*	1840,04	Skewness *Aplecare*	,167	Standard kurtosis error *Eroare Std. de boltire*	,459
Missing *Lipsă*	7	Median *Mediană*	1831,00	Standard skewness error *Eroare Std. de aplecare*	,231	Minimum *Minim*	1560
		Mode *Mod*	2009	Kurtosis *Boltire*	,388	Maximum *Maxim*	2009

Distribution of analyzed samples in terms of the year of origin is presented in Figure 4:

Distribuția probelor analizate din punct de vedere al anului de proveniență este expusă în Figura 4:

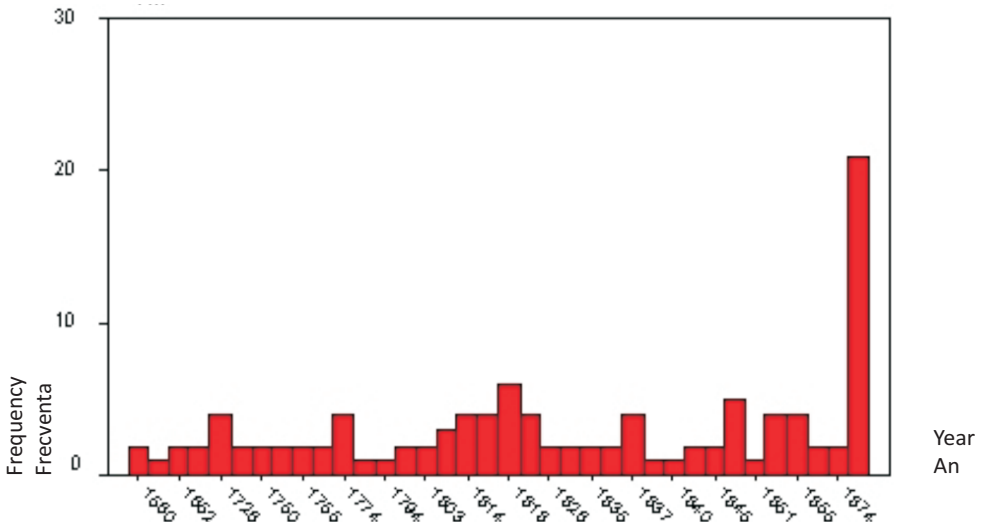


Figure 4. Distribution of analyzed samples in terms of the year of origin
Figura 4. Distribuția probelor analizate în funcție de anul de proveniență

If it is required to group dating years of analyzed samples into centuries, the following distribution is obtained (Figure 5):

Dacă se recurge la gruparea anilor de datare a probelor analizate în secole, se obține următoarea distribuție (Figura 5):

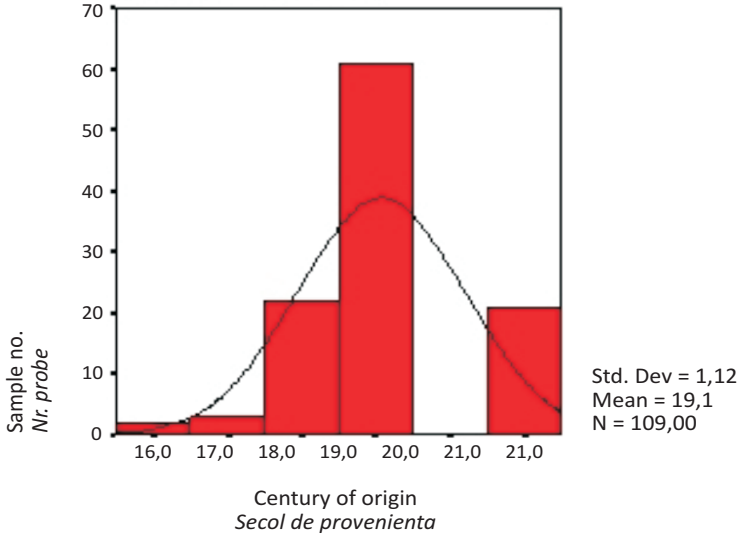


Figure 5. Distribution of analyzed samples according to century of origin
Figura 5. Distribuția probelor analizate în funcție de secolul de proveniență

It can be noticed that more than half of the analyzed samples (approx. 52%) date from the 19th century, then those from the 18th century (19%) and the new ones from the 21st century (18%) (Table 2).

Se poate observa că mai mult de jumătate din probele analizate (aprox. 52%) sunt datate din secolul XIX, urmând cele din secolele XVIII (19%) şi cele noi, din sec. XXI (18%) (Tabelul 2).

Table 2: Statistic indicators for century of origin of heritage items
Tabelul 2: Indicatori statistici pentru secolele de proveniență ale obiectelor de patrimoniu

	Century *Secol*	Frequency *Frecvență*	Percent *Procentaj*	Valid percent *Procentaj valabil*	Cumulative percent *Procentaj cumulativ*
Valid *Valabil*	16	2	1.7	1.8	1.8
	17	3	2.6	2.8	4.6
	18	22	19.0	20.2	24.8
	19	61	52.6	56.0	80.7
	21	21	18.1	19.3	100.0
Total		109	94.0	100.0	
Missing *Lipsă*		7	6.0		
Total		116	100.0		

For analyzed heritage leathers, contraction temperatures have ranged between 12 and 70°C, according to the method used for tanning and the degradation stage they exhibit.

Inferential statistical analysis of data with the SPSS software

As far as the inferential statistic procedures, these have been very difficult, if not impossible to carry out in the case of the complete database, given its very large size, the extremely large number of variables, impossible to process with the available statistical software, SPSS. The data analysis was made using the Unscrambler, MVA (Multivariate Analyis) Software.

Statistical (chemometric) analysis of data obtained with the Unscrambler, MVA (Multivariate Analysis) Software

NIR spectra contain a lot of information, but the spectral features are few and not very well resolved. Multivariate analysis is therefore necessary to extract the information and correlate it with the observed or measured chemical of physical properties. Principal Component Analysis (PCA) and Partial Least Squares (PLS) are commonly used methods used in multivariate analyses.

Principal component analysis (PCA) is a standard tool in data analysis, in diverse fields from neuroscience to computer graphics, because it is a simple, non-parametric method for extracting relevant information from large data sets [3].

Pentru pieile de patrimoniu analizate temperaturile de contracție s-au situat intre 12-70°C, în funcție de modul în care au fost tăbăcite şi de stadiul de degradare pe care-l prezintă.

Analiza statistică inferențială a datelor cu programul SPSS

În ceea ce priveşte procedurile de statistică inferențială, acestea au fost foarte dificil, dacă nu chiar imposibil de realizat în cazul bazei de date complete, dată fiind dimensiunea foarte mare a acesteia, numărul foarte mare de variabile, imposibil de prelucrat cu programul statistic disponibil, SPSS. S-a realizat analiza statistica a datelor cu programul Unscrambler, MVA (Multivariate Analyis) Software.

Analiza statistică (chemometrică) a datelor obținute cu programul Unscrambler, MVA (Multivariate Analyis) Software.

Spectrele NIR conțin o mulțime de informații, dar caracteristicile spectrale sunt puține şi nu sunt foarte bine rezolvate. Prin urmare, analiza multivariată este necesară pentru a extrage informația şi pentru a o corela cu proprietățile fizice sau chimice observate sau măsurate. Analiza Componentelor Principale (PCA) şi Partial Least Squares (PLS) sunt metode utilizate frecvent utilizate în analiza multivariată.

Analiza componentelor principale (PCA) este un instrument standard în analiza datelor, în diverse domenii, de la neuroştiință la grafică pe calculator, deoarece este o metodă simplă, non-parametrică pentru extragerea informațiilor relevante din seturi mari de date [3].

PCA is a mathematical procedure that transforms a number of (possibly) correlated variables into a (smaller) number of uncorrelated variables called principal components. The objective of principal component analysis is to reduce the dimensionality (number of variables) of the dataset but retain most of the original variability in the data. The first principal component accounts for as much of the variability in the data as possible, and each succeeding component accounts for as much of the remaining variability as possible. A principal component analysis is concerned with explaining the variance/covariance structure of a high dimensional random vector through a few linear combinations of the original component variables [4].

Partial least-squares (PLS) modeling is a powerful multivariate statistical tool that has been successfully applied to quantitative analyses of ultraviolet, near-infrared and electrochemical data [5]. The general idea of PLS is to try to extract latent factors, accounting for as much of the manifest factor variation as possible while modeling the responses [6]. Using PLS, more than one variable (e.g. content, concentration) can be used simultaneously avoiding the problem of co-linearity. PLS is a method for constructing predictive models when the factors are many and highly collinear. The emphasis is on predicting the responses and not necessarily on trying to understand the underlying relationship between the variables. For example, PLS is usually not appropriate for screening out factors that have a negligible effect on response. However, when prediction is the goal and there is no practical need to limit the number of measured factors, PLS can be a useful tool [7].

PCA este o procedură matematică care transformă un număr de variabile (posibil) corelate într-un număr (mai mic) de variabile necorelate, numite componente principale. Obiectivul analizei componentelor principale este de a reduce dimensiunile (numărul de variabile) setului de date, dar păstrând o mare parte din variabilitatea originală a datelor. Prima componentă principală justifică o parte cât mai mare din variabilitatea datelor, şi fiecare componentă ulterioară justifică o parte cât mai mare din variabilitatea rămasă. O analiză a componentelor principale se ocupă cu explicarea structurii de varianță/covarianță a unui vector aleatoriu de mari dimensiuni prin câteva combinații liniare ale variabilelor componente originale [4].

Modelarea Partial least-squares (PLS) este un instrument puternic de statistică multivariată care a fost aplicat cu succes în analize cantitative ale datelor în ultraviolet, infraroşu apropiat şi date electrochimice [5]. Ideea generală a PLS este de a încerca să extragă factori latenți, justificând cât mai mult din variația evidentă a factorilor, în timp ce modelează răspunsurile [6]. Folosind PLS, pot fi folosite simultan mai multe variabile (de exemplu, conținut, concentrație), evitând problema coliniarității. PLS este o metodă de construire a modelelor de predicție, atunci când există mai mulți factori şi sunt foarte coliniari. Accentul se pune pe anticiparea răspunsurilor şi nu neapărat pe încercarea de a înțelege relația dintre variabile. De exemplu, de obicei, PLS nu este adecvat pentru sortarea factorilor care au un efect neglijabil asupra răspunsului. Cu toate acestea, atunci când predicția este scopul şi nu există o nevoie practică de a limita numărul de factori măsurați, PLS poate fi un instrument util [7].

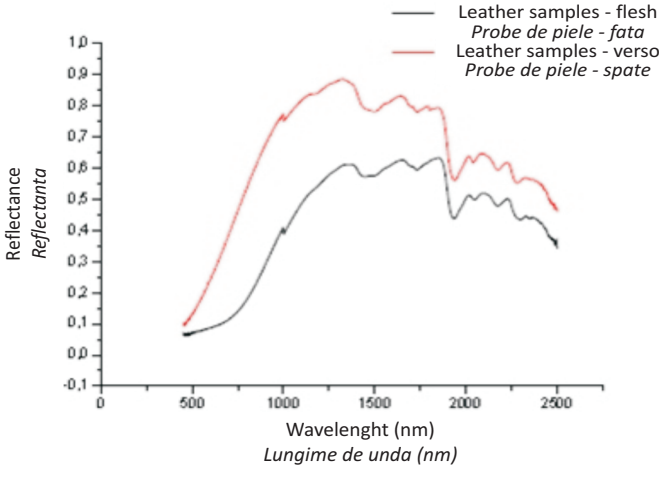


Figure 6. NIR spectrum - Difference between spectra of the recto side and the verso side of leather
Figura 6. Spectrul NIR – Diferența dintre spectre pe fața şi pe spatele pielii

An abrupt drop at 1000 and 1700 nm in both curves on Figure 6 can be detected. This is the result of using three independent detectors in the NIR instrument; however, it can be easily corrected. The first detector is used in the region between 350 and 1000 nm, the second one between 1000 and 1700 nm, and the third one between 1700 and 2500 nm.

O scădere bruscă la 1000 şi la 1700 nm la ambele curbe se poate observa în Figura 6. Acesta este rezultatul utilizării unui număr de trei detectori independenţi la instrumentul NIR; cu toate acestea, se poate corecta uşor. Primul detector se utilizează în regiunea dintre 350 şi 1000 nm, al doilea între 1000 şi 1700 nm, iar al treilea între 1700 şi 2500 nm.

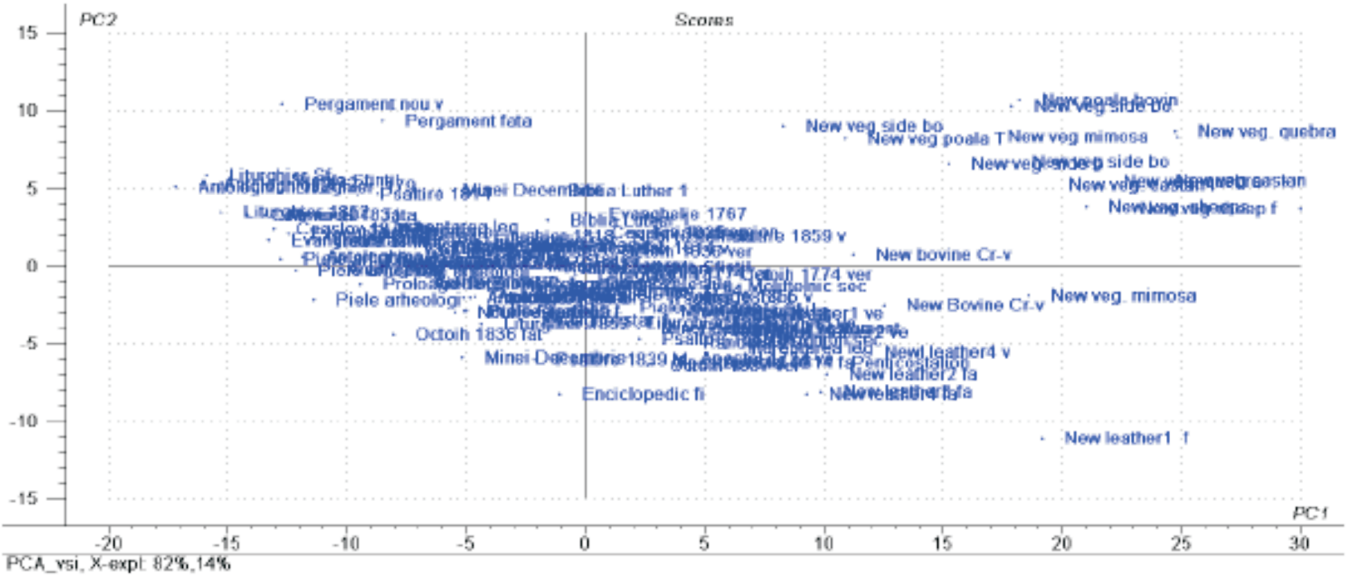


Figure 7. PCA analysis: all samples
Figura 7. Analiza PCA: toate probele

With PCA analysis performed on all samples (Figure 7), two separate groups are immediately evident. The first group is represented by all historical samples from between 1560 and 1850, and the second group is represented by new leathers, made in 2007, 2008 and 2009. These samples are separated out in the right top quadrant. This result indicates that there is a systematic difference between the two groups of spectra, which is why in further PLS analysis only the historical samples are used.

With further PCA analysis we can determine that there is no significant difference between the recto and the verso sides of leather samples. In Figure 8, the recto (A) and the verso (B) sides are mixed.

După analiza PCA efectuată asupra tuturor probelor (Figura 7), ies imediat în evidenţă două grupuri separate. Primul grup constă din toate probele istorice din perioada 1560-1850, iar cel de-al doilea grup constă din pieile noi, realizate în 2007, 2008 şi 2009. Aceste probe sunt separate în cadranul din dreapta-sus. Acest rezultat indică faptul că există o diferenţă sistematică între cele două grupe de spectre, de aceea, în analiza PLS ulterioară se folosesc doar probele istorice.

Cu ajutorul analizei PLS ulterioare putem determina faptul că nu există o diferenţă semnificativă între partea de pe faţă şi cea de pe spate ale probelor de piele. În Figura 8, partea de pe faţă (A) şi cea de pe spate (B) sunt amestecate.

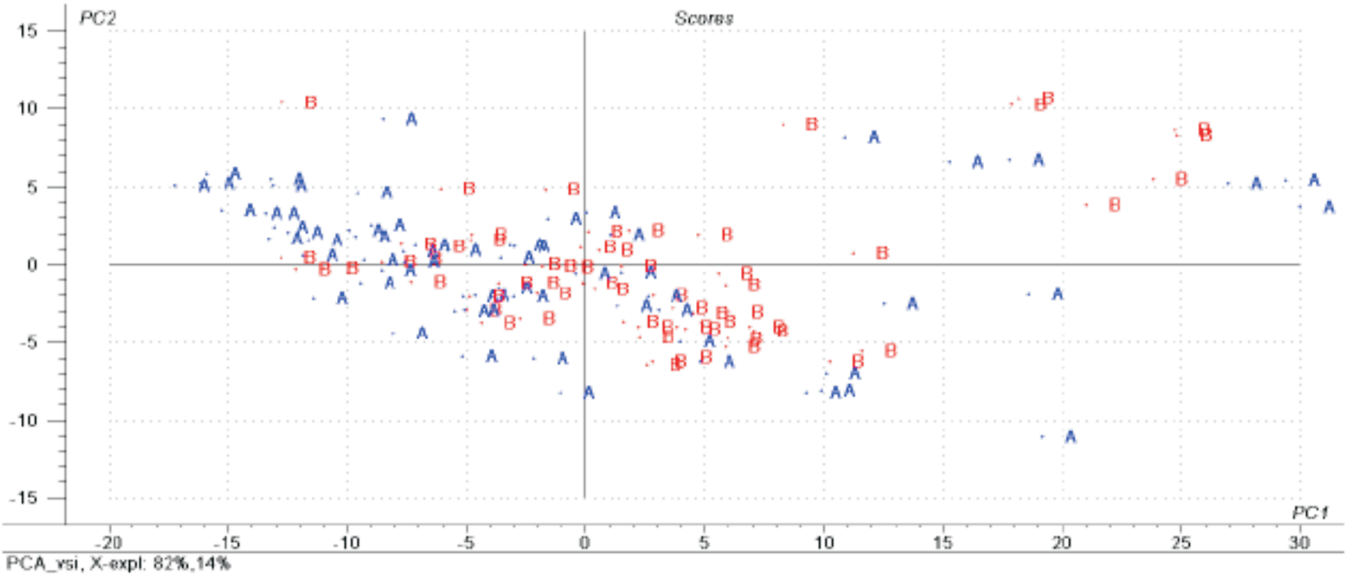


Figure 8: PCA analysis: all samples – (A) marks recto side of leather and (B) marks verso side of leather
Figura 8: Analiza PCA: toate probele – (A) marchează partea de pe fața pielii; (B) marchează partea de pe spatele pielii

The PLS analysis was thus performed with 98 historical samples of leather (Figure 9 and Figure 10). In the calibration and the cross validation sets there are 62 samples and in the validation set 36 samples were used. All samples of leather had a known year of production, i.e. between 1550 and 1850.

Analiza PLS a fost efectuată cu 98 de probe istorice de piele (Figura 9 şi Figura 10). În seturile de calibrare şi contra-validare există 62 de probe, iar în setul de validare s-au folosit 36 de probe. Pentru toate probele de piele s-a cunoscut anul producției, şi anume, între 1550 şi 1850.

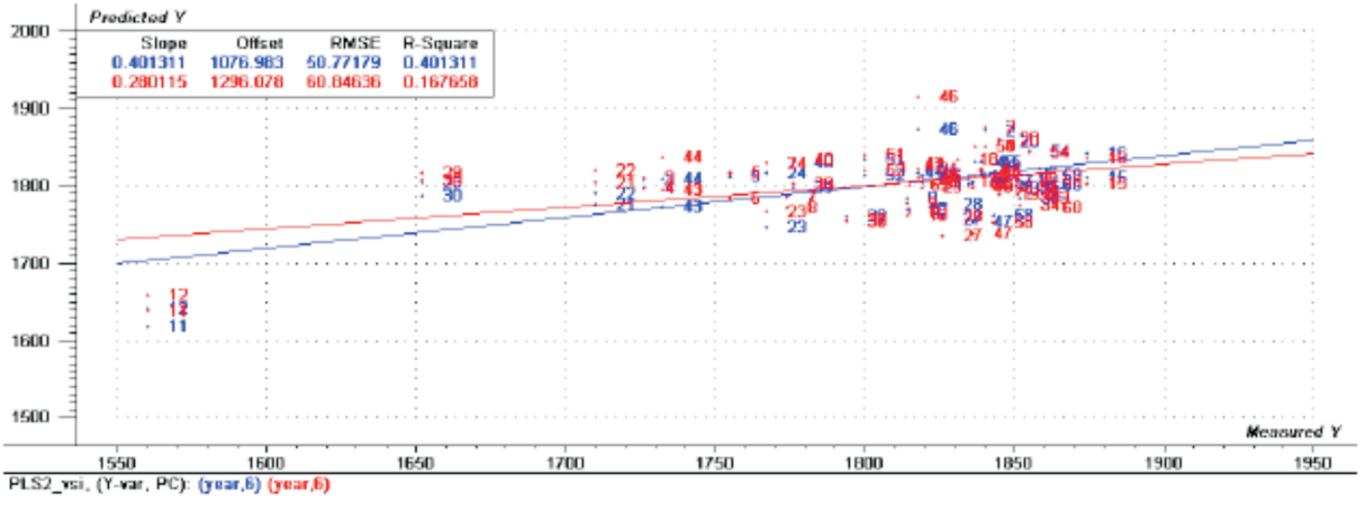


Figure 9. PLS analysis: historical samples between 1550 and 1850. The spectra for face side and verso side are combined together - they are not averaged
Figura 9. Analiza PLS: probe istorice din perioada 1550-1850. Spectrele pentru partea de pe față şi cele de pe spate sunt combinate – nu s-a calculat media

Table 3: Parameters of PLS model
Tabelul 3: Parametrii modelului PLS

	Skewness *Înclinație*	Offset *Decalaj*	RMSE	R^2
Calibration *Calibrare*	0.40	1077	50.8	0.40
Cross validation *Contra-validare*	0.28	1296	60.8	0.17

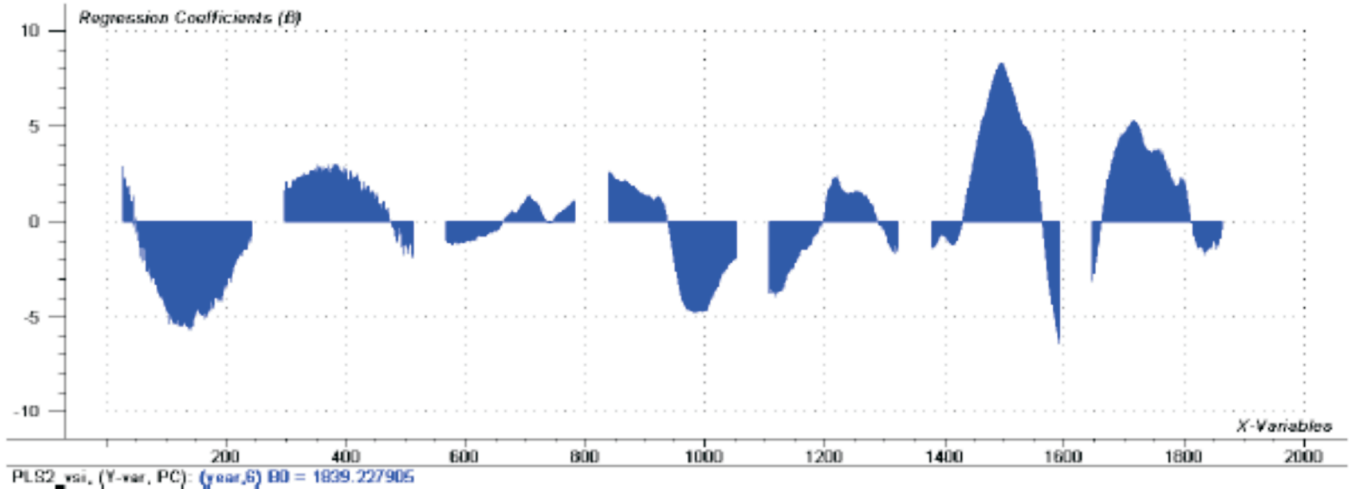


Figure 10. PLS loadings
Figura 10. Încărcăturile PLS

Even if different spectral pretreatments are used, the results are not satisfactory and no significant correlation between NIR spectra and the year of production of the historical leather (Figure 9, Figure 10). The slope of the calibration line is 0.4, which indicates a strong averaging effect of PLS, i.e. the predictions seem to be unrealistically close to each other, despite the fact that the prediction error is calculate to be 60 years.

There could be several reasons:

- Narrow time span: most samples are from 1700-1900.

- Too much variation between the samples (different kinds of leather) and too few samples, thus not covering the full space of variability.

- Remains of other organic material on leather (e.g. glues, cleaning materials, dressings).

Chiar dacă se utilizează pre-tratamente spectrale, rezultatele nu sunt satisfăcătoare şi nu există nicio corelație semnificativă între spectrele NIR şi anul de producție al pieilor istorice (Figura 9, Figura 10). Înclinația liniei de calibrare este de 0,4, ceea ce indică un efect puternic al PLS de a calcula media, adică predicțiile par să fie prea apropiate una de alta, în ciuda faptului că eroarea de predicție este de 60 de ani.

Ar putea exista mai multe motive:

- Perioada scurtă de timp: majoritatea probelor sunt din 1700-1900.

- Prea multă variație între probe (diferite tipuri de piele) şi prea puține probe, neacoperind astfel spațiul complet al variabilității.

- Urme ale altor materiale organice pe piele (de ex., cleiuri, materiale de curățare, soluții de tratare).

CONCLUSIONS

Applying statistical-mathematic studies of modeling analytical data can highlight "hidden" connections between related chemical systems or between stages of physical-chemical processes a given system undergoes.

The applications of SPSS software in investigating leather heritage items are limited, due to the fact that a large data volume cannot be processed.

Applications of quantitative chemometric regression techniques are the most used, given the fact that the chemometric process aims at obtaining statistical-mathematical methods useful in classification and prediction. Chemometric experiments provide a multitude of correlated raw data, whose algorithmic interpretation is difficult. Therefore, before applying techniques of chemometric modeling, raw data are subjected to a pre-processing in order to significantly remove or eliminate random or systematic effects of variability irrelevant within the study. In this study, investigations will be continued in order to find a new data pre-processing formula.

Acknowledgements

This paper has been elaborated within the Romania – Slovenia bilateral collaboration programme, entitled: "Development of spectroscopic methods for quality control of proteinaceous materials", contract 60CB/2008, financed by ANCS, in the period 2008-2009, and within the Nucleu Project entitled: "Application of spectroscopipic methods for thequalitative control of proteinaceous materials - leather and parchment", contract PN 09 10 03 01, financed by ANCS, in the period 2009-2011.

CONCLUZII

Aplicarea studiilor de modelare statistico-matematică a datelor analitice pot pune în evidență relații „ascunse" între sisteme chimice înrudite sau între etape ale proceselor fizico-chimice pe care le parcurge un sistem dat.

Aplicațiile programului SPSS la investigarea obiectelor de patrimoniu din piele sunt limitate, datorită faptului că nu poate fi procesat un volum mare de date.

Aplicațiile tehnicilor chemometrice cantitative de regresie sunt cel mai frecvent utilizate, dat fiind faptul că demersul chemometric vizează obținerea de modele statistico-matematice utile în clasificare şi predicție. Experimentele chemometrice furnizează o multitudine de date brute corelate, a căror interpretare algoritmică este dificilă. De aceea, înaintea aplicării tehnicilor de modelare chemometrică, datele brute sunt supuse unei pre-procesări pentru a îndepărta sau a diminua semnificativ efectele variabilității irelevante în cadrul studiului, de factură aleatoare ori sistematică. În cazul prezentului studiu se vor continua investigațiile pentru găsirea unei formule noi de pre-procesare a datelor.

Mulțumiri

Această lucrare a fost elaborată în cadrul proiectului de colaborare bilaterală România – Slovenia, cu titlul: „Development of spectroscopic methods for quality control of proteinaceous materials", contract 60CB/2008, finanțat de ANCS, în perioada 2008-2009, şi în cadrul proiectului Nucleu cu titlul "Aplicații ale metodelor spectroscopice pentru controlul calitativ al materialelor proteice - piei şi pergamente", contract PN 09 10 03 01, finanțat de ANCS, în perioada 2009-2011.

REFERENCES

1. Wold, S., *Spline-funktioner-ett nytt verktyg i data-analysen*, Svensk Kemisk Tidskrift, **1972**, 3, p. 34-37.
2. Beebe, K.R., Pell, R.J., Seasholtz, M.B., Chemometrics – A Practical Guide, **1998**, John Wiley & Sons Inc., New York.
3. Shlens, J., A *Tutorial on Principal Component*, **2009**, Version 3.01.
4. http://www.resample.com/xlminer/help/PCA/pca_intro.htm (Dated: 3.5.**2009**).

5. Haaland, D.M., Thomas, E.V., *Partial Least-Squares Methods for Spectral Analyses. 1. Relation to Other Quantitative Calibration Methods and the Extraction of Qualitative Information, Anal. Chem.*, 60, **1988**, 1193-1202.
6. Tobias, R.D., *An Introduction to Partial Least Squares Regression*, SAS Institute Inc., Cary, NC.
7. Trafela, T., Strlič, M., Kolar, J., Lichtblau, D.A., Anders, M., Pucko Mencigar, D., Pihlar, B., *Non-destructive analysis and dating of historical paper based on IR spectroscopy and chemometric data evaluation*, *Anal. Chem.*, 79, **2007**, 6319-6323.

INFLUENCE OF FATLIQUOR ON AGEING CHARACTERISTICS OF LEATHER

INFLUENȚA AGENȚILOR DE UNGERE ASUPRA CARACTERISTICILOR DE ÎMBĂTRÂNIRE A PIELII

Govindan DEVIKAVATHI[1], Usha RAMAMOORTHY[2], Victor John SUNDAR[1], Chellappa MURALIDHARAN[1]*

[1]Leather Process Technology Division
[2]Bio-physics Laboratory
Central Leather Research Institute, Council of Scientific & Industrial Research, Adyar, Chennai 600 020, India

INFLUENCE OF FATLIQUOR ON AGEING CHARACTERISTICS OF LEATHER

ABSTRACT. Most of the manufactured products undergo change during ageing. Leather is no exception. Leather is a product resultant of various unit operations carried out on hides and skins. Depending on the nature of the physical operations carried out and chemical interactions made, leather undergoes noticeable change during ageing. The changes often result in variations in physical-chemical properties, formation and removal of chemical substances, alteration in functional and aesthetic properties. Many chemicals/auxiliaries employed in leather processing critically influence the ageing characteristics of leathers. Thermal ageing of leathers was conducted to assess the ageing-related changes in the fatliquor treated leathers. In the present work, attempts have been made to study the influence of three categories of conventionally employed fatliquors on the ageing behaviour of leathers. It is believed that the results would provide a basis for appropriate choice of fatliquors for various end uses by the leather manufacturers.
KEY WORDS: ageing, tanning, physical properties, fatliquors, oxidation.

INFLUENȚA AGENȚILOR DE UNGERE ASUPRA CARACTERISTICILOR DE ÎMBĂTRÂNIRE A PIELII

REZUMAT. Majoritatea produselor fabricate sunt supuse schimbărilor pe parcursul îmbătrânirii. Pielea nu face excepție. Pielea este un produs ce rezultă din diverse operațiuni unitare desfăşurate asupra pieilor brute. În funcție de natura operațiunilor fizice efectuate şi de natura interacțiunilor chimice, pielea trece prin schimbări perceptibile în timpul îmbătrânirii. Deseori schimbările rezultă în variații ale proprietăților fizico-chimice, formarea şi îndepărtarea substanțelor chimice, alterarea proprietăților funcționale şi estetice. Multe substanțe chimice/auxiliare utilizate în prelucrarea pielii influențează în mod critic caracteristicile de îmbătrânire a pieilor. S-a efectuat îmbătrânirea termică a pieilor pentru a evalua schimbările legate de îmbătrânire ale pieilor tratate cu agenți de ungere. În această lucrare, s-a studiat influența a trei categorii de agenți de ungere utilizați în mod obişnuit asupra comportamentului la îmbătrânire al pieilor. Se consideră că rezultatele vor oferi o bază pentru alegerea adecvată a agenților de ungere pentru diverse utilizări finale de către producătorii de piele.
CUVINTE CHEIE: îmbătrânire, tăbăcire, proprietăți fizice, agenți de ungere, oxidare.

L'INFLUENCE DES AGENTS DE GRAISSAGE SUR LES CARACTÉRISTIQUES DE VIEILLISSEMENT DU CUIR

RÉSUMÉ. La plupart des produits manufacturés sont sujets à changement au cours du vieillissement. La peau n'est pas une exception. Le cuir est un produit issu de diverses d'opérations unitaires menées sur les cuirs bruts. En fonction des opérations matérielles effectuées et de la nature des interactions chimiques produites, la peau passe par des changements perceptibles au cours du vieillissement. Souvent, les modifications entraînent des variations des propriétés physico-chimiques, la formation et l'élimination des produits chimiques, la modification des propriétés fonctionnelles et esthétiques. Beaucoup de produits chimiques/auxiliaires utilisés dans le traitement des peaux influencent décisivement les caractéristiques de vieillissement du cuir. Le vieillissement thermique des cuirs a été mené pour évaluer les changements dans le vieillissement des peaux traitées avec des agents de graissage. Dans ce papier, des tentatives ont été faites pour étudier l'influence de trois types d'agents de graissage couramment utilisés sur le comportement du cuir vieilli. On estime que les résultats serviront comme base pour le choix approprié des agents de graissage pour diverses utilisations par les fabricants de cuir.
MOTS CLÉS: vieillissement, tannage, propriétés physiques, agents de graissage, oxydation.

INTRODUCTION

Ageing is a change occurring in a product over a period of time [1]. The term ageing refers to the combination of manifestations of physical, chemical, and organoleptic changes that occur in leather after manufacturing [2]. Ageing period is defined by the period in which changes occur once the product or the leather is made. Leather ageing can be divided into mechanical, chemical and optical [3]. Mechanical ageing can be determined by measuring the strength, fastness, and colour characteristics. Chemical ageing

INTRODUCERE

Îmbătrânirea este o schimbare care are loc la un produs după o perioadă de timp [1]. Termenul „îmbătrânire” se referă la combinația de manifestări ale schimbării fizice, chimice şi organoleptice care are loc la piele după fabricare [2]. Perioada de îmbătrânire este definită de perioada în care schimbările au loc odată ce se fabrică produsul sau pielea. Îmbătrânirea pielii poate fi de trei tipuri: mecanică, chimică şi optică [3]. Îmbătrânirea mecanică poate fi determinată prin măsurarea caracteristicilor de tracțiune, de rezistență şi de culoare. Îmbătrânirea chimică implică schimbări în

** Correspondence to: Chellappa Muralidharan, Central Leather Research Institute, Council of Scientific & Industrial Research, Adyar, Chennai 600 020, India, email: cmurali62@yahoo.com.*

involves change in chemical constituents of the leather. Organoleptic ageing can be assessed by experts by adopting a series of visual and physical examination techniques. The present study primarily focuses on the chemicals and auxiliaries which are susceptible to change and induce change during the ageing process. The fatliquor treated samples were subjected to accelerated heat ageing. Changes in the physical, chemical and optical properties were monitored. Hence, an attempt has been made to study the influence of ageing on the physical-chemical characteristics of the leather with specific auxiliaries.

The demand for the soft type of leathers is growing for all categories like clothing nappa, upholstery and footwear. In all these types of leathers fatliquoring plays a decisive role. Fatliquors have the greatest influence on the flexibility of leathers due to their ability to separate or lubricate the leather fibres [5]. Ageing very often is believed to start with a fatliquor reaction, as the double bonds present in some of the fatliquors are prone to attack by light, heat and oxygen. Puntener reported that the ultraviolet light mainly attacks aromatic structures, whereas temperature affects aliphatic chains, particularly the unsaturated double bonds of the fatliquors [4]. This implies that temperature is an important parameter for assessment of changes due to fatliquor in leather and thermal tests for ageing trials have been carried out accordingly in the present work. When leather is exposed to high temperatures it absorbs energy which has both physical and chemical effects. The energy absorption creates excited molecules which are in an unstable or highly reactive state [5].

Three different types of fatliquors: vegetable oil, semi synthetic and synthetic base fatliquors have been chosen for the study. In order to study the role of the fatliquor effectively, two different tanning systems, namely, full chrome and semi chrome tanning (vegetable tanning followed by chrome tanning) have been chosen for the study. This study would give an insight into the ageing behavior of leathers treated with the above mentioned fatliquors on two different tanning systems. Parameters studied before and after ageing included oils and fats content in different portions of the leather, softness, colour measurement, strength characteristics and SEM analysis.

constituenții chimici ai pielii. Îmbătrânirea organoleptică poate fi evaluată de experți prin adoptarea unei serii de tehnici de examinare vizuală şi fizică. Prezentul studiu se concentrează în principal asupra substanțelor chimice şi auxiliarilor care sunt sensibili la schimbare şi care induc schimbarea în timpul procesului de îmbătrânire. Probele tratate cu agenți de ungere au fost supuse la îmbătrânire accelerată prin încălzire. Schimbările proprietăților fizice, chimice şi optice au fost monitorizate. Astfel, s-a întreprins un studiu legat de influența îmbătrânirii asupra caracteristicilor fizico-chimice ale pielii tratate cu auxiliari specifici.

Cererea pentru tipul de piele moale este în creştere pentru toate categoriile, cum ar fi piei nappa pentru îmbrăcăminte, tapițerie şi încălțăminte. La toate aceste tipuri de piele, agenții de ungere joacă un rol decisiv. Agenții de ungere au cea mai mare influență asupra flexibilității pieilor datorită capacității lor de a separa sau lubrifia fibrele pielii [5]. Se crede deseori că îmbătrânirea începe cu o reacție a agenților de ungere, deoarece legăturile duble prezente la unii agenți de ungere sunt predispuse la atacul luminii, al căldurii şi al oxigenului. Puntener a raportat că lumina ultravioletă atacă în principal structurile aromatice, în timp ce temperatura afectează lanțurile alifatice, în special legăturile duble nesaturate din agenții de ungere [4]. Acest lucru implică faptul că temperatura este un parametru important pentru evaluarea modificărilor datorate agenților de ungere din piele şi, în consecință, în prezenta lucrare, au fost efectuate teste termice pentru încercările de îmbătrânire. Atunci când pielea este expusă la temperaturi ridicate absoarbe energie, ceea ce provoacă atât efecte fizice, cât şi chimice. Absorbția de energie creează molecule excitate, care sunt într-o stare instabilă sau foarte reactivă [5].

Trei tipuri diferite de agenți de ungere au fost aleşi pentru studiu: agenți de ungere vegetali, semi-sintetici şi sintetici. Pentru a studia efectiv rolul agentului de ungere, au fost alese pentru studiu două sisteme diferite de tăbăcire, şi anume, tăbăcirea cu crom şi tăbăcirea semi-crom (tăbăcire vegetală, urmată de tăbăcire cu crom). Acest studiu oferă o perspectivă asupra comportamentului la îmbătrânire a pieilor tratate cu agenții de ungere menționați mai sus, asupra celor două sisteme diferite de tăbăcire. Parametrii studiați înainte şi după îmbătrânire au inclus conținutul de uleiuri şi grăsimi în diferite regiuni ale pielii, moliciunea, măsurarea culorii, caracteristicile de rezistență şi analiza SEM.

EXPERIMENTAL

Materials

Wet salted goat skins of Indian origin weighing approximately 1 kilogram per piece were used for the experiments. They were converted into wet blue and vegetable tanned leathers. The leathers were shaved to a thickness of 1.0 mm. Vegetable tanned leathers were processed into semi chrome leathers. The typical post-tanning process adopted is provided below in brief. Neutralization was carried out at pH 5. Retanning was carried out with 8% phenolic syntan followed by fatliquoring with 10% fatliquor and fixing with formic acid. The leathers were then piled over night. Next day the leathers were set and hooked to dry. The above process was adopted for all experiments, varying only the type of fatliquor.

Methods

Ageing of leather

The leathers are subjected to accelerated ageing. This has been done by subjecting the leathers to a temperature of 80°C for 24 hours. The following physical-chemical characteristics were studied before and after ageing.

Extractable oils and fats

The samples were cut from the different portions of the full chrome and semi chrome leathers from neck portion, belly region, official SLC portion and butt portion. The extractable oils and fats were analyzed for all mentioned portions to assess the distribution of oils and fats in various locations of the leather. Samples were subjected to accelerated ageing were analyzed for oils and fats as per IUC-4 official methods of analysis [6].

Softness

The softness of the leathers was measured using a MSA ST 300 digital leather softness tester. Softness was determined using the softness tester in accordance with IUP-36. The values were determined for the leathers to assess variation in softness before and after ageing.

Color measurement

Color measurements were carried out using a Milton Roy color mate HDS instrument. The total color difference (ΔE) and change in yellow (Δb) were

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Materiale

Pentru experimente s-au folosit piei de capră sărate umed, de origine indiană, cântărind aproximativ 1 kilogram/bucată. Acestea au fost transformate în wet blue şi piei tăbăcite vegetal. Piele au fost egalizate la o grosime de 1 mm. Pieile tăbăcite vegetal au fost prelucrate în piei semi-cromate. Procesul post-tăbăcire adoptat este descris pe scurt în continuare. Neutralizarea a fost efectuată la pH 5. Retăbăcirea a fost efectuată cu 8% sintan fenolic, urmată de ungere cu 10% agenţ de ungere şi de fixarea cu acid formic. Pieile au fost apoi stocate peste noapte. A doua zi, pieile au fost întinse si puse la uscat. Procesul tehnologic de mai sus a fost utilizat pentru toate experimentele, variind doar tipul de agent de ungere.

Metode

Îmbătrânirea pielii

Pieile au fost supuse la îmbătrânire accelerată. Aceasta s-a efectuat prin expunerea pieilor la o temperatură de 80°C timp de 24 de ore. Următoarele caracteristici fizico-chimice au fost studiate înainte şi după îmbătrânire.

Uleiuri şi grăsimi extractibile

Probele pentru analiză au fost tăiate din diferite regiuni ale pieilor cromate şi semi-cromate, din regiunea gâtului, a poalelor, din regiunea standard (metoda oficială SLC) şi din crupon. Uleiurile şi grăsimile extractibile au fost analizate la toate regiunile menţionate pentru evaluarea distribuţiei uleiurilor şi grăsimilor pe diverse zone ale pielii. Probele au fost supuse îmbătrânirii accelerate şi au fost analizate pentru uleiuri şi grăsimi conform metodelor oficiale de analiză IUC-4 [6].

Moliciunea

Moliciunea pielii a fost măsurată cu ajutorul unui aparat digital de testare a moliciunii pielii MSA ST 300. Moliciunea a fost determinată cu ajutorul aparatului de testare conform IUP-36. Valorile au fost determinate pentru a evalua variaţia moliciunii pielii, înainte şi după îmbătrânire.

Măsurarea culorii

Măsurătorile de culoare au fost efectuate utilizând un instrument HDS Milton Roy. Diferenţa totală de culoare (ΔE), precum şi schimbarea în galben (Δb) au

recorded for all the samples before and after ageing.

Microscopy analysis

A Quanta 200 series Scanning Electron Microscope was used for the analysis. Leather samples were gold coated (Edwards E306 Sputter coater device) before SEM analysis. Samples from control and experimental leathers were cut from the official sampling position. SEM analysis was carried out at various magnifications. The cross sectional view of the samples before and after ageing was monitored through the scanning electron microscope to view any changes in the fibre structure of the leather after ageing process.

Tear strength and Grain crack

Samples were cut in the parallel and perpendicular direction and the tear strength of the leathers before and after ageing was assessed in accordance with the IUP-8. Grain crack test indicates the resistance of leather to grain cracking. Samples were tested as per the method IUP-12 before and after ageing for grain crack.

RESULTS AND DISCUSSIONS

Ageing is a very important process in the life cycle of leather and leather products. The chemicals and auxiliaries used in the process play a vital role in the ageing phenomenon. The influence of different categories of fatliquors, namely vegetable, semi synthetic and synthetic fatliquors has been studied individually on full chrome and semi chrome leathers.

Effect of ageing

Extractable oils and fats

The extractable oils and fats content of vegetable oil-based fatliquor on full chrome leathers are given in Table 1. The portions of leather that have been chosen for analysis are neck, belly, official SLC and butt. Variation is seen in the values of distribution of oils and fats in different portions of the leather crust, as expected.

fost înregistrate pentru toate probele, înainte şi după îmbătrânire.

Analiza microscopică

Pentru analiză s-a utilizat un microscop electronic de scanare seria Quanta 200. Mostrele de piele au fost acoperite cu aur (dispozitiv de acoperire prin pulverizare catodică Edwards E306) înainte de analiza SEM. Mostrele din pieile martor şi experimentale au fost tăiate din poziția oficială de prelevare a probelor. Analiza SEM a fost efectuată la diferite grade de mărire. Imaginea secțiunii transversale a eşantioanelor înainte şi după îmbătrânire a fost monitorizată cu microscopul electronic de scanare pentru a vizualiza orice modificare în structura fibrilara a pielii după procesul de îmbătrânire.

Rezistența la rupere şi la crăparea feței

Probele au fost tăiate pe direcție paralelă şi perpendiculară a şirei spinării, iar rezistența la rupere a pielii, înainte şi după îmbătrânire, a fost evaluată în conformitate cu IUP-8. Testul de crăpare a feței indică rezistența pielii la crăparea feței. Probele au fost testate pentru crăparea feței conform metodei IUP-12, înainte şi după îmbătrânire.

REZULTATE ŞI DISCUȚII

Îmbătrânirea este un proces foarte important în ciclul de viață al pielii şi al produselor din piele. Produsele chimice şi auxiliarii utilizați în acest proces joacă un rol vital în fenomenul de îmbătrânire. Influența diferitelor categorii de agenți de ungere, şi anume agenți de ungere vegetali, agenți de ungere semi-sintetici şi sintetici, a fost studiată în mod individual pe pieile cromate şi semi-cromate.

Efectul de îmbătrânire

Uleiuri şi grăsimi extractibile

Uleiurile şi grăsimile extractibile conținute în agenții de ungere pe bază de ulei vegetal la pieile cromate sunt prezentate în Tabelul 1. Regiunile pielii alese pentru analiză sunt: regiunea gâtului, a poalelor, regiunea standard oficială SLC şi a cruponului. Variația se observă în valorile de distribuție a uleiurilor şi grăsimilor pe diferite regiuni ale pielii crust, cum era de aşteptat.

Table 1: % Oils and Fats for Vegetable oil base Fatliquor on Full Chrome and Semi Chrome Leathers before and after Ageing
Tabelul 1: Procentul de uleiuri şi grăsimi pentru agenţii de ungere pe bază de ulei vegetal la pieile cromate şi semi-cromate, înainte şi după îmbătrânire

Leather portion *Regiunea pielii*	F/C (%) C	F/C (%) E	S/C (%) C	S/C (%) E
Neck *Gât*	7.0	3.4	3.2	2.7
Belly *Poale*	7.4	3.0	4.0	3.7
SLC	8.1	3.0	4.3	3.3
Butt *Crupon*	8.2	3.8	4.4	3.9

Values are moisture corrected solvent extractable substances with DCM as solvent
Valorile substanţelor extractibile în solvenţi (diclor metan) sunt calculate la liber de umiditate
E – aged for 24 hrs; F/C – full chrome; S/C – semi chrome
E – îmbătrânire timp de 24 de ore; F/C – piele cromată; S/C – piele semi-cromată

It is found that oils and fats are present in higher amount in the butt portion compared to other portions of the leather. Nearly 15% difference is seen in the amount of oils and fats present in the butt and neck portion. The samples were subjected to ageing and then analyzed for oils and fats content. Interesting results have emerged on oils and fats values of the samples fatliquored with vegetable base fatliquor. A drastic change is observed in the oils and fat content after ageing process. More than 55% reduction in oils and fat content determined as solvent extractable substances is observed in the case of leathers treated with vegetable oil-based fatliquor. The oils and fat content of the semi synthetic fatliquor on full chrome leathers before and after ageing is provided in Table 2.

Se constată că uleiurile şi grăsimile sunt prezente în cantitate mai mare in regiunea cruponului, comparativ cu alte regiuni ale pielii. Se observă o diferenţă de aproape 15% a cantităţii de uleiuri şi grăsimi prezente în regiunile de crupon şi gât. Probele au fost supuse îmbătrânirii şi apoi analizate pentru conţinutul de uleiuri şi grăsimi. Au apărut rezultate interesante în valorile uleiurilor şi grăsimilor la probele unse cu agenţi de ungere vegetali. O schimbare drastică se observă în conţinutul uleiurilor şi grăsimilor după procesul de îmbătrânire. Se observă o reducere mai mare de 55% în conţinutul de uleiuri şi grăsimi determinat ca substanţe extractibile în solvenţi, în cazul pieilor tratate cu agenţi de ungere pe bază de ulei vegetal. Conţinutul de uleiuri şi grăsimi ai agenţilor de ungere semi-sintetici pe pieile cromate, înainte şi după îmbătrânire este prezentat în Tabelul 2.

Table 2: % Oils and Fats for Semi Synthetic base Fatliquor on Full Chrome and Semi Chrome Leathers before and after Ageing
Tabelul 2: Procentul de uleiuri şi grăsimi pentru agenţii de ungere semi-sintetici la pieilecromate şi semi-cromate, înainte şi după îmbătrânire

Leather portion *Regiunea pielii*	F/C (%) C	F/C (%) E	S/C (%) C	S/C (%) E
Neck *Gât*	12.5	12.1	5.8	5.9
Belly *Poale*	12.9	12.2	6.7	6.7
SLC	12.0	10.6	7.6	6.3
Butt *Crupon*	14.0	12.0	8.9	8.3

Values are moisture corrected solvent extractable substances with DCM as solvent
Valorile substanţelor extractibile în solvenţi (diclor metan) sunt calculate la liber de umiditate
E – aged for 24 hrs
E – îmbătrânire timp de 24 de ore

The same trend in the distribution of oils and fats as in vegetable oil base fatliquor was observed for semi synthetic fatliquor also. The oils and fats were present in higher amount in butt portion compared to other portions of the leather. In the case of semi synthetic fatliquor, the variation of oils and fats value before and after ageing was about 15% indicating relatively better stability compared to vegetable oil-based fatliquor.

Table 3 gives the values of oils and fats before and after ageing of leathers processed using synthetic fatliquor. In this case also the higher amount of oils and fats were present in the butt and official SLC portion in comparison to neck portion. After ageing, the amount of oils and fats were found to decrease by about 30%. From the results it is seen that ageing is found to alter the oils and fat content by 15-55% depending on the nature of the fatliquor.

Aceeaşi tendinţă în distribuţia uleiurilor şi a grăsimilor ca în cazul agenţilor de ungere pe bază de ulei vegetal s-a observat şi pentru agenţii de ungere semi-sintetici. Uleiurile şi grăsimile au fost prezente în cantitate mai mare în regiunea cruponului, comparativ cu alte regiuni ale pielii. În cazul agenţilor de ungere semi-sintetici, variaţia valorii uleiurilor şi grăsimilor, înainte şi după îmbătrânire, a fost de aproximativ 15%, indicând o stabilitate relativ mai bună în comparaţie cu agenţii de ungere pe bază de ulei vegetal.

Tabelul 3 prezintă valorile uleiurilor şi grăsimilor, înainte şi după îmbătrânirea pieilor prelucrate folosind agenţi de ungere sintetici. Şi în acest caz, cantitatea mai mare de uleiuri şi grăsimi a fost prezentă în regiunea cruponului şi în cea oficială SLC, în comparaţie cu regiunea gâtului. După îmbătrânire, cantitatea de uleiuri şi grăsimi a scăzut cu aproximativ 30%. Din rezultate reiese că îmbătrânirea modifică conţinutul uleiurilor şi grăsimilor cu 15-55%, în funcţie de natura agentului de ungere.

Table 3: % Oils and Fats for Synthetic base Fatliquor on Full Chrome and Semi Chrome Leathers before and after Ageing
Tabelul 3: Procentul de uleiuri şi grăsimi pentru agenţii de ungere sintetici la pieile cromate şi semi-cromate, înainte şi după îmbătrânire

Leather portion *Regiunea pielii*	F/C (%) C	 E	S/C (%) C	 E
Neck *Gât*	6.6	6.4	2.8	2.3
Belly *Poale*	7.2	5.8	3.3	2.8
SLC	7.9	5.6	2.6	2.5
Butt *Crupon*	9.3	6.6	3.7	2.7

Values are moisture corrected solvent extractable substances with DCM as solvent
Valorile substanţelor extractibile în solvent (diclor metan) sunt calculate la liber de umiditate
E – aged for 24 hrs
E – îmbătrânire timp de 24 de ore

Simultaneously, fatliquor trials were also carried out with the semi chrome leathers. A similar trend was observed in the distribution of oils and fats in the semi chrome leathers as full chrome leathers. The amount of oil and fats is increasing from the neck portion to the butt portion. The butt and official SLC portion contained higher amount of oils and fats compared to the other portions of the leather. The ageing behavior of vegetable oil based fatliquor on semi chrome leathers was found to be different from the full chrome leathers. The values given in the Table 1 indicate that nearly only 20% variation is seen in the amount of oils

În acelaşi timp, s-au efectuat experimentări de ungere pe pieile semi-cromate. S-a observat o tendinţă similară în distribuţia uleiurilor şi grăsimilor în pielea semi-cromată şi pielea cromată. Cantitatea de uleiuri şi grăsimi creşte de la regiunea gâtului spre crupon. Regiunea cruponului şi cea oficială SLC conţin o cantitate mai mare de uleiuri şi grăsimi, comparativ cu alte regiuni ale pielii. Comportamentul la îmbătrânire a pieilor semi-cromate tratate cu agenţi de ungere pe bază de ulei vegetal s-a dovedit a fi diferit de cel al pieilor cromate. Valorile din Tabelul 1 indică faptul că o variaţie de doar 20% se observă la cantitatea uleiurilor şi grăsimilor la pieile semi-cromate, înainte şi după îmbătrânire. O diferenţă de doar 10-15% se observă la

and fats in the semi chrome leathers before and after ageing. Only about 10-15% difference is seen in extractable oils and fats in semi chrome leathers processed with semi synthetic and synthetic fatliquors before and after ageing. It is observed that the influence of ageing on semi synthetic and synthetic base fatliquor on semi chrome leathers is marginal. Oils and fats values for these two fatliquors are given in Tables 2 and 3.

Color change Studies

Color change normally occurs during ageing process. The oil that contains a higher degree of unsaturation, often results in producing leather with yellowing characteristics. Yellowing was significantly observed on ageing of leather processed with vegetable oil base fatliquor. This may be probably due to the presence of unsaturated oils in vegetable oil based fatliquors. Yellowing factor is measured by assessing (Δb) value for all the samples before and after ageing. Δb value determines the yellowing factor. The values are given in Table 4. Δb value was found to be higher for the vegetable oil base fatliquor after ageing. For the semi chrome leathers (Δb) value was relatively lower. Hence (ΔE) overall color difference was measured before and after ageing. Table 4 shows the total colour difference values of semi chrome crust leathers processed with various fatliquors. A noticeable change is observed in synthetic and semi synthetic fatliquor with the (ΔE) value of 9.3 and 7.0. (ΔE) value was relatively less for leathers treated with vegetable oil-based fatliquor.

uleiurile şi grăsimile extractibile din pielea semi-cromată prelucrată cu agenţi de ungere semi-sintetici şi sintetici înainte şi după îmbătrânire. Se observă că influenţa îmbătrânirii asupra pieilor semi-cromate tratate cu agenţi de ungere semi-sintetici şi sintetici este marginală. Valorile uleiurilor şi ale grăsimilor pentru aceste două tipuri de agenţi de ungere sunt prezentate în Tabelele 2 şi 3.

Studii privind schimbarea culorii

Schimbarea culorii apare, în mod normal, în timpul procesului de îmbătrânire. Uleiul care conţine un grad mai mare de nesaturare, de multe ori are ca rezultat pielea cu caracteristici de îngălbenire. Îngălbenirea a fost observată în mod semnificativ la îmbătrânirea pieilor prelucrate cu agenţi de ungere pe bază de ulei vegetal. Acest lucru se poate datora prezenţei de uleiuri nesaturate în agenţii de ungere pe bază de ulei vegetal. Factorul de îngălbenire s-a măsurat prin stabilirea valorii (Δb) pentru toate probele, înainte şi după îmbătrânire. Valoarea Δb determină factorul de îngălbenire. Valorile sunt prezentate în Tabelul 4. Valoarea Δb s-a dovedit a fi mai mare pentru agenţii de ungere pe bază de ulei vegetal după îmbătrânire. Pentru pieile semi-cromate valoarea (Δb) a fost relativ mai mică. Prin urmare, diferenţa totală de culoare (ΔE) a fost măsurată înainte şi după îmbătrânire. Tabelul 4 indică valorile diferenţei totale de culoare la pieile crust semi-cromate prelucrate cu agenţi de ungere diferiţi. S-a observat o schimbare notabilă la agenţii de ungere sintetici şi semi-sintetici, a valorii (ΔE) de 9,3 şi 7,0. Valoarea (ΔE) a fost relativ mai mică pentru pieile tratate cu agenţi de ungere pe bază de ulei vegetal.

Table 4: Reflectance Measurements of Leathers Treated with Fatliquors on Full Chrome and Semi Chrome Leathers
Tabelul 4: Măsurătorile prin reflexie ale pieilor cromate şi semi-cromate tratate cu agenţi de ungere

Fatliquor *Agent de ungere*	**F/C (Δb)**	**S/C** (ΔE)
Vegetable oil *Ulei vegetal*	11.75	3.05
Semi synthetic *Ulei semi-sintetic*	2.72	9.33
Synthetic *Ulei sintetic*	2.75	7.07

Average of 3 values
Media a trei valori
E – aged for 24 hrs
E – îmbătrânire timp de 24 de ore

Softness of leather

Retention of softness on ageing is one of the most important parameters required for most end uses. Softness value was measured for all the samples processed with three different fatliquors on full chrome and semi chrome leathers to evaluate the influence of ageing. The values are given in Table 5.

Moliciunea pielii

Păstrarea moliciunii pe parcursul îmbătrânirii este unul dintre parametrii importanți necesari pentru cele mai multe utilizări finale. Valoarea moliciunii a fost măsurată pentru toate probele prelucrate cu trei agenți de ungere diferiți pe piei cromate şi semi-cromate, pentru a evalua influența îmbătrânirii. Valorile sunt prezentate în Tabelul 5.

Table 5: Softness Value of the Full Chrome and Semi Chrome Leathers before and after Ageing
Tabelul 5: Valoarea moliciunii la pieile cromate şi semi-cromate, înainte şi după îmbătrânire

Fatliquor *Agent de ungere*	F/C (mm)		S/C (mm)	
	C	E	C	E
Vegetable oil *Ulei vegetal*	5.3	3.9	5.7	5.4
Semi synthetic *Ulei semi-sintetic*	6.1	6.0	6.6	6.4
Synthetic *Ulei sintetic*	6.3	6.2	5.7	5.3

Average of 3 values
Media a trei valori
E – aged for 24 hrs
E – îmbătrânire timp de 24 de ore

In the case of vegetable oil base fatliquors, the softness value was affected by 25% when compared with the samples before ageing. The softness property was not affected by the ageing of leathers processed with the semi synthetic and synthetic based fatliquors. Softness value was not affected significantly by ageing process on semi chrome leathers.

SEM analysis

The scanning electron microscopical examination of the cross section of the leathers before and after ageing was carried out. The SEM pictures were viewed at (x1000). Figure 1 shows the cross sectional view of the leathers processed with vegetable oil and semi synthetic based fatliquors before and after ageing. The SEM picture of full chrome leather treated with vegetable oil based fatliquor shows the oil coated fibers, before ageing showing a considerable change after ageing process. The changes were less in semi synthetic fatliquor treated leathers on ageing.

În cazul agenților de ungere pe bază de ulei vegetal, valoarea moliciunii a fost afectată în procent de 25%, în comparație cu valorile probelor înainte de îmbătrânire. Moliciunea nu a fost afectată de procesul de îmbătrânire a pieilor prelucrate cu agenți de ungere semi-sintetici şi sintetici. Valoarea moliciunii nu a fost afectată în mod semnificativ de procesul de îmbătrânire la pieile semi-cromate.

Analiza SEM

S-a efectuat examinarea cu microscopul electronic de scanare a secțiunii transversale a pielii, înainte şi după îmbătrânire. Imaginile SEM au fost vizualizate la magnitudine (x 1000). Figura 1 prezintă imaginea transversală a pielii prelucrate cu agenți de ungere pe bază de ulei vegetal şi agenți de ungere semi-sintetici, înainte şi după îmbătrânire. Imaginea SEM a pielii cromate tratate cu agenți de ungere pe bază de ulei vegetal arată că fibrele sunt acoperite cu ulei înainte de îmbătrânire, prezentând o schimbare considerabilă după procesul de îmbătrânire. Au existat mai puține modificări la pieile tratate cu agenți de ungere semi-sintetici, după îmbătrânire.

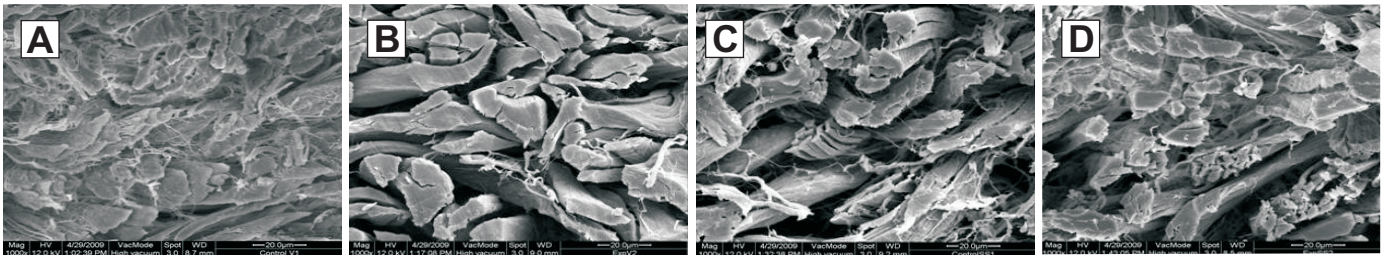


Figure 1. Left: Cross sectional view of the full chrome crust leathers treated with vegetable oil base fatliquor; (A) Control, (B) After ageing process; Right: Cross sectional view of the full chrome crust leathers treated with semi synthetic base fatliquor; (C) Control, (D) After ageing process.
Figura 1. Stanga: Imagine transversală a pieilor crust cromate tratate cu agenți de ungere pe bază de ulei vegetal; (A) Martor, (B) După procesul de îmbătrânire; Dreapta: Imagine transversală a pieilor crust cromate tratate cu agenți de ungere semi-sintetici; (C) Martor, (D) După procesul de îmbătrânire.

Figure 2 shows the cross sectional view of the vegetable oil and semi synthetic based fatliquors treated on semi chrome crust leathers before and after ageing. No major change was observed in the fibre structure of semi chrome leathers before and after ageing.

Figura 2 prezintă imaginea transversală a pieilor crust semi-cromate tratate cu agenți de ungere pe bază de ulei vegetal şi agenți de ungere semi-sintetici, înainte şi după îmbătrânire. Nici o schimbare majoră nu s-a observat în structura fibrilara a pieilor semi-cromate, înainte şi după îmbătrânire.

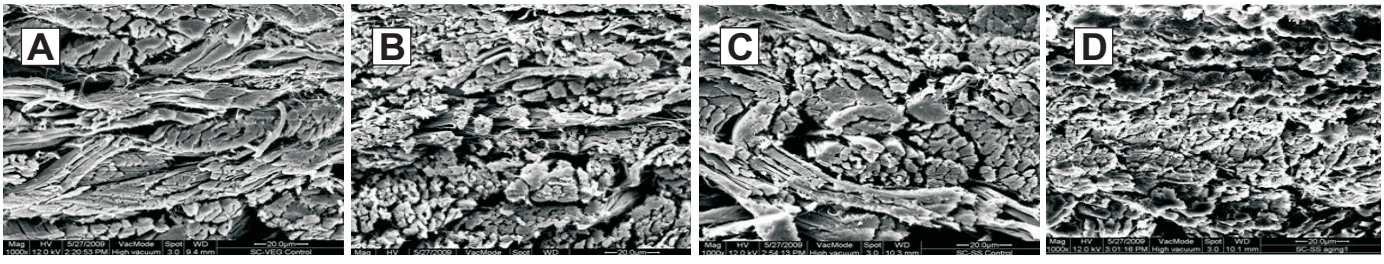


Figure 2. Left: Cross sectional view of the semi chrome crust leathers treated with vegetable base fatliquor; (A) Control, (B) After ageing process; Right: Cross sectional view of the semi chrome crust leathers treated with semi synthetic base fatliquor; (C) Control, (D) After ageing process.
Figura 2. Stanga: Imagine transversală a pieilor crust semi-cromate tratate cu agenți de ungere pe bază de ulei vegetal; (A) Martor, (B) După procesul de îmbătrânire; Dreapta: Imagine transversală a pieilor crust semi-cromate tratate cu agenți de ungere semi-sintetici; (C) Martor, (D) După procesul de îmbătrânire.

Figure 3 shows the cross sectional view of the fiber structure of the full chrome and semi chrome leathers treated with synthetic base fatliquor before and after ageing. Less change was observed with synthetic base fatliquor treated leathers after ageing.

Figura 3 arată imaginea transversală a structurii fibrilare a pieilor cromate şi semi-cromate tratate cu agenți de ungere sintetici, înainte şi după îmbătrânire. S-au observat mai puține schimbări la pieile tratate cu agenți de ungere sintetici după îmbătrânire.

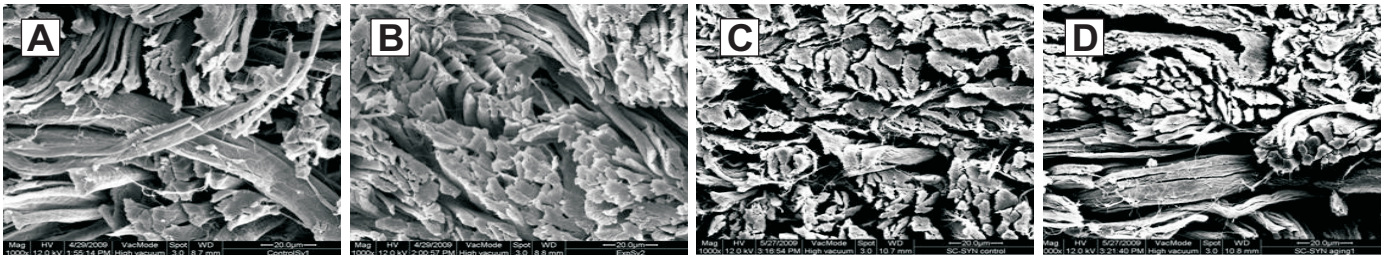


Figure 3. Left: Cross sectional view of the full chrome crust leathers treated with synthetic base fatliquor; (A) Control, (B) After ageing process; Right: Cross sectional view of the semi chrome crust leathers treated with synthetic base fatliquor; (C) Control, (D) After ageing process.
Figura 3. Stanga: Imagine transversală a pieilor crust cromate tratate cu agenți de ungere sintetici; (A) Martor, (B) După procesul de îmbătrânire; Dreapta: Imagine transversală a pieilor crust semi-cromate tratate cu agenți de ungere sintetici; (C) Martor, (D) După procesul de îmbătrânire.

Tear strength and Grain crack strength

The tear strength and grain crack values of full chrome and semi chrome leathers are given in Tables 6, 7 and 8. The tear strength value was found to decrease by 10% and 20% for vegetable oil-based fatliquor treated full chrome and semi chrome leathers after ageing process. No major change is observed in the strength characteristics of the leathers before and after ageing with the semi synthetic and synthetic base fatliquored leathers.

Rezistența la rupere şi rezistența la crăparea feței

Valorile rezistenței la rupere şi ale rezistenței la crăparea feței la pieile cromate şi semi-cromate sunt prezentate în Tabelele 6, 7 şi 8. Valoarea rezistenței la rupere a scăzut cu 10% şi 20% pentru pieile cromate şi semi-cromate tratate cu agenți de ungere pe bază de ulei vegetal, după procesul de îmbătrânire. Nici o schimbare majoră nu se observă la caracteristicile de rezistență ale pieilor tratate cu agenți de ungere sintetici şi semi-sintetici înainte şi după îmbătrânire.

Table 6: Tear Strength of Full Chrome and Semi Chrome Leathers before and after Ageing
Tabelul 6: Rezistența la rupere a pieilor cromate şi semi-cromate, înainte şi după îmbătrânire

Fatliquor *Agent de ungere*	F/C (N)		S/C (N)	
	C	**E**	**C**	**E**
Vegetable oil *Ulei vegetal*	37.2	18.5	16.6	32.5
Semi synthetic *Ulei semi-sintetic*	46.3	20.3	22.0	44.6
Synthetic *Ulei sintetic*	44.0	17.5	17.0	42.5

Average of 3 values
Media a trei valori
E – aged for 24 hrs
E – îmbătrânire timp de 24 de ore

Table 7: Grain Crack Strength of Full Chrome Leathers before and after Ageing
Tabelul 7: Rezistența la crăparea feței la pieile cromate, înainte şi după îmbătrânire

Fatliquor *Agent de ungere*	Load (Kg) *Greutate (Kg)*		Distention (mm) *Dilatare (mm)*	
	C	**E**	**C**	**E**
Vegetable oil *Ulei vegetal*	18.0	16.0	8.71	9.16
Semi synthetic *Ulei semi-sintetic*	18.0	17.3	9.26	9.60
Synthetic *Ulei sintetic*	13.3	14.6	8.00	7.90

Average of 3 values
Media a trei valori
E – aged for 24 hrs
E – îmbătrânire timp de 24 de ore

Table 8: Grain Crack Strength of Semi Chrome Leathers before and after Ageing
Tabelul 8: Rezistența la crăparea feței la pieile semi-cromate, înainte şi după îmbătrânire

Fatliquor *Agent de ungere*	Load (Kg) *Greutate (Kg)*		Distention (mm) *Dilatare (mm)*	
	C	**E**	**C**	**E**
Vegetable oil *Ulei vegetal*	20.0	16.6	8.53	8.50
Semi synthetic *Ulei semi-sintetic*	20.0	18.0	8.83	8.06
Synthetic *Ulei sintetic*	12.0	13.3	7.40	7.60

Average of 3 values
Media a trei valori
E – aged for 24 hrs
E – îmbătrânire timp de 24 de ore

CONCLUSION

Leather and leather products undergo many changes during the ageing process from the time of product manufacture to disposal. This period is an important period in the life of the product which determines the usability of the product. Three different types of fatliquor have been studied for their influence on physico-chemical properties of leather on ageing. It has been found that the vegetable oil-based fatliquor has greater influence on ageing characteristics of leather. Properties like content of oils and fats, softness, yellowing, strength characteristics and fibre packing were adversely affected in leathers processed using vegetable oil-based fatliquor on ageing. However, the usage of vegetable oil-based fatliquor in semi chrome process has not affected significantly the leathers on ageing compared to full chrome leathers. Minimal changes were observed in the properties of the leathers processed using semi synthetic and synthetic fatliquors on ageing. The study, although carried out on a few select products, is expected to provide information about behavior of fatliquors on full chrome and semi chrome leathers on ageing to facilitate process design and development.

Acknowledgement

One of the authors, G. Devikavathi, wishes to thank The Council of Scientific Industrial Research for senior

CONCLUZII

Pielea şi produsele din piele sunt supuse multor schimbări în timpul procesului de îmbătrânire, de la data fabricației produsului până la eliminarea acestuia. Această perioadă este importantă în viața produsului, determinând gradul de utilizare a produsului. S-au studiat trei tipuri diferite de agenți de ungere cu privire la influența lor asupra proprietăților fizico-chimice ale pielii după îmbătrânire. S-a constatat că agenții de ungere pe bază de ulei vegetal au o influență mai mare asupra caracteristicilor de îmbătrânire ale pielii. Proprietăți cum ar fi conținutul de uleiuri şi grăsimi, moliciunea, îngălbenirea, caracteristicile de rezistență şi împachetarea fibrelor au fost afectate negativ la pieile prelucrate cu agenți de ungere pe bază de ulei vegetal, după îmbătrânire. Cu toate acestea, utilizarea agenților de ungere pe bază de ulei vegetal în procedeul semi-crom nu a afectat în mod semnificativ pieile după îmbătrânire, comparativ cu pieile cromate. S-au observat schimbări minime în proprietățile pieilor prelucrate folosind agenți de ungere semi-sintetici şi sintetici după îmbătrânire. Studiul, deşi efectuat pe câteva produse, este de aşteptat să ofere informații despre comportamentul agenților de ungere asupra pieilor cromate şi asupra celor semi-cromate după îmbătrânire, facilitând proiectarea şi dezvoltarea procedeelor de prelucrare.

Mulțumiri

Unul dintre autori, G. Devikavathi, doreşte să mulțumească Consiliului de cercetare industrială

research fellowship. The authors wish to thank Dr. A. Rajaram for SEM analysis.

științifică pentru bursa de cercetător principal. Autorii doresc să mulțumească Dr. A. Rajaram pentru analiza SEM.

REFERENCES

1. Hummel, A., Germann, H.P., The correlation between natural and artificial ageing of upholstery leather, *World Leather*, **2003**, 16, 27-30.
2. Palop, R., Fatliquor influence on ageing and chrome VI formation, *Leather*, **2008**, 210, 47-54.
3. Cander, V., Palma, J.J., Eryasa, Y., Reetz, I., The many faces of ageing, *World Leather*, **2002**, 15, 35-42.
4. Palop, R., Parareda, J., Ballus, O., Marsal, A., Leather ageing and hexavalent chromium formation as a function of the fatliquoring agent. Part I: chrome tanned leathers, *JSLTC*, **2008**, 92 (5), 200-204.
5. Puntener, A.; The influence of fatliquors on the lightfastness of dyed leather, *JALCA*, **1996**, 91,126-131.
6. Society of leather technologist and chemists, Official methods of analysis.

EXPLORATORY RESEARCH REGARDING THE USE OF ORGANIC BIOPOLYMERS FROM TANNERIES IN AGRICULTURE PART II – CHARACTERIZATION OF PROTEAN BIOPOLYMERS BY PHYSICAL-CHEMICAL ANALYSES

CERCETĂRI EXPLORATORII PRIVIND UTILIZAREA BIOPOLIMERILOR ORGANICI DIN TĂBĂCĂRII ÎN AGRICULTURĂ PARTEA II – CARACTERIZAREA BIOPOLIMERILOR PROTEICI PRIN ANALIZE FIZICO-CHIMICE

Gabriel ZĂINESCU[1*], Petre VOICU[2], Carmen Alina GHERGHINA[2], Lucia SANDRU[3]

[1] National R&D Institute for Textile and Leather – Division: Leather and Footwear Research Institute,
93 Ion Minulescu str., 031215, Bucharest, Romania, email: *icpi@icpi.ro*

[2] Research Institute for Soil Science and Agrochemistry, Bucharest, Romania,
61 Marasti Blvd., 71331, Bucharest, Romania, email: *office@icpa.ro*

[3] Research Institute for Plant Protection,
8 Ion Ionescu de la Brad Blvd., Bucharest, Romania

EXPLORATORY RESEARCH REGARDING THE USE OF ORGANIC BIOPOLYMERS FROM TANNERIES IN AGRICULTURE – PART II – CHARACTERIZATION OF PROTEAN BIOPOLYMERS BY PHYSICAL-CHEMICAL ANALYSES

ABSTRACT. Most tanneries and leather goods manufacturers are facing serious problems regarding waste disposal, the more so as their storage in landfills leads to negative effects on the ecosystem. Using untanned wastes is of particular interest because it offers the opportunity to eliminate nearly all wastes from fleshing, while obtaining qualitatively and economically valuable products. Organic biopolymers are a source of raw material for agriculture, whereas the composition of protean wastes provides sufficient elements to improve the composition and remediation of degraded soils and plants can exploit some elements, such as nitrogen, calcium, magnesium, sodium, potassium etc. As a result of the existing large quantities of organic waste, it is known from technological practice that from processing one tonne of raw hide, 75% is discarded, of which 50% can be used as organic fertilizer to repair poorly productive or unproductive land areas (sandy, salty, eroded etc.). This scientific paper presents the characterization of protean biopolymers by methods specific for morpho-structural analysis (UV-VIS, IR spectroscopy, thermal analyses, X-ray diffraction, microscopy, etc.). Protean biopolymers were obtained by means of an innovative bioenzymatic procedure of processing protean waste, which in combination with other polymers (polyacrylamide, acrylic, maleic, cellulose, starch, etc.) will be used in agriculture.

KEY WORDS: biopolymer, protean wastes, tannery, polyelectrolytes, structural analysis.

CERCETĂRI EXPLORATORII PRIVIND UTILIZAREA BIOPOLIMERILOR ORGANICI DIN TĂBĂCĂRII ÎN AGRICULTURĂ – PARTEA II – CARACTERIZAREA BIOPOLIMERILOR PROTEICI PRIN ANALIZE FIZICO-CHIMICE

REZUMAT. Majoritatea tăbăcăriilor şi a fabricanților de produse din piele au probleme serioase în ceea ce priveşte eliminarea deşeurilor, cu atât mai mult cu cât depozitarea lor în gropile de gunoi conduce la efecte negative asupra ecosistemului. Folosirea deşeurilor netăbăcite prezintă un interes deosebit, deoarece oferă posibilitatea eliminării aproape integrale a deşeurilor de la şeruire, şi în acelaşi timp, obținerea unor produse valoroase sub aspect calitativ şi economic. Biopolimerii de natură organică reprezintă o sursă de materii prime pentru agricultură, întrucât compoziția deşeurilor proteice oferă suficiente elemente care să îmbunătățească compoziția şi remedierea solurilor degradate, iar plantele pot valorifica unele elemente: azot, calciu, magneziu, sodiu, potasiu etc. Ca urmare a existenței cantităților mari de deşeuri organice, din practica tehnologică se ştie că din prelucrarea unei tone de piele crudă se aruncă 75% din care 50% se pot folosi ca îngrăşământ organic pentru remedierea suprafețelor de teren slab productive sau neproductive (nisipoase, sărăturate, erodate etc.). Prezenta lucrare ştiințifică prezintă caracterizarea biopolimerilor proteici prin metode specifice pentru analiza morfo-structurală (spectroscopie UV-VIS, IR, analize termice, difracție de raze X, microscopie etc.). Biopolimerii proteici au fost obținuți printr-un procedeu inovativ bioenzimatic de prelucrare a deşeurilor proteice, care în combinație cu alți polimeri (poliacrilamidă, acrilic, maleic, celuloză, amidon etc.) vor fi utilizați în agricultură.

CUVINTE CHEIE: biopolimer, deşeuri proteice, tăbăcărie, polielectroliți, analiză structurală.

RECHERCHES EXPLORATOIRES SUR L'UTILISATION DES BIOPOLYMÈRES ORGANIQUES DES TANNERIES EN AGRICULTURE – PARTIE II – LA CARACTÉRISATION DES BIOPOLYMÈRES PROTÉIQUES PAR DES ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES

RÉSUMÉ. La plupart des tanneries et des fabricants de produits en cuir ont de graves problèmes en ce qui concerne l'élimination des déchets, d'autant plus que leur stockage dans des décharges conduit à un impact négatif sur l'écosystème. L'utilisation des déchets de peau non-tanneé est particulièrement intéressante car cela offre la possibilité pour éliminer presque tous les déchets d'écharnage, et tout en obtenant des produits de valeur en ce qui concerne la qualité et l'économie. Les biopolymères de nature organique sont une source de matières premières pour l'agriculture, alors que la composition des déchets protéiques offre des éléments suffisants pour améliorer la composition et l'assainissement des sols dégradés et les plantes peuvent exploiter certains éléments, comme l'azote, le calcium, le magnésium, le sodium, le potassium, etc. À la suite de l'existence de grandes quantités de déchets organiques, on sait de la pratique technologique qu'on jette 75% du traitement d'une tonne de peaux brutes, dont 50% peuvent être utilisés comme engrais organique pour remédier des zones peu productives ou improductives (sableuses, salées, érodées, etc.). Ce travail présente la caractérisation des biopolymères protéiques par des méthodes spécifiques pour l'analyse morpho-structurale (spectroscopie UV-VIS, IR, analyse thermique, diffraction des rayons X, microscopie, etc.). Les biopolymères protéiques ont été obtenus par un procédé novateur bioenzymatique de traitement des déchets protéiques, qui, en combinaison avec d'autres polymères (polyacrylamide, acrylique, maléique, cellulose, amidon, etc.) seront utilisés dans l'agriculture.

MOTS CLÉS: biopolymère, déchets protéiques, tannerie, polyélectrolytes, analyse structurale.

INTRODUCTION

Recovery of protean wastes from tanneries is a necessity of clean, ecologic technologies, as only 25% of raw hide becomes finished product, and the largest quantity of wastes resulted from leather processing is that of untanned wastes (approximately 600 kg

INTRODUCERE

Valorificarea deşeurilor proteice din tăbăcării reprezintă o necesitate a tehnologiilor curate, ecologice, deoarece numai 25% din pielea crudă se regăseşte ca produs finit, iar cea mai mare cantitate de deşeuri rezultată de la prelucrarea pieilor o reprezintă deşeurile netăbăcite (rezultă aproximativ 600 kg

** Correspondence to: Gabriel ZAINESCU, National R&D Institute for Textile and Leather, Division: Leather and Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu St., sector 3, 031215, Bucharest, Romania, email: icpi@icpi.ro.*

protean wastes result from 1000 kg raw hide).

Current technologies are mainly destined for untanned leather wastes and generally aim at extracting collagen protein, the basic component of leather, in the form of short fibres or dissolved, for a high yield, which can be used as protean binder, as collagen source in the pharmaceutical and cosmetic industry, in the footwear industry in manufacturing insoles obtained from tanned (chrome) leather wastes, or to obtain fertilizers [1, 2].

This paper is a follow-up of previously presented scientific research [3] for elaborating an innovative bioenzymatic process of protean wastes in acid environment, obtaining a protean biopolymer which, in combination with other polymers (polyacrylamide, acrylic, maleic, cellulose, starch etc.) will be used in agriculture to repair degraded/eroded soils and to grow greenhouse and field plants.

The four variants of biopolymers created [3, 4] have been characterized by physical-chemical and instrumental methods.

MATERIALS AND METHODS

Protean biopolymers: DP Z – hydrolyzed leather waste, DPP 10 – protean biopolymer with 10% synthetic polymer, DPP 50 – protean biopolymer with 50% synthetic polymer and the final sample [3].

UV-VIS spectroscopy: a V-550 JASCO spectrophotometer with spectral range: 220-850 nm and spectral resolution: 0.1 nm has been used.

IR spectrometry: a FT/IR-ATR system from Perkin Elmer Corporation USA has been used.

Optical microscopy: the Leica S4E polarized light optical stereo-microscope (optical zoom: 20x – 160x) has been used.

Differential Scanning Calorimetry (DSC): a TGA/DSC1 Mettler Toledo SUA equipment has been used, with crucible of 70 µl alumine, sample 1-2.5 mg, in air, with a heating rate of 10°C/min.

RESULTS AND DISCUSSIONS

1. UV-VIS Spectroscopy of biopolymers

Most proteins have the maximum absorption in the

deşeuri proteice la 1000 kg de piele crudă).

Tehnologiile actuale sunt destinate cu precădere deşeurilor de piele netăbăcită şi urmăresc, în general, extragerea proteinei colagenice, componenta de bază din piele, sub formă de fibre scurte sau dizolvată, pentru un randament cât mai ridicat, care poate fi folosită ca liant proteic, ca sursă de colagen în industria farmaceutică şi cosmetică, în industria de încălțăminte la fabricarea branțurilor obținute din deşeuri de piei tăbăcite (cromate), sau pentru obținerea de fertilizanți [1, 2].

Prezenta lucrare reprezintă o continuare a cercetărilor ştiințifice prezentate anterior [3] de realizare a unui procedeu inovativ bioenzimatic de prelucrare a deşeurilor proteice în mediu acid, obținându-se un biopolimer, care, în combinație cu alți polimeri (poliacrilamidă, polimer acrilic, polimer maleic, celuloză, amidon etc.), poate fi utilizat în agricultură la remedierea solurilor degradate/erodate şi la creşterea plantelor de seră şi de câmp.

Cele 4 variante de biopolimeri realizate [3, 4] au fost caracterizate prin metode fizico-chimice şi instrumentale.

MATERIALE ŞI METODE

Biopolimeri proteici: DP Z – deşeu de piele hidrolizat, DPP 10 – biopolimer proteic cu 10% polimer sintetic, DPP 50 – biopolimer proteic cu 50% polimer sintetic şi proba finală [3].

Spectroscopia UV-VIS: S-a utilizat un spectrofotometru JASCO, model V-550 cu domeniul spectral: 220-850 nm şi rezoluția spectrală: 0,1 nm.

Spectrometria în IR: S-a utilizat un sistem FT/IR-ATR Perkin Elmer Corporation SUA.

Microscopie optică: S-a utilizat stereo-microscopul optic Leica S4E cu lumină polarizată (zoom optic: 20x – 160x)

Calorimetria diferențială dinamică (DSC): S-a folosit un aparat de tip TGA/DSC1 Mettler Toledo SUA, cu creuzet de 70 µl alumină, proba 1-2,5 mg, în aer, cu rata de încălzire de 10°C/min.

REZULTATE ŞI DISCUȚII

1. Spectroscopie UV-VIS a biopolimerilor

Majoritatea proteinelor au maximul de absorbție

ultraviolet range at 280 nm, mainly due to the aromatic part of chains containing phenylalanine, tyrosine and indole amino-propionic acid. Protean biopolymers in UV-VIS generally have a characteristic spectrum with a major absorption peak at 218 nm [5].

în ultraviolet la 280 nm, în principal datorită părții aromatice a lanțurilor care conține fenilalanina, tirozina şi triptofanul. Biopolimerii proteici au în general în UV/VIS un spectru caracteristic cu un peak de absorbție majoritar la 218 nm [5].

Table 1: Spectral characteristics of protean biopolymers in the UV/VIS domain
Tabelul 1: Caracteristici spectrale în domeniul UV/VIS ale biopolimerilor proteici

	Biopolymer variants *Variante de biopolimeri*	Wavelength number *Lungime de undă* λ_{UV-VIS} **nm**	R%
1	*DPP 10*	236 nm; 317 nm; 831 nm	55.83; 47.32; 95.92
2	*DPP 50*	326 nm; 413 nm	53.47; 50.16
3	*DP Z*	366 nm; 314 nm	62.47; 62.26
4	*Final sample*	236 nm; 317 nm; 831 nm	55.83; 47.32; 95.92

Samples were dissolved in distilled water and analyzed by UV-VIS spectroscopy, using quartz tanks with 1 cm thick layers across the range of 200-800 nm. In the "fingerprint" spectra, absorption maxima in the range of 310-370 nm were recorded, which confirms the presence of conjugated systems, namely the amide structure of samples. Band shift in protean biopolymers provides information on the hydrogen link strength and the water content. Also, in the hydrolysis process of the sample structural changes take place. The UV-VIS domain from 230-294 nm is given by transitions: $\pi \rightarrow \pi^* + n \rightarrow \pi^*$, assigned to the amide unit (CONH) and is present for sample marked DPP 10, and the domain from 310-370 nm is specific to conjugated systems and is seen in all samples. UV-VIS spectral diagram of sample DPP 10 is presented in Figure 1.

Probele au fost dizolvate în apă distilată şi analizate prin spectroscopie UV/VIS, utilizându-se cuve de cuarț cu grosimea de strat de 1 cm pe tot domeniul 200-800 nm. S-au înregistrat în spectrele „amprentă" maxime de absorbție în domeniul 310-370 nm, ceea ce confirmă prezența sistemelor conjugate, respectiv structura amidică a probelor. Deplasarea benzii la biopolimerii proteici oferă informații referitoare la tăria legăturii de hidrogen, respectiv a conținutului de apă. De asemenea, în procesul de hidroliză al proteinei se produc modificări structurale. Domeniul UV-VIS de la 230-294 nm este dat de tranzițiile: $\pi \rightarrow \pi^* + n \rightarrow \pi^*$, atribuite unității amidice (CONH) şi este prezent pentru proba notată DPP 10, iar domeniul cuprins între 310-370 nm este specific sistemelor conjugate şi este întâlnit la toate probele. În Figura 1 se prezintă diagrama spectrală UV-VIS a probei DPP 10.

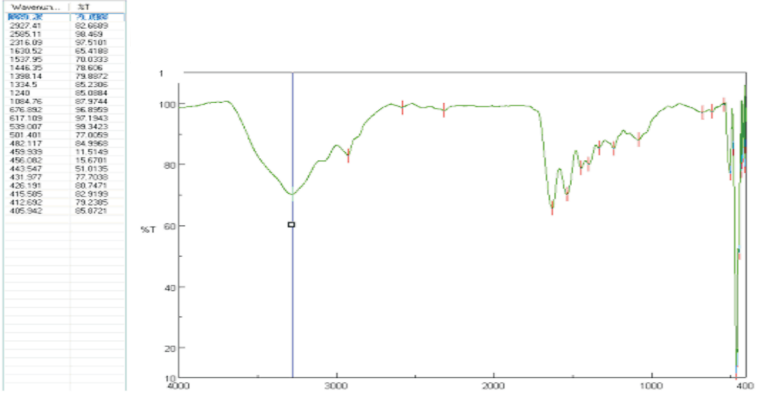


Figure 1. UV-VIS spectral diagram of sample DPP 10
Figura 1. Diagrama spectrală UV-VIS a probei DPP 10

2. Attenuated Total Reflection Spectrometry (FT/IR-ATR) of biopolymers

Knowing the main spectral characteristics of protean biopolymers in IR and UV/VIS domains, a few bands significant for the amidic structure have been selected, which can enhance structural modifications taken place in the hydrolysis process and in the interaction with various synthetic polymers, in the presence of enzymatic "enhancers".

Molecular absorption spectrometry in infrared IR is based on vibration-rotation transitions taking place at molecular level by absorption of infrared radiation. From IR spectra, chemical bonds and the molecular structure of organic compounds can be identified [6, 7].

Bands characteristic to collagen are similar to those of other proteins. IR spectrum presents amide I, II and III bands around 1660, 1550 and 1240 cm^{-1} respectively. Hydroxyl groups and hydrogen bonds are recorded between 3600 and 3100 cm^{-1}.

According to spectral assignments, in the case of collagen hydrolysate, bands corresponding to amide groups ($\nu_{C=0}$ at 1645cm^{-1}, δ_{NH} and ν_{C-N} at 1556cm^{-1}) were observed [5, 6].

In addition, signals characteristic to NH groups are present at 1338 cm^{-1}. OH groups in hydroxyproline units send a signal at 1082 cm^{-1}.

2. Spectrometrie cu reflexie totală atenuată (FT/IR-ATR) a biopolimerilor

Cunoscând principalele caracteristici spectrale ale biopolimerilor proteici în domeniile IR şi UV/VIS, s-au selecționat câteva benzi semnificative pentru structura amidică, care pot pune în evidență modificările structurale produse în procesul de hidroliză şi interacțiunea cu diverşi polimeri sintetici, în prezența unor „amelioratori" enzimatici.

Spectrometria de absorbție moleculară în infraroşu IR se bazează pe tranziții de vibrație-rotație ce au loc la nivel molecular prin absorbție de radiații infraroşii. Din spectrele IR se pot identifica legături chimice şi structura moleculară a compuşilor organici [6, 7].

Benzile caracteristice pentru colagen sunt similare cu cele ale altor proteine. Spectrul IR prezintă benzi amidice I, II şi III la aproximativ 1660, 1550 şi respectiv 1240 cm^{-1}. Grupările hidroxil şi legăturile de hidrogen sunt înregistrate între 3600 şi 3100 cm^{-1}.

Conform atribuirilor spectrale, în cazul hidrolizatului de colagen au fost observate benzile corespunzătoare grupelor amidice ($\nu_{C=0}$ la 1645cm^{-1}, δ_{NH} şi ν_{C-N} la 1556cm^{-1}) [5,6].

De asemenea, semnale caracteristice grupelor NH sunt prezente la 1338 cm^{-1}. Grupele OH din unitățile de hidroxiprolină dau un semnal la 1082 cm^{-1}.

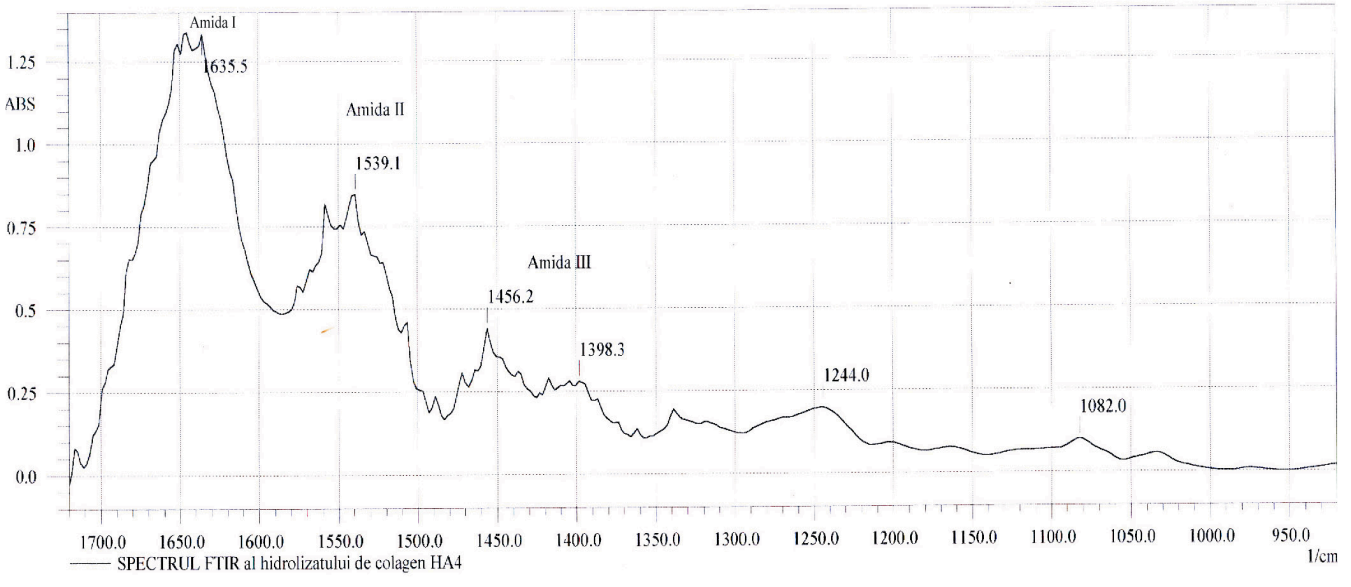


Figure 2. IR spectrum of DPZ protean biopolymer
Figura 2. Spectrul IR al biopolimerului proteic DPZ

Figures 3 and 4 present FT/IR-ATR spectral characteristics of biopolymer samples.

În Figurile 3 şi 4 se prezintă caracteristicile spectrale FT/IR-ATR ale probelor de biopolimeri.

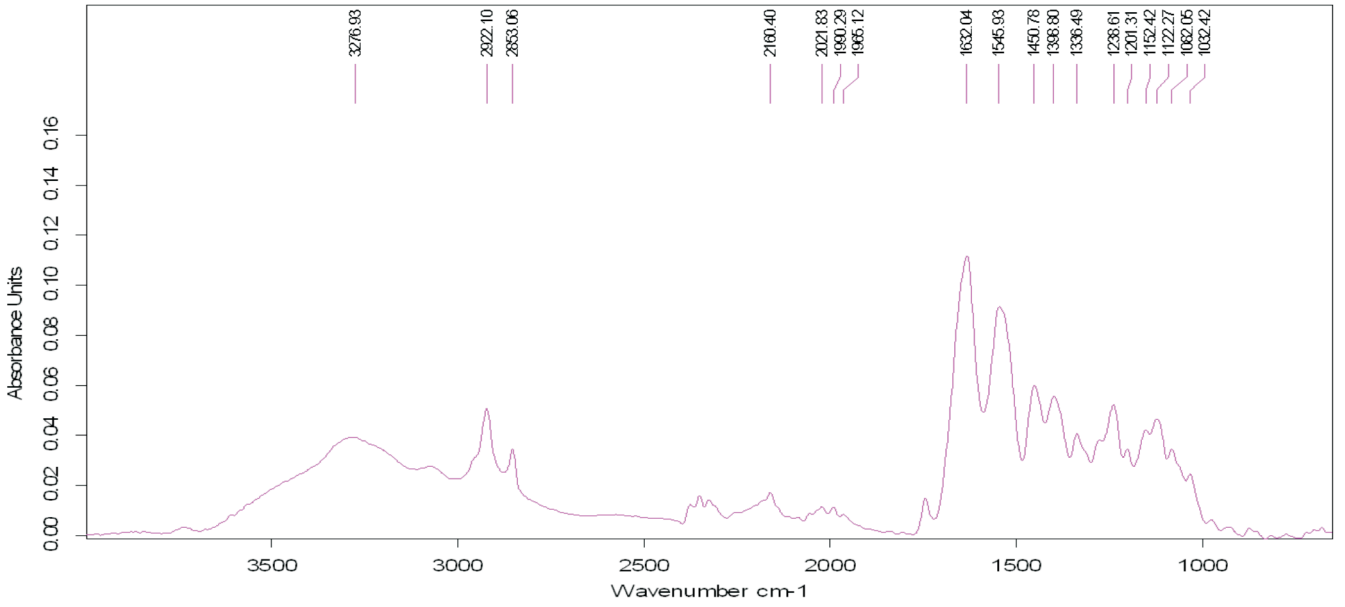


Figure 3. FT/IR-ATR spectrum of sample DPP 10
Figura 3. Spectrul FT/IR -ATR al probei DPP 10

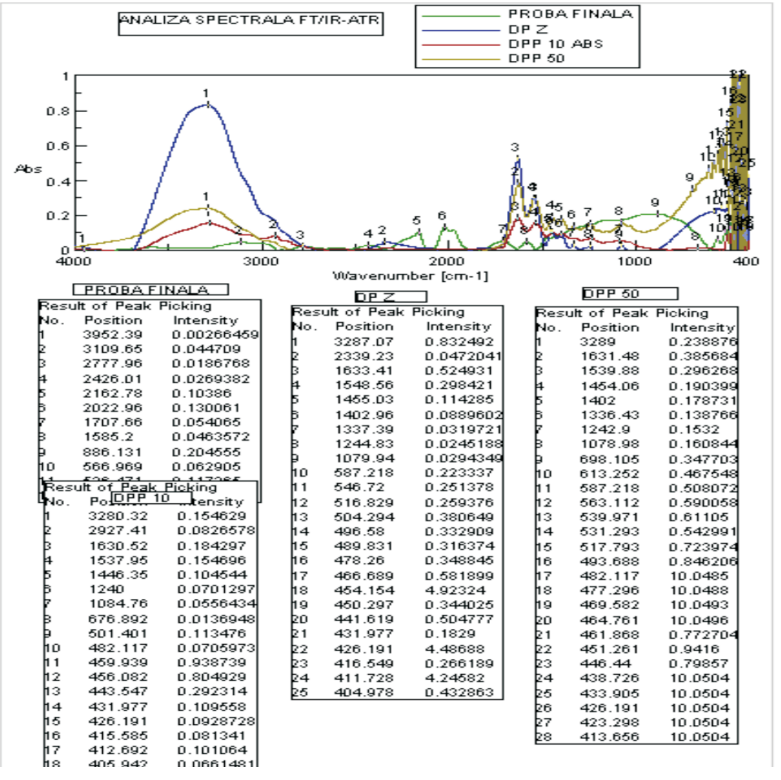


Figure 4. FT/IR-ATR spectra of the four biopolymer samples
Figura 4. Spectrele FT/IR-ATR ale celor patru probe de biopolimeri

Amide II absorption band is given by the N-H deformation and C-N stretching modes. Amide III absorption bands are attributed to combinations of several stretching vibrations: C-N and C-O, as well as deformation vibrations: N-H and O=C-N. Thus, in the infrared domain, the bands at 1660 cm^{-1} and 1550 cm^{-1} assigned to amide I ($\nu_{C=0}$) and amide II (δ_{NH}) structures and the band at 3450-3200 cm^{-1} ($\nu_{OH}+\nu_{NH}$), as well as the distance between the two amide structures ($\Delta\nu = \nu_{AI} - \nu_{AII}$) were considered.

Therefore, through their position and absorbance, bands at 1660 and 1550 cm^{-1} give information regarding their relative degree of degradation. If shifts and transmittance changes are found, it is clear that structural changes have occurred.

If the band at 1550 cm^{-1} shifts to 1530 cm^{-1}, the shift is considered a marker of distortion. Hydrolysis of the chain is marked by changes of the band in the range of 3450-3200 cm^{-1}, which tends to widen and change its transmittance, at the same time the band at 1660 cm^{-1} increase in intensity, because in its structure there is a –OH component, and the band at 1550 cm^{-1} decrease in intensity. The oxidation degree can be assessed based on $\nu_{C=0}$ valence vibration from 1700-1750 cm^{-1} given by the carbonyl/carboxyl structures. Side chain oxidation is marked by the low intensity band at 1710 cm^{-1}.

Experimental results **confirm the following**:

- The 4000–3200 cm^{-1} domain is attributed to stretching vibrations: **O-H** and **N-H**) and is present in ***all studied samples***.
- Hydroxyl group content, determined from the transmittance of band at 3200-3450 cm^{-1} indicates a weak dehydration phenomena ***in all samples except DP Z (because of the interaction between the synthetic polymer and the protean biopolymer)***.
- The 2500–2000 cm^{-1} domain indicates the presence of stretching vibrations given by groups X≡Y, X=Y=Z (where X, Y, Z can be: C, N, O, S and X can be replaced as well with: Cl, Br, I) being present ***in all samples (it is confirmed also by the technology of obtaining protean biopolymer)***.
- The 1660–1630 cm^{-1} domain ($\nu_{C=0}$, **from –CONH-**) is specific to amide I and is found ***in all samples***. Amide I transmittance band is due to stretching vibrations of carbonyl groups. This domain is sensitive to conformation changes and vibrations of hydrogen bonds.

Banda de absorbție amida II este dată de modurile de deformație N-H şi de întindere C-N.

Benzile de absorbție pentru amida III sunt atribuite unor combinații de mai multe vibrații de întindere: C-N şi C-O, dar şi de deformare: N-H şi O=C-N. Astfel, în domeniul infraroşu, s-au avut în vedere benzile de la 1660 cm^{-1} şi 1550 cm^{-1} atribuite structurilor amidă I ($\nu_{C=0}$) şi amidă II (δ_{NH}) şi banda de la 3450-3200 cm^{-1} ($\nu_{OH}+\nu_{NH}$), ca şi distanța dintre cele două structuri amidice ($\Delta\nu = \nu_{AI} - \nu_{AII}$).

Deci, benzile de la 1660 şi 1550 cm^{-1} dau informații referitoare, prin poziția şi absorbanța lor, la gradul relativ de degradare. Dacă se constată deplasări ale acestora şi modificări ale transmitanței, este evident că au avut loc transformări structurale.

Dacă banda de la 1550 cm^{-1} se deplasează spre 1530 cm^{-1}, deplasarea este considerată marker al denaturării. Hidroliza catenei este marcată de modificări ale benzii din regiunea 3450-3200 cm^{-1} care tinde să se lărgească şi să-şi schimbe transmitanța; în acelaşi timp creşte în intensitate banda de la 1660 cm^{-1}, deoarece în structura ei este şi o componentă –OH, iar banda de la 1550 cm^{-1} scade în intensitate. Gradul de oxidare poate fi evaluat pe baza vibrației de valență $\nu_{C=0}$ de la 1700–1750 cm^{-1} dată de structurile carbonilice/carboxilice. Oxidarea catenei laterale este marcată prin banda de mică intensitate de la 1710 cm^{-1}.

Rezultatele experimentale **confirmă următoarele**:

- Domeniul 4000–3200 cm^{-1} este atribuit unor vibrații de întindere: **O-H** şi **N-H** şi este prezent pentru ***toate probele studiate***.
- Conținutul de grupări hidroxilice, determinat din transmitanța benzii de la 3200-3450 cm^{-1}, indică un fenomen de deshidratare slab ***la toate probele cu excepția DP Z (din cauza interacțiunii dintre polimerul sintetic şi biopolimerul proteic)***.
- Domeniul 2500–2000 cm^{-1} indică prezența unor vibrații de întindere date de grupări X≡Y, X=Y=Z (unde X, Y, Z pot fi: C, N, O, S iar X poate fi înlocuit şi cu: Cl, Br, I) fiind prezent pentru toate probele (este confirmată şi de tehnologia de obținere a biopolimerului proteic).
- Domeniul 1660–1630 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$, din –CONH-) este specific amidei I şi se regăseşte la toate probele. Banda de transmitanță amidă I este datorată vibrațiilor de întindere ale grupărilor carbonil. Acest domeniu este sensibil la modificările de conformație şi la vibrațiile legăturilor de hidrogen.

• The 1530-1550 cm^{-1} domain (δ_{NH}, **from –CONH-**) is attributed to amide II (δ_{NH}, **from –CONH-**). The band at 1550 cm^{-1} is shifting towards smaller wavelength numbers, which indicate san accentuated denaturizing phenomenon.

• The bands at 1660 and 1550 cm^{-1}, through their position and absorption, give information regarding the relative degree of degradation. If shifts and transmittance changes are found, it is clear that structural changes have occurred.

• The denaturation degree determined by the amide I/amide II ratio has values over 1.0, proving that this process occurs ***in all samples***. The amide I/äamide II ratio is higher because the OH groups contribute, absorbing in the same spectral domain.

• In the 1470–1370 cm^{-1} domain the δCH_2 and δCH_3 groups absorb and the vibrations ***take place in all studied samples***.

• In the 680–450 cm^{-1} domain there are several low intensity absorption bands, which are attributed to the deformation vibrations of **CH, OH, NH** groups and ***is present in all analyzed samples***.

3. Optical microscopy of biopolymers

By examining protean biopolymers with optical microscope in polarized light, chemical and physical damage of protean wastes has been detected in the form of broken and fragmented fibers that have partially or fully turned into a sticky gelatinous substance [8].

The images obtained from the optical microscope in polarized light, presented in Figure 5, show synthetic polymers in the shape of filiform needles and, of course, skin fibers.

• Domeniul 1530-1550 cm^{-1} (**δ_{NH}, din –CONH-**) este atribuit amidei II (**δ_{NH}, din –CONH-**). Banda de la 1550 cm^{-1} se deplasează spre numere de undă mai mici, ceea ce indică un fenomen de denaturare accentuat.

• Benzile de la 1660 şi 1550 cm^{-1} dau informații referitoare, prin poziția şi absorbanța lor, la gradul relativ de degradare. Dacă se constată deplasări ale acestora şi modificări ale transmitanței, este evident că au avut loc transformări structurale.

• Gradul de denaturare determinat de raportul amidă I/amidă II are valori peste 1,0, demonstrând că apare acest proces ***pentru toate probele***. Raportul amidă I/amidă II este mare deoarece contribuie şi grupările OH, care absorb în acelaşi domeniu spectral.

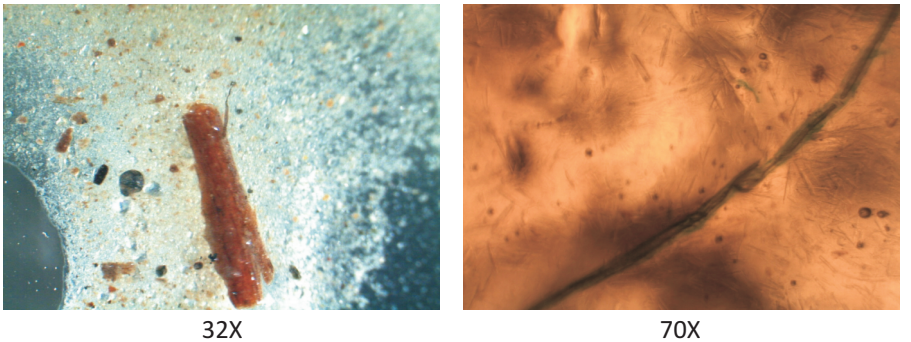
• În domeniul 1470–1370 cm^{-1} absorb grupările δCH_2 şi δCH_3, iar vibrațiile ***sunt pentru toate probele studiate***.

• În domeniul 680–450 cm^{-1} sunt prezente câteva benzi de absorbție de mică intensitate, care se atribuie vibrațiilor de deformare ale grupelor: **CH, OH, NH** şi ***este prezent pentru toate probele analizate***.

3. Microscopie optică a biopolimerilor

Prin examinarea cu ajutorul microscopului optic în lumină polarizată a biopolimerilor proteici s-a detectat deteriorarea chimică şi fizică a deşeurilor proteice sub formă de fibre destrămate şi fragmentate care s-au transformat parțial sau integral într-o substanță gelatinoasă lipicioasă [8].

În imaginile din Figura 5, obținute la microscopul optic în lumină polarizată, se observă prezența polimerilor sintetici sub formă de ace filiforme şi, bineînțeles, a fibrelor de piele.



32X 70X

Figure 5. Images of biopolymers obtained by optical microscopy (magnitude 32x and 70x)
Figura 5. Imagini ale biopolimerilor obtinute prin microscopie optica (magnitudine 32x si 70x)

4. Differential thermal analysis of biopolymers (DSC)

Differential thermal analysis (DSC) is the thermal-analytical technique that allows recording, depending on the temperature, of the energy required to compensate the difference in temperature between sample and reference material (inert), subjected to a well-defined temperature program.

Thermogravimetry (TG) is a dynamic technique which allows measuring depending on temperature (or time) of the mass of a heated (and cooled) sample, following a well-defined temperature program.

By thermal analyses, the temperature range in which polymer decomposition takes place has been established. In the first part, the crystallization water is evaporated up to temperatures of 200°C.

In the second part, in the range of 200-300°C, burning (decomposition) and elimination of gaseous products CO and CO2 takes place, with strong exothermic effect on the DTA curve of polysaccharides. Between 300-500°C the resulted oxide mass is practically constant. The presence of polymethylmethacrylate determines an order on narrow ranges in the case of protean biopolymer, which determines the increase of Tg.

The increase of synthetic polymer quantity in the biopolymer structure determines an increase of Tg values. This can be equally due to potential reticulations between protean and synthetic polymer, and to relative order generated by the presence of enzymes in the hydrolysis process.

4. Analiza termică diferențială a biopolimerilor (DSC)

Analiza termică diferențială (DSC) este tehnica termo-analitică ce permite înregistrarea, în funcție de temperatură, a energiei necesare pentru compensarea diferenței de temperatură dintre probă şi un material de referință (inert), supus unui program de temperatură bine determinat.

Termogravimetria (TG) este o tehnică dinamică ce permite măsurarea în funcție de temperatură (sau timp) a masei unei probe încălzite (răcite), după un program de temperatură bine stabilit.

Prin analiza termică, s-a stabilit domeniul de temperatură în care are loc descompunerea polimerului. În prima parte are loc pierderea apei de cristalizare până la temperaturi de 200°C.

În partea a doua, în intervalul 200-300°C are loc arderea (descompunerea) cu eliminarea produşilor gazoşi CO şi CO_2 cu efect puternic exotermic pe curba DTA a polizaharidelor. Între 300-500°C, masa oxidică rezultată este practic constantă. Prezența polimetilmetacrilatului determină o ordonare pe domenii înguste în cazul biopolimerului proteic, fapt ce determină creşterea Tg.

Creşterea cantității de polimer sintetic în structura biopolimerului determină o creştere a valorilor Tg-ului. Aceasta se poate datora în egală măsură atât potențialelor reticulari intervenite între polimerul proteic şi cel sintetic, dar şi ordonării relative generate de prezența enzimelor în procesul de hidroliză.

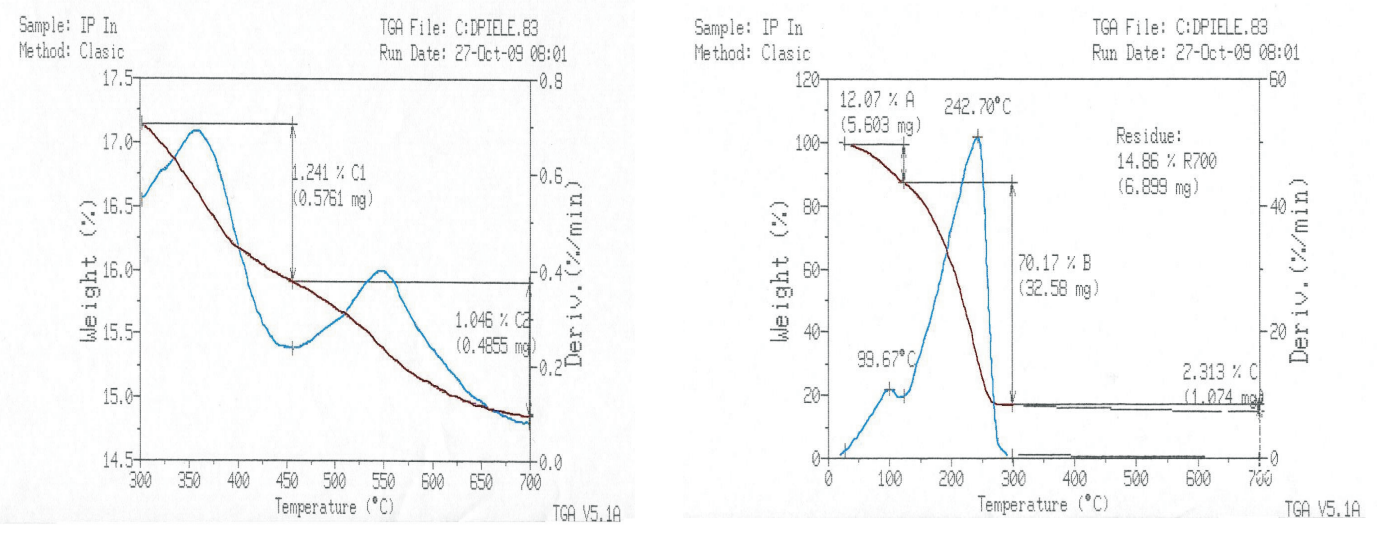


Figure 6. TGA/DSC derivatographic curve for DPP10 synthesized biopolymer
Figura 6. Curba derivatografică TGA/DSC pentru biopolimerul sintetizat DPP10

CONCLUSIONS

Biopolymers have been obtained by an innovative enzymatic procedure of processing protean waste resulted from leather processing, which in combination with other polymers (polyacrylamide, acrylic polymer, maleic polymer, cellulose, starch, etc.) can be used for remediation of degraded/eroded soils and growth of greenhouse and field plants.

All instrumental analyses (UV-VIS, IR spectroscopy, thermal analyses, X-ray diffraction, microscopy, etc.) have highlighted both reticulations between the protean polymer and the synthetic one, and the order of the polymer structure, which is due to the enzymatic hydrolysis process.

Acknowledgements
This article was elaborated within the Project PNCDI II – IDEAS entitled "Research regarding the remediation and/or conditioning of degraded, eroded or contaminated soils with multi-component systems of biodegradable polymers", financed by UEFISCU, Romania, financing contract no. 1123/2009.

CONCLUZII

Biopolimerii au fost obținuți printr-un procedeu inovativ enzimatic de prelucrare a deşeurilor proteice rezultate la prelucrarea pieilor, care, în combinație cu alți polimeri (poliacrilamidă, polimer acrilic, polimer maleic, celuloză, amidon, etc.) pot fi utilizați la remedierea solurilor degradate/erodate şi la creşterea plantelor de seră şi de câmp.

Toate analizele instrumentale (spectroscopie UV-VIS, IR, analize termice, difracție de raze X, microscopie etc.) au pus în evidență atât reticulările intervenite între polimerul proteic şi cel sintetic cât şi ordonarea structurii polimerice, fapt datorat procesului de hidroliză enzimatică.

Mulțumiri
Această lucrare a fost elaborată în cadrul Proiectului „Cercetări privind remedierea şi/sau condiționarea solurilor degradate, erodate sau contaminate cu sisteme multicomponente de polimeri biodegradabili", finanțat de UEFISCU, România, în cadrul programului PNCDI II – IDEI, prin contract de finanțare nr. 1123/2009.

REFERENCES

1. *Bailey, A.J., J. Soc. Leath. Tech. Ch.,* ***1992****, 76, 111.*
2. Trandafir, V., Georgescu, I., Simionescu, C., *Light Industry*, (in Romanian), **1984**, 3, 103.
3. Zăinescu, G., Voicu, P., Gherghina, C.A., Sandru, L., *Leather and Footwear Journal*, **2009**, 9, 4
4. Macovescu, G., Popescu, M., Mione, A., *Leather and Footwear Journal*, **2006**, 6, 3, 1
5. Balaban, **A.T., Banciu, M., Pogany, I., Applications of Physical Methods in Organic Chemistry (in Romanian), 1983.**
6. Heidemann, E., *Das Leder*, **1997**, 48, 77.
7. Anghelescu-Dogaru, A., Popescu, G., Chițanu, I., *J. Environ. Prot. Ecol.*, **2004**, 5.
8. Miu, L., Chelaru, C., Vîlsan, M., Plavan, V., *Leather and Footwear Journal*, **2009**, 9, 2, 75-86.

CHARACTERIZATION AND UTILIZATION POSSIBILITIES OF INTESTINE WASTE AFTER CASING PRODUCTION

CARACTERIZAREA ŞI POSIBILITĂŢILE DE UTILIZARE ALE DEŞEURILOR DE INTESTINE DUPĂ PRODUCEREA MEMBRANELOR PENTRU MEZELURI

Gökhan ZENGIN*

Ege University, Leather Engineering Department of Engineering Faculty, 35100 Bornova-Izmir, Turkey

zenginhan@yahoo.com

CHARACTERIZATION AND UTILIZATION POSSIBILITIES OF INTESTINE WASTE AFTER CASING PRODUCTION

ABSTRACT. Animal intestines obtained after slaughtering for meat supply are usually used as case material for processed meat products such as sausage and salami. During casing production, high amount of organic waste occurs without being utilized. From this point of view, in the present study the intestine wastes were characterized and the possibility of their utilization was discussed. According to the findings, the intestine wastes were found to be rich in nitrogen, protein and fatty substances which give the possibility of utilizing these wastes for different purposes, such as for fertilizers, hydrolyzed products, pet food, fishmeal, etc.
KEYWORDS: Intestine waste, casing, meat by-products.

CARACTERIZAREA ŞI POSIBILITĂŢILE DE UTILIZARE ALE DEŞEURILOR DE INTESTINE DUPĂ PRODUCEREA MEMBRANELOR PENTRU MEZELURI

REZUMAT. Intestinele rămase după sacrificarea animalului pentru carne sunt utilizate de obicei ca membrane pentru mezeluri precum cârnați și salam. În timpul producției de învelișuri pentru mezeluri, rezultă o mare cantitate de deșeuri organice care nu sunt utilizate. Din acest punct de vedere, în studiul de față s-au caracterizat deșeurile de intestine și s-a discutat posibilitatea utilizării lor. Conform rezultatelor, s-a constatat că deșeurile de intestine sunt bogate în azot, proteine și substanțe grase care dau posibilitatea de a utiliza aceste deșeuri pentru diferite scopuri, precum: fertilizatori, produse hidrolizate, hrană pentru animale, făină de pește, etc.
CUVINTE CHEIE: deșeuri de intestine, membrane pentru mezeluri, sub-produse din industria cărnii.

LA CARACTERISATION ET LES POSSIBILITES D'UTILISATION DES DECHETS D'INTESTINES APRES LA PRODUCTION DES BOYAUX

RÉSUMÉ. Les intestins des animaux résultés après l'abattage pour la fourniture de viande sont généralement utilisés comme boyau pour les produits viande comme les saucisses et les saucissons secs. Au cours de la production des boyaux, il résulte une grande quantité de déchets organiques qui ne sont pas utilisés. De ce point de vue, dans la présente étude, les déchets d'intestines ont été caractérisés et la possibilité de les utiliser a été discutée. Selon les résultats, les déchets d'intestines ont été riches en azote, protéines et matières grasses, ce qui donne la possibilité d'utiliser ces déchets à des fins différentes, comme des engrais, des produits hydrolysés, des aliments pour les animaux, de la farine de poisson, etc.
MOTS CLÉS: déchet d'intestines, boyaux, sous-produits de la viande.

INTRODUCTION

Meat is the most valuable livestock product for many people as their first-choice for the source of animal protein. The rising demand for meat mainly depends on the increase of the world population. The rise of fast food preference of the people living in cities also increases the consumption and the demand for meat products.

The global population of the world is now estimated to be around 6.7 billion by the end of the 2009 and considered to be 6.9 billion until 2011 [1]. The number of slaughtered animals for meat production is reported to be approximately 1.169 millions head for 2008 [2]. In terms of global meat production, over the next decade there will be an increase of the current annual production of 267 million tons in 2009, towards nearly 320 million tons by 2016 [3].

INTRODUCERE

Carnea este cel mai valoros produs animalier pentru mulți oameni, fiind prima lor alegere ca sursă de proteine animale. Cererea crescândă de carne depinde în primul rând de creşterea populației mondiale. Creşterea preferinței pentru fast-food a oamenilor care trăiesc în oraşe duce la creşterea consumului şi a cererii pentru produse din carne.

Se estimează că numărul populației de pe glob a ajuns la aproximativ 6,7 miliarde la sfârşitul anului 2009 şi se consideră că va atinge cifra de 6,9 miliarde până în 2011 [1]. Numărul de animale sacrificate pentru producția de carne se raportează a fi aproximativ 1,169 milioane pentru 2008 [2]. În ceea ce priveşte producția de carne la nivel mondial, în următorii ani va exista o creştere a producției anuale curente de 267 milioane de tone, în 2009 şi de aproape 320 milioane de tone până în 2016 [3].

** Correspondence to: Gökhan ZENGIN, Ege University, Leather Engineering Department of Engineering Faculty, 35100 Bornova-Izmir, Turkey, email: zenginhan@yahoo.com*

A large number of by-products are obtained after slaughtering for meat production, which are utilized in various fields such as leather, glue, gelatine production, agricultural and medical applications, edible by-products, pet food, animal feed etc.

As the most consumed meat by-products, sausages and salami etc. are characteristically produced by grinding red meat and/or poultry and mixing them with water, binders and proper condiments. Historically, the natural intestines of lamb, beef or pork such as stomach, small and large intestine, or bladder have been used to stuff meat batters when making sausages [4, 5]. Usually all edible livestock parts are used in processing meat products. Muscle trimmings, connective tissue, organs and blood are used as well for different purposes in meat products; intestines are also used as casing materials for processed meat products [3].

Although the development of technology makes possible the production of processed artificial casings such as collagen, cellulose, and fibrous casings, natural intestine casing is more preferred especially for the products consumed with its edible casing such as sausages [4]. These natural casings are generally obtained from the intestine of animals like porcine, ovine or cattle. They are made of the submucosa, a layer of the intestine and usually preserved by salting, drying and/or addition of some substances to salting procedure to improve the microbiological and mechanical properties of the casings [5-12]. After the extraction of submucosa layer used for casings, the rest of the intestine material is discharged as waste. The weight of the intestine of a lamb after removing the faecal matter of the animal from the intestine is usually between 700-800 g. However, the case material produced from this intestine is around 150-170 g, which means that almost 75-80% of the intestine is discharged as a solid waste without being utilized. In other words, 1200 kg/day waste is disposed by a medium sized factory which can process 2000 cases for salami per day [13]. This means that during meat production, high amount of solid wastes emerge, including intestine, even after it is utilized in casing production.

The present study deals with the characterization of intestine waste remains after casing production to be able to evaluate its potential for further utilization fields.

Un număr mare de sub-produse se obține după sacrificarea animalelor pentru producția de carne, care se folosesc în diverse domenii cum ar fi cel al prelucrării pieilor, al cleiului, al producției de gelatină, al aplicațiilor în agricultură şi în medicină, al sub-produselor comestibile, al hranei pentru animale de companie, al hranei pentru alte animale, etc.

Fiind cele mai des consumate produse din carne, cârnații, mezelurile etc. sunt în mod obişnuit obținute din carne roşie şi/sau de pasăre prin tocare şi amestecarea acestora cu apă, lianți şi condimente adecvate. Din punct de vedere istoric, organele de miel, vită sau porc, cum ar fi stomacul, intestinul subțire şi cel gros, sau vezica au fost utilizate prin umplere cu amestecul de carne la pregătirea cârnaților [4, 5]. De obicei, toate părțile comestibile ale animalelor sunt folosite la prepararea produselor din carne. Chiar şi bucăți de muşchi, țesut conjunctiv, organe şi sânge se folosesc în diverse scopuri la produsele de carne; intestinele mai servesc şi ca material pentru membrane de mezeluri [3].

Deşi dezvoltarea tehnologiei face posibilă producerea de membrane artificiale, cum ar fi cele din colagen, celuloză şi membrane fibroase, membranele din intestine naturale sunt preferate în special pentru produsele consumate cu înveliş comestibil, cum ar fi cârnații [4]. Aceste membrane naturale sunt în general obținute din intestine de animale de porcine, ovine sau bovine. Ele sunt fabricate din submucoasă, un strat al intestinului şi sunt de obicei conservate prin sărare, uscare şi/sau adăugarea unor substanțe la procedura de sărare pentru a îmbunătăți proprietățile microbiologice şi mecanice ale membranelor [5-12]. După extracția stratului de submucoasă utilizat pentru membrane, restul materialului din intestin este evacuat ca deşeu. Greutatea intestinelor unui miel după îndepărtarea materiei fecale din intestinul animalului este de obicei între 700-800 g. Cu toate acestea, materialul pentru membrană produs din acest intestin are în jur de 150-170 g, ceea ce înseamnă că aproape 75-80% din intestin se evacuează ca deşeu solid, fără a fi utilizat. Cu alte cuvinte, 1200 kg/zi de deşeuri sunt aruncate de către o fabrică de dimensiune medie, care poate procesa 2000 de membrane pentru mezeluri pe zi [13]. Acest lucru înseamnă că în timpul producției de carne se generează o mare cantitate de deşeuri solide, inclusiv intestine, chiar şi după utilizarea acestora la producerea membranelor pentru mezeluri.

Studiul de față prezintă caracterizarea deşeurilor de intestine rămase după producerea membranelor pentru mezeluri pentru a se putea evalua potențialul de utilizare a acestora în alte domenii.

MATERIALS AND METHODS

Materials

The intestine wastes used as material in the study were collected from a local factory in Adana-Turkey producing case for processed meat products. Subsequent to the moisture analysis, the wastes were dried in oven at 50°C to prevent the decomposition of the material due to its organic structure and were used for the further characterizations. The appearance of the dried samples is shown in Figure 1.

MATERIALE ŞI METODE

Materiale

Deşeurile de intestine utilizate ca material pentru acest studiu au fost colectate de la o fabrică locală din Adana, Turcia, producătoare de membrane pentru produse din carne. În urma analizei umidității, deşeurile au fost uscate în cuptor la 50°C pentru a preveni descompunerea materialului datorită structurii sale organice şi au fost utilizate pentru caracterizări suplimentare. Aspectul probelor uscate este prezentat în Figura 1.

Figure 1. The appearance of the intestine waste after drying
Figura 1. Aspectul deşeurilor de intestine după uscare

Methods

Analysis of Moisture and Determination of Ash

Moisture of the intestine wastes was determined in accordance with TS EN ISO 4684 [14] and the ash content of the dried samples was analyzed according to the standard of TS 4125 EN ISO 4047 [15].

Nitrogen Analysis

Kjeldahl nitrogen analysis of the samples was carried out according to the standard of TS 4134 [16] to calculate the nitrogen content of the material. For calculating the protein value, nitrogen content was multiplied with the coefficient of 6.25 [17].

Determination of Fatty Substance

For determination of the fatty substance, Velp Ser 148/6 solvent extraction system was used, which can significantly reduce extraction time and solvent

Metode

Analiza umidității şi determinarea conținutului de cenuşă

Umiditatea deşeurilor de intestine a fost determinată conform TS EN ISO 4684 [14] iar conținutul de cenuşă din probele uscate a fost analizat conform standardului TS 4125 EN ISO 4047 [15].

Analiza azotului

Analiza azotului din probe prin metoda Kjeldahl a fost efectuată conform standardului TS 4134 [16] pentru a determina conținutul de azot al materialului. Pentru a calcula valoarea proteinelor, s-a înmulțit conținutul de azot cu coeficientul de 6,25 [17].

Determinarea substanțelor grase

Pentru a determina conținutul de substanțe grase, s-a utilizat sistemul de extracție cu solvenți Velp Ser 148/6 care poate reduce semnificativ timpul de

consumption. The extraction was held at 80°C for 100 minutes by using dichloromethane as solvent.

Fatty substances were calculated by the equation given below:

% Fatty Substance = $(M_1-M_o)/D * 100$ (1)
M_0 = Initial weight of the beaker (g)
M_1 = Final weight of the beaker after extraction (g)
D = Weight of the sample (g)

Fatty Acid Methyl Ester Analysis by Gas Chromatography

Gas chromatography technique was used to determine fatty acid composition of fatty material extracted from the intestine waste. The amount of volatile organics such as fatty acids and their methyl esters can easily be analyzed in a single step with this technique. The sample preparation and the application were carried out according to the standards of TS 4504 EN ISO 5509 [18] and TS 4664 EN ISO 5508 [19]. The experimental conditions used for gas chromatography are given in Table 1.

extracție şi consumul de solvenți. Extracția a avut loc la 80°C timp de 100 minute utilizând diclor metan ca solvent.

Substanțele grase s-au calculat după ecuația de mai jos:

% Substanță grasă = (M1-Mo)/D * 100 (1)
M_0 = Greutatea inițială a paharului de laborator (g)
M_1 = Greutatea finală a paharului de laborator după extracție (g)
D = Greutatea probei (g)

Analiza esterilor metilici ai acizilor graşi prin cromatografia de gaze

Tehnica cromatografiei de gaze a fost utilizată pentru a determina compoziția acizilor graşi din grăsimea extrasă din deşeurile de intestine. Cantitatea de substanțe organice volatile, cum ar fi acizii graşi şi esterii lor metilici poate fi uşor analizată într-o singură etapă cu această tehnică. Pregătirea probelor şi execuția analizei au fost efectuate în conformitate cu standardele TS 4504 EN ISO 5509 [18] şi TS 4664 EN ISO 5508 [19]. Condițiile experimentale folosite pentru cromatografia de gaze sunt prezentate în Tabelul 1.

Table 1: Experimental conditions of GC analysis
Tabelul 1: Condițiile experimentale ale analizei GC

Column *Coloană*	SUPELCO SP-2380
Type of Column *Tipul de coloană*	Silica Capillary Column *Coloană capilară din cuarț*
Length of Column *Lungimea coloanei*	60 m
Diameter and Thickness of Column *Diametrul şi grosimea coloanei*	0.25 mm-0.2 µm
Injection *Injector*	Split/splitless *Scindare/fără scindare*
Type of Detector *Tipul de detector*	FID
Temperature of Detector *Temperatura detectorului*	300 °C
Inlet Temperature and Pressure *Temperatura şi presiunea la intrare*	250 °C, 100 kPa
Oven temperature program *Programul de temperatură al cuptorului*	50 °C-280 °C at 3 °C/min.
Flow *Flux*	0. 5 ml/min.

Carrier Gas *Gaz purtător*	Helium *Heliu*
Split Ratio *Raport de splitare*	1:100
Injection Volume *Volumul de injecție*	1.0 µl
Column Flow *Fluxul coloanei*	0.5 µl
Hydrogen Flow *Fluxul de hidrogen*	50 ml/min.
Air Flow *Fluxul de aer*	400 ml/min
Time of Analysis *Timpul de analiză*	45 min.

Amino Acid Analysis by Gas Chromatography

The amino acid analysis of the sample was performed by hydrolysis method using Phenomenex EZ Faast GC-FID (Varian GC, CP-3800) and hydrolyzed amino analysis kit.

Mineral Substance Analysis by Inductively Coupled Plasma- Optical Emission Spectrometer (ICP-OES)

Inductively Coupled Plasma Spectrometer (Perkin Elmer ICP OES model 2100DV) was used for analysis of potassium and phosphor content of the samples. The measurement parameters of the instrument are shown in Table 2.

Analiza de aminoacizi prin cromatografie cu gaz

Analiza de aminoacizi a eşantionului a fost efectuată prin metoda hidrolizei folosind Phenomenex EZ Faast GC-FID (Varian GC, CP-3800) şi kitul de analiză amino hidrolizat.

Analiza substanțelor minerale cu spectrometrul de emisie optică cu plasmă cuplată inductiv (ICP-OES)

Spectrometrul cu plasmă cuplată inductiv (Perkin Elmer ICP OES model 2100DV) a fost utilizat pentru analiza conținutului de potasiu şi de fosfor al probelor. Parametrii de măsurare ai instrumentului sunt indicați în Tabelul 2.

Table 2: ICP-OES device measurement parameters
Tabel 2: Parametrii de măsurare ai dispozitivului ICP-OES

Plasma gas (Ar) flow rate *Debitul fluxului plasmei gazoase (Ar)*	17 L min^{-1}
Intermediate plasma gas (Ar) flow rate *Debitul fluxului plasmei gazoase intermediare (Ar)*	0.3 L min^{-1}
Nebuliser gas (Ar) flow rate *Debitul fluxului gazului nebulizator (Ar)*	0.75 L min^{-1}
Sample flow rate *Debitul fluxului probei*	1.5 mL min^{-1}
RF power *Puterea RF*	1450 W
Nebuliser *Nebulizator*	glass concentric *concentric, de sticlă*
Spray chamber *Camera de pulverizare*	glass cyclonic *ciclonic, de sticlă*
Injector *Injector*	aluminium oxide *oxid de aluminiu*
Torch *Punct de inflamare*	view axial *vedere axială*
Background *Corecție de fond*	2-point *punctată*

RESULTS AND DISCUSSIONS

In Table 3 some characteristics of the waste intestine can be seen. As it is expected, the moisture content of the intestine waste was as high as 91.8 %. The nitrogen content of the wastes was found to be 8.75 % which can be considered as a high nitrogen source material. When the protein content was calculated from the nitrogen value, it was found to be 54.69 % which also shows that the material has a rich proteinic structure as an unutilized waste. The ash content of the samples was low as 5.82 % which indicates the high organic content of the material.

REZULTATE ŞI DISCUȚII

În Tabelul 3 se pot observa câteva caracteristici ale deşeurilor de intestine. După cum e de aşteptat, conținutul de umiditate din deşeurile de intestine a fost ridicat, de 91,8 %. Conținutul de azot al deşeurilor a fost de 8,75 %, putând fi considerat o sursă bogată de azot. Când s-a determinat conținutul de proteine din valoarea azotului, s-a constatat că este de 54,69 %, ceea ce arată, de asemenea, că materialul are o structură bogată în proteine, ca deşeu neutilizat. Conținutul de cenuşă al probelor a fost scăzut, de 5,82 %, ceea ce indică conținutul organic mare al materialului.

Table 3: Some characteristics of the intestine waste
Tabelul 3: Caracteristici ale deşeurilor de intestine

	Fatty Substance *Substanță grasă*	Moisture *Umiditate*	Nitrogen *Azot*	Protein *Proteine*	Ash *Cenuşă*
Content *Conținut (%)*	8.55	91.80	75	54.69	5.82

The fatty substance amount of the wastes was found to be 8.55%, and the fatty acids composition of the extracted fat is given in Table 4. When the results were examined, it was seen that the fatty acid composition showed the characteristics of animal fat. Especially the palmitic and stearic acids as saturated and oleic acid as unsaturated fatty acids were found to constitute the main structures of the composition.

Cantitatea de substanțe grase din deşeuri s-a dovedit a fi de 8,55%, iar compoziția acizilor graşi din grăsimea extrasă este prezentată în Tabelul 4. Când s-au examinat rezultatele, s-a observat că structura acizilor graşi prezintă caracteristicile grăsimilor de origine animală. S-a dovedit că mai ales acidul palmitic şi cel stearic ca acizi graşi saturați şi acidul oleic ca acid gras nesaturat constituie structurile principale ale compoziției.

Table 4: Fatty acid composition of the intestine waste
Tabelul 4: Compoziția de acizi graşi din deşeurile de intestine

The Fatty Acids *Acizi graşi*	Ratio (%) *Raport (%)*
Tridecanoic Acid $C_{13:0}$ *Acid tridecanoic $C_{13:0}$*	2.96
Myristic Acid $C_{14:0}$ *Acid miristic $C_{14:0}$*	1.40
Palmitic Acid $C_{16:0}$ *Acid palmitic $C_{16:0}$*	32.63
Palmitoleic Acid $_{C16:1}$ *Acid palmitoleic $_{C16:1}$*	2.23
Stearic Acid $_{C18:0}$ *Acid stearic $_{C18:0}$*	33.36
Oleic Acid $C_{18:1n9cis}$ *Acid oleic $C_{18:1n9cis}$*	13.07
Lignoseric Acid $C_{24:0}$ *Acid lignoceric $C_{24:0}$*	5.02
Nervonic Acid $C_{24:1}$ *Acid nervonic $C_{24:1}$*	6.25
Unidentified *Neidentificat*	3.08

The ICP-OES analysis results showed that phosphor and potassium content of the intestine waste were 19.90 and 8.80 ppm respectively, which can be considered as trace levels.

Rezultatele analizei ICP-OES au arătat că conținutul de fosfor şi potasiu din deşeurile de intestine era de 19,90 şi respectiv 8,80 ppm, care pot fi considerate niveluri de detecție.

Table 5: Results of the amino acids analysis of intestine waste
Tabelul 5: Rezultatele analizei amino acizilor din deşeurile de intestine

The Amino Acids ***Amino acizi***	**Value (mg/100g)** ***Valoare (mg/100g)***
Alanine (Ala) *Alanină*	3338.55
Glycine (Gly) *Glicină*	4772.60
Valine (Val) *Valină*	3365.25
Leucine (Leu) *Leucină*	4866.65
Isoleucine (Ile) *Izoleucină*	2929.45
Threonine (Thr) *Treonină*	3057.65
Serine (Ser) *Serină*	3112.60
Proline (Pro) *Prolină*	3479.60
Aspartic Acid (Asp) *Acid aspartic*	8025.05
Methionine (Met) *Metionină*	1203.10
Hydroxy-L-proline (Hyp) *Hidroxi-L-prolină*	2146.25
Glutamic Acid (Glu) *Acid glutamic*	9057.30
Phenylalanine (Phe) *Fenilalanină*	2505.95
Lysine (Lys) *Lizină*	4328.55
Hystidine (His) *Histidină*	1036.05
Tyrosine (Tyr) *Tirozină*	2426.20

The amino acid composition of the intestine waste is shown in Table 5. The general structure of intestine is rather very complex since it includes nerves, blood vessels, muscles, fibres with collagen and elastin, etc. For this reason, it is very difficult to identify a characteristic protein structure for the intestine waste. Accordingly, the amino acid contents of the sample did

Compoziția în aminoacizi a deşeurilor de intestine este prezentată în Tabelul 5. Structura generală a intestinului este mai degrabă foarte complexă, deoarece include nervii, vasele de sânge, muşchii, fibrele de colagen şi elastină, etc. Din acest motiv, este foarte dificil să se identifice o structură de proteine caracteristică pentru deşeurile de intestine. În consecință, conținutul de aminoacizi din probă nu a

not show significant differences from each other as in the case of collagen or elastin, verifying the complex protein structure of the waste.

CONCLUSIONS

After slaughtering animals to provide the meat demand of people, enormous amount of organic waste occurs. Among these wastes, intestine is one of the most important constituent when we take into consideration the total weight of these wastes. The intestine wastes are usually used as chitlings or case production for processed meat products. However, even after case production, still a high amount of intestine waste remains and is discharged into the environment without being utilized. From this point of view, finding areas of usage for these wastes has a great importance. To achieve this goal, characterization of these wastes to evaluate its potential for different uses constitutes the purpose of this study. Our investigations resulted that the high level of nitrogen, protein and fat content of this material can make it a valuable source for different uses. As it is known, nitrogen is the main element of fertilizers used in agriculture for soil amendment. Due to its rich nitrogen and protein content, the intestine waste can be used in itself or as additive for fertilizing purposes. In addition, after hydrolysis of the protein in the waste, the hydrolyzed products also may be used for different purposes like proteinic filling agents in leather production, growth media in microbiological studies, additives to pet food, etc. In the case of utilizing the proteinic substances of the wastes, the remaining fat can be used as a raw material in different chemical industries. However, both fatty and proteinic content present in the waste, gives the possibility to utilize it as fishmeal.

evidențiat diferențe semnificative între aceştia ca în cazul colagenului sau al elastinei, confirmând structura complexă de proteine din deşeuri.

CONCLUZII

După sacrificarea animalelor pentru asigurarea cererii de carne a oamenilor, rezultă o cantitate enormă de deşeuri organice. Dintre aceste deşeuri, intestinele reprezintă unul dintre cei mai importanți constituenți atunci când luăm în considerare greutatea totală a acestor deşeuri. Deşeurile de intestine sunt de obicei folosite pentru mâncare sau în producția de membrane pentru produse din carne. Cu toate acestea, chiar şi după producția membranelor, o mare cantitate de deşeuri de intestine rămâne şi se descarcă în mediu, fără a fi utilizate. Din acest punct de vedere, găsirea unor domenii de utilizare a acestor deşeuri are o mare importanță. Pentru a atinge acest obiectiv, caracterizarea acestor deşeuri pentru a le evalua potențialul pentru diferite utilizări constituie scopul acestui studiu. Investigațiile noastre au avut ca rezultat faptul că nivelul ridicat al azotului, al proteinelor şi al conținutului de grăsimi din acest material îl pot face o sursă valoroasă pentru diverse utilizări. După cum se ştie, azotul este principalul element din îngrăşământul utilizat în agricultură pentru modificarea solului. Datorită conținutului său bogat în azot şi proteine, deşeurile de intestine pot fi utilizate ca aditiv pentru fertilizatori. În plus, după hidroliza proteinelor din deşeuri, produsele hidrolizate pot fi de asemenea utilizate în diverse scopuri cum ar fi agenți proteici de umplere în producția de piele, medii de creştere în studiile microbiologice, aditivi la hrana pentru animale de companie, etc. În cazul utilizării substanțelor proteice din deşeuri, grăsimea rămasă poate fi folosită ca materie primă în diverse ramuri ale industriei chimice. Cu toate acestea, atât conținutul acizilor graşi, cât şi cel al proteinelor prezente în deşeuri oferă posibilitatea de a le utiliza la prepararea făinei de peşte.

REFERENCES

1. Anon., United Nations: Development, http://esa.un.org, **2010** February 16.
2. Anon., Food and Agriculture Organization of the United Nations, **www.fao.org, 2009 December 25.**
3. **Heinz, G. and Hautzinger, P., Meat Processing Technology for Small-to-Medium-Scale Producers, Food and Agriculture Organization of the United Nations Regional Office for Asia and the Pacific, 2007, Bangkok.**

4. Lee, C.L., Delicatessen technology workshop, in: Meat Processing Technology, **1995** November 21–22, 53-57, *Korean Society of Animal Science*, Suwan, Korea.
5. Pearson, A.M., Gillett, T. A., Processed meats, **1999**, Gaithersburg, MD: Aspen Publishers.
6. Bakker, W.A.M., Houben, J.H., Koolmees, P.A., Bindrich, U., Sprehe, L., Effect of initial mild curing, with additives, of hog and sheep sausage casings on their microbial quality and mechanical properties after storage at difference temperatures, *Meat Science*, **1999**, 51(2), 163–174.
7. **Bartenschlager-Blässing, E.M., Technische, organoleptische und mikrobiologische Eigenschaften sowie histologische Merkmale von Darmsaitlingen und Hautfasersaitlingen, I. Beurteilung des Genuβwertes und thermische Belastbarkeit von Würstchen in Darm- und Hautfasersaitlingen, *Fleischwirtschaft* 59, 1979, 297-300, 391.**
8. **Fischer, A., Schweflinghaus, M., Naturdärme 1: Anatomie und Gewinnung, *Fleischerei* 39, 1988a, 10-14.**
9. **Gabis, D.A., Silliker, J.H., Salmonella in natural animal casings, *Applied Microbiology*, 1974, 27, 66-71.**
10. Fuchs, K., Fuchs, M., The ruminant stomach: Not just sausages and animal food, *World Leather*, **2004**, 25-28.
11. Fischer, A., Schweflinghaus, M., Naturdärme 2: Rechtliche Bestimmungen, Handelsbrauch, Verwendung, Darmfehler, Qualitaet und Qualitaetsprüfung, *Fleischerei*, **1988b**, 39, 98–103.
12. **Ockerman, H.W., Pellegrino, J.M., Rust, R.E., Savell, J.W., Bowater, F.J., Gustafson, M.A.S., Edible meat by-products, Advances in meat research, 1988 (5), USA: Elsevier Science Publishers Ltd, 439.**
13. Anon., Export report for federation of intestine manufacturer of Turkey, **2006**.
14. Anon., TS EN ISO 4684, ***Turkish Standard*, Leather – Determination of volatile matter, 2009, Ankara, Turkey.**
15. **Anon., TS 4125 EN ISO 4047,** *Turkish Standard*, **Leather – Determination of sulphated total ash and sulphated water- Insoluble ash, 2000**, Ankara, Turkey.
16. Anon., TS 4134, *Turkish Standard*, **Leather – Determination of nitrogen content and "Hide Substance" – Titrimetric Method, 1985, Ankara, Turkey.**
17. Üren, A., Food Technology and Protein (in Turkish), Ege University Engineering Faculty Publishes, **1999**, Bornova-Izmir, Turkey.
18. Anon., TS 4504 EN ISO 5509, *Turkish Standard*, **Animal and vegetable fats and oils – Preparation of methyl esters of fatty acids, 2002, Ankara, Turkey.**
19. Anon., TS 4664 EN ISO 5508, *Turkish Standard*, **Animal and Vegetable Fats and Oils – Analysis by Gas Chromatography of Methyl Esters of Fatty Acids, 1996, Ankara, Turkey.**

GRAFTED CHLOROPRENE ELASTOMER FOR ECOLOGIC ADHESIVE NANODISPERSIONS PART I – SPECTROMETRIC METHOD OF ASSESSING THE GRAFTING REACTION

ELASTOMER CLOROPRENIC GREFAT PENTRU NANODISPERSII ADEZIVE ECOLOGICE PARTEA I – METODA SPECTROMETRICĂ DE EVALUARE A REACȚIEI DE GREFARE

Laurenția ALEXANDRESCU[1], Maria FICAI[1], Minodora LECA[2], Zenovia MOLDOVAN[2]**

[1]National Research & Development Institute for Textile and Leather – Division: Leather and Footwear Research Institute, 93, Ion Minulescu St., Sect. 3, 031215-Bucharest, Romania, e-mail: *icpi@icpi.ro*, *laura_alexandrescu@yahoo.com*

[2]University of Bucharest, Faculty of Chemistry, Department of Analytical Chemistry, 4-12, Regina Elisabeta Blvd., Sect. 3, 030018-Bucharest, Romania, e-mail: *z_moldovan@yahoo.com*

GRAFTED CHLOROPRENE ELASTOMER FOR ECOLOGIC ADHESIVE NANODISPERSIONS
PART I – SPECTROMETRIC METHOD OF ASSESSING THE GRAFTING REACTION

ABSTRACT. The aim of this paper was to achieve elastomers with improved properties through grafting of functional chemical groups on the basic elastomer chain, namely chloroprene, to be used in the production of adhesives. The mechanical-chemical grafting technique was experimented, based on the chained radical mechanism of directed transformation of the structure and properties of the elastomer used in the study, namely chloroprene elastomer. Grafting on the structure of chloroprene rubber of functional groups was made by IR spectroscopy. Using this analysis technique allowed highlighting potential interactions between chloroprene rubber and grafting agent. From the results obtained it is found that the grafting agents used had changed the structure of chloroprene rubber, as far as the C – Cl and C = CH_2 links in the polymer chain are concerned, which have decreased depending on the grafting agent concentration. At the same time, besides the diminishing of the above-mentioned links, the occurrence of groups characteristic to the inserted grafting agents has been notices in the IR spectrum. The obtained grafted rubber has been used to manufacture chloroprene adhesive solutions, which have been characterized according to standards in force.
KEY WORDS: grafting, grafted polychloroprene, adhesives.

ELASTOMER CLOROPRENIC GREFAT PENTRU NANODISPERSII ADEZIVE ECOLOGICE
PARTEA I – METODA SPECTROMETRICĂ DE EVALUARE A REACȚIEI DE GREFARE

REZUMAT. În această lucrare s-a urmărit realizarea unor elastomeri cu proprietăți îmbunătățite prin grefarea unor grupări chimice funcționale pe lanțul elastomerului de bază, respectiv cel cloroprenic, cu utilizări în producția de adezivi. S-a experimentat tehnica de grefare mecano-chimică bazată pe mecanismul radicalic înlănțuit de transformare dirijată a structurii şi proprietăților elastomerului utilizat în studiu, respectiv elastomerul cloroprenic. Grefarea pe structura cauciucului cloroprenic a unor grupări funcționale s-a făcut cu ajutorul spectroscopiei IR. Utilizarea acestei tehnici de analiză a permis punerea în evidență a interacțiunilor posibile cauciuc cloroprenic – agent de grefare. Din rezultatele obținute se constată că agenții de grefare utilizați au modificat structura cauciucului cloroprenic, în ceea ce privește legăturile C – Cl şi C = CH_2 din lanțul polimeric, care s-au diminuat în funcție de concentrația de agent de grefare. Totodată, în afara diminuării legăturilor sus menționate s-a observat apariția în spectrul IR a unor grupări caracteristice agenților de grefare introduşi. Cauciucul grefat obținut a fost utilizat la fabricarea unor soluții de adezivi cloroprenici, care s-au caracterizat conform standardelor în vigoare.
CUVINTE CHEIE: grefare, policloropren grefat, adezivi.

ELASTOMÈRE CHLOROPRÈNE GREFFÉ POUR NANODISPERSIONS ADHÉSIVES ÉCOLOGIQUES
PARTIE I – LA MÉTHODE DE SPECTROMÉTRIE POUR ÉVALUER LES RÉACTIONS DU GREFFAGE

RÉSUMÉ. Dans ce papier, on a visé l'obtention des élastomères aux propriétés améliorés par greffage des groupes chimiques fonctionnels sur la chaîne d'élastomère de base, respectivement chloroprène, pour être utilisé dans la production d'adhésifs. On a expérimenté la technique du greffage mécanique et chimique basée sur le mécanisme radical enchaîné par la transformation dirigée de la structure et des propriétés d'élastomère utilisé dans l'étude, c'est-à-dire élastomère chloroprène. Le greffage sur la structure du caoutchouc chloroprène des groupes fonctionnels a été fait par spectroscopie IR. L'utilisation de cette technique d'analyse a mis en évidence les interactions potentielles entre caoutchouc chloroprène et agent de greffage. Les résultats obtenus montrent que les agents de greffage utilisés ont changé la structure du caoutchouc chloroprène, en ce qui concerne les liaisons C – Cl et C = CH_2 dans la chaîne polymérique, qui ont baissé en fonction de la concentration de l'agent de greffage. Cependant, outre la diminution des liens ci-dessus mentionnés on a observé l'apparition des groupes caractéristiques pour les agents de greffage introduits dans le spectre infrarouge. Le caoutchouc greffé obtenu a été utilisé dans la fabrication des solutions d'adhésifs chloroprène, qui ont été caractérisés selon les normes en vigueur.
MOTS CLÉS: greffage, polychloroprène greffé, adhesives.

INTRODUCTION

Research in the field of elastomer grafting has been stimulated by the necessity to elaborate processes and technologies that allow synthesis of compounds with preset properties.

INTRODUCERE

Cercetările în domeniul grefării elastomerilor au fost stimulate de necesitatea elaborării unor procedee şi tehnologii care să permită sinteza unor compuşi cu proprietăți prestabilite.

** Correspondence to: Laurentia ALEXANDRESCU, National Research & Development Institute for Textile and Leather – Division: Leather and Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu St., Sect. 3, 031215-Bucharest, Romania, e-mail: icpi@icpi.ro, laura_alexandrescu@yahoo.com*

In this paper, the aim was reuniting into mixed structures sequences from essentially different polymers: natural and synthetic, polar and non-polar, highly-elastic and vitreous, to cumulate the properties of initial polymers.

The mechanical-chemical grafting method has been used, which has been seen as an advantageous way of obtaining new products, by means of equipment currently used to process polymers. Mechanical-chemical grafting is based on the chained radical mechanism of directed transformation of structure and properties of the main classes of polymers used in the study, namely the chloroprene elastomer [1].

Grafting reactions have been conducted in monomer-polymer system, in which chemical reaction initiation has been carried out by mechanical radicals from splitting macromolecules belonging to polymers subjected to mechanical processing. Thus, non-polar polymers, such as polychloroprene, change their tendency of reticulation by grafting with acrylic and methacrylic acid, maleic and phthalic anhydride and methyl methacrylate.

Most polymer couples have been subjected to joint processing, for the purpose of improving technological and exploitation properties.

The new polymer types have been mainly used in the field of adhesives for vulcanized or cold sealed footwear, adherence values being much improved.

EXPERIMENTAL

Grafted polymers are a type of copolymers that are currently drawing attention of researchers and adhesive producers. Considering the importance of synthesizing compounds with preset properties, a series of methods based on the use of polycondensation and radical and ionic polymerization processes have been suggested. The studied methods can be thus categorized [2]:

1) Chemical methods:
   a) Chain transfer reaction;
   b) Copolymerization method;
   c) Active point method.
2) Methods using radiation, which comprise three types of processes:
   a) Irradiation of blend or solution of two high

În lucrarea prezentă s-a urmărit reunirea în structuri mixte a secvențelor provenind din polimeri esențiali diferiți: naturali şi sintetici, polari şi nepolari, înalt-elastici şi vitroşi, care să cumuleze proprietățile polimerilor inițiali.

S-a utilizat tehnica de grefare mecano-chimică, care a fost considerată ca o cale avantajoasă de obținere a unor produse noi, pe utilaje curent folosite în prelucrarea polimerilor. Grefarea mecano-chimică se bazează pe mecanismul radicalic înlănțuit de transformare dirijată a structurii şi proprietăților principalelor clase de polimeri utilizați în studiu, respectiv elastomerul cloroprenic [1].

Reacțiile de grefare au fost conduse în sistem monomer-polimer, în care inițierea reacțiilor chimice a fost realizată de mecano-radicali proveniți prin scindarea macromoleculelor aparținând polimerilor supuşi prelucrării mecanice. Astfel, polimerii nepolari, precum policloroprenul îşi modifică tendința de reticulare prin grefare cu acid acrilic şi metacrilic, anhidridă maleică şi ftalică şi metacrilat de metil.

În marea lor majoritate, cuplurile de polimeri au fost supuse prelucrării comune, în scopul îmbunătățirii unor proprietăți tehnologice şi de exploatare.

În principal, noile tipuri de polimeri s-au utilizat în domeniul adezivilor pentru încălțăminte vulcanizată sau lipită la rece, valorile aderențelor fiind mult îmbunătățite.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Polimerii grefați reprezintă un tip de copolimeri care în prezent atrag din ce în ce mai mult atenția cercetătorilor şi producătorilor de adezivi. Având în vedere importanța sintetizării unor compuşi cu proprietăți prestabilite, s-a propus o serie de metode bazate pe folosirea proceselor de policondensare şi polimerizare radicalică şi ionică. Metodele studiate pot fi grupate astfel [2]:

1) Metode chimice:
   a) Reacția de transfer de lanț;
   b) Metoda copolimerizării;
   c) Metoda punctelor active.
2) Metode ce utilizează radiațiile, care cuprind trei tipuri de procedee:
   a) Iradierea amestecului sau soluției a doi

polymers;

b) Irradiation of polymer found in contact with the monomer, in solution or emulsion;

c) Irradiation of polymer in argon environment.

3) Mechanical-chemical and mechanical-physical methods.

From the multitude of presented processes, in the case of chloroprene rubber, two grafting procedures have been established for experiments, according to the conditions of process and use, as follows:

I. The first process refers to obtaining chloroprene rubber grafted by processing on a roller and blender. For grafting chloroprene rubber on roller by the mechanical-chemical method, a basic blend specific to footwear adhesives – **A01** has been used, made up of ***Neopren AD 20 chloroprene rubber, zinc oxide, magnesium oxide, styrene phenol, phthalic anhydride,*** in which grafting agents have been introduced in different proportions, namely methacrylic acid **(AB1 – 10%, AB2 – 30%, AB3 – 50%)** and methyl methacrylate **(AC1 – 10%, AC2 – 30%, AC3 – 50%)**, according to Table 1.

polimeri înalți;

b) Iradierea polimerului care se găseşte în contact cu monomerul, în soluție sau emulsie;

c) Iradierea polimerului în mediu de argon.

3) Metode mecano-chimice şi mecano-fizice.

Din multitudinea de procedee prezentate, în cazul cauciucului cloroprenic, s-au stabilit pentru experimentări două procedee de grefare, conform condițiilor de prelucrare şi utilizare, astfel:

I. Primul procedeu se referă la obținerea cauciucului cloroprenic grefat prin prelucrare pe valț şi malaxor. Pentru grefarea prin metoda mecano-chimică a cauciucului cloroprenic pe valț s-a utilizat un amestec de bază specific adezivilor pentru încălțăminte – **A01**, format din ***cauciuc cloroprenic Neopren AD 20, oxid de zinc, oxid de magneziu, fenolstirenat, anhidridă ftalică,*** în care s-au introdus în diverse proporții agenți de grefare, respectiv acid metacrilic **(AB1 – 10%, AB2 – 30%, AB3 – 50%)** şi metacrilat de metil **(AC1 – 10%, AC2 – 30%, AC3 – 50%)**, conform Tabelului 1.

Table 1: Compositions of chloroprene rubber blends
Tabelul 1: Compoziții de amestecuri de cauciuc cloroprenic

Components/blends *Componenți/amestecuri*	Reference blend *Amestec referință*	Polymer grafted by mechanical-chemical method *Polimer grefat prin metoda mecano-chimică*						Polymer grafted by chemical method *Polimer grefat prin metoda chimică*		
	A01	AB1	AB2	AB3	AC1	AC2	AC3	AD1	AD2	AD3
Methacrylic acid *Acid metacrilic*	-	10	30	50	-	-	-	-	-	-
Methyl methacrylate *Metacrilat de metil*	-	-	-	-	10	30	50	10	30	50
Benzoperoxide(reaction initiating agent) *Peroxid de benzoil (inițiator de reacție)*								1	1	1
Toluene: chloroform/ 1:1 *Toluen: cloroform/ 1:1*								600	600	600
Hydroquinone (reaction stopping agent) *Hidrochinonă (întrerupător de reacție)*								0.5	0.5	0.5

The chloroprene rubber used in the study (Neopren AD 20) is characterized by a high crystallization and viscosity Mooney ML (1+4) at 100ºC, properties specific to elastomers used to produce adhesives for footwear.

The compounding-grafting operation has been carried out on a laboratory equipment (rubber), with the following characteristics:

- Capacity 2 kg;
- Coefficient of friction 1 – 1,25;

Cauciucul cloroprenic utilizat în studiu (Neopren AD 20) este caracterizat printr-o cristalizare ridicată şi vâscozitate Mooney ML (1+4) la 100ºC, proprietăți specifice elastomerilor utilizați la producerea adezivilor pentru încălțăminte.

Operația de compoundare-grefare a fost realizată pe un valț de laborator, cu următoarele caracteristici:

- Capacitate 2 kg;
- Coeficient de fricție 1 – 1,25;

- Roller cylinders heated at the temperature of 60ºC.

II. For the process of grafting by chemical method (active point method) a laboratory equipment specific to conditions imposed by work procedures has been put together (Figure 1). The equipment is made up of an electric heat-regulating water bath in which the reaction vessel has been inserted, consisting of a three-necked flask. The reaction vessel is made from heat resistant glass, to which a propeller agitator, a vacuum pump, a thermometer and a refrigerator can be adapted.

- Cilindrii valțului încălziți la temperatura de 60ºC.

II. Pentru procedeul de grefare prin metoda chimică (metoda punctelor active) s-a realizat o instalație de laborator specifică condițiilor impuse de modul de lucru (Figura 1). Instalația este compusă dintr-o baie de apă electrică termoreglabilă în care s-a introdus vasul de reacție ce constă dintr-un balon cu trei ştuțuri. Vasul de reacție este confecționat din sticlă termorezistentă, la care se poate adapta un agitator tip elice, o pompă de vid, un termometru şi un refrigerent.

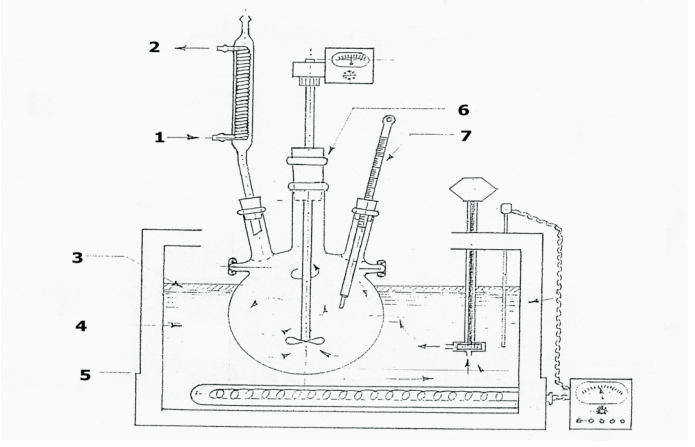


Figure 1. Equipment for chemical grafting of chloroprene rubber
1 – cooling agent input; 2 – cooling agent output; 3 – paraffin layer to prevent water evaporation; 4 – water; 5 – bath heating resistance; 6 – propeller agitator; 7 – thermometer.
Figura 1. Instalație de grefare chimică a cauciucului cloroprenic
1 – intrare agent răcire refrigerent; 2 – ieşire agent de răcire; 3 – strat parafină pentru a împiedica evaporarea apei; 4 – apă; 5 – rezistență încălzire baie; 6 – agitator elice; 7 – termometru.

Each instrument attached to the flask has a precise role in experimentation, namely [3]:

- The electric propeller agitator homogenizes the reaction mass;
- The vacuum pump exerts a pressure of 5 mm Hg in the vessel;
- The thermometer controls the temperature in the reaction mass;
- The refrigerator is connected to the source and prevents solvent evaporation from the reaction mass.
- With the help of this equipment, three types of grafted chloroprene rubber have been achieved, by increasing the grafting agent type; the recipes are presented in Table 1 (AD1, AD2, AD3).

The following work parameters have been used:

- Temperature 80 – 100ºC

Fiecare instrument ataşat balonului are un rol precis în experimentare, şi anume [3]:

- Agitatorul electric tip elice, omogenizează masa de reacție;
- Pompa de vid realizează o presiune de 5 mm Hg în vas;
- Termometrul controlează temperatura din masa de reacție;
- Refrigerentul este legat la sursă şi împiedică evaporarea solvenților din masa de reacție.
- Cu ajutorul acestei instalații, s-au realizat trei tipuri de cauciuc cloroprenic grefat, prin mărirea tipului de agent de grefare, recepturile fiind prezentate în Tabelul 1 (AD1, AD2, AD3).

Parametrii de lucru utilizați au fost:

- Temperatura 80 – 100ºC

- Pressure 5 mm Hg
- Rotational speed 80 rotations / minute
- Time 5 h

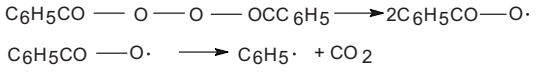
The second grafting process is a chemical process, in the presence of a catalyst. This reaction is based on a chained homolytic mechanism with three characteristic stages, namely: initiation, propagation and stopping. The reaction is sensitive to initiators (benzoperoxide) and inhibitors (hydroquinone). After an induction period (in which the inhibitors in the product are consumed), the addition reactions of radicals to the polymeric structure begin, forming increasing macroradicals. The life of growing radicals is very short. They react extremely quickly with the elastomer, practically turning directly into the polymer with final degree of polymerization. Hydroquinone has been used as reaction inhibitor, which released a hydrogen atom to the peroxide radical, becoming in its turn an inactive free radical, stabilized by conjugation, which cannot initiate other reaction chains. The stages of the described reaction are [4]:

- Presiunea 5 mm Hg
- Turația 80 rotații / minut
- Timpul 5 h

Cel de-al doilea procedeu de grefare este un procedeu chimic, în prezența unui catalizator. Această reacție se bazează pe un mecanism homolitic înlănțuit cu trei etape caracteristice, şi anume: inițiere, propagare şi întrerupere. Reacția este sensibilă la inițiatori (peroxid de benzoil) şi inhibitori (hidrochinonă). După o perioadă de inducție (în care se consumă inhibitorii prezenți în produs), încep reacțiile de adiție a radicalilor la structura polimerică formând macroradicali din ce în ce mai mari. Viața radicalilor în curs de creştere este foarte scurtă. Ei reacționează extrem de repede cu elastomerul transformându-se practic direct în polimerul cu grad de polimerizare final. Drept inhibitor de reacție s-a folosit hidrochinona, care a cedat radicalului peroxidic un atom de hidrogen, transformându-se la rândul ei în radical liber inactiv, stabilizat prin conjugare, care nu mai poate inița alte lanțuri de reacție. Etapele reacției descrise sunt [4]:

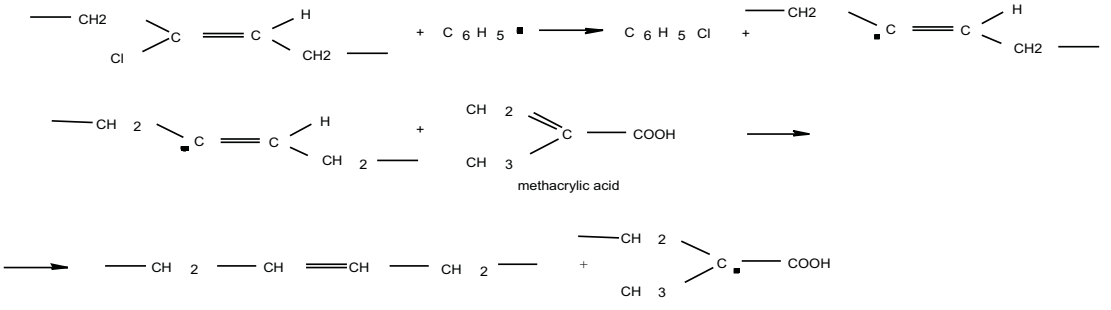
Initiation:

Inițiere:



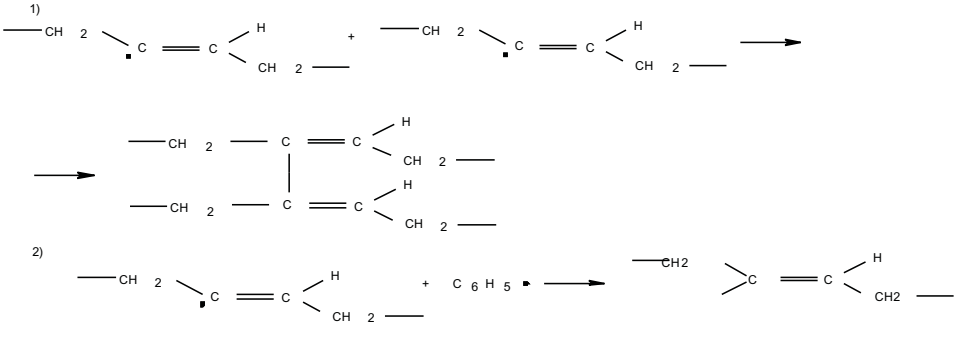
Propagation:

Propagare:



Stopping:

Întrerupere:



In this case, reactions are stopped with the help of an inhibitor, namely hydroquinone, which easily releases a hydrogen atom to the free radical, turning into free radicals poor in energy, which cannot initiate new reaction chains.

Following accomplished works, 10 blends of grafted chloroprene rubber have been obtained. These blends have been analyzed spectrometrically to obtain structure data.

RESULTS AND DISCUSSIONS

For determinations, an IR molecular absorption spectrometer has been used, in the range of 4000-400 cm^{-1} using the SPECORD 75 IR equipment.

The work method has been the following: the samples obtained by blending chloroprene rubber samples on roller with MgO, ZnO, phenolstyrene (as oxidant agent) and grafting agent (mentioned above) have been solubilized in toluene resulting solutions of 5% concentration [5, 6]. From these solutions transparent films have formed on 1-2 mm thick NaCl window. After solvent evaporation, spectra of studied samples have been recorded, presented in Figure 2.

These divide into four categories:

- Chloroprene rubber unprocessed on roller;
- Blend of chloroprene rubber with MgO, ZnO, phenolstyrene and phthalic anhydride, processed on roller;
- Blend of chloroprene rubber with MgO, ZnO, phenolstyrene, phthalic anhydride and grafting agent – methacrylic acid;
- Blend of chloroprene rubber with MgO, ZnO, phenolstyrene, phthalic anhydride and grafting agent – methyl methacrylate.

After carrying out determinations, the following have been found:

1) Spectra recorded for the chloroprene rubber sample (unprocessed on roller) and the blend of chloroprene rubber with MgO, ZnO and phenolstyrene (processed on roller) are similar. The signification of absorption bands that occur in both types of samples is presented in Table 2. To interpret IR absorption spectra, the following notations have been used:

- vibration intensity: i = intense; m = medium; s = weak;
- vibration type: v = valence vibration; r = sway vibration in the plane.

În acest caz, reacțiile se întrerup şi cu ajutorul unui inhibitor, respectiv hidrochinonă, care cedează uşor un atom de hidrogen radicalului liber, transformându-se în radicali liberi săraci în energie, ce nu pot iniția lanțuri noi de reacție.

În urma lucrărilor efectuate s-au obținut 10 amestecuri de cauciuc cloroprenic grefat. Aceste amestecuri au fost analizate spectrometric pentru obținerea unor date de structură.

REZULTATE ŞI DISCUȚII

Pentru determinări s-a utilizat un spectrometru de absorbție moleculară în IR, pe domeniul 4000-400 cm^{-1} utilizând aparatul SPECORD 75 IR.

Modul de lucru a fost următorul: probele ce au fost obținute prin amestecare pe valț a mostrelor de cauciuc cloroprenic cu MgO, ZnO, fenolstirenat (ca agent oxidant) şi agent de grefare (menționat mai sus) au fost solubilizate în toluen rezultând soluții de concentrație 5% [5, 6]. Din aceste soluții s-au format filme transparente pe fereastră de NaCl, cu o grosime de 1-2 mm. După evaporarea solventului s-au înregistrat spectrele probelor studiate, prezentate în Figura 2.

Acestea se împart în patru categorii:

- Cauciuc cloroprenic neprelucrat pe valț;
- Amestec de cauciuc cloroprenic cu MgO, ZnO, fenolstirenat şi anhidridă ftalică, prelucrat pe valț;
- Amestec de cauciuc cloroprenic cu MgO, ZnO, fenolstirenat, anhidridă ftalică şi agent de grefare – acid metacrilic;
- Amestec de cauciuc cloroprenic cu MgO, ZnO, fenolstirenat, anhidridă ftalică şi agent de grefare – metacrilat de metil.

În urma determinărilor efectuate s-au constatat următoarele:

1) Spectrele înregistrate pentru mostra de cauciuc cloroprenic (neprelucrată pe valț) şi respectiv amestecul de cauciuc cloroprenic cu MgO, ZnO şi fenolstirenat (prelucrat pe valț) sunt asemănătoare. Semnificația benzilor de absorbție ce apar la ambele tipuri de probe este prezentată în Tabelul 2. Pentru interpretarea spectrelor de absorbție în IR au fost utilizate următoarele notații:

- intensitatea vibrației: i = intensă; m = medie; s = slabă;
- tipul vibrației: v = vibrație de valență; r = vibrație de legănare în plan.

Table 2: Absorption bands of chloroprene rubber
Tabelul 2: Benzi de absorbție ale cauciucului cloroprenic

Absorption band (cm^{-1}) *Banda de absorbție (cm^{-1})*	Band attribution *Atribuirea benzilor*
2900 i	$v(CH_2)$ asymmetric
2820 s	$v(CH_2)$ symmetric
1640 i	$v(C=CH_2)$
1525 i	$v(C=CH_2)$
1280 s	$(CH_2)r$
1100 i	C-C
989 s	C-C
825 i	CH in $C=CH_2$ trans
600 i	C-Cl

Comparing the spectra of the two chloroprene rubber samples, it is found that in the case of the blend of chloroprene rubber with MgO, ZnO and phenolstyrene, weak bands occur in the 1150-1200 cm^{-1} and 550-650 cm^{-1} domain corresponding to vibrations of C-Cl bonds. This behaviour can be attributed to breakdown (following processing on roller, at 60°C).

Comparând spectrele celor două probe de cauciuc cloroprenic, se constată că în cazul amestecului de cauciuc cloroprenic cu MgO, ZnO şi fenolstirenat apar benzi slabe în domeniul 1150-1200 cm^{-1} şi respectiv 550-650 cm^{-1}, ce corespund unor vibrații ale legăturilor C-Cl. Această comportare poate fi pusă pe seama plastifierii (în urma prelucrării pe valț, la 60°C).

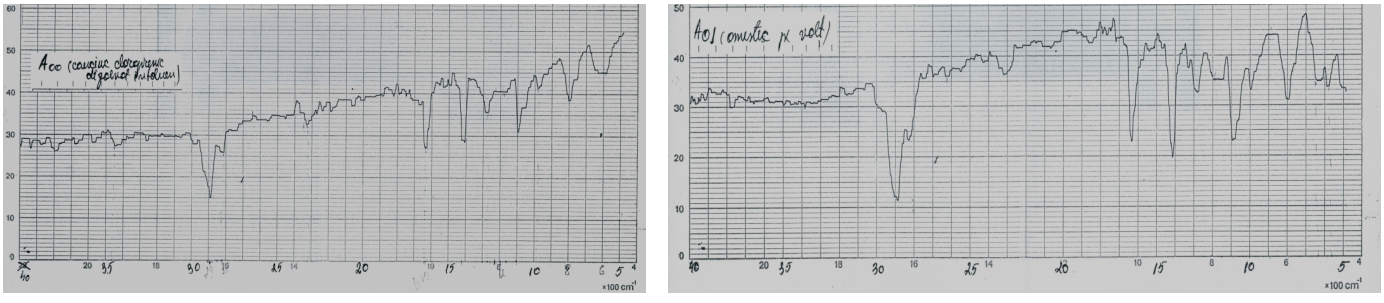


Figure 2. IR spectra for chloroprene rubber sample (unprocessed on roller) and for the blend of chloroprene rubber with MgO, ZnO and phenolstyrene (processed on roller) respectively
Figura 2. Spectre IR pentru mostra de cauciuc cloroprenic (neprelucrată pe valț) şi respectiv amestecul de cauciuc cloroprenic cu MgO, ZnO şi fenol-stirenat (prelucrat pe valț)

2) Another set of spectral determinations have been made for the following blends: chcloroprene rubber + MgO + ZnO + phenolstyrene + phthalic anhydride, namely AB1, AB2 and AB3 blends whose composition is described in Table 1 and which are presented in Figure 3. The following changes have been found compared to spectra from the samples in item (1);

- the occurrence of intense bands at 1750 cm^{-1} (valence vibrations $v_{C=O}$ in the -O-CO-O- group), 11000 cm^{-1}($v_{C=O}$ in the -CO-O-CO- anhydride group) and at 700 cm^{-1}

2) Un alt set de determinări spectrale s-au făcut pentru următoarele amestecuri: cauciuc cloroprenic + MgO + ZnO + fenolstirenat + anhidridă ftalică, respectiv amestecurile AB1, AB2 şi AB3 cu compoziția descrisă în Tabelul 1 şi prezentate în Figura 3. S-au constatat următoarele modificări față de spectrele mostrelor de la punctul (1):

- apariția unor benzi intense la 1750 cm^{-1} (vibrații de valență $v_{C=O}$ în gruparea -O-CO-O-), 11000 cm^{-1} ($v_{C=O}$ în gruparea anhidridă -CO-O-CO-) şi la 700 cm^{-1} (C-H în benzen meta-disubstituit), precum şi a unei benzi

(C-H in benzene meta-disubstituted), as well as a weak band at 1840 cm^{-1} ($v_{C=O}$ in the anhydride group);

- the change in intensity of absorption bands signaled in the spectrum of chloroprene rubber. Thus, an accentuated fall of the intensity of bands at 1640 cm^{-1} and 825 cm^{-1} is found. Also, in the place of the plateau at 550-650 cm^{-1} two bands at 510 and 650 cm^{-1} occur. The occurrence of bands at 1750, 1840 and 700 cm^{-1} respectively, corresponding to functional groups of phthalic anhydride can be attributed to the introduction of this compound in the blend structure. The intensity reduction of bands at 1640 and 825 cm^{-1} attributed to C=C groups can be considered a result of binding phthalic anhydride on the polymeric chain of chloroprene.

slabe la 1840 cm^{-1} ($v_{C=O}$ în gruparea anhidridă);

- modificarea intensității unor benzi de absorbție semnalate în spectrul cauciucului cloroprenic. Astfel, se constată o scădere accentuată a intensității benzilor de la 1640 cm^{-1} şi 825 cm^{-1}. De asemenea, în locul palierului de la 550-650 cm^{-1} apar două benzi la 510 şi respectiv 650 cm^{-1}. Apariția benzilor de la 1750, 1840 şi respectiv 700 cm^{-1}, corespunzătoare grupărilor funcționale ale anhidridei ftalice pot fi puse pe seama introducerii în structura amestecului a acestui compus. Micşorarea intensității benzilor de la 1640 şi 825 cm^{-1} atribuite unor grupări C=C poate fi considerată un rezultat al legării anhidridei ftalice pe lanțul polimeric al cloroprenului.

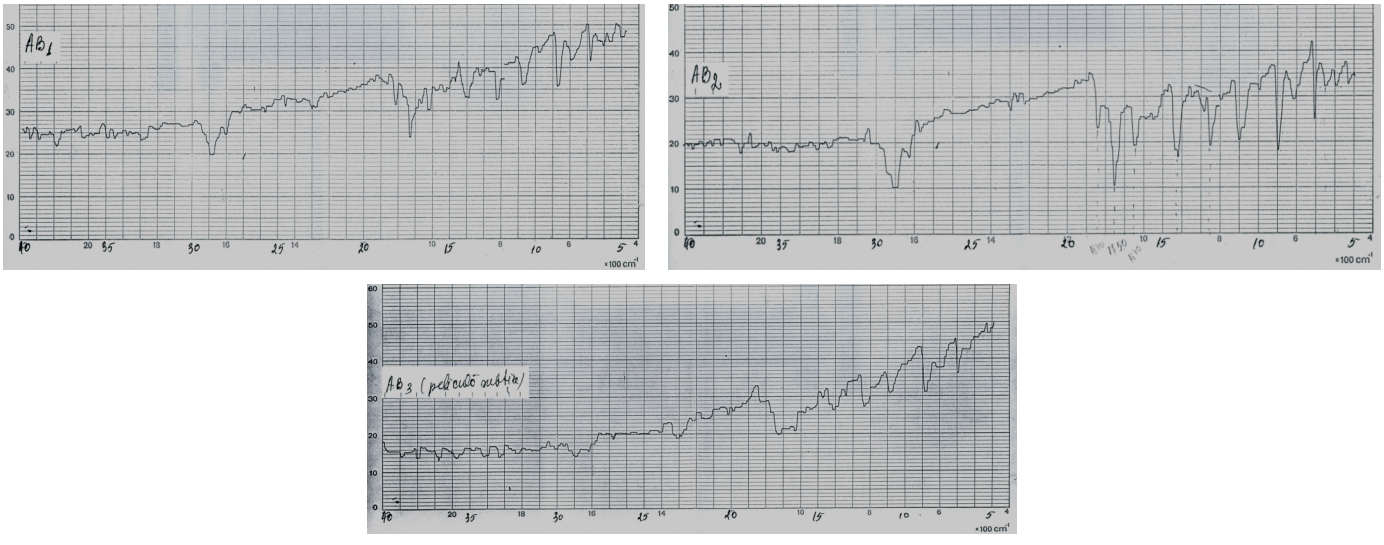


Figure 3. IR spectra recorded for blends AB1, AB2 and AB3 (Table 1)
Figura 3. Spectre IR pentru amestecurile AB1, AB2 şi AB3 (Tabelul 1)

3) The third series of spectra has been done for chloroprene rubber blends + MgO + ZnO + phenolstyrene + methacrylic acid, namely AC1, AC2 and AC3 blends whose composition is described in Table 1 and which are presented in Figure 4. As compared to spectra of samples in item (1) the following changes have been noticed: the bands at 2900 and 1640 cm^{-1} are greatly diminished. Also, the occurrence of an intense band is noticed at 1550 cm^{-1} ($v_{C=C}$ asymmetric in the COO- group). In the place of the plateau at 1150 - 1200 cm^{-1} occurs a weak band at 120 cm^{-1} ($v_{C=O}$ and OH in –COOH group). The peak at 1100 cm^{-1} has disappeared, and the bands at 825 and

3) A treia serie de spectre s-a făcut pentru amestecuri de cauciuc cloroprenic + MgO + ZnO + fenolstirenat + acid metacrilic, respectiv amestecurile AC1, AC2 şi AC3 cu compoziția descrisă în Tabelul 1 şi prezentate în Figura 4. Față de spectrele probelor de la punctul (1) s-au observat următoarele modificări: benzile de la 2900 şi 1640 cm^{-1} sunt mult diminuate. Se constată, de asemenea, apariția unei benzi intense la 1550 cm^{-1} ($v_{C=C}$ asimetric în gruparea COO-). În locul palierului de la 1150-1200 cm^{-1} apare o bandă slabă la 120 cm^{-1} ($v_{C=O}$ şi OH în gruparea -COOH). S-a constatat dispariția picului de la 1100 cm^{-1}, iar benzile de la 825 şi 600 cm^{-1} prezintă intensitate mai

600 cm^{-1} exhibit lower intensity. It is assumed that the changes occurred in the IR spectra are due to grafting of the methacrylic acid in the structure of chloroprene.

mică. Se presupune că modificările apărute în spectrele IR se datorează grefării acidului metacrilic în structura cloroprenului.

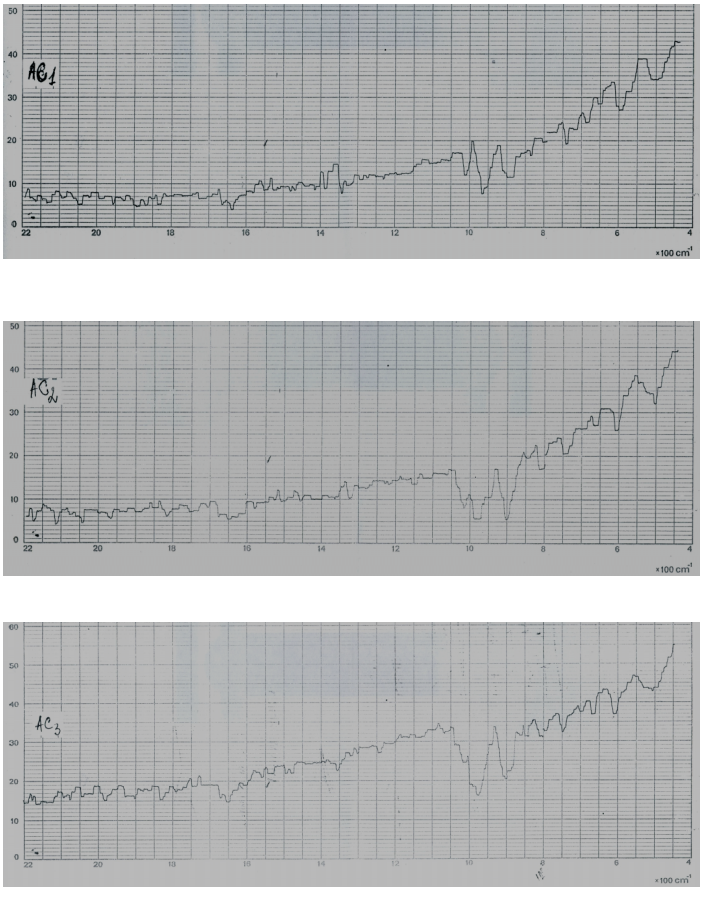


Figure 4. IR spectra for blends AC1, AC2 and AC3 (Table 1)
Figura 4. Spectre înregistrate pentru amestecurile AC1, AC2 şi AC3 (Tabelul 1)

4) The fourth series of spectra has been done for chloroprene rubber blends + MgO + ZnO + phenolstyrene + methyl methacrylate, namely AD1, AD2 and AD3 blends whose composition is described in Table 1 and which are presented in Figure 5. The only changes occurring in the spectra of these blends as compared to the chloroprene rubber blend are the following: the occurrence of weak bands at 1365 cm^{-1} (CH_3) and 800 cm^{-1} respectively (OH in C=C trisubstituted), which confirms the grafting of methyl methacrylate in the basic polymer structure.

4) A patra serie de spectre s-a făcut pentru amestecuri de cauciuc cloroprenic + MgO + ZnO + fenolstirenat + metacrilat de metil, respectiv amestecurile AD1, AD2 şi AD3 cu compoziția descrisă în Tabelul 1 şi prezentate în Figura 5. Singurele modificări ce apar în spectrele acestor amestecuri față de amestecul de cauciuc cloroprenic sunt următoarele: apariția unor benzi slabe la 1365 cm^{-1} (CH_3) şi respectiv 800 cm^{-1} (OH în C=C trisubstituită), ce atestă grefarea metacrilatului de metil în structura polimerului de bază.

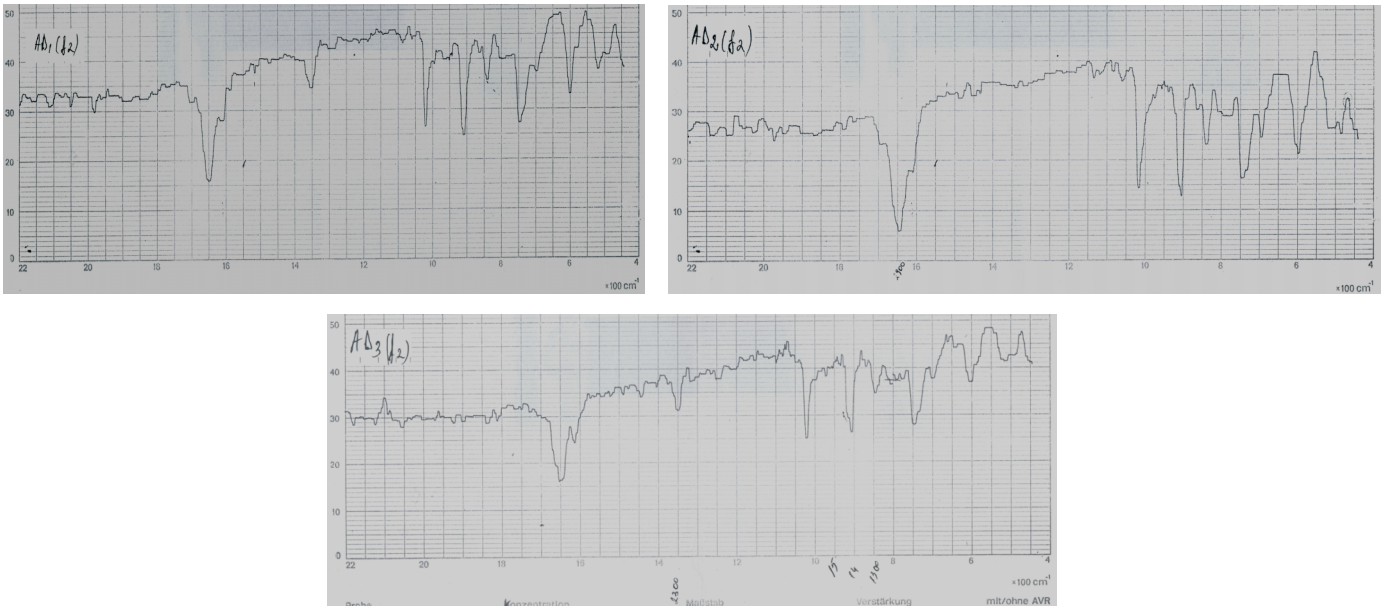


Figure 5. Spectra recorded for blends AD1, AD2 and AD3 (Table 1)
Figura 5. Spectre înregistrate pentru amestecurile AD1, AD2 şi AD3 (Tabelul 1)

CONCLUSIONS

The study regarding grafting functional groups on the structure of chloroprene rubber has been done by means of IR spectroscopy. Using this analysis technique has allowed highlighting possible interactions between chloroprene rubber and grafting agent. The simplicity of the analysis method, as well as the possibility of interpreting spectra based on spectra catalogues make this stage indispensable within a research programme whose subject is polymer blends.

From the obtained results, it is found that the grafting agents used have changed the structure of chloroprene rubber, as far as the C – Cl and C = CH_2 bonds from the polymer chain are concerned, which have diminished depending on the concentration of the grafting agent. At the same time, besides the diminishing of the above-mentioned links, the occurrence of groups characteristic to the inserted grafting agents has been noticed on the spectrum.

The obtained grafted rubber has been used to manufacture chloroprene adhesive solutions, which have been characterized according to standards in force and have proven the fact that the grafting process has optimized the adhesiveness of the chloroprene elastomer. Results of adhesiveness tests will be presented in the second part of this paper.

CONCLUZII

Studiul privind grefarea pe structura cauciucului cloroprenic a unor grupări funcționale s-a făcut cu ajutorul spectroscopiei IR. Utilizarea acestei tehnici de analiză a permis punerea în evidență a interacțiunilor posibile cauciuc cloroprenic – agent de grefare. Simplitatea metodei de analiză precum şi posibilitatea interpretării spectrelor pe baza cataloagelor spectrale fac indispensabilă această etapă în cadrul unui program de cercetare ce are ca obiect de studiu amestecuri de polimeri.

Din rezultatele obținute se constată că agenții de grefare utilizați au modificat structura cauciucului cloroprenic, în ceea ce priveşte legăturile C – Cl şi C = CH_2 din lanțul polimeric, care s-au diminuat în funcție de concentrația de agent de grefare. Totodată, în afara diminuării legăturilor sus menționate s-a observat apariția pe spectru a unor grupări caracteristice agenților de grefare introduşi.

Cauciucul grefat obținut a fost utilizat la fabricarea unor soluții de adezivi cloroprenici, care s-au caracterizat conform standardelor în vigoare şi au demonstrat faptul că procesul de grefare a optimizat adezivitatea elastomerului cloroprenic. Rezultatele testelor de adezivitate vor fi prezentate în partea a doua a prezentei lucrări.

REFERENCES

1. *Tullius, T.D., Comprehensive Supramolecular Chemistry, vol. 5, Pergamon, eds.: J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol, F. Vogtle, K.S. Suslick, Oxford,* ***1996,*** *317-343.*
2. Helissey, P., Giorgi–Renault, S., Renault, J., *Chem. Pharm. Bull.,* **1989**, **37**, 9, 2413-2425.
3. Gohy, J.F., Varshney, S.K., Jérôme, R., *Macromolecules,* **2001**, **34**, 3361.
4. Hassan, **P.A.**, Kulshreshtha, S.K., *J. Colloid Interface Sci.,* **2006, 300**, 744.
5. Kissa, E., Dispersions: Characterization, Testing, and Measurement, Surfactant Science Series vol. 84, **1999**, Dekker, New York.
6. Phillips, V.A., Lifshin, E., Structural characterization of materials by use of electron microscopy and spectroscopy**, Annual Reviews,** ***Mater. Sci*****., 1971, 1, 1-92.**
7. **Harnagea, F., Roşculeț, V.,** ***Leather and Footwear Journal*****, 2006, 6, 3, 13.**

SPAȚIUL EUROPEAN AL CERCETĂRII

Programul european MNT-ERA.NET

MNT-ERA.NET este o rețea vastă de programe în sprijinul Micro şi Nano Tehnologiei europene, lansată în 2004, care s-a desfăşurat în cadrul celui de-al şaselea program cadru al Uniunii Europene între 2004 şi 2008, continuându-şi activitatea în cadrul celui de-al şaptelea program cadru până în 2011. MNT-ERA.NET cuprinde 21 de țări şi regiuni europene, toate reprezentate de ministere naționale şi regionale sau de agenții de finanțare.

Obiectivul programului:

Programul urmăreşte creşterea competitivității industriei europene coordonând şi eficientizând măsurile de sprijin europene pentru micro şi nano tehnologii prin implementarea activităților coordonate şi asigurarea cooperării sustenabile între programele de finanțare participante.

MNT-ERA.NET oferă solicitări transnaționale anuale pentru proiecte de colaborare, reflectând nevoile şi provocările identificate de comunitatea europeană de cercetare-dezvoltare.

Țări participante:

Țările care pot participa sunt următoarele: Austria, Belgia/Flandra, Republica Cehă, Finlanda, Franța/Midi-Pyrénées, Germania, Ungaria, Luxemburg, Polonia, Portugalia, România, Slovacia, Slovenia, Spania/Țara Bascilor, Suedia, Elveția, Turcia. Vor fi acceptate consorțiile care includ cel puțin două părți din două țări/regiuni participante diferite.

Arii tematice:

- Sisteme de senzori pentru Siguranță, Mediu şi Amuzament (rețele de senzori, sisteme cognitive, spintronică, sisteme optice);
- Dispozitive medicale (monitorizarea prin rețea a parametrilor sănătății, biosenzori şi dispozitive de comandă, biointerfețe, dispozitive de tip „lab on chip”);
- Interfețe şi structuri funcționalizate (micro/nano straturi şi suprafețe, materiale micro/nano structurate, nano particule şi pulberi);
- Energie pentru o viață în mişcare (componente uşoare şi eficiente din punct de vedere energetic, generare de energie, mediu de stocare a energiei, sisteme fotovoltaice organice).

Termene limită:

- 12 aprilie 2010, ora 12:00 (ora Bruxelles-ului) – termenul limită pentru depunerea pre-propunerilor;
- 5 iulie 2010 – termenul limită pentru depunerea propunerii complete şi a cererilor de finanțare regională/națională;
- noiembrie 2010 – agențiile regionale/naționale iau decizia finală cu privire la finanțare şi se demarează primele proiecte.

Mai multe informații:
http://www.mnt-era.net/call2010

Cooperare europeană în domeniul cercetării ştiinţifice şi tehnice (COST)

Programul COST reuneşte cercetători şi experţi din diferite ţări care lucrează pe tematici specifice şi susţine în prezent peste 200 de reţele (acţiuni) ştiinţifice. COST nu finanţează cercetarea în sine, dar sprijină organizarea de activităţi precum reuniunile, conferinţele, schimburile ştiinţifice pe termen scurt şi acţiunile de informare a publicului.

Obiectivele programului:

- dezvoltarea ştiinţifică, tehnologică, economică, culturală sau societală a Europei;
- propuneri care joacă un rol de precursor pentru alte programe europene şi/sau iniţiate de cercetători la început de carieră;
- dezvoltarea unor legături mai strânse între cercetătorii Europei, esenţială pentru crearea Spaţiului european de cercetare (SEC);
- stimularea reţelelor de cercetare noi, inovatoare, interdisciplinare şi cuprinzătoare în Europa.

Solicitanţii eligibili sunt echipele de cercetători care vizează consolidarea bazelor pe care se construieşte excelenţa în domeniul ştiinţific în Europa.

Activităţi eligibile:

COST este structurată pe nouă domenii generale:

- biomedicină şi bioştiinţe moleculare;
- chimie şi ştiinţe şi tehnologii moleculare;
- ştiinţele pământului şi gestionarea mediului;
- alimentaţie şi agricultură;
- silvicultură, servicii şi produse forestiere;
- indivizi, societate, cultură şi sănătate;
- tehnologiile informaţiei şi comunicaţiilor;
- materiale, fizică şi nanoştiinţe;
- transport şi dezvoltare urbană.

Condiţii de finanţare:

- **cercetători din** cel puţin cinci state membre COST;
- sprijinul financiar poate fi în jur de 100.000 EUR pe an, pe o perioadă de 4 ani.

Propunerile vor fi evaluate în două etape:

- **propunerile preliminare** (maxim 1500 de cuvinte/3 pagini), care trebuie să conţină o descriere succintă a propunerii şi a impactului preconizat al acesteia;
- **propunerile complete** depuse de iniţiatorii propunerilor preliminare selecţionate, care fac obiectul unei evaluări inter pares („peer review”) conform criteriilor de evaluare.

Termene limită:

- **26 martie 2010, ora 17:00** (ora Bruxelles-ului) pentru depunerea propunerilor preliminare;
- 30 iulie 2010 pentru depunerea propunerilor complete (solicitate până la 14 mai 2010), deciziile fiind preconizate pentru luna decembrie 2010; se preconizează ca următoarea dată de depunere să fie 24 septembrie 2010.

Mai multe informaţii:
http://www.cost.esf.org/

ÎN SPRIJINUL IMM

Calendar orientativ lansări programe naționale 2010

Agenția pentru implementarea proiectelor şi programelor pentru IMM-uri a publicat calendarul orientativ al lansării programelor naționale destinate IMM-urilor pentru anul 2010.

CALENDARUL ORIENTATIV AL LANSĂRII PROGRAMELOR DE STIMULARE A ÎNFIINȚĂRII ŞI DEZVOLTĂRII ÎNTREPRINDERILOR MICI ŞI MIJLOCII FINANȚATE DE LA BUGETUL DE STAT 2010

Program de stimulare a înființării şi dezvoltării întreprinderilor mici şi mijlocii	Data estimativă a lansării (Luna)	Observații şi buget alocat
Programul de dezvoltare şi modernizare a activităților de comercializare a produselor şi serviciilor de piață	Martie 2010	5000 mii lei
Programul pentru dezvoltarea abilităților antreprenoriale în rândul tinerilor şi facilitarea accesului acestora la finanțare START	Martie 2010	6000 mii lei
Programul național multianual pe perioada 2002-2012 pentru susținerea meşteşugurilor şi artizanatului	Martie 2010	1000 mii lei
Programul național multianual pe perioada 2005-2012 pentru dezvoltarea culturii antreprenoriale în rândul femeilor manager din sectorul întreprinderilor mici şi mijlocii	Martie 2010	600 mii lei
Programul național multianual pe perioada 2002-2012 de înființare şi dezvoltare de incubatoare tehnologice şi de afaceri	Aprilie 2010	2400 mii lei
Schema cadru național temporar de acordare de ajutoare de stat pentru sprijinirea societăților afectate de actuala criză economică şi financiară	La alocare buget	Nu are buget alocat

Mai multe informații:
Agenția Națională pentru Întreprinderi Mici şi Mijlocii
http://www.aippimm.ro/

Apel pentru propuneri de proiecte comune de cercetare-dezvoltare România-Israel

România şi Israel lansează primul apel pentru propuneri de proiecte comune de cercetare-dezvoltare, punând accent pe dezvoltarea produselor inovatoare cu aplicații în toate domeniile tehnologice. Aplicanților li se cere să dezvolte soluții sau proiecte gata de comercializare cu un potențial comercial puternic pentru România, Israel şi Europa.

MATIMOP (Israeli Industry Center for R&D) şi ANCS (Autoritatea Națională pentru Cercetare Ştiințifică) vor sprijini proiectele comune C&D care vor implica parteneri din ambele țări. Programul se desfăşoară în colaborare cu programele de inovare Eureka şi Eurostars şi în conformitate cu procedurile acestora. MATIMOP, ANCS şi AMCSIT (Agenția Managerială de Cercetare Ştiințifică, Inovare şi Transfer Tehnologic – Politehnica) vor oferi asistența necesară partenerilor în fazele propunerii, evaluării şi monitorizării proiectului.

Arii tematice:

Deşi se acceptă proiecte din toate ariile tematice, se acordă o atenție specială următoarelor domenii:

- Ştiinţele vieţii şi sănătate
- Agricultură şi alimente
- Energie, apă şi mediu
- ICT şi HLS

Calificări:

- Parteneriatul trebuie să includă cel puţin o firmă comercială de cercetare-dezvoltare din România şi una din Israel; institutele de cercetare şi universităţile pot participa ca subcontractori, în funcţie de reglementările de finanţare ale fiecărei ţări.
- Pot participa şi firme din alte ţări, dar acestea nu vor fi finanţate de OCS (Office of the Chief Scientist Ministry of Industry Trade and Labor) sau de ANCS.
- Proiectul trebuie să aibă un avantaj evident şi valoare adăugată rezultată din cooperarea dintre participanţii din cele două ţări (o bază sporită de cunoştinţe, direcţii comerciale, acces la infrastructura C&D etc.).
- Proiectul trebuie să demonstreze contribuţia participanţilor din ambele ţări şi trebuie să fie semnificativ pentru ambii participanţi.

Termene limită:

- 15 mai 2010 pentru depunerea unei scurte descrieri a proiectului la MATIMOP şi ANCS simultan; descrierile vor fi evaluate de MATIMOP şi ANCS, iar rezultatele vor fi comunicate partenerilor în decurs de două săptămâni;
- 10 septembrie 2010 pentru depunerea cererilor de finanţare conform procedurilor naţionale; partenerii cu proiecte acceptate, inclusiv cei care se califică pentru EUREKA/Eurostars, vor fi instruiţi de MATIMOP şi AMCSIT despre modul de depunere a cererilor de finanţare.

Mai multe informaţii:
http://www.mct.ro/

Domenii majore de intervenţie / Operaţiuni	Data estimativă a lansării (Luna)	Observaţii şi buget alocat
Axa prioritară 1 - Un sistem de producţie inovativ şi ecoeficient **DMI 1.1 Investiţii productive şi pregătirea pentru competiţia pe piaţă a întreprinderilor, în special a IMM**		
Op. 1.1.1 - Sprijin financiar în valoare de până la 1.075.000 lei acordat pentru investiţii în întreprinderile mici şi mijlocii	**Mai 2010** (al treilea apel) Depunere continuă	**~ 70 mil. Euro** bugetul integral rămas disponibil pe operaţiune pe întreaga perioadă de programare
Op. 1.1.1 - Sprijin financiar în valoare cuprinsă între 1.075.001 - 6.450.000 lei acordat pentru investiţii în întreprinderile mici şi mijlocii	**Iulie 2010** (al treilea apel) Depunere la termen (3 luni de la lansare)	**~ 45 mil. Euro** bugetul integral rămas disponibil pe operaţiune pe întreaga perioadă de programare
Op. 1.1.1 - Sprijin pentru consolidarea şi modernizarea sectorului productiv prin investiţii tangibile şi intangibile pentru întreprinderi mari	**Martie 2010** (al doilea apel) Depunere la termen (3 luni de la lansare)	**~ 110 mil. Euro** bugetul integral rămas disponibil pe operaţiune pe întreaga perioadă de programare
Op. 1.1.2 - Sprijin pentru implementarea standardelor	**Iulie 2010** (al treilea apel) Depunere continuă	**~ 9,5 mil. Euro** din bugetul total 2007-2013 al operaţiunii, rămâne pentru următoarele apeluri o sumă de ~ 35 mil. euro
Op. 1.1.3 - Sprijin pentru accesul pe noi pieţe şi internaţionalizare	**Mai 2010** (al treilea apel) Depunere continuă	**~ 6 mil. Euro** din bugetul total 2007-2013 al operaţiunii, rămâne pentru următoarele apeluri o sumă de ~ 15 mil. euro
DMI 1.2. Accesul IMM la finanţare	În derulare – Fondul de participare JEREMIE (**100 mil. Euro**)	

DMI 1.3 Dezvoltarea durabilă a antreprenoriatului		
Op. 1.3.1 - Dezvoltarea structurilor de sprijin al afacerilor (SSA) de interes național și internațional – poli de competitivitate	**Decembrie 2010**	Achiziție de servicii de consultanță pentru definirea detaliilor operațiunii
Op. 1.3.2 - Sprijin pentru consultanță acordat întreprinderilor mici și mijlocii	**Iulie 2010** (al doilea apel) Depunere continuă	**~ 10 mil. Euro** din bugetul total 2007-2013 al operațiunii, rămâne pentru următoarele apeluri, sau eventuale realocări, o sumă de ~ 50 mil. euro
Op. 1.3.3 - Sprijin pentru integrarea întreprinderilor în lanțurile de furnizori sau clustere	**Decembrie 2010**	Corelare cu 1.3.1
Axa 2 - Creșterea competitivității economice prin cercetare-dezvoltare și inovare **DMI 2.1 Cercetarea în parteneriat între universități/institute de cercetare și întreprinderi în vederea obținerii de rezultate aplicabile în economie**		
Op. 2.1.1 - Proiecte de cercetare în parteneriat între universități/ instituții de cercetare și întreprinderi.	**Trim. II 2010** (al doilea apel) Depunere la termen (3 luni de la lansare)	**~ 50 mil. euro** din bugetul total 2007-2013 al operațiunii, rămâne pentru următorul apel o sumă de ~ 15 mil. euro
Op. 2.1.2 - Proiecte CD de înalt nivel științific la care vor participa specialiști din străinătate.	**-**	**- Buget epuizat**
DMI 2.2 Investiții în infrastructura de CDI și dezvoltarea capacității administrative		
Op. 2.2.1 - Dezvoltarea infrastructurii C-D existente și crearea de noi infrastructuri C-D (laboratoare, centre de cercetare).	-	- Buget epuizat (apel 2007; apel 2009)
Op. 2.2.2 - Dezvoltarea de poli de excelență.	**Decembrie 2010**	**20 mil. Euro** (bugetul integral al operațiunii pe întreaga perioadă de programare) – corelare cu 1.3.1
Op. 2.2.3 - Dezvoltarea unor rețele de centre C-D, coordonate la nivel național și racordate la rețele europene și internaționale de profil (GRID, GEANT).	-	- Buget epuizat
Op.2.2.4 - Întărirea capacității administrative.	-	- Buget epuizat (apel 2008; apel 2009)
DMI 2.3 Accesul întreprinderilor la activități de cercetare-dezvoltare si inovare		
Op. 2.3.1 - Sprijin pentru start-up-urile și spin-off-urile inovative.	În derulare Depunere continuă	Lansată în februarie 2008 – rămâne deschisă până la epuizarea bugetului operațiunii **(~17 mil. Euro)**
Op. 2.3.2 - Dezvoltarea infrastructurii de CD a întreprinderilor, cu crearea de noi locuri de muncă pentru CD.	**Martie 2010** (al doilea apel) Depunere la termen (3 luni de la lansare)	**~ 47 mil. Euro** (200 mil. lei) din bugetul total 2007-2013 al operațiunii, mai rămâne o sumă de ~ 15 mil. euro
Op. 2.3.3 - Promovarea inovării în cadrul firmelor.	**Trim. III 2010** (al doilea apel) Depunere la termen (3 luni de la lansare)	**~ 47 mil. Euro** (200 mil. lei) din bugetul total 2007-2013 al operațiunii, mai rămâne o sumă de ~ 10 mil. euro
Axa Prioritară 3 - Tehnologia informațiilor și comunicațiilor pentru sectoarele privat și public **3.1. Susținerea utilizării tehnologiei informației**		
Op. 3.1.1 Sprijinirea accesului la broadband și la serviciile conexe.	**Trim. II 2010** (al doilea apel) Depunere continuă	**~ 9 mil. Euro** din bugetul total 2007-2013 al operațiunii, mai rămâne o sumă de ~ 26 mil. euro
Domenii majore de intervenție / Operațiuni	**Data estimativă a lansării (Luna)**	**Observații și buget alocat**
Op. 3.1.2 Sprijin pentru autoritățile administrației publice locale pentru realizarea rețelelor broadband și a punctelor de acces public la internet in bandă largă (PAPI) în zonele de eșec al pieței.	**Decembrie 2010**	Lansarea e condiționată de definirea detaliilor de implementare și a elementelor de ajutor de stat
Op. 3.1.3 Sprijin pentru IMM-uri pentru realizarea rețelelor broadband și a punctelor de acces public la internet în bandă largă (PAPI) în zonele de eșec al pieței.	**Decembrie 2010**	Lansarea e condiționată de definirea detaliilor de implementare și a elementelor de ajutor de stat
Op. 3.1.4 Susținerea conectării unităților școlare la internet prin conexiuni broadband.	-	- Buget epuizat
3.2. Dezvoltarea și creșterea eficienței serviciilor publice electronice moderne		
Op. 3.2.1 Susținerea implementării de soluții de e-guvernare și asigurarea conexiunii la broadband, acolo unde este necesar.	-	Buget 142 mil. RON – reprezintă bugetul integral rămas disponibil. Bugetul total se va epuiza după contractarea apelului 2009
Op. 3.2.2 Implementarea de sisteme TIC în scopul creșterii interoperabilității sistemelor informatice.	Trim. III 2010 (al doilea apel) Depunere la termen (3 luni de la lansare)	~ 5,6 mil. Euro (Întregul buget rămas disponibil)

Op. 3.2.3 Susţinerea implementării de aplicaţii de E-Learning.	Martie 2010 (al doilea apel) Depunere la termen (3 luni de la lansare)	~ 19 mil. Euro (Întregul buget rămas disponibil)
Op. 3.2.4 Susţinerea implementării de soluţii de e-sănătate şi asigurarea conexiunii la broadband, acolo unde este necesar.	Martie 2010 – nivel central (al doilea apel) Trim. III 2010 – nivel local (al doilea apel) Depunere la termen (3 luni de la lansare)	~ 40 mil. Euro (Întregul buget rămas disponibil)
3.3. Dezvoltarea e-economiei		
Op. 3.3.1 Suport pentru implementarea sistemelor informatice integrate şi a altor aplicaţii electronice pentru managementul afacerilor.	**Trim. III 2010** (al doilea apel) Depunere continuă	**~ 20 mil. Euro** din bugetul total 2007-2013 al operaţiunii, mai rămâne o sumă de ~ 45 mil. euro
Op. 3.3.2 Suport pentru dezvoltarea sistemelor de comerţ electronic şi a altor soluţii electronice pentru afaceri.	**Octombrie 2010** (al doilea apel) Depunere continuă	**~ 10 mil. Euro** din bugetul total 2007-2013 al operaţiunii, mai rămâne o sumă de ~ 30 mil. euro
Axa Prioritară 4 - Creşterea eficienţei energetice şi a securităţii furnizării în contextul combaterii schimbărilor climatice DMI 4.1. Energie eficientă şi durabilă (îmbunătăţirea eficienţei energetice şi dezvoltarea durabilă a sistemului energetic din punct de vedere al mediului)		
A) Sprijinirea investiţiilor în instalaţii şi echipamente pentru întreprinderi din industrie, care să conducă la economii de energie, în scopul îmbunătăţirii eficienţei energetice.	În derulare Depunere continuă (4 ianuarie 2010 – 30 noiembrie 2010)	- **400 mil. lei (circa 95 milioane Euro)** - Din bugetul total 2007-2013 al operaţiunii, rămâne pentru următorul apel o sumă aproximativ egală
Domenii majore de intervenţie / Operaţiuni	**Data estimativă a lansării (Luna)**	**Observaţii şi buget alocat**
B) Sprijinirea investiţiilor în extinderea şi modernizarea reţelelor de transport al energiei electrice, gazelor naturale şi petrolului precum şi ale reţelelor de distribuţie a energiei electrice şi gazelor naturale, în scopul reducerii pierderilor în reţea şi realizării în condiţii de siguranţă şi continuitate a serviciilor de transport şi distribuţie – **partea de transport.**	În derulare Depunere continuă	- **57 mil. Euro –** bugetul integral al operaţiunii pe toată perioada de programare - Listă de proiecte eligibile (de la Transelectrica şi Transgaz) - Se aşteaptă confirmarea DG Competition cu privire la ajutorul de stat aplicabil.
B) Sprijinirea investiţiilor în extinderea şi modernizarea reţelelor de transport al energiei electrice, gazelor naturale şi petrolului precum şi ale reţelelor de distribuţie a energiei electrice şi gazelor naturale, în scopul reducerii pierderilor în reţea şi realizării în condiţii de siguranţă şi continuitate a serviciilor de transport şi distribuţie – partea de distribuţie.	**Martie 2010** (primul apel) Depunere la termen (3 luni de la lansare)	- Buget integral **28 mil. Euro** pe toată perioada de programare - Depinde de aprobarea ordinului de cheltuieli eligibile, precum şi de publicarea în Monitorul Oficial a Ordinului ministrului de aprobare a schemei de ajutor de stat - Ghidul solicitantului se afla în consultare publică
C) Investiţii în instalaţii de desulfurare a gazelor de ardere, arzătoare cu NOx redus şi filtre pentru Instalaţiile Mari de Ardere din grupuri modernizate-retehnologizate.	În derulare Depunere continuă	- Cererea lansată în august 2008 cu un buget de 71 mil. Euro, apel continuu valabil în tot cursul anului 2009 a fost prelungita până la 31 dec 2010 (în total circa 128 milioane de Euro) - Bugetul rămas disponibil 0 mil. Euro
DMI 4.2. Valorificarea resurselor regenerabile de energie pentru producerea energiei verzi		
Sprijinirea investiţiilor în modernizarea şi realizarea de noi capacităţi de producere a energiei electrice şi termice, prin valorificarea resurselor energetice regenerabile: a biomasei, a resurselor hidroenergetice (de mică putere), solare, eoliene, a biocombustibilului, a resurselor geotermale şi a altor resurse regenerabile de energie.	În derulare Perioada de depunere 4 ianuarie – 30 aprilie 2010	- **420 milioane lei (aprox. 100 mil. Euro)** - Din bugetul total 2007-2013 al operaţiunii, rămâne pentru 2011 o sumă de cca. 100 mil. Euro
DMI 4.3. Diversificarea reţelelor de interconectare în vederea creşterii securităţii furnizării energiei		
Sprijinirea investiţiilor pentru interconectarea reţelelor naţionale de transport al energiei electrice şi gazelor naturale cu reţelele europene.	În derulare Depunere continuă	- **57 mil. Euro –** bugetul integral al operaţiunii pe toată perioada de programare - Listă de proiecte eligibile (de la Transelectrica şi Transgaz) - Se aşteaptă confirmarea DG Competition cu privire la ajutorul de stat aplicabil

Mai multe informaţii:
http://amposcce.minind.ro/

Operațiunea "Sprijin pentru consolidarea şi modernizarea sectorului productiv prin investiții tangibile şi intangibile în întreprinderi mari”

POSCCE: AP 1 "Un sistem de producție inovativ şi eco-eficient", DMI 1.1 "Investiții productive şi pregătirea pentru competiția pe piață în special a IMM-urilor"

Obiectivele programului:

- Sprijină întreprinderile în creşterea cifrei de afaceri şi, implicit, a exporturilor;
- Conduce la realizarea de investiții moderne şi, implicit, la creşterea productivității întreprinderilor;
- Sprijină întreprinderile în introducerea de produse şi tehnologii noi;
- Sprijină întreprinderile româneşti să devină mai competitive pe piața internațională;
- Duce la creşterea gradului de inovare cu aplicabilitate în industrie.

Solicitanții eligibili pentru această operațiune sunt operatorii economici înregistrați legal în România care corespund definiției întreprinderilor mari, aşa cum este menționată în glosarul Ghidului solicitantului, sunt înființați în temeiul Legii nr. 31/1990 privind societățile comerciale (republicată, cu modificările şi completările ulterioare) şi îşi desfăşoară activitatea în România.

Activități eligibile:

Tipuri de proiecte care primesc finanțare:

- Proiecte cu un grad adecvat de inovare care să ducă la crearea de noi capacități de producție sau extinderea unora (proiecte inițiate în domenii care să ducă la întărirea poziției întreprinderilor pe piața internă şi externă, inclusiv prin crearea de noi relații productive şi comerciale);
- Proiecte pentru companiile care vor să implementeze noi produse sau servicii (investiții în utilaje şi tehnologii care să ducă la diversificarea producției prin fabricarea de produse noi, superioare calitativ şi eficiente din punctul de vedere al consumurilor energetice);
- Proiecte ce implică modernizarea şi dezvoltarea întreprinderilor prin investiții în echipamente şi utilaje de producție.

Condiții de finanțare:

Bugetul total al acestei cereri de propuneri de proiecte este de 450 milioane lei. Valoarea maximă a sprijinului financiar nerambursabil acordat: 20 milioane lei (dar nu mai mult de 5 milioane euro). Intensitatea maximă a sprijinului financiar nerambursabil, acordat din totalul costurilor eligibile este de:

- 40% pentru Regiunea Bucureşti-Ilfov;
- 50% pentru restul regiunilor.

Termene limită:

Perioada de depunere a cererilor de finanțare este **09.03.2010 - 31.05.2010**.

Mai multe informații:
http://amposcce.minind.ro/

APARIȚII EDITORIALE

În editura CERTEX au apărut noi lucrări ale cercetătorilor din INCDTP - Sucursala ICPI:

COMPOZITE POLIMERICE CU APLICAȚII ÎN DOMENIUL FINISĂRII PIELOR

Autori: Viorica Deselnicu, Mircea Dan Bucevschi, Monica Colț, Dana Corina Deselnicu

Problemele ecologice ocupă în zilele noastre un loc prioritar în preocupările multor țări, în special pentru țările puternic industrializate, unde există reglementări foarte severe legate de poluarea mediului. Industria de pielărie care este mare consumatoare de produse chimice din cele mai diferite tipuri este vizată în mod expres de aceste reglementări.

Problema ecologica a finisarii pieilor consta în reducerea, atât a compusilor organici volatili (VOC), cât si a compusilor cu toxicitate ridicata (de ex. formaldehida). Volatilizarea compusilor în agregatele de pulverizare a solutiilor de finisare, în tunelul de uscare a pieilor sau în alte locuri unde se efectueaza operatia de finisare, conduce la încarcarea atmosferei.

Rețelele Polimerice Interpenetrate (IPN) sunt considerate în prezent materiale avansate pentru viitor şi reprezintă o nouă provocare în domeniul finisării pieilor.

Lucrarea de față: „Contribuții la studiul rețelelor elastomere interpenetrate cu aplicații în domeniul finisării pieilor” corespunde tendințelor actuale prin realizarea de produse astfel proiectate, „tailor made”, încât să răspundă cerințelor specifice de reducere a poluării mediului. Cercetările s-au focalizat atât asupra componentelor individuale ale finisajului, cât şi asupra tehnologiei de aplicare.

Industria de pielarie trebuie sa-si îmbunatateasca strategiile pentru a fi mai competitiva într-o piata multinationala. Cheia succesului o reprezinta o strânsa colaborare dintre producatorii de auxiliari chimici si prelucratorii de piei. Cu siguranta vor aparea alte noi produse care vor largi posibilitatile tehnologice si vor contribui la cresterea calitatii produselor finite.

Pastele de pigmenti reactive realizate în cadrul acestei lucrari sunt o noua si interesanta optiune pentru finisarea pieilor si totodata o adevarata provocare contemporana vizând reducerea poluarii mediului, însotita de mentinerea gradului de functionalitate a produsului finit.

Lucrarea poate fi consultată la Biblioteca Institutului de Cercetări Pielărie Încălțăminte, str. Ion Minulescu nr. 93, sector 3 Bucureşti, sau poate fi achiziționată la aceeaşi adresă.

BREVETE DE INVENȚIE

Au fost acordate noi brevete ale cercetătorilor din INCDTP - Sucursala ICPI:

Autori: *Coară Gheorghe, Crâşmaru Mircea, Florescu Margareta Stela, Trandafir Viorica*

Invenția se referă la un procedeu de obținere a uleiului de ficat de rechin din Marea Neagră, ce constă în aceea că se spală ficatul de rechin cu apă rece timp de 10…15 min, se mărunțeşte, se încălzeşte în autoclavă la maximum 85°C, timp de 2…3 h, se răceşte, se separă uleiul de la partea superioară de apă şi de proteine, se colectează în recipiente şi se depozitează la rece 2…3 zile, la temperatura de -5…-10°C, se decantează şi se filtrează, iar fracțiunea limpede, care constituie 42…45%, se utilizează în scopuri farmaceutice.

ROMÂNIA

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI

Brevet de invenție

Nr. 122479

Acordat în temeiul Legii nr.64/1991 privind brevetele de invenție, republicată în Monitorul Oficial al României, Partea I, nr.541, din 08 august 2007.

Titular: INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE TEXTILE PIELĂRIE - SUCURSALA INSTITUTUL DE CERCETĂRI PIELĂRIE ÎNCĂLȚĂMINTE, BUCUREŞTI, RO

Titlul invenției: PROCEDEU DE OBȚINERE A ULEIULUI DE FICAT DE RECHIN DIN MAREA NEAGRĂ

Inventatori: COARĂ GHEORGHE, BUCUREŞTI, RO; CRÎŞMARU MIRCEA, CONSTANȚA, JUDEȚUL CONSTANȚA, RO; FLORESCU MARGARETA STELA, BUCUREŞTI, RO; TRANDAFIR VIORICA, BUCUREŞTI, RO

Descrierea invenției, revendicările şi desenele la care se face referință în acestea, fac parte integrantă din prezentul brevet de invenție.
Durata brevetului de invenție este de 20 ani, cu începere de la data de 20.04.2004, cu condiția plății taxelor anuale de menținere în vigoare a brevetului.

Confirm cele de mai sus prin semnarea şi aplicarea sigiliului
Director General

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI · ROMÂNIA ·

Bucureşti, Data eliberării 30.07.2009

LABORATORUL DE ÎNCERCĂRI FIZICO-MECANICE ŞI ANALIZE CHIMICE

din cadrul INCDTP - Sucursala Institutul de Cercetări Pielărie – Încălțăminte realizează următoarele tipuri de încercări fizico-mecanice şi analize chimice acreditate RENAR:

METODE GRAVIMETRICE – LABORATOR ANALIZE CHIMICE

Determinarea substantelor extractibile cu solventi - Piei finite şi produse colagenice; Cauciuc vulcanizat
Determinarea substantelor solubile in apa - Piei finite
Determinarea substantelor tanante - Tananti sintetici si vegetali
Determinarea continutului in substante grase - Uleiuri sulfatate
Determinarea cenusii - Piei finite şi produse colagenice; Talpi si încălțăminte de cauciuc; Ingrediente de cauciuc; Materiale auxiliare din industria de pielarie
Determinarea umiditatii si a continutului de materii volatile - Piei finite şi produse colagenice; Talpi si încălțăminte de cauciuc; Ingrediente de cauciuc; Materiale auxiliare din industria de pielarie
Determinarea continutului de substanta uscata - Materiale auxiliare pentru industria de pielarie; Ingrediente cauciuc; Adezivi pentru încălțăminte
Determinarea sulfului - Cauciuc vulcanizat; Determinarea bioxidului de siliciu; Amestecuri de cauciuc, talpi de cauciuc, fete de încălțăminte de cauciuc
Determinarea continutului de materii totale in suspensie - Ape uzate din industria de pielarie

METODE VOLUMETRICE

Determinarea oxidului de crom si a cromului trivalent - Piei finite; Materiale auxiliare pentru industria de pielărie
Determinarea conținutului de azot total si a substanței dormice - Piei finite şi produse colagenice
Determinarea oxidului de calciu; Determinarea oxidului de magneziu; Determinarea trioxidului de fier; Determinarea trioxidului de aluminiu - Amestecuri de cauciuc, tălpi de cauciuc, fete de încălțăminte de cauciuc
Determinarea consumului chimic de oxigen CCO - Ape uzate din industria de pielărie
Determinarea conținutului de substanțe extractibile cu eter de petrol - Ape uzate din industria de pielărie
Identificarea elastomerilor din amestecurile de cauciuc - Amestecuri de cauciuc vulcanizate şi nevulcanizate, tălpi şi fețe de încălțăminte din cauciuc

CROMATOGRAFIE IN STRAT SUBTIRE

Identificarea acceleratorilor de vulcanizare - Amestecuri de cauciuc,talpi de cauciuc, fete de incaltaminte de cauciuc
Identificarea agentilor de protectie - Amestecuri de cauciuc,talpi de cauciuc, fete de incaltaminte de cauciuc

CROMATOGRAFIE ÎN FAZA LICHIDA SI GAZOASA

Determinarea anumitor coloranți azoici prin cromatografie de înaltă performanță - Piei finite
Determinarea continutului de pentaclorfenol - Piei finite
Determinarea continutului de formaldehida - Piei finite

METODE SPECTROMETRICE

Identificarea PVC prin spectrometrie în infrarosu - Talpi încaltaminte

ÎNCERCĂRI PENTRU PIELE

Determinarea absorbției de apă în condiții statice - Piei finite
Determinarea densitatii aparente - Piei finite
Determinarea rezistentei la îndoire a fetei si a indicelui de crapare - Piei finite
Încercarea la îndoire - Piei finite
Indice de contractie - Piei si blanuri în curs de prelucrare si piei si blanuri finite
Rezistenta vopsirii la transpiratie - Piei finite
Determinarea moliciunii - Piei finite
Absorbtia si desorbtia apei - Încaltaminte. Branturi, acoperisuri de brant
Rezistența la tracțiune - Piei sintetice
Rezistenta la sfâsiere - Piei finite
Rezistenta la smulgere a lânii - Piei finite cu blana

NCERCĂRI PENTRU CAUCIUC

Determinarea elasticitatii - cauciuc vulcanizat
Determinarea rezistenței la sfâşiere - cauciuc vulcanizat
Deformarea remanentă la compresie - cauciuc vulcanizat sau termoplastic; materiale polimerice celulare
Rezistenta la compresie - materiale celulare flexibile
Contractia liniara - materiale celulare flexibile
Determinarea aderentei la textile - cauciuc vulcanizat
Determinarea rezistenței la flexiuni repetate(De Mattia) - cauciuc vulcanizat sau termoplastic
Determinarea rezistentei la îmbatrânire accelerata - cauciuc vulcanizat sau termoplastic
Încercarea la îndoire la temperatură scăzută - cauciuc vulcanizat sau termoplastic
Încercarea la îndoire la temperatura scazuta - materiale plastice
Determinarea masei - suporturi textile acoperite
Determinarea aderentei stratului de acoperire - suporturi textile acoperite
Determinarea rezistenței la flexiuni repetate - suporturi textile acoperite

INSTRUCTIONS TO AUTHORS

Presentation of papers

The scientific papers should be presented for publishing in Romanian and English by the Romanian authors, and in English by the foreign authors.

The text of the article should be clear and precise, as short as possible to make it understandable. As a rule, the paper should not contain more than fifteen pages, including figures, drawings and tables. The paper should be divided into heads and chapters in a logical sequence. Decimal classification is recommended. Manuscripts must meet high scientific and technical standards. All manuscripts must be typewritten using MS Office facilities, single spaced on white A4 standard paper (210 x 297 mm) in 11-point Times New Roman (TNR) font. Please note that the content of the articles is the sole responsibility of the authors.

Format. Title. Title (Centered, **12 pt.TNR** font) should be short and informative. It should describe the contents fully but concisely without the use of abbreviations.

Authors. The complete, unabbreviated names should be given (Centered, font TNR 10), along with the affiliation (institution), city, country and email address (Centered, **9 pt.TNR** font). The author to whom the correspondence should be addressed should be indicated, as well as email and full postal address.

Abstract: A brief abstract of no more than 200-250 words must accompany each manuscript (**8 pt. TNR** font). The abstract should describe the content and results of the paper.

Keywords. Authors should give 3-5 keywords.

Text. Introduction. Should include the aims of the study and results from previous notable studies.

Materials and Methods. Experimental methods should be described clearly and briefly.

Results and Discussions. This section may be separated into two parts. Unnecessary repetition should be avoided.

Conclusions. The general results of the research are discussed in this section.

Acknowledgements. Should be as short as possible.

References. Must be numbered in the paper, and listed in the order in which they appear.

***Diagrams,* Figures and Photographs** should be constructed so as to be easy to understand and should be named "Figures"; their titles should be given below the Figure itself. The figures should be placed immediately near (after or before) the reference that is being made to them in the text. Figures should be referred to by numbers, and not by the expressions „below" or „above". The number of figures should be kept to minimum (maximum 10 figures per paper).

Tables. Should be numbered consecutively throughout the paper. Their titles must be centered at the top of the tables (**12 pt. TNR** font). The tables text should be 9 **pt. TNR** font. Their dimensions should correspond to the format of the Journal page. Tables will hold only the horizontal lines defining the row heading and the final table line. The tables should be placed immediately near (after or before) the reference that is being made to them in the text. Tables should be referred to by numbers, and not by the expressions „below" or „above". The measure units (expressed in International Measuring Systems) must be explicitly presented.

Formulas, Equations and Chemical Reactions should be numbered by Arabic numbers in round brackets, in order of appearance, and should be centered. The literal part of formulas should be in Italics. Formulas should be referred to by Arabic numbers in round brackets.

Nomenclature. Should be adequate and consistent throughout the paper, should conform as much as possible to the rules for Chemistry nomenclature. It is preferable to use the name of the substances instead of the chemical formulas in the text.

References should be numbered consecutively throughout the paper in order of citation in square brackets; the references should list recent literature also. Footnotes are not allowed. If the cited literature is in other language than English, the English translation of the title should be provided, followed by the original language in round brackets. Example: Handbook of Chemical Engineer (in Romanian), vol. 2, Technical Press, Bucharest, **1951**, 87.

Citation of journal articles: all authors' names (surname, name initials), *abbreviated journal title*, article title,**year**, volume number, issue number, full page reference. Ex: Helissey, P., Giorgi–Renault, S., Renault J., *Chem. Pharm. Bull.,* **1989**, **37**, 9, 2413-2425.

In case the reference is not cited in original, the author(s) should also list the original paper that has been consulted.

Citation of texts from books: *authors' full name and name (initials)*, title of the book, issue number in Arabic numbers, publishing house, editors name (if present), city where the book has been published, **year of publication,** the page(s) containing the text that has been cited.

Citation of patents: all authors' names (surname, name initials), or company's name, country and patent number, **date of issuance.**

Manuscripts should be submitted in electronic format by email to the following address:

Dr. Viorica DESELNICU, *Editor-in-chief*
INCDTP - Leather and Footwear Research Institute (ICPI)
93 Ion Minulescu Street, code 030215, Bucharest, Romania
Phone: +4021-323.50.60; Fax: +4021-323.52.80.
E-mail: jlfjournal@gmail.com

INSTRUCȚIUNI PENTRU AUTORI

Prezentarea lucrărilor

Lucrările ştiinţifice se vor prezenta redacţiei spre publicare în limba română şi în limba engleză de către autorii români, şi în limba engleză de către autorii străini.

Conţinutul lucrării trebuie să fie clar şi cât mai concis posibil. Articolele nu vor depăşi 15 pagini, inclusiv figurile şi tabelele. Lucrarea va fi împărţită în paragrafe şi capitole într-o succesiune logică. Este recomandată clasificarea zecimală. Articolele vor întruni un înalt standard ştiinţific şi tehnic. Toate manuscrisele vor fi editate utilizând facilităţile MS Office (Word '97 sau ulterioare) pe hârtie albă A4 standard (210 x 297 mm) cu font Times New Roman (TNR) 11, spaţiere la un rând. Conţinutul articolelor este responsabilitatea autorilor.

Formatul lucrărilor. Titlu. Titlul trebuie să descrie concis conţinutul lucrării fără a folosi abrevieri. Titlul va fi centrat, font TNR 12.

Autori. Se preferă numele complet al autorilor (Centrat, font TNR 10), împreună cu afilierea (instituţia), oraşul, ţara şi adresa de email (Centrat, font TNR 9). Se va indica autorul pentru corespondenţă cu adresa completă.

Rezumat: Un rezumat de 200-250 cuvinte va însoţi lucrarea (font TNR 8). Rezumatul trebuie să descrie conţinutul lucrării şi rezultatele obţinute.

Cuvinte cheie. Se vor prezenta 3-5 cuvinte cheie.

Textul lucrărilor. Introducere. Va include obiectivele studiului şi rezultatele studiilor relevante anterioare.

Materiale şi Metode. Metodele experimentale vor fi descrise clar şi pe scurt.

Rezultate şi Discuţii. Această secţiune poate fi separată în două părţi. Se vor evita repetiţiile care nu sunt necesare.

Concluzii. În această secţiune vor fi discutate rezultatele generale ale cercetării.

Mulţumiri. Vor fi cât mai scurte posibil.

Bibliografie. Referinţele bibliografice vor fi numerotate în lucrare şi listate în ordinea în care apar în text.

***Diagrame,* figuri şi fotografii.** Vor fi construite în aşa fel încât să fie uşor de înţeles şi vor fi denumite „Figuri"; denumirea lor va fi dată sub figura propriu-zisă. Ele vor fi plasate imediat lângă (înainte sau după) referirea care se face la ele în text. Referirile la figuri se vor face prin numere, nu prin cuvintele „mai sus" sau „mai jos". Numărul figurilor să fie cel strict necesar (maxim 10).

Tabele. Vor fi numerotate în continuare cu cifre arabe. Fiecare va avea un titlu, centrat deasupra tabelului (TNR 11). Textul tabelului va respecta fontul TNR 9. Dimensiunile tabelelor trebuie să corespundă formatului revistei. Tabelele vor prezenta numai liniile orizontale ce delimitează capul de tabel şi sfârşitul tabelului. Tabelele vor fi plasate imediat lângă (înainte sau după) referirea care se face la ele în text. Referirile la tabele se vor face prin numere, nu prin cuvintele „mai sus" sau „mai jos". Unităţile de măsură folosite (exprimate în Sistem Internaţional) trebuie prezentate explicit.

Formule, ecuaţii şi reacţii chimice. Vor fi numerotate cu cifre arabe, în paranteză mică în ordinea apariţiei, şi vor fi plasate centrat. Partea literală a formulelor trebuie să fie scrisă cu caractere italice. Referirile din text la formule se pot face prin numere arabe scrise între paranteze rotunde.

Nomenclatură. Trebuie să fie corespunzătoare şi univocă, să se conformeze pe cât posibil regulilor pentru nomenclatura în chimie, iar în text este preferabil să se folosească numele substanţelor în loc de formule chimice.

Referinţe bibliografice. Vor fi numerotate în continuare, în ordinea citării, şi notate în text prin cifre corespunzătoare, în paranteze pătrate; bibliografia va conţine şi lucrări recent publicate. Nu este permisă folosirea notelor de subsol. Dacă lucrările citate sunt în altă limbă decât limba engleză, se va oferi titlul în limba engleză, urmat de precizarea limbii originale în paranteză rotundă. Exemplu: Handbook of Chemical Engineer (in Romanian), vol. 2, Technical Press, Bucharest, **1951**, 87.

Citarea articolelor din reviste: numele tuturor autorilor (nume, iniţiale prenume), titlul articolului, *titlul abreviat al periodicului*, **anul apariţiei**, numărul volumului, numărul ediţiei, paginile de început şi sfârşit ale articolului. Ex: Helissey, P., Giorgi–Renault, S., Renault J., *Chem. Pharm. Bull.,* **1989**, **37**, 9, 2413-2425.

În cazul în care referinţa nu a fost citată în original, se va indica după ea şi lucrarea care a fost consultată.

Citarea textelor din cărţi: numele şi prenumele (iniţiala) autorilor, titlul cărţii, numărul ediţiei în cifre arabe, editura, numele editorilor (dacă este cazul), localitatea, **anul apariţiei,** pagina (sau paginile) la care se face referirea.

Citarea brevetelor: numele tuturor autorilor (nume, iniţiale prenume), sau firmei, ţara şi numărul brevetului, **data.**

Manuscrisele se vor preda în format electronic la următoarea adresă, prin email:

Dr. Viorica DESELNICU *Editor şef*

INCDTP – Sucursala Institutul de Cercetare Pielărie – Încălţăminte (ICPI)

Str. Ion Minulescu nr. **93**., cod 030215, Bucureşti, România, Tel: +4021-323.50.60, Fax: +4021-323.52.80, E-mail: jlfjournal@gmail.com

INCDTP - SUCURSALA INSTITUTUL DE CERCETĂRI PIELĂRIE ÎNCĂLȚĂMINTE

ISSN 1583-4433

LUCRARE EDITATĂ CU SPRIJINUL MINISTERULUI EDUCAŢIEI, CERCETĂRII ŞI INOVĂRII DIN ROMÂNIA
AUTORITATEA NAŢIONALĂ PENTRU CERCETARE ŞTIINŢIFICĂ