REVISTA

DE PIELĂRIE ÎNCĂLŢĂMINTE

Leather and Footwear Journal

June / Iunie 2015
Volume / Volumul 15
Issue / Ediția 2

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

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

AIMS AND SCOPE

REVISTA DE PIELARIE INCALTAMINTE aims to present 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; Romanian Leather and Fur Producers Association, APPBR, Romania; Light Industry Owner's Federation – FEPAIUS, Romania.

COPYRIGHT

INCDTP – DIVISION: LEATHER AND FOOTWEAR RESEARCH INSTITUTE, 93 Ion Minulescu St., 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, CAB Database (CAB International, UK), Compendex and SCOPUS.

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 160 EURO for companies and 100 EUR for individual subscribers, and the rate for a single issue is 40 EUR. Subscriptions (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 St., sector 3; Tel./ Fax: (0040) 21 340.55.15; certex@ns.certex.ro

Site: http://revistapielarieincaltaminte.ro

Pagină Facebook: http://www.facebook.com/LeatherFootwearJournal

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; Asociaţiei Producătorilor de Piele şi Blană din România, APPBR, România; Federaţiei Patronale 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, CAB Database (CAB International, UK), Compendex şi SCOPUS.

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 160 euro pentru societăţi comerciale, 100 euro pentru persoane fizice, iar preţul unui singur număr este de 40 euro.

Abonamentele (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 Cercetări 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

Website: http://revistapielarieincaltaminte.ro

Facebook page: http://www.facebook.com/LeatherFootwearJournal

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
Dana Florentina GURAU
INCDTP - Division: Leather and Footwear Research Institute, Bucharest

EDITORIAL ADVISORY BOARD

Prof. Dr. Aurel ARDELEAN
Western University "Vasile Goldis" Arad
94-96 Revolutiei Blvd., 310025, Arad, Romania
Member of the Romanian Academy of Medical Sciences,
Member of Academy of Science, New York
Tel./Fax: +40 257 28 03 35
e-mail: rectorat@uvvg.ro

Prof. Dr. Altan AFSAR
Ege University Faculty of Engineering
Leather Engineering Department
35100, Bornova, Izmir, Turkey
Tel: + 90 232-3884000/2644; Fax: +90 232 342 53 76
e-mail: altan.afsar@ege.edu.tr
http://deri.ege.edu.tr

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

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

Prof. Dr. John SWIGER
Our Lady of the Lake University,
San Antonio, Texas, USA
411 SW 24th Street, San Antonio, TX 78207
Tel.: 210-434-6711 (local); Fax: 210-431-4036
e-mail: jaswiger@lake.ollusa.edu
http://www.ollusa.edu/

Prof. Dr. Margareta FLORESCU
The Bucharest Academy of Economic Studies
6 Piata Romana, 010374, Bucharest, Romania
Tel.: +40 21 319 1900; + 40 21 319 1901
Fax: +40 21 319 1899
e-mail: icefaceus@yahoo.com

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

Prof. Dr. Wuyong CHEN
National Engineering Laboratory for Clean Technology of Leather Manufacture,
Sichuan University, Chengdu 610065, Sichuan, P. R. China
Tel: +86-(0)28-85404462; +86-28-85405840
Fax: +86-28-85405237
e-mail: wuyong.chen@163.com

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

Assoc. Prof. Dr. Sergiu Stelian MAIER
"Gh. Asachi" Technical University of Iasi
67 Dimitrie Mangeron Blvd., Iasi, Romania
Tel.: +40 232 21 23 22; Fax: +40 232-21 16 67
e-mail: smaier@ch.tuiasi.ro

Dipl. Eng. Mariana VOICU
Ministry of Economy, Trade and Business Environment
152 Calea Victoriei, sector 1, 010096,
Bucharest, Romania
Tel. +4021/2025158; Fax: +4021/2025159
e-mail: Mariana_Voicu@minind.ro

Dipl. Eng. Dorel ACSINTE
Director of S.C PIELOREX S.A.
President of Romanian Leather and Fur Producers Association, APPBR
33 A, Prelungirea Sos. Giurgiului, Jilava, Ilfov, Romania
Tel. + 40 31 425 5556; Fax + 40 21 457 1018
e-mail: pielorexsa@yahoo.com, appb.ro@gmail.com

Assoc. Prof. Dr. Aura MIHAI
"Gh. Asachi" Technical University of Iasi
67 Dimitrie Mangeron Blvd., Iaşi, Romania
Tel.: +40 232 21 23 22; Fax: +40 232-21 16 67
e-mail: amihai@tex.tuiasi.ro

Assist. Prof. Dr. Dana DESELNICU
University "Politehnica" of Bucharest
1-7 Polizu, sector 1, 011061, Bucharest, Romania
Tel.: +40 021 212 99 52
e-mail: d_deselnicu@yahoo.com

	CONTENTS	CUPRINS	SOMMAIRE	
Jin ZHOU Jianxin WU Yaoxia LIU Bo XU Wuyong CHEN	Care of patient lying with varied supine angles: a quantitative pressure evaluation	Îngrijirea pacienţilor în poziţia de decubit dorsal cu variaţia unghiului de înclinaţie: evaluarea cantitativă a presiunii	Soins des patients en décubitus dorsal en variant les angles d'inclinaison: l'évaluation quantitative de la pression	61
Rodica Roxana CONSTANTINESCU Viorica DESELNICU Marian CRUDU Gabriela MACOVESCU Luminiţa ALBU	Comparative study regarding leather biodegradability	Studiu comparativ privind biodegradabilitatea pielii	Étude comparative sur la biodégradabilité du cuir	73
Xiaoyun JIAN Bo TENG Jinwei ZHANG Yanping GAO Wuyong CHEN	A liming process with sodium silicate compound as a swelling agent	Proces de cenuşărire cu un compus pe bază de silicat de sodiu ca agent de gonflare	Un processus de chaulage en utilisant un composé du silicate de sodium comme agent gonflant	85
Mihaela NIŢUICĂ Aurelia MEGHEA Laurenţia ALEXANDRESCU Roxana TRUŞCĂ Ovidiu OPREA	Dynamically cured polymer composite based on PP and EPDM for the footwear industry	Compozit polimeric vulcanizat dinamic pe bază de PP şi EPDM pentru industria de încălţăminte	Composite polymérique vulcanisé dynamiquement à base de PP et EPDM pour l'industrie de chaussures	95
Yanping GAO Shuang YANG Xiaoyun JIAN Lucreţia MIU Carmen GAIDĂU Wuyong CHEN	Effect of artificial acid rain on aluminium tanned leather	Influenţa ploii acide artificiale asupra pielii tăbăcite cu aluminiu	L'effet de la pluie acide artificielle sur le cuir tanné à l'aluminum	107
	European Research Area	Spaţiul european al cercetării	Espace Européen de la Recherche	117
	Supporting SMEs	În sprijinul IMM-urilor	A l'appui des PME	119
	National and International Events	Evenimente interne şi internaţionale	Evénements nationaux et internationaux	124
	Patents, awards and medals	Brevete de invenţie, premii şi medalii	Brevets d'invention, prix, médailles	130
	Useful information	Informaţii utile	Informations utiles	132

CARE OF PATIENT LYING WITH VARIED SUPINE ANGLES: A QUANTITATIVE PRESSURE EVALUATION

ÎNGRIJIREA PACIENŢILOR ÎN POZIŢIA DE DECUBIT DORSAL CU VARIAŢIA UNGHIULUI DE ÎNCLINAŢIE: EVALUAREA CANTITATIVĂ A PRESIUNII

Jin ZHOU[1,2], Jianxin WU[2], Yaoxia LIU[3], Bo XU[1], Wuyong CHEN[1,4*]

[1]National Engineering Laboratory for Clean Technology of Leather Manufacture, Sichuan University, Chengdu 610065, P. R. China

[2]Science Lab, Zhejiang Red Dragonfly Footwear co., LTD, Wenzhou 325105, P. R. China

[3]Sichuan Provincial People's Hospital, Chengdu 610000, P. R. China

[4]Key Laboratory for Leather Chemistry and Engineering of the Education Ministry, Sichuan University, Chengdu 610065, P. R. China

CARE OF PATIENT LYING WITH VARIED SUPINE ANGLES: A QUANTITATIVE PRESSURE EVALUATION

ABSTRACT. The aim of this study was to clarify the pressure distribution of patient lying with varied supine angle on the standard hospital mattress (SHM) and sheep skin mattress (SSM), and then to compare the pressure relieving of those two kinds of mattresses which have been widely used in the pressure prevention. Eighteen healthy students were recruited from the university. Pressure distribution of SHM and SSM were measured by mFLEX measurement system in the supine angle of 0°, 30°, 60° and 90°. Pressure areas were divided into four parts: total, back, sacrum and heel area, under which peak pressure (PP) (mmHg), mean pressure (MP) (mmHg) and contact area (CA) (cm^2) were calculated. One-way ANOVA shows that with the supine angle change from the level to the vertical status, PP and CA at sacrum area was increasing as well, but PP at sacrum was still high in the 90° supine angle; further Paired T test records that majority PP values were proved to be significantly reduced by the usage of SSM in each supine angle, in contrast with the control group of standard hospital mattress and pressure reduction of MP was limited. Although positive outcomes were observed in each supine angle when the SSM was applied, further improvement of SSM in the aspect of shape was still required, such as a 3D structure was introduced to lower the higher pressure at the sacrum area.

KEY WORDS: bed sores; pressure ulcer; mattresses; nursing assessment; nursing care

ÎNGRIJIREA PACIENŢILOR ÎN POZIŢIA DE DECUBIT DORSAL CU VARIAŢIA UNGHIULUI DE ÎNCLINAŢIE: EVALUAREA CANTITATIVĂ A PRESIUNII

REZUMAT. Scopul acestui studiu a fost acela de a clarifica distribuţia presiunii la pacienţii aflaţi în poziţia decubit dorsal cu variaţia unghiului de înclinaţie pe o saltea de spital obişnuită (SHM) şi pe o saltea din blană de oaie (SSM), şi apoi de a compara reducerea presiunii cu ajutorul celor două tipuri de saltele care au fost utilizate pe larg la reducerea presiunii. S-au recrutat optsprezece studenţi sănătoşi de la universitate. S-a măsurat distribuţia presiunii utilizând SHM şi SSM cu sistemul de măsurare mFLEX la unghiurile de înclinaţie de 0°, 30°, 60° şi 90°. Zonele de presiune au fost împărţite în patru părţi: zona totală, zona dorsală, zona sacrală şi zona călcâiului, pentru care s-au calculat presiunea maximă (PP) (mmHg), presiunea medie (MP) (mmHg) şi zona de contact (CA) (cm^2). Analiza One-way ANOVA arată că, odată cu schimbarea unghiului de înclinaţie din poziţie orizontală în poziţie verticală, PP şi CA în zona sacrală au crescut, de asemenea, dar PP în zona sacrală a fost ridicată la un unghi de înclinaţie de 90°. În plus, testul t împerecheat a arătat că majoritatea valorilor PP s-au dovedit a fi semnificativ reduse prin utilizarea SSM la fiecare unghi de înclinaţie, spre deosebire de grupa martor care a utilizat salteaua de spital obişnuită, iar reducerea presiunii medii a fost limitată. Deşi s-au observat rezultate pozitive la fiecare unghi de înclinaţie atunci când s-a utilizat SSM, sunt necesare în continuare îmbunătăţiri în privinţa formei SSM, cum ar fi introducerea unei structuri 3D pentru a reduce presiunea ridicată din zona sacrală.

CUVINTE CHEIE: escare; ulcer de presiune; saltele; evaluarea îngrijirii medicale; îngrijire medicală

SOINS DES PATIENTS EN DÉCUBITUS DORSAL EN VARIANT LES ANGLES D'INCLINAISON: L'ÉVALUATION QUANTITATIVE DE LA PRESSION

RÉSUMÉ. Le but de cette étude a été de clarifier la répartition de pression chez les patients en décubitus dorsal avec la variation de l'angle d'inclinaison sur un matelas d'hôpital standard (SHM) et un matelas de peau de mouton (SSM), puis de comparer le soulagement de la pression en utilisant ces deux type de matelas qui ont été largement utilisés dans le soulagement de la pression. Dix-huit étudiants en bonne santé ont été recrutés de l'université. On a mesuré la distribution de la pression avec SHM et SSM par le système de mesure de mFLEX avec l'angle d'inclinaison de 0°, 30°, 60° et 90°. Les zones de pression ont été divisées en quatre parties: la zone totale, la zone dorsale, la zone du sacrum et la zone du talon, pour lesquelles on a calculé la pression maximale (PP) (mmHg), la pression moyenne (MP) (mmHg) et la zone de contact (CA) (cm^2). L'analyse de variance montre que le changement de l'angle d'inclinaison de la position couchée à la position verticale, PP et CA dans la zone du sacrum ont augmenté, mais PP dans la zone du sacrum était encore haute à l'angle de 90° en position couchée. En outre, le test T a révélé que la majorité des valeurs de PP ont été significativement réduites par l'utilisation de SSM dans chaque angle en position couchée, en contraste avec le groupe de matelas d'hôpital standard et la réduction de la pression de moyenne était limitée. Bien que des résultats positifs ont été observés dans chaque angle d'inclinaison lorsqu'on a appliqué le SSM, une amélioration de SSM dans l'aspect de la forme est toujours nécessaire, par exemple une structure en 3D a été introduite pour abaisser la haute pression à la zone du sacrum.

MOTS CLÉS: escarres; ulcère de pression; matelas; évaluation des soins infirmiers; soins infirmiers

** Correspondence to: Wuyong CHEN, National Engineering Laboratory for Clean Technology of Leather Manufacture, Sichuan University Chengdu 610065, P. R. China, Phone number: 008613330945940. Fax: 86-28-85405237, email: wuyong.chen@163.com*

INTRODUCTION

Occurrence of pressure ulcer is always accompanied by a high pressure [1] and hampered vascular circulation [2, 3]. According to the human structure, in the posture of supine lying, the protrusions of bone, such as scapula at back, sacrum of buttock and foot calcaneus, construct a plane to support the whole body weight [4], at which relatively higher contact pressures are usually observed. Particularly, the majority of the body mass is concentrated at the middle of the body in supine posture and the highest incidence of ulceration was found at the sacrum area [5, 6]. Thereby the long-term hospitalized patients who suffered from immobility or disability were the high-risk groups [7] and advance interventions in the nursing stage appear to be crucial.

Scientific way to avoid the occurrence of ulcer is to lower the pressure and promote the circulation of vascular system. Currently, both the way of turnover and application of constant low pressure (CLP) system could achieve well ulcer prevention. In terms of CLP system, they were mainly classified into two groups [8, 9]: one was the Low-tech CLP, for instance the sheepskin mattress; another was alternative pressure air mattress (APAM) which was composed of large air units and it adjusted the contact area by the inflation or deflation of these units [10]. Purposely inflation or deflation of APAM shifted the centre of pressure and avoided the long time loading on the same place; whereas, APAM was expensive and it was proved not to be superior to the low-tech CLP in ulcer prevention [8]. Another easy way to solve the problem of pressure concentration is the approach of turnover. However this method becomes difficult when the patient has a heavy weight or the patient is sleeping at night. Similar with the above method, changing the supine angle could also transfer the centre of pressure and avoid pressure concentration; meanwhile varied supine angle made the patient convenient to have daily activities, such as eating and watching TV. Further, the pressure distribution in the varied supine angle of patient was not clear and the risk of those postures contributing to the occurrence of ulcer was still unknown.

INTRODUCERE

Apariţia ulcerului de presiune este întotdeauna însoţită de o presiune ridicată [1] şi de circulaţie sanguină îngreunată [2, 3]. Conform structurii umane, în poziţia de decubit dorsal, proeminenţele osoase, cum ar fi omoplatul, osul sacru şi calcaneul, constituie o structură de sprijin pentru a susţine întreaga greutate corporală [4], la nivelul căreia se observă de obicei presiuni de contact relativ mai mari. Cea mai mare parte a masei corpului se concentrează în mod special la mijlocul corpului în poziţia de decubit dorsal, iar cea mai mare incidenţă de ulceraţii se întâlneşte în zona sacrală [5, 6]. Astfel, pacienţii spitalizaţi pe termen lung care prezintă imobilitate sau handicap constituie grupele cu risc ridicat [7], iar intervenţiile preventive în etapa de îngrijire medicală par a fi cruciale.

Metoda ştiinţifică pentru evitarea apariţiei ulceraţiilor este de a reduce presiunea şi de a facilita circulaţia sistemului vascular. În prezent, ulceraţiile pot fi prevenite prin schimbarea poziţiei şi prin aplicarea sistemelor de presiune joasă constantă (CLP). În ceea ce priveşte sistemele CLP, acestea au fost clasificate în două grupe principale [8, 9]: una de nivel tehnologic scăzut, de exemplu, salteaua din blană de oaie; şi cealaltă reprezentată de o saltea cu presiune alternativă (APAM), compusă din celule mari pentru circulaţia aerului, cu ajustarea zonei de contact prin inflaţia sau deflaţia acestor celule [10]. Inflaţia sau deflaţia intenţionată a APAM duce la deplasarea centrului de presiune şi evită apăsarea unei zone timp îndelungat; însă sistemul APAM este scump şi s-a dovedit a fi inferior sistemului CLP de nivel tehnologic scăzut în prevenirea ulceraţiilor [8]. Un alt mod simplu de a rezolva problema concentrării presiunii este schimbarea poziţiei. Totuşi, această metodă devine dificilă atunci când pacientul are o greutate mare sau în timpul somnului. Similar metodei de mai sus, schimbarea unghiului de înclinaţie ar putea transfera, de asemenea, centrul de presiune şi ar putea evita concentrarea presiunii; în acelaşi timp, unghiul de înclinaţie variabil îi permite pacientului să desfăşoare activităţi de zi cu zi, precum luarea mesei şi privitul la televizor. Totuşi, distribuţia presiunii cu variaţia unghiului de înclinaţie nu este clară, iar riscul contribuţiei acelor poziţii la apariţia ulceraţiilor este necunoscut.

Therefore, the aim of this study was to clarify the pressure distribution of patient lying with varied supine angle on the medical mattress and sheep skin mattress, and then to compare the pressure relieving of those two kinds of mattresses which have been widely used in the pressure prevention [8, 9].

MATERIAL AND METHODS

Study Design

This study was designed as a observational and case control study.

Setting and Samples

Experiments were carried out between September, 2013 and January, 2014 in the university's biomechanics laboratory. In the view point of safety, healthy subjects were recruited [11]. Eighteen healthy (11 males and 7 females) students aged between 20 and 27 were recruited from Sichuan University. The body weight and height were first measured and then body mass index (BMI) was calculated. Those students with BMI over 24.5 and with a history of back pain were excluded. The aims and methods were explained and participants have given their formal approvals prior to the measurement. All procedure of this study was supervised by ethic committees of Sichuan University and followed the principles of Declaration of Helsinki.

Measurements and Instruments

Four supine angles were selected in this study: 0°, 30°, 60°, and 90°. Those angles were randomly arranged to each subject whilst pressure measurement and they were set manually by observer.

Two types of mattress were provided: a standard hospital mattress (180 x 90 x 6cm, HuaZhiJie Ltd., Chengdu, China) (SHM) and it was composed of the foam and coir mat with the thickness of 3cm; a sheepskin mattress (SSM) (180 x 90 x 5cm, own-fabricated, Chengdu, China) which was tanned under the guidelines of Australian Medical Sheepskin (Australian Standards: As4480.1) and the mean diameter of hair is 22.5 um, mean length is 26.3 mm

Prin urmare, scopul acestui studiu a fost acela de a clarifica distribuţia presiunii la pacienţii în poziţia de decubit dorsal cu variaţia unghiului de înclinaţie, utilizând o saltea medicală şi o saltea din blană de oaie, şi apoi de a compara reducerea presiunii cu ajutorul celor două tipuri de saltele, care au fost utilizate pe scară largă la reducerea presiunii [8, 9].

MATERIALE ŞI METODE

Designul studiului

Acest studiu a fost conceput ca un studiu observaţional de tip „caz-control”.

Cadru şi eşantion

Studiul s-a desfăşurat în perioada septembrie 2013 - ianuarie 2014, în laboratorul de biomecanică al universităţii Sichuan. Pentru siguranţă, s-au recrutat subiecţi sănătoşi [11]. Optsprezece studenţi sănătoşi (11 bărbaţi şi 7 femei) cu vârste cuprinse între 20 şi 27 de ani au fost recrutaţi de la Universitatea Sichuan. S-au măsurat mai întâi greutatea corporală şi înălţimea, apoi s-a calculat indicele de masă corporală (IMC). Studenţii cu IMC peste 24,5 şi care au prezentat dureri de spate în trecut au fost excluşi. Participanţilor li s-au explicat obiectivele şi metodele studiului şi aceştia şi-au dat aprobarea oficială înainte de efectuarea măsurătorilor. Toate procedurile din cadrul acestui studiu au fost supravegheate de comisiile de etică ale Universităţii Sichuan şi au urmat principiile Declaraţiei de la Helsinki.

Măsurători şi instrumente

În acest studiu s-au selectat patru unghiuri de înclinaţie: 0°, 30°, 60° şi 90°. Aceste unghiuri au fost atribuite aleatoriu fiecărui subiect în timp ce s-a măsurat presiunea şi au fost setate manual de către observator.

S-au utilizat două tipuri de saltele: o saltea de spital obişnuită (180 x 90 x 6 cm, HuaZhiJie Ltd., Chengdu, China) (SHM), alcătuită din burete şi fibră din nucă de cocos, cu grosimea de 3 cm; o saltea din blană de oaie (SSM) (180 x 90 x 5 cm, fabricaţie proprie, Chengdu, China), care a fost tăbăcită conform standardului australian privind blănurile de oaie de uz medical (Standard australian: As4480.1), cu diametrul mediu al firului de păr de 22,5 µm, lungimea medie de

and density is 3095/cm^2. Two groups were available and provided randomly for measurements: SHM and SSM.

The mFLEX pressure measuring system (mFLEX: 32 x 32, Rsscan international, Belgium) was used to gain the contact pressure between the body and the mattress surface. The size of this system is 2100 mm x 890 mm x 4 mm, the area of pressure sensors is 1920 mm x 762 mm, the number of sensors is 1024, the range of measure is 0-100mmHg (0-13 kPa) and the frequency is 5Hz. Calibration was made before measure. Four-mask model was available (Figure 1): total, back, sacrum and heel area. Pressure variables of the peak pressure (PP) (mmHg), mean pressure (MP) (mmHg) and contact area (CA) (cm^2) were gained for each region by the software of mFLEX (V4.0, Rsscan international, Belgium). Only one experienced observer was assigned to complete all the analysis to eliminate the inter-observer's error.

26,3 mm şi densitatea de 3095/cm^2. Acestea au constituit două grupe, SHM şi SSM, şi s-au utilizat aleatoriu pentru măsurători.

Sistemul de măsurare a presiunii mFLEX (mFLEX: 32 x 32, Rsscan International, Belgia) a fost utilizat pentru a obţine presiunea de contact dintre corp şi suprafaţa saltelei. Dimensiunea acestui sistem este de 2100 mm x 890 mm x 4 mm, aria de senzori de presiune este de 1920 mm x 762 mm, numărul de senzori este 1024, gama de măsurare este 0-100 mmHg (0-13 kPa) şi frecvenţa de 5Hz. S-a făcut calibrarea înainte de măsurători. S-a utilizat un model cu patru zone (Figura 1): zona totală, zona dorsală, zona sacrală şi zona călcâiului. Pentru fiecare regiune s-au obţinut variabile precum presiunea maximă (PP) (mmHg), presiunea medie (MP) (mmHg) şi zona de contact (CA) (cm^2) cu ajutorul software-ului mFLEX (V4.0, Rsscan International, Belgia). Sarcina de a efectua toate analizele a fost repartizată unui singur observator cu experienţă, pentru a elimina eroarea inter-observator.

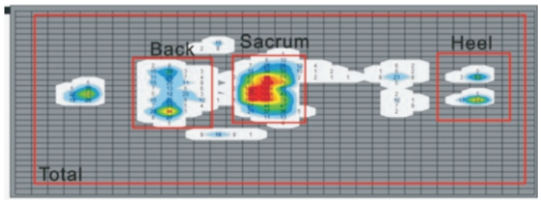


Figure 1. Four masks model of analysis
Figura 1. Modelul de analiză cu patru zone

Data Collection and Procedure

Participants were asked to wear their own leisure clothes; further a procedure of three to five minutes warm up was provided and made sure that each subject could adjust their own supine posture to be the natural and comfort one. When the subjects lay in the bed in supine posture without further moving and their plantar pressure became stable, the mFLEX system was switched on randomly by the researcher and then ten seconds data was recorded, within which 50 frames (10s×5Hz) of pressure distribution patterns have been saved. Thereby, the whole measuring process could not be aware by the subject and only one trial for each subject in one day measurement was enough for the data analysis. Only one measure was recorded for each mattress and for each subject. The same procedure was repeated for the supine angle of 0°, 30°, 60°, and 90° randomly.

Colectarea datelor şi procedură

Participanţii au fost rugaţi să poarte haine comode; în plus s-a alocat o perioadă de încălzire de trei până la cinci minute şi s-a asigurat că fiecare subiect îşi poate ajusta postura în aşa fel încât să stea într-o poziţie naturală şi confortabilă. Atunci când presiunea plantară a subiecţilor întinşi pe pat în poziţia de decubit dorsal, fără a se mişca, a devenit stabilă, cercetătorul a pornit sistemul mFLEX la întâmplare şi s-au înregistrat zece secunde de date, în care s-au salvat 50 de cadre (10s x 5 Hz) ale modelului de distribuţie a presiunii. Astfel, subiectul nu a putut fi conştient de procesul de măsurare în ansamblu şi pentru analiza datelor a fost suficient doar un test pentru fiecare subiect într-o singură zi. S-a înregistrat o singură măsurătoare pentru fiecare saltea şi pentru fiecare subiect. Aceeaşi procedură a fost repetată pentru unghiurile de înclinaţie 0°, 30°, 60° şi 90° aplicate în mod aleatoriu.

Data Analysis

Fifty frames of pressure distribution from the ten seconds measurement was first averaged individually and then among the group of 0°, 30°, 60°, 90°; then the normal distribution was tested by Q-Q plot. Contact pressure with SHM and SSM in supine angle of 0°, 30°, 60° and 90° were compared by Paired-T test individually and One-way ANOVA with LSD was used for exploring the variation between the supine angles. All statistical analysis was operated in the software of SPSS (V16.0, SPSS Inc, USA) with significant level of 0.05 and confidence interval of 95%.

RESULTS

Mean age of the students is 24.2 ± 1.7 yrs, mean height is 167.9 ± 8.2 cm, mean body weight is 58.8 ± 7.7 kg and mean BMI is 20.8 ± 1.4. All obtained data in supine posture followed the normal distribution.

Compare within Varied Supine Angle of SHM and SSM

With the supine angle changed from 0°to 90°, contact pressure gradually shifts from the waist to the sacrum, in which it caused the significant differences between varied supine angles (Table 1). In terms of SHM, variable of MP of 0° was significantly lower than those of 60° (p=0.005) and 90° (p=0.000). Further MP at 30° (p=0.01) and 60° (p=0.005) were also significantly smaller than those of 90°. Similar tendency of MP at buttock and heel areas and no significant change happened on the region of back, as the supine angle increasing.

In terms of SSM, at the sacrum area (Figure 2), PP at 0° was significantly smaller than that of 30° by 5.6 mmHg (p=0.0010); whereas, PP and MP was significantly lower than that of 60° by 6.2 and 7.0 mmHg (p=0.001 for PP; p=0.021 for MP), respectively. Similar result was obtained between 0° and 90°, where, PP and MP at 0° were significant smaller than 90° by 6.2 and 10.2 mmHg (p=0.001 for PP; p=0.000 for MP). No significant differences were found at other regions whilst supine angle increasing.

Analiza datelor

S-a făcut media a cincizeci de cadre de distribuţie a presiunii din măsurătoarea de zece secunde, mai întâi individual şi apoi pe grupe, în funcţie de unghi: 0 °, 30 °, 60 °, 90 °; apoi s-a testat distribuţia normală prin reprezentarea grafică Q-Q. S-au comparat individual presiunile de contact la utilizarea SHM şi SSM la unghiurile de înclinaţie de 0°, 30°, 60° şi 90°, cu ajutorul testului t împerecheat, iar analiza One-way ANOVA cu LSD s-a utilizat pentru a explora variaţia dintre unghiurile de înclinaţie. Toate analizele statistice au fost efectuate cu programul SPSS (V16.0, SPSS Inc., SUA) cu nivel de semnificaţie de 0,05 şi intervalul de încredere de 95%.

REZULTATE

Vârsta medie a studenţilor a fost de 24,2 ± 1,7 ani, înălţimea medie a fost de 167,9 ± 8,2 cm, greutatea medie a fost 58,8 ± 7,7 kg, iar IMC mediu a fost 20,8 ± 1,4. Toate datele obţinute din poziţia de decubit dorsal s-au încadrat în distribuţia normală.

Comparaţia unghiurilor de înclinaţie ale SHM şi SSM

Odată cu schimbarea unghiului de înclinaţie de la 0° la 90°, presiunea de contact se deplasează treptat de la talie la osul sacru, dând naştere unor diferenţe semnificative între unghiurile de înclinaţie variate (Tabelul 1). În ceea ce priveşte SHM, variabila MP la 0° a fost semnificativ mai mică decât MP la 60° (p = 0,005) şi 90° (p = 0,000). În plus, valorile MP la 30° (p = 0,01) şi 60° (p = 0,005) au fost, de asemenea, semnificativ mai mici decât cele ale MP la 90°. S-a observat o tendinţă similară a MP în zona feselor şi în zona călcâiului şi nu a avut loc nicio schimbare semnificativă în regiunea dorsală, pe măsură ce unghiul de înclinaţie a crescut.

În ceea ce priveşte SSM, în zona sacrală (Figura 2), valoarea PP la 0° a fost semnificativ mai mică decât cea la 30° cu 5,6 mmHg (p = 0,0010); PP şi MP au fost semnificativ mai mici decât cele la 60° cu 6,2, respectiv 7,0 mmHg (p = 0.001 pentru PP; p = 0.021 pentru MP). Rezultate similare au fost obţinute între 0° şi 90°, PP şi MP la 0° fiind semnificativ mai mici decât la 90° cu 6,2 şi 10,2 mmHg (p = 0,001 pentru PP; p = 0,000 pentru MP). Nu s-au observat diferenţe semnificative în alte regiuni la creşterea unghiului de înclinaţie.

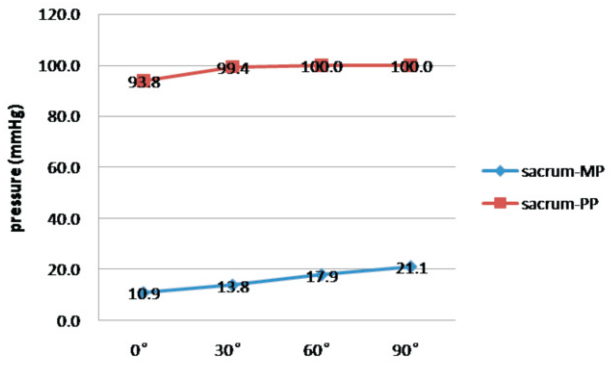


Figure 2. Changes of mean pressure and peak pressure with the supine angle at sacrum area of SSM
Figura 2. Modificarea presiunii medii şi a celei maxime în funcţie de unghiul de înclinaţie în zona sacrală a SSM

Compare between the SHM and SSM in Each Supine Angle

Generally, contact pressure of SSM group was ameliorated and this phenomenon was seen in each supine angle (Table 1). When subject was lying in 0°, in total area, PP of SSM lowered from 98.3 mmHg to 93.8 mmHg; while that of MP decreased by 0.2 mmHg from 2.7 mmHg and this declination was not significant. At the back area, the SSM significantly attenuated the PP and MP by 16.4 mmHg (p=0.000) (Figure 3) and 1.0 mmHg (p=0.008) (Figure 4), respectively. The same phenomenon was found at the PP of sacrum, where 5.6 mmHg (p=0.024) PP was diminished by the usage of SSM.

Comparaţie între SHM şi SSM la fiecare unghi de înclinaţie

În general, presiunea de contact a grupei SSM s-a ameliorat şi acest fenomen a fost observat la fiecare unghi de înclinaţie (Tabelul 1). Când subiectul a stat în poziţie culcată la 0°, PP la utilizarea SSM a scăzut de la 98,3 mmHg la 93,8 mmHg în zona totală, în timp ce MP a scăzut cu 0,2 mmHg de la 2,7 mmHg, dar această scădere nu a fost semnificativă. În zona dorsală, SSM a atenuat semnificativ PP şi MP cu 16,4 mmHg (p = 0.000) (Figura 3), respectiv 1,0 mmHg (p = 0,008) (Figura 4). Acelaşi fenomen a fost observat la PP în zona sacrală, unde PP a scăzut cu 5,6 mmHg (p = 0.024) la utilizarea SSM.

Table 1: Paired T-test of contact pressure distribution of SHM and SSM
Tabelul 1: Testul t împerecheat al distribuţiei presiunii de contact la grupele SHM şi SSM

Region *Zonă*	Mattress *Saltea*	Angle *Unghi*	Number *Număr*	SHM	SSM	Differences *Diferenţe*	Sig
Total *Totală*	PP (mmHg)	0°	18	98.27	93.79	4.48	0.082
Total *Totală*		30°	18	100.00	99.39	0.61	0.331
Total *Totală*		60°	18	98.88	100.00	-1.12	0.331
Total *Totală*		90°	18	100.00	100.00	0.00	1.000
Total *Totală*	MP (mmHg)	0°	18	2.65	2.50	0.15	0.091
Total *Totală*		30°	18	3.03	3.25	-0.22	0.011*

Table 1: Continued
Tabelul 1: Continuare

Region *Zonă*	Mattress *Saltea*	Angle *Unghi*	Number *Număr*	SHM	SSM	Differences *Diferenţe*	Sig
Total *Totală*		60°	18	3.37	4.07	-0.70	0.000**
Total *Totală*		90°	18	3.70	4.45	-0.75	0.000**
Total *Totală*	CA (cm^2)	0°	18	13000.00	12200.00	800.00	0.332
Total *Totală*		30°	18	13000.00	12200.00	800.00	0.332
Total *Totală*		60°	18	13000.00	13000.00	0.00	1.000
Total *Totală*		90°	18	13000.00	13000.00	0.00	1.000
Back *Dorsală*	PP	0°	18	45.09	28.67	16.42	0.000**
Back *Dorsală*		30°	18	40.65	27.99	12.66	0.005*
Back *Dorsală*		60°	18	41.92	30.35	11.57	0.003*
Back *Dorsală*		90°	18	46.63	30.63	16.00	0.001*
Back *Dorsală*	MP	0°	18	5.42	4.35	1.07	0.008*
Back *Dorsală*		30°	18	4.69	4.15	0.54	0.159
Back *Dorsală*		60°	18	4.31	3.76	0.55	0.177
Back *Dorsală*		90°	18	4.28	3.91	0.37	0.339
Back *Dorsală*	CA	0°	18	1342.27	1440	-97.73	0.187
Back *Dorsală*		30°	18	1385.16	1457.58	-72.42	0.398
Back *Dorsală*		60°	18	1435.08	1486.41	-51.33	0.560
Back *Dorsală*		90°	18	1383.05	1383.75	-0.70	0.993
Sacrum *Sacrală*	PP	0°	18	99.44	93.80	5.64	0.024*
Sacrum *Sacrală*		30°	18	100.00	99.39	0.61	0.331
Sacrum *Sacrală*		60°	18	98.88	100.00	-1.12	1.000

Table 1: Continued
Tabelul 1: Continuare

Region *Zonă*	Mattress *Saltea*	Angle *Unghi*	Number *Număr*	SHM	SSM	Differences *Diferenţe*	Sig
Sacrum *Sacrală*		90°	18	100.00	100.00	0.00	1.000
Sacrum *Sacrală*	MP	0°	18	11.44	10.90	0.54	0.380
Sacrum *Sacrală*		30°	18	13.23	13.83	-0.60	0.484
Sacrum *Sacrală*		60°	18	15.98	17.89	-1.91	0.041*
Sacrum *Sacrală*		90°	18	18.87	21.06	-2.19	0.580
Sacrum *Sacrală*	CA	0°	18	1847.11	1997.58	-150.47	0.129
Sacrum *Sacrală*		30°	18	1968.05	2199.38	-231.33	0.051
Sacrum *Sacrală*		60°	18	1897.06	2316.09	-419.03	0.004*
Sacrum *Sacrală*		90°	18	1922.34	2234.53	-312.19	0.009*
Heel *Călcâi*	PP	0°	18	67.82	49.44	18.38	0.068
Heel *Călcâi*		30°	18	77.84	57.49	20.35	0.043*
Heel *Călcâi*		60°	18	76.75	60.92	15.83	0.099
Heel *Călcâi*		90°	18	80.18	63.02	17.16	0.090
Heel *Călcâi*	MP	0°	18	3.08	2.88	0.20	0.727
Heel *Călcâi*		30°	18	3.49	5.44	-1.95	0.374
Heel *Călcâi*		60°	18	4.02	3.84	0.18	0.732
Heel *Călcâi*		90°	18	4.97	4.19	0.78	0.112
Heel *Călcâi*	CA	0°	18	727.74	704.53	23.21	0.711
Heel *Călcâi*		30°	18	755.16	628.91	126.25	0.039*
Heel *Călcâi*		60°	18	707.34	625.08	82.26	0.023*
Heel *Călcâi*		90°	18	680.46	587.11	93.35	0.010*

* significant differences less than 0.05; ** significant differences less than 0.001
** diferenţe semnificative mai mici de 0,05; ** diferenţe semnificative mai mici de 0,001*

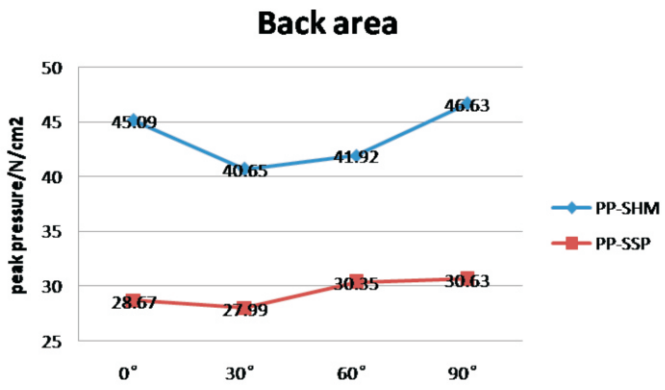


Figure 3. Changes of peak pressure with the supine angle at back area of SHM and SSM groups
Figura 3. Modificarea presiunii maxime în funcţie de unghiul de înclinaţie în zona dorsală la grupele SHM şi SSM

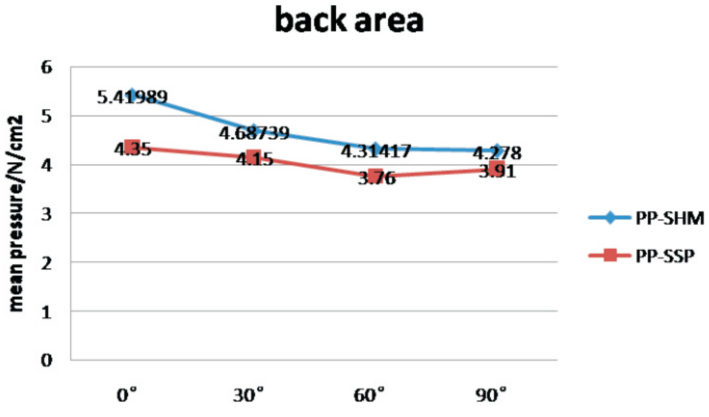


Figure 4. Changes of mean pressure with the supine angle at back area of SHM and SSM groups
Figura 4. Modificarea presiunii medii în funcţie de unghiul de înclinaţie în zona dorsală la grupele SHM şi SSM

In the supine angle of 30°, with the exception of MP at total area, where SHM group received a smaller pressure value by 0.3mmHg (p=0.011), other regions and variables approved that usage of SSM promoted the PP at the back and heel region, where 12.7 mmHg (p=0.005) (Figure 3) and 20.3mmHg (p=0.043) (Table 1) reductions were obtained individually.

When subject was lying in 60°, significant pressure reductions were found at back area (Figure 3) and significant contact area increasing was obtained at sacrum (Table 1), where 11.5 mmHg (p=0.003) decreasing of PP and 419.0 cm^2 (p=0.004) augment of CA were found.

In the supine angle of 90°, equaling to the sitting posture, except the PP at back area, where a significant pressure reduction was obtained by the application of SSM (p=0.001) (Figure 3), no significant changes were found between group of SHM and SSM.

La unghiul de înclinaţie de 30°, cu excepţia MP în zona totală, unde grupa SHM a obţinut o valoare mai mică a presiunii cu 0,3 mmHg (p = 0,011), alte zone şi variabile au confirmat că utilizarea SSM favorizează PP în zona dorsală şi în zona călcâiului, unde s-au obţinut scăderi individuale de 12,7 mmHg (p = 0,005) (Figura 3) şi 20,3mmHg (p = 0,043) (Tabelul 1).

Când subiectul a stat în poziţie culcată la 60°, s-au constatat reduceri semnificative ale presiunii în zona dorsală (Figura 3), iar zona de contact a crescut semnificativ în zona osului sacru (Tabelul 1), unde s-au observat o scădere a PP cu 11,5 mmHg (p = 0,003) şi o creştere a CA cu 419,0 cm^2 (p = 0,004).

La unghiul de înclinaţie de 90°, specifică poziţiei în şezut, cu excepţia PP în zona dorsală, unde s-a obţinut o reducere semnificativă a presiunii prin aplicarea SSM (p = 0,001) (Figura 3), nu s-a găsit nicio diferenţă semnificativă între grupele SHM şi SSM.

DISCUSSIONS

In this study, contact pressure of healthy subjects lying on the SHM and SSM with the supine angle of 0°, 30°, 60° and 90° were measured and then the comparison was made between SHM and SSM in pressure relieving. Our results show that with the supine angle change from the level to the vertical status, PP and CA at sacrum area was increasing as well, but PP at sacrum was still high in the 90° supine angle; further, majority PP values were proved to be significantly reduced by the usage of SSM in each supine angle, in contrast with the control group of standard hospital mattress and pressure reduction of MP was limited.

In terms of varied supine angles, Defloor [3] studied the relationship between the contact pressure and supine angle and they concluded that lateral lying with 30° supine angle showed the lowest total contact pressure, while that of 90° supine angle was the largest. In our outcomes, we found that PP and MP of both SHM and SSM were increasing with the bed becoming vertical, particular at the angle higher than 60°. Thereby, the patient should be caution that the supine angle should not be higher than 60° too long time, in case of pressure concentration on the sacrum and buttock area causes the occurrence of ulceration.

In terms of SSM, according to the clinical trial and pressure measure in literatures, McGowan *et al*. [8] recruited 297 post-operated patients who were prescribed with the sheepskin mattress during their nursing period and their outcomes showed that the mattress significantly reduced the incidence of ulceration (RR=0.30, 95% confident interval: 0.17 to 0.52). Similarly, Jolley *et al*. [9] described that incidence of ulcer of traditional nursing approach was 9% (20/223), while it decreased to 5.5% (12/218) (RR=0.58,95% confident interval: 0.35 to 0.96) after the intervention of the sheepskin mattress. Thereby SSM was considered as a good product for pressure reliving and for ulcer prevention. In terms pressure measurement, Jin *et al*. [11] used the pressure sensor to measure the contact pressure and their results approved the finding of McGowan and Jolley.

DISCUŢII

În acest studiu s-a măsurat presiunea de contact la subiecţi sănătoşi în poziţie culcată pe saltelele SHM şi SSM la unghiurile de înclinaţie de 0°, 30°, 60° şi 90° şi apoi s-a făcut o comparaţie între SHM şi SSM în ceea ce priveşte reducerea presiunii. Rezultatele noastre arată că, odată cu schimbarea unghiului de înclinaţie din poziţie orizontală în poziţie verticală, PP şi CA în zona sacrală cresc, dar PP în zona sacrală este încă ridicată la unghiul de 90°; în plus, majoritatea valorilor PP s-au dovedit a fi reduse semnificativ prin utilizarea SSM la fiecare unghi de înclinaţie, în contrast cu grupa martor, în care s-a utilizat o saltea de spital obişnuită, iar reducerea presiunii medii a fost limitată.

În ceea ce priveşte unghiurile de înclinaţie variate, Defloor [3] a studiat relaţia dintre presiunea de contact şi unghiul de înclinaţie şi a ajuns la concluzia că cea mai mică presiune de contact totală se obţine în poziţia de decubit lateral la un unghi de 30°, în timp ce la unghiul de 90° s-a obţinut cea mai mare valoare. În rezultatele noastre am constatat că, atât la utilizarea SHM, cât şi a SSM, PP şi MP au crescut odată cu ridicarea patului, în special la unghiuri mai mari de 60°. Astfel, pacientul trebuie să fie atenţionat că unghiul de înclinaţie nu trebuie să fie menţinut prea mult timp la o valoare mai mare de 60°, altfel concentrarea presiunii în zona sacrală şi în zona feselor determină apariţia ulceraţiei.

În ceea ce priveşte SSM, potrivit studiului clinic şi măsurătorilor de presiune din literatura de specialitate, McGowan şi colab. [8] au recrutat 297 de pacienţi cărora li s-a prescris utilizarea unei saltele din blană de oaie în perioada de îngrijire medicală post-operatorie şi rezultatele lor au arătat că salteaua a redus semnificativ incidenţa ulceraţiilor (RR = 0,30, 95% interval de încredere: de la 0,17 la 0,52). În mod similar, Jolley şi colab. [9] au descris că incidenţa ulceraţiilor în abordarea tradiţională a îngrijirii medicale a fost de 9% (20/223), scăzând la 5,5% (12/218) (RR = 0.58,95% interval de încredere: de la 0,35 la 0,96) după utilizarea saltelei din blană de oaie. Astfel, SSM a fost considerat un produs bun pentru reducerea presiunii şi prevenirea ulceraţiilor. În ceea ce priveşte măsurarea presiunii, Jin şi colab. [11] au folosit senzorul de presiune pentru a măsura presiunea de contact, iar rezultatele lor au confirmat rezultatele obţinute de McGowan şi Jolley.

As a classic CLP product, when the subject lies in the surface of SSM, the long and high density hair surface could be easily bended to match the shape of the loading surface and a much larger contact area could be built to support the body weight, so as to reduce the magnitude of pressure. Further, even though the surface of SSM is tightly pressed, minor gaps still exist within hairs and those spaces make the air circulation available. Therefore, the SSM is helpful for either avoiding the occurrence of ulcer or promoting the healing of ulceration. Our results in this study displayed that after the intervention of the SSM, the pressure distribution was ameliorated in each supine angle. Particularly at the back area, PP decreased significantly whilst lying upon SSM, where 16.4, 12.7, 11.5 and 16.0mmHg reductions were found at the supine angle of 0°, 30°, 60° and 90° individually.

Although positive outcomes were obtained, several limitations should be considered whilst interpreting the results. Firstly, the samples size was small and the outcomes performed by those healthy subjects in our experimental study should not be generalized to other population. Since anthropological variations would result the significant differences in contact pressure, for instance the elder population would receive a lower peak pressure at sacrum area. Secondly, some PP exceeded the maximum rang (100 mmHg) of the measuring system, but the part of pressure higher than 100 mmHg was meaningless, as the capillary circulation have already been cut off when the pressure passed 10 kPa (76 mmHg) [12]. Investigations still need to be done to further explore the correlation between effectiveness of the sheepskin mattress and the nature of sheep skin tanning technology.

CONCLUSIONS

Patient should be caution that the supine angle should not be higher than 60° too long time, since in this angle, pressure is still high at sacrum and buttock area. Pressure relieve of sheep skin at each supine angle was quantitatively evaluated and it performed superior than the standard hospital mattress in the most of supine angles. However, further improvement of SSM in the aspect of shape

Ca produs clasic de tip CLP, atunci când subiectul stă întins pe suprafaţa saltelei SSM, părul lung şi foarte dens al blănii poate fi uşor îndoit pentru a lua forma suprafeţei de încărcare şi se poate construi o suprafaţă de contact mult mai mare pentru a sprijini greutatea corporală, astfel încât să se reducă amploarea presiunii. Mai mult, chiar dacă suprafaţa SSM este presată strâns, există mici goluri între fire, acele spaţii făcând posibilă circulaţia aerului. De aceea, SSM este utilă pentru evitarea apariţiei ulceraţiilor sau pentru facilitarea vindecării acestora. Rezultatele noastre din acest studiu au arătat că după utilizarea SSM, distribuţia presiunii a fost ameliorată în fiecare unghi de înclinaţie. În special în zona dorsală, PP a scăzut semnificativ în timpul utilizării SSM, observându-se scăderi cu 16,4, 12,7, 11,5 şi 16,0 mmHg la unghiurile de înclinaţie de 0°, 30°, 60° şi 90° individual.

Deşi s-au obţinut rezultate pozitive, la interpretarea rezultatelor ar trebui să luăm în considerare câteva limitări. În primul rând, eşantionul a fost mic şi rezultatele obţinute de aceşti subiecţi sănătoşi în studiul nostru experimental nu ar trebui să fie generalizate la alte populaţii. Întrucât variaţiile antropologice ar avea ca rezultat diferenţe semnificative ale presiunii de contact, de exemplu, la populaţia în vârstă s-ar constata o presiune maximă mai mică în zona sacrală. În al doilea rând, unele valori ale PP au depăşit limita maximă (100 mmHg) a sistemului de măsurare, dar valorile presiunii mai mari de peste 100 mmHg nu sunt relevante, întrucât circulaţia capilară a fost deja oprită atunci când presiunea a depăşit 10 kPa (76 mmHg) [12]. Sunt necesare investigaţii suplimentare pentru a explora în continuare corelaţia dintre eficienţa saltelei din blană de oaie şi tehnologia de tăbăcire a blănurilor de oaie.

CONCLUZII

Pacienţii trebuie să fie atenţionaţi că unghiul de înclinaţie nu trebuie să fie menţinut prea mult timp la o valoare mai mare de 60°, deoarece în acest unghi presiunea este încă ridicată în zona sacrală şi în zona feselor. S-a evaluat cantitativ gradul de reducere a presiunii la utilizarea saltelei din blană de oaie la fiecare unghi de înclinaţie şi s-a constatat că este superioară în comparaţie cu salteaua de spital obişnuită la majoritatea unghiurilor de înclinaţie. Cu toate acestea, sunt necesare îmbunătăţiri

was still required, such as a 3D structure was introduced to lower the higher pressure at the sacrum area.

suplimentare ale SSM în ceea ce priveşte forma, cum ar fi introducerea unei structuri 3D pentru a reduce presiunea ridicată în zona sacrală.

Acknowledgement

The author would like to thank the financial support from National Science and technology support program (2014BAE02B02) and Funding of Sichuan University (2014SCU11029).

Mulţumiri

Autorul doreşte să mulţumească pentru sprijin financiar Programului Naţional de Sprijin pentru Ştiinţă şi Tehnologie (2014BAE02B02) şi Universităţii Sichuan (2014SCU11029).

REFERENCES

1. Aronovitch, S.A., Wilber, M., Slezak, S., Martin, T., Utter, D., *Ostomy Wound Manag*, **1999**, 45, 34-40.
2. Cherry, G.W., Ryan, T.J., Pathophysiolgy, In: Parish, L.C., Witkowski, J.A., Crissey, J.T. (eds.) The Decubitus Ulcer in Clinical Practice, Berlin: Springer, 33-43, **1997**.
3. Defloor, T., *Appl Nurs Res*, **2000**, A, 13, 2-11.
4. Nijs, N., Toppets, A., Defloor, T., Bernaerts, K., Milisen, K., Van Den Berghe, G., *J Clin Nurs*, **2009**, 18, 1258-1266.
5. Klaesner, J.W., Hastings, M.L., Zou, D.Q., Lewis, C., Mueller, M.J., *Arch Phys Med Rehabil*, **2002**, 83, 1796-801.
6. De Simon, S., La Penna, A., Napoletano, M., Uccioli, L., *Diabetologia*, **2002**, 45, A337.
7. McInnes, E., Jammali-Blasi, A., Bell-Syer, S.E.M., Dumville, J. C., Cullum, N., *Cochrane Database Syst Rev*, **2011**, 4.
8. McGowan, S.M.K., Jolley, D., Wright, R., *Primary Intention*, **2000**, 8, 1-8.
9. Jolley, D.J., Wright, R., McGowan, S., Hickey, M.B., Campbell, D.A., Sinclair, R.D., Montgomery, K.C., *Med J Aust*, **2004**, 180, 324-327.
10. Kemp, M.G., Kopanke, D., Tordecilla, L., Fogg, L., Shott, S., Matthiesen, V., Johnson, B., *Res Nurs Health*, **1993**, 16, 89-96.
11. Jin, Z., Qiuyue, T., Bo, X., Wuyong, C., *J Soc Leath Tech Ch*, **2013**, 97, 172-175.
12. Basler, A., *Abderhaldens Hamduch*, **1927**, 5, 559-557.

Article received/Data primirii articolului: 25.03.2015
Accepted/Acceptat la data: 29.05.2015

COMPARATIVE STUDY REGARDING LEATHER BIODEGRADABILITY

STUDIU COMPARATIV PRIVIND BIODEGRADABILITATEA PIELII

Rodica Roxana CONSTANTINESCU, Viorica DESELNICU*, Marian CRUDU, Gabriela MACOVESCU, Luminiţa ALBU

INCDTP – Division Leather and Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu st., Bucharest, Romania, email: vdeselnicu@gmail.com

COMPARATIVE STUDY REGARDING LEATHER BIODEGRADABILITY

ABSTRACT. This paper presents a comparative study regarding the biodegradability of three types of organic tanned leathers: vegetable tanned leather, leather tanned with oxazolidine and leather tanned with resorcinol – oxazolidine, and three types of leather tanned with inorganic tanning agents: based on Chromium (III), based on Ti-Al, based on Ti-Zr. For assessment of leather biodegradation, EN ISO 20200:2005 was used as method. Physical-chemical analyses were performed on leathers at day zero and after 90, 120 and 220 days of composting. The conclusion of the study is that all types of tanned leather studied undergo the biodegradation process, but at different rates. The leather tanned with oxazolidine and vegetable tanned leather are more biodegradable than leathers tanned with resorcinol-oxazolidine. The leather tanned with resorcinol-oxazolidine is more stable at biodegradation.

KEY WORDS: organic tanned leather, vegetable tanned leather, biodegradation

STUDIU COMPARATIV PRIVIND BIODEGRADABILITATEA PIELII

REZUMAT. Această lucrare prezintă un studiu comparativ privind biodegradabilitatea a trei tipuri de piele tăbăcită organic: piele tăbăcită vegetal, piele tăbăcită cu oxazolidină şi piele tăbăcită cu rezorcină-oxazolidină, şi a trei tipuri de piele tăbăcită cu agenţi tananţi anorganici: pe bază de crom (III), pe bază de Ti-Al şi pe bază de Ti-Zr. Pentru evaluarea biodegradabilităţii pielii, s-a folosit metoda EN ISO 20200:2005. S-au efectuat analize fizico-chimice ale pielii în ziua zero şi după 90, 120 şi 220 de zile de compostare. Concluzia studiului este că toate tipurile de piele tăbăcită studiate sunt supuse procesului de biodegradare, dar în ritmuri diferite. Pielea tăbăcită cu oxazolidină şi cea tăbăcită vegetal sunt mai biodegradabile faţă de pieile tăbăcite cu rezorcină-oxazolidină. Pielea tăbăcită cu rezorcină-oxazolidină este mai stabilă la biodegradare.

CUVINTE CHEIE: piele tăbăcită organic, piele tăbăcită vegetal, biodegradare

ÉTUDE COMPARATIVE SUR LA BIODÉGRADABILITÉ DU CUIR

RÉSUMÉ. Cet article présente une étude comparative concernant la biodégradabilité des trois types de cuirs tannés de manière organique: cuir au tannage végétal, cuir tanné avec oxazolidine et cuir tanné avec résorcinol-oxazolidine, et trois types de cuir tanné avec des agents tannants inorganiques: à base de chrome (III), à base de Ti-Al et à base de Ti-Zr. Pour évaluer la biodégradation du cuir, on a utilisé comme méthode la norme EN ISO 20200:2005. On a effectué des analyses physico-chimiques sur les cuirs au jour zéro et après 90, 120 et 220 jours de compostage. La conclusion de l'étude est que tous les types de cuir tanné étudiés subissent le processus de biodégradation, mais à des rythmes différents. Le cuir tanné avec oxazolidine et cuir au tannage végétal sont plus biodégradables que les cuirs tannés avec résorcinol-oxazolidine. Le cuir tanné avec résorcinol-oxazolidine est plus stable à la biodégradation.

MOTS CLÉS: cuir au tannage organique, cuir au tannage végétal, biodégradation

INTRODUCTION

The different markets require the manufacture of Free-of-Chrome (FOC) leather having comparable properties, such as feel, fullness, softness, hydrothermal stability, in respect to chrome tanned leather. Along with chrome tanning agents, other metal tannages [1-4] and the traditional vegetable tannins [5], some organic tanning agents and tannages have been developed more recently, e.g. (modified) glutaraldehyde [6], oxazolidine [7], phosphonium (THPS) [8, 9], melamine resins [10], epoxy tannins [11]. Vegetable-tanned leather and other types of FOC leather are often referred to in public as “natural leather”, and it is usually perceived as being more

INTRODUCERE

Diferite pieţe impun fabricarea pielii fără crom (Free-of-Chrome, FOC) cu proprietăţi precum tuşeu, plinătate, moliciune, stabilitate hidrotermică similare pielii tăbăcite în crom. Pe lângă agenţii tananţi pe bază de crom, procesele de tăbăcire pe bază de metale [1-4] şi taninurile vegetale tradiţionale [5], mai recent s-au dezvoltat agenţi şi procese de tăbăcire organică, de exemplu, glutaraldehidă (modificată) [6], oxazolidină [7], fosfoniu (THPS) [8, 9], răşini melaminice [10], taninuri epoxidice [11]. Pielea tăbăcită vegetal şi alte tipuri de piele FOC sunt adesea numite în public „piele naturală” şi sunt, de obicei, percepute ca fiind mai „naturale” decât pieile tăbăcite în crom. Acest fapt se

* *Correspondence to: Viorica DESELNICU, INCDTP – Division Leather and Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu st., Bucharest, Romania,email: vdeselnicu@gmail.com*

"natural" than chrome-tanned leather. This is based on the misassumption that, because vegetable tanning agents are of "natural" origin, they are incapable of having any adverse ecological or toxicological effects. Vegetable tanning agents are chemical compounds, just as synthetic products are, and care needs to be taken to ensure that they do not pose any hazard to man or the environment.

On the other hand, new tanning agents based on Ti-Al [1, 9], Ti-Zr [2] have been developed in order to replace Cr(III) in tanning process.

The environmental impact of the various different tanning agents and tanning processes used in the production of leather and their effects on the environment have repeatedly given rise to controversial discussion. A careful evaluation needs to be made of the pros and cons of each method, because no single tanning process can ever give optimum results in every respect. The following applies to all tanning processes, whether they employ mineral, synthetic or vegetable tanning agents.

In the past years, few determinations of leather biodegradability have been made using compost similar to the one used for plastics and which accelerate the natural degradation process [12-14] or under natural conditions [15-18].

In this study, investigations into the microbial decomposition of leather, under a variety of simulated environmental conditions, were performed in accordance with standard EN ISO 20200:2005 - Plastics - Determination of the degree of disintegration of plastic materials under simulated composting conditions in a laboratory-scale test. The method determines the degree of leather disintegration at laboratory scale under conditions simulating an intensive aerobic composting process. This paper presents a study regarding the biodegradability of tree types of finished leathers tanned with different tanning agents: vegetable tanning, tanning based on oxazolidine [9], tanning based on resorcinol-oxazolidine [19]. Modification of some leather characteristics was monitored for 220 days and differences are discussed.

MATERIALS

Leather Samples

Finished bovine leathers tanned with different tanning agents: vegetable (quebracho) tanned leather

bazează pe presupunerea greşită că, din moment ce agenţii tananţi vegetali sunt de origine „naturală", sunt incapabili să provoace efecte negative sau toxicologice asupra mediului. Agenţii tananţi vegetali sunt compuşi chimici, la fel ca produsele sintetice, şi trebuie să se asigure că acestea nu prezintă niciun pericol pentru om sau pentru mediu.

Pe de altă parte, s-au dezvoltat noi agenţi de tăbăcire pe bază de Ti-AI [1, 9], Ti-Zr [2] pentru înlocuirea Cr (III) în procesul de tăbăcire.

Impactul asupra mediului al diferiţilor agenţi tananţi şi al proceselor de tăbăcire utilizate la fabricarea pielii şi efectele acestora asupra mediului au dat naştere în mod repetat la discuţii controversate. Trebuie să se facă o evaluare atentă cu argumente pro şi contra pentru fiecare metodă, deoarece niciun proces de tăbăcire utilizat ca atare nu poate da vreodată rezultate optime în toate privinţele. Acest lucru este valabil pentru toate procesele de tăbăcire, fie că folosesc agenţi tananţi minerali, sintetici sau vegetali.

În ultimii ani, s-au efectuat câteva determinări ale biodegradabilităţii pielii folosind un compost similar celui utilizat pentru materiale plastice şi care accelerează procesul de degradare naturală [12-14] sau în condiţii naturale [15-18].

În acest studiu s-au făcut investigaţii privind descompunerea microbiană a pielii, într-o varietate de condiţii de mediu simulate, în conformitate cu standardul EN ISO 20200:2005 - Materiale plastice - Determinarea gradului de dezintegrare a materialelor plastice în condiţii simulate de compostare în cadrul unui test la nivel de laborator. Metoda determină gradul de dezintegrare a pielii la nivel de laborator, în condiţii care simulează un proces intens de compostare aerobă. Această lucrare prezintă un studiu cu privire la biodegradabilitatea a trei tipuri de piele finită tăbăcită cu diferiţi agenţi tananţi: tăbăcire vegetală, tăbăcire pe bază de oxazolidină [9], tăbăcire pe bază de rezorcină-oxazolidină [19]. S-au monitorizat timp de 220 de zile modificările unor caracteristici ale pielii şi s-au discutat diferenţele.

MATERIALE

Probe de piele

Piei de bovine finite tăbăcite cu diferiţi agenţi tananţi: piele tăbăcită vegetal (quebracho) (P_{veg}), piele

(P_{veg}), leather tanned with tanning agent based on oxazolidine (P_{oxz}) [19], bovine leather tanned with tanning agent based on resorcinol and oxazolidine ($P_{rez-oxz}$) [4], chrome tanned leather (P_{Cr}), Ti-Al tanned leather (P_{Ti-Al}) [1, 2, 4], Ti-Zr tanned leather (P_{Ti-Zr}) [3]. The chemicals used in the operations were those normally used in the leather industry.

Four samples of each type of tanned leathers were placed in the boxes with compost and one piece of each type of leather was analyzed at day zero, after 60, 90 and 220 days for the following characteristics: nitrogen content, matter soluble in dichloromethane, pH, shrinkage temperature (T_s), total ash, volatile matter.

METHODS

Standard EN ISO 20200:2005 - Plastics - Determination of the degree of disintegration of plastic materials was used under simulated composting conditions in a laboratory-scale test for assessment of leather biodegradability.

For compost, the following parameters have been considered: temperature: 15-60°C; humidity: 50-60%; oxygen: 15-20%; C/N: 20-30/1.

Physical-chemical characteristics of leather were determined using following standards:

- SR ISO 5397:1997 - Leather - Determination of nitrogen content and “hide substance” - titrimetric method.

- SR EN-ISO 4048:2008 - Leather - Chemical tests - Determination of matter soluble in dichloromethane and free fatty acid content;

- SR EN ISO 4045:2008 - Leather - Chemical tests - determination of pH.

- SR EN ISO 3380:2003 - Leather - physical and mechanical tests - determination of shrinkage temperature up to 100 degrees C;

- SR EN ISO 4047:2002 - Leather - Determination of sulphated total ash and sulphated water-insoluble ash;

- SR EN ISO 4684:2006 - Leather - Chemical tests - determination of volatile matter.

tăbăcită cu agent tanant pe bază de oxazolidină (P_{oxz}) [19], piele de bovină tăbăcită cu agent tanant pe bază de rezorcină şi oxazolidină ($P_{rez-oxz}$) [4], piele tăbăcită în crom (P_{Cr}), piele tăbăcită cu Ti-Al (P_{Ti-Al}) [1, 2, 4], piele tăbăcită cu Ti-Zr (P_{Ti-Zr}) [3]. Produsele chimice utilizate în cadrul operaţiunilor au fost cele utilizate în mod normal în industria de pielărie.

Patru probe din fiecare tip de piele tăbăcită au fost plasate în cutii cu compost şi câte o singură bucată din fiecare tip de piele a fost analizată în ziua zero, după 60, 90 şi 220 zile pentru a determina următoarele caracteristici: conţinut de azot, materii solubile în diclormetan, pH, temperatura de contracţie (T_s), cenuşă totală, materii volatile.

METODE

Pentru evaluarea biodegradabilităţii pielii s-a utilizat standardul EN ISO 20200:2005 - Materiale plastice - Determinarea gradului de dezintegrare a materialelor plastice în condiţii simulate de compostare într-un test la nivel de laborator.

Pentru compost, s-au luat în considerare următorii parametri: temperatură: 15-60°C; umiditate: 50-60%; oxigen: 15-20%; C/N: 20-30/1.

Caracteristicile fizico-chimice ale pielii au fost determinate folosind următoarele standarde:

- SR ISO 5397:1997 - Piei finite - Determinarea azotului total şi a substanţei dermice - metoda titrimetrică.

- SR EN ISO 4048:2008 - Piele - Încercări chimice - Determinarea substanţelor extractibile în diclormetan şi conţinutul de acizi graşi liberi;

- SR EN ISO 4045:2008 - Piele - Încercări chimice - Determinare pH.

- SR EN ISO 3380:2003 - Piei finite - Încercări fizice şi mecanice - Determinarea temperaturii de contracţie până la 100 grade C;

- SR EN ISO 4047:2002 - Piei finite - Determinarea cenuşii totale sulfatate şi a cenuşii sulfatate insolubile în apă;

- SR EN ISO 4684:2006 - Piele - Analize chimice - Determinarea materiilor volatile.

RESULTS AND DISCUSSIONS

Composition of animal skin consists in: water ca. 65%, proteins ca. 30%, mineral matter ca. 0.5%, fatty substances 2-6% (cattle, calf). Proteins are formed by globular proteins ca. 3.5% and fibrous proteins from which collagen represents ca. 98%. During leather manufacture the collagen interacts with organic and inorganic substances which combine chemically with collagen or are physically deposited within the interfibrillar spaces. The main components of the tanned leather are: "hide substance", fatty matter, humidity, water-soluble organic substances, water-insoluble organic substances. Those components which are likely to be degraded have been analyzed in this study. Physical-chemical analyses such as nitrogen content, matter soluble in dichloromethane, pH, shrinkage temperature (T_s), total ash and volatile matter were performed on leather samples in the initial state (day zero), after 90, 120 and 220 days of composting process.

A comparative evaluation of physical-chemical characteristics of all types of leathers over time was performed. The Figures 1-6 present the evolution of these components over time.

Physical and Chemical Properties of Leather Samples – Day Zero

Leather samples were analyzed initially for physical and chemical characteristics which are presented in Table 1.

REZULTATE ŞI DISCUŢII

Compoziţia pielii de origine animală constă în: cca. 65% apă, proteine cca. 30%, materie minerală cca. 0,5%, substanţe grase 2-6% (bovine, viţel). Proteinele sunt formate din proteine globulare cca. 3,5% şi proteine fibroase, din care colagenul reprezintă cca. 98%. Pe parcursul fabricării pielii, colagenul interacţionează cu substanţe organice şi anorganice care se combină chimic cu colagenul sau sunt depozitate fizic în spaţiile dintre fibre. Principalele componente ale pielii tăbăcite sunt: substanţa dermică, materiile grase, umiditatea, substanţele organice solubile în apă, substanţele organice insolubile în apă. În acest studiu au fost analizate acele componente care sunt susceptibile de a fi degradate. Probele de piele au fost supuse unor analize fizico-chimice, cum ar fi conţinutul de azot, materiile solubile în diclormetan, pH-ul, temperatura de contracţie (T_s), cenuşa totală şi materiile volatile, în starea iniţială (ziua zero), după 90, 120 şi 220 de zile de compostare.

S-a realizat o evaluare comparativă în timp a caracteristicilor fizico-chimice ale tuturor tipurilor de piele. Figurile 1-6 prezintă evoluţia acestor componente în timp.

Proprietăţi fizico-chimice ale probelor de piele – ziua zero

Probele de piele au fost analizate iniţial pentru determinarea caracteristicilor fizico-chimice, prezentate în Tabelul 1.

Table 1: Physical and chemical properties of leather samples used in experiments
Tabelul 1: Proprietăţi fizico-chimice ale probelor de piele utilizate în cadrul experimentelor

Sample *Proba*	Total nitrogen (%) *Azot total (%)*	Matter soluble in dichloromethane (%) *Materie solubilă în diclormetan (%)*	Ash content (%) *Conţinut cenuşă (%)*	Shrinkage temperature, T_s (°C) *Temperatura de contracţie, T_s (°C)*	pH	Volatile matter (%) *Materii volatile (%)*
P_{oxz}	13.12	17.14	9.63	81	4.88	11.74
$P_{rez\text{-}oxz}$	14.83	6.83	0.89	75	4.03	14.45
P_{veg}	15.18	13.62	3.91	78	4.63	11.72
$P_{Ti\text{-}Al}$	15.97	12.69	4.02	77	5.64	14.07
$P_{Ti\text{-}Zr}$	10.86	10.86	4.52	82	4.63	10.65
P_{Cr}	14.02	6.11	7.48	>100	3.39	13.71

Physical and Chemical Properties of Leather Samples after 90 and 220 Days of Composting

Kjeldahl Nitrogen Content

Due to biodegradation process, nitrogen content of leather (Figure 1 a and b) decreased slowly for the first 90 days of composting; after 220 days, an important reduction was observed.

a) for leathers tanned with oxazolidine (P_{oxz}), after 90 days 10.40% of nitrogen was solubilized and 71.72% after 220 days, respectively.

b) for leathers tanned with resorcinol and oxazolidine ($P_{rez\text{-}oxz}$) 10.18% of nitrogen was solubilized after 90 days and 30.10% after 220 days, respectively;

c) for vegetable tanned leather (P_{veg}) 32.08% of nitrogen was solubilized after 90 days and 32.28% after 220 days, respectively.

Leather tanned with oxazolidine presented significant amounts of nitrogen solubilized after 220 days (71.72%). Nitrogen content of leather (Figure 1a) decreases slowly for the first 90 days of composting; after that, after 220 days, an important reduction is observed due to the biodegradation process.

c) after 90 days nitrogen content decreases by 18.22% for Ti-Al tanned leather ($P_{Ti\text{-}Al}$), by 26.56% for Ti-Zr tanned leather ($P_{Ti\text{-}Zr}$) and by 0.3% for chrome tanned leather (P_{Cr}) (Figure 1b);

d) after 220 days nitrogen content decreases by 5.82% for Ti-Al tanned leather ($P_{Ti\text{-}Al}$), by 35.05% for Ti-Zr tanned leather ($P_{Ti\text{-}Zr}$) and by 3.07% for chrome tanned leather (P_{Cr}) (Figure 1b).

Proprietăţi fizico-chimice ale probelor de piele după 90 şi 220 zile de compostare

Conţinutul de azot Kjeldahl

În urma procesului de biodegradare, conţinutul de azot din piele (Figura 1 a şi b) a scăzut lent în primele 90 de zile de compostare; după 220 de zile, a fost observată o reducere semnificativă.

a) la pielea tăbăcită cu oxazolidină (P_{oxz}), după 90 de zile 10,40% din azot a fost solubilizat şi respectiv, 71,72% după 220 de zile.

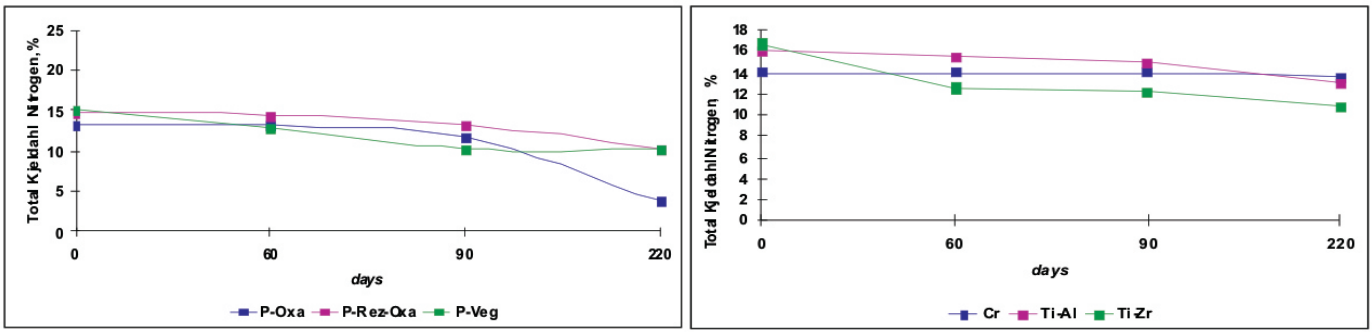
b) la pielea tăbăcită cu rezorcină şi oxazolidină ($P_{rez\text{-}oxz}$), 10,18% din azot a fost solubilizat după 90 de zile şi respectiv, 30,10% după 220 de zile;

c) la pielea tăbăcită vegetal (P_{veg}), 32,08% din azot a fost solubilizat după 90 de zile şi respectiv, 32,28% după 220 de zile.

Pielea tăbăcită cu oxazolidină a prezentat cantităţi semnificative de azot solubilizat după 220 de zile (71,72%). Conţinutul de azot din piele (Figura 1a) scade încet în primele 90 de zile de compostare; apoi, după 220 de zile, se observă o reducere importantă ca urmare a procesului de biodegradare.

a) după 90 de zile, conţinutul de azot scade cu 18,22% pentru pielea tăbăcită cu Ti-Al ($P_{Ti\text{-}Al}$), cu 26,56% pentru pielea tăbăcită cu Ti-Zr ($P_{Ti\text{-}Zr}$) şi cu 0,3% pentru pielea tăbăcită în crom (P_{Cr}) (Figura 1b);

b) după 220 de zile, conţinutul de azot scade cu 5,82% pentru pielea tăbăcită cu Ti-Al ($P_{Ti\text{-}Al}$), cu 35,05% pentru pielea tăbăcită cu Ti-Zr ($P_{Ti\text{-}Zr}$) şi cu 3,07% pentru pielea tăbăcită în crom (P_{Cr}) (Figura 1b).



a) b)

Figure 1. Modification of Kjeldahl nitrogen: a) organic tannages; b) mineral tannages
Figura 1. Modificarea azotului Kjeldahl: a) tăbăciri organice; b) tăbăciri minerale

Matter Soluble in Dichloromethane

The content of matter soluble in dichloromethane decreased by 60-90% for all types of leather after 90 days of composting, due to breaking of chemical bonds of fatliquors to collagen and biodegradation of fat liquors (Figure 2 a and b):

a) after 90 days matter soluble in dichloromethane decreased by 64.47.2% for leathers tanned with oxazolidine (P_{oxz}), by 62.4% for leathers tanned with resorcinol and oxazolidine ($P_{rez-oxz}$) and by 64.40% for vegetable tanned leather (P_{veg});

b) after 220 days matter soluble in dichloromethane decreased by 67.90.2% for leathers tanned with oxazolidine (P_{oxz}), by 63.54% for leathers tanned with resorcinol and oxazolidine ($P_{rez-oxz}$) and by 83.77% for vegetable tanned leather (P_{veg}).

c) after 90 days matter soluble in dichloromethane decreased by 59.2% for Ti-Al tanned leather (P_{Ti-Al}), by 68.87% for Ti-Zr tanned leather (P_{Ti-Zr}) and by 94.60% for chrome tanned leather (P_{Cr});

d) after 220 days matter soluble in dichloromethane decreased by 80.69% for Ti-Al tanned leather (P_{Ti-Al}), by 99.95% for Ti-Zr tanned leather (P_{Ti-Zr}) and by 99.51% for chrome tanned leather (P_{Cr}).

The content of matter soluble in dichloromethane decreased by 60-90% for organic tanned leather after 60 days of composting, due to biodegradation process and breaking of chemical bonds of fatliquors to collagen (Figure 2a).

Regarding matter soluble in dichloromethane, after 90 days of incubation, all leathers with mineral tannages had similar evolution and rate of degradation; after 220 days, the matter soluble in dichloromethane for vegetable leather decreased much more than the others (Figure 2b).

Materii solubile în diclormetan

Conţinutul de materii solubile în diclormetan a scăzut cu 60-90% pentru toate tipurile de piele, după 90 de zile de compostare, datorită ruperii legăturilor chimice ale agenţilor de ungere cu colagenul şi biodegradării agenţilor de ungere (Figura 2 a şi b):

a) după 90 de zile, materiile solubile în diclormetan au scăzut cu 64.47.2% pentru pielea tăbăcită cu oxazolidină (P_{oxz}), cu 62,4% pentru pielea tăbăcită cu rezorcină şi oxazolidină ($P_{rez-oxz}$) şi cu 64,40% pentru pielea tăbăcită vegetal (P_{veg});

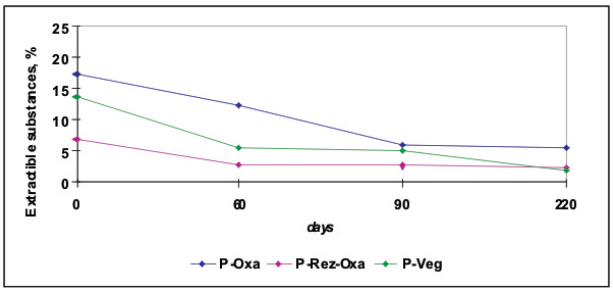
b) după 220 de zile, materiile solubile în diclormetan au scăzut cu 67.90.2% pentru pielea tăbăcită cu oxazolidină (P_{oxz}), cu 63,54% pentru pielea tăbăcită cu rezorcină şi oxazolidină ($P_{rez-oxz}$) şi cu 83,77% pentru pielea tăbăcită vegetal (P_{veg});

c) după 90 de zile, materiile solubile în diclormetan au scăzut cu 59,2% pentru pielea tăbăcită cu Ti-Al (P_{Ti-Al}), cu 68,87% pentru pielea tăbăcită cu Ti-Zr (P_{Ti-Zr}) şi cu 94,60% pentru pielea tăbăcită în crom (P_{Cr});

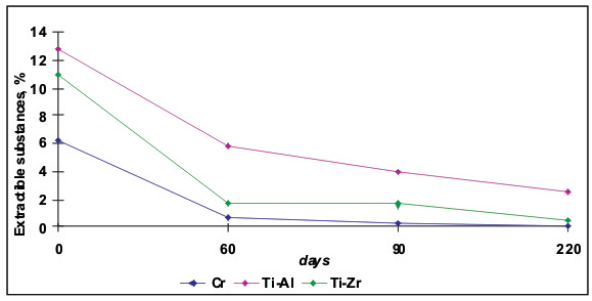
d) după 220 de zile, materiile solubile în diclormetan au scăzut cu 80,69% pentru pielea tăbăcită cu Ti-Al (P_{Ti-Al}), cu 99,95% pentru pielea tăbăcită cu Ti-Zr (P_{Ti-Zr}) şi cu 99,51% pentru pielea tăbăcită în crom (P_{Cr}).

Conţinutul de materii solubile în diclormetan a scăzut cu 60-90% pentru pielea tăbăcită organic după 60 de zile de compostare, ca urmare a procesului de biodegradare şi de rupere a legăturilor chimice dintre agenţii de ungere şi colagen (Figura 2a).

În ceea ce priveşte materiile solubile în diclormetan după 90 de zile de incubare, toate pieile tăbăcite mineral au avut o evoluţie şi viteză de degradare similare; după 220 de zile, conţinutul de materii solubile în diclormetan pentru pielea tăbăcită vegetal a scăzut mult mai mult decât în cazul celorlalte piei (Figura 2b).



a)



b)

Figure 2. Modification of matter soluble in dichloromethane: a) organic tannages; b) mineral tannages
Figura 2. Modificarea materiilor solubile în diclormetan: a) tăbăciri organice; b) tăbăciri minerale

pH

pH determined in water extract increased over time for all type of leathers during biodegradation process (Figure 3 a and b):

- for vegetable tanned leather (P_{veg}) pH increased from 4.62 to 6.44; for leathers tanned with oxazolidine (P_{oxz}) increased from 4.88 to 7.27 and for leathers tanned with resorcinol and oxazolidine ($P_{rez-oxz}$) increased from 4.03 to 6.64 (Figure 3a).

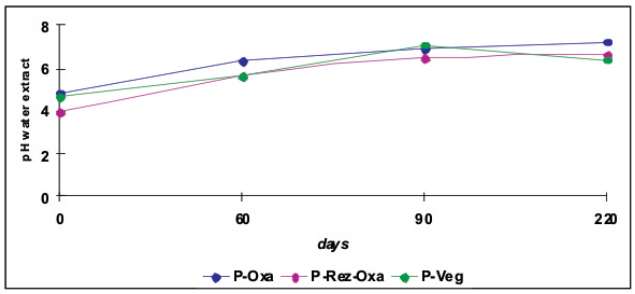
- for Ti-Al tanned leather (P_{Ti-Al}) pH increased from 5.64 to 7.40; for Ti-Zr tanned leather (P_{Ti-Zr}) pH increased from 4.63 to 6.68; for chrome tanned leather (P_{Cr}) pH increased from 3.39 to 6.89.

pH

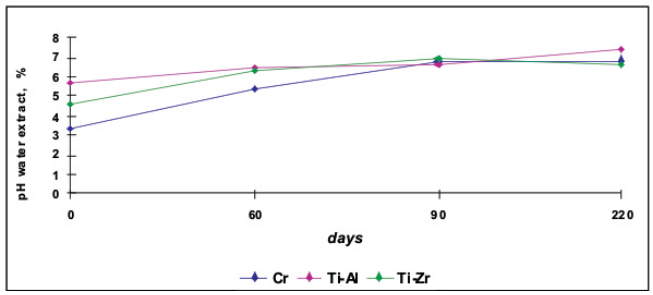
pH-ul determinat în extractul apos a crescut în timp, la toate tipurile de piele, în timpul procesului de biodegradare (Figura 3 a şi b):

- la pielea tăbăcită vegetal (P_{veg}) pH-ul a crescut de la 4,62 la 6,44; la pielea tăbăcită cu oxazolidină (P_{oxz}), a crescut de la 4,88 la 7,27 şi la pielea tăbăcită cu rezorcină şi oxazolidină ($P_{rez-oxz}$), a crescut de la 4,03 la 6,64 (Figura 3a).

- la pielea tăbăcită cu Ti-Al (P_{Ti-Al}) pH-ul a crescut de la 5,64 la 7,40; la pielea tăbăcită cu Ti-Zr (P_{Ti-Zr}), pH-ul a crescut de la 4,63 la 6,68; pentru pielea tăbăcită în crom (P_{Cr}), pH-ul a crescut de la 3,39 la 6,89.



a)



b)

Figure 3. Modification of pH: a) organic tannages; b) mineral tannages
Figura 3. Modificarea pH-ului: a) tăbăciri organice; b) tăbăciri minerale

Shrinkage Temperature

Shrinkage temperature (T_s) of tanned leather is an indicator of the stability of collagen. It was measured to determine the degree of deterioration in collagen. The shrinkage temperature decreased for all types of

Temperatura de contracţie

Temperatura de contracţie (T_s) a pielii tăbăcite este un indicator al stabilităţii colagenului. Aceasta a fost măsurată pentru a determina gradul de deteriorare a colagenului. Temperatura de contracţie a scăzut la

leathers after 90 days (Figure 4 a and b):

a) for vegetable tanned leather (P_{veg}) T_s decreased by 2°C after 90 days and by 23°C after 220 days;

b) for leathers tanned with oxazolidine (P_{oxz}) T_s decreased by 11°C after 90 days and by 18°C after 220 days;

c) for leathers tanned with resorcinol and oxazolidine ($P_{rez-oxz}$) T_s decreased by 2°C after 90 days and by 4°C after 220 days.

d) for Ti-Al tanned leather (P_{Ti-Al}) T_s decreased by 2°C after 90 days and by 14°C after 220 days;

e) for Ti-Zr tanned leather (P_{Ti-Zr}) T_s decreased by 11°C after 90 days and by 14°C after 220 days;

f) for chrome tanned leather (P_{Cr}) T_s decreased by 6°C after 90 days and by 12°C after 220 days;

There is a relation between the pH value and shrinkage temperature. It can be said that loss of stability of the collagen molecule can occur as a result of hydrolytic degradation which occurs when tanned leather is held under warm moist conditions at acidic pH level. This type of chemical degradation leads to a progressive loss of strength and a fall in shrinkage temperature (Figure 3 a and b).

toate tipurile de piele după 90 de zile (Figura 4 a şi b):

a) la pielea tăbăcită vegetal (P_{veg}) T_s a scăzut cu 2°C după 90 de zile şi cu 23°C după 220 de zile;

b) la pielea tăbăcită cu oxazolidină (P_{oxz}) T_s a scăzut cu 11°C după 90 de zile şi cu 18°C după 220 de zile;

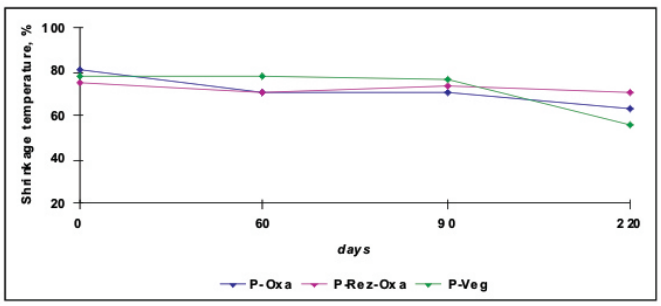
c) la pielea tăbăcită cu rezorcină şi oxazolidină ($P_{rez-oxz}$) T_s a scăzut cu 2°C după 90 de zile şi cu 4°C după 220 de zile.

d) la pielea tăbăcită cu Ti-Al (P_{Ti-Al}) T_s a scăzut cu 2°C după 90 de zile şi cu 14°C după 220 de zile;

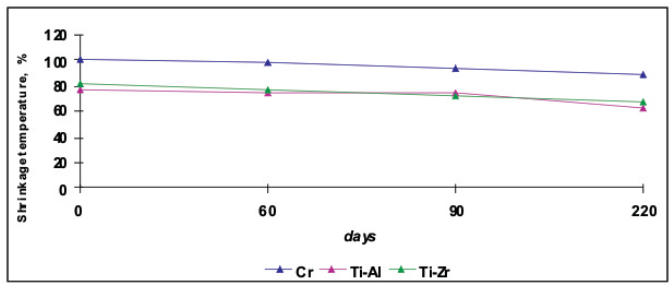
e) la pielea tăbăcită cu Ti-Zr (P_{Ti-Zr}) T_s a scăzut cu 11°C după 90 de zile şi cu 14°C după 220 de zile;

f) la pielea tăbăcită în crom (P_{Cr}) T_s a scăzut cu 6°C după 90 de zile şi cu 12°C după 220 de zile.

Există o relaţie între valoarea pH-ului şi temperatura de contracţie. Se poate spune că pierderea stabilităţii moleculei de colagen poate să apară ca rezultat al degradării hidrolitice care apare atunci când pielea tăbăcită este păstrată în condiţii de umiditate şi căldură la un pH acid. Acest tip de degradare chimică duce la o pierdere progresivă a rezistenţei şi o scădere a temperaturii de contracţie (Figura 3 a şi b).



a)



b)

Figure 4. Modification of shrinkage temperature (T_s): a) organic tannages; b) mineral tannages
Figura 4. Modificarea temperaturii de contracţie (T_s): a) tăbăciri organice; b) tăbăciri minerale

Total Ash

Total ash consists of inorganic salts from leather and resulting from mineralization due to biodegradation process both of collagen and other components. Total ash content (Figure 5 a and b) increased over time for all types of leathers due to the mineralization processes produced during

Cenuşa totală

Cenuşa totală constă din săruri anorganice din piele şi rezultă din mineralizarea datorată procesului de biodegradare atât a colagenului, cât şi a altor componente. Conţinutul total de cenuşă (Figura 5 a şi b) a crescut în timp, pentru toate tipurile de piele, din cauza proceselor de mineralizare produse în timpul

composting:

a) total ash increased from 9.63% to 10.38 after 90 days and to 21.51% after 220 days for leathers tanned with oxazolidine (P_{oxz});

b) total ash increased from 0.89% to 2.92% after 90 days and to 5.89% after 220 days for leathers tanned with resorcinol and oxazolidine ($P_{rez-oxz}$);

c) total ash increased from 3.91% to 11.53% after 90 days and to 13.80% after 220 days for vegetable tanned leather (P_{veg}).

d) after 90 days total ash increases by 59.2% for Ti-Al tanned leather (P_{Ti-Al}), by 64.93% for Ti-Zr tanned leather (P_{Ti-Zr}) and by 26.47% for chrome tanned leather (P_{Cr});

e) after 220 days total ash increases by 162.69% for Ti-Al tanned leather (P_{Ti-Al}), by 82.59% for Ti-Zr tanned leather (P_{Ti-Zr}) and by 53.48% for chrome tanned leather (P_{cr}).

compostării:

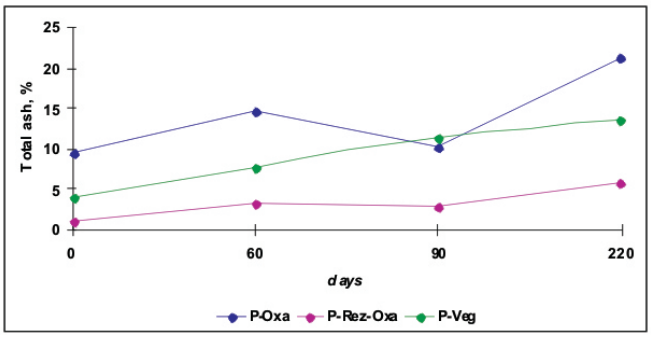
a) cenuşa totală a crescut de la 9,63% la 10,38% după 90 de zile şi la 21.51% după 220 de zile la pielea tăbăcită cu oxazolidină (P_{oxz});

b) cenuşa totală a crescut de la 0,89% la 2,92% după 90 de zile şi la 5,89% după 220 de zile la pielea tăbăcită cu rezorcină şi oxazolidină ($P_{rez-oxz}$);

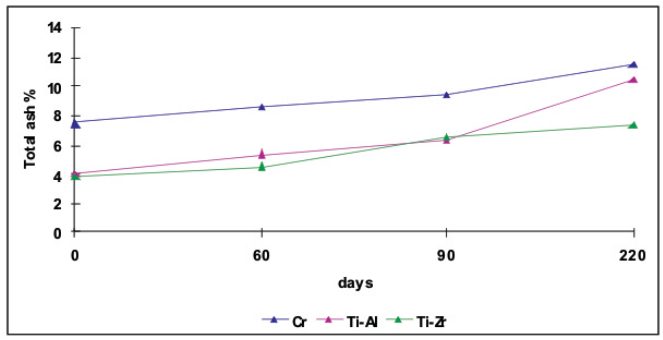
c) cenuşa totală a crescut de la 3,91% la 11,53% după 90 de zile şi la 13,80% după 220 de zile la pielea tăbăcită vegetal (P_{veg}).

d) după 90 de zile, cenuşa totală a crescut cu 59,2% la pielea tăbăcită cu Ti-Al (P_{Ti-Al}), cu 64,93% la pielea tăbăcită cu Ti-Zr (P_{Ti-Zr}) şi cu 26,47% la pielea tăbăcită în crom (P_{Cr});

e) după 220 de zile, cenuşa totală a crescut cu 162,69% la pielea tăbăcită cu Ti-Al (P_{Ti-Al}), cu 82,59% la pielea tăbăcită cu Ti-Zr (P_{Ti-Zr}) şi cu 53,48% la pielea tăbăcită în crom (P_{cr}).



a)



b)

Figure 5. Modification of total ash: a) organic tannages; b) mineral tannages

Figura 5. Modificarea conţinutului de cenuşă totală: a) tăbăciri organice; b) tăbăciri minerale

Volatile Matter

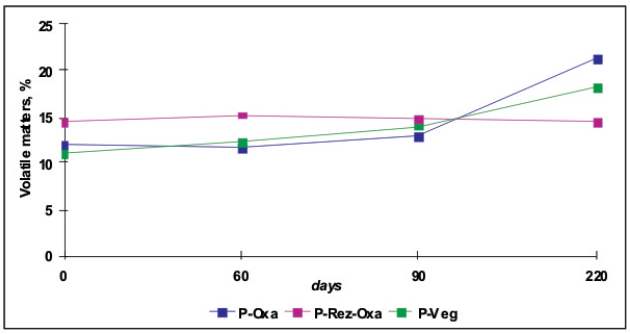
Volatile matter consists mainly in humidity, but also other volatile matter that appears as a result of breaking bonds between dyes, tanning agents and fatliquors and collagen. Till 90 days the evolution of volatile matter is comparable for all types of leather; after 220 days degradation processes intensified and volatile matters content increased by 82.10% for leathers tanned with oxazolidine (P_{oxz}), by 1.11% for leathers tanned with resorcinol and oxazolidine ($P_{rez-oxz}$), by 56.70% for vegetable tanned leather (P_{veg}), by

Materii volatile

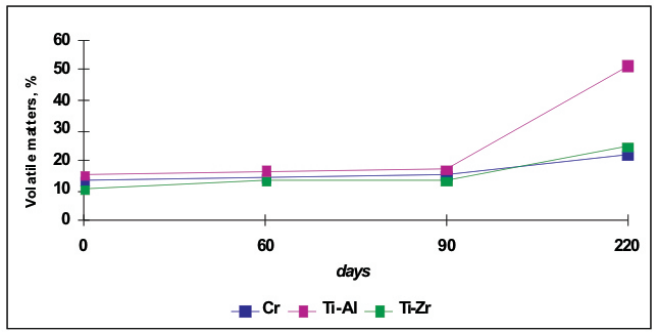
Materiile volatile constau, în principal, în umiditate, dar şi alte substanţe volatile care apar ca rezultat al ruperii legăturilor dintre coloranţi, agenţi tananţi şi agenţi de ungere cu colagenul. Până la 90 de zile evoluţia materiilor volatile este comparabilă pentru toate tipurile de piele; după 220 de zile, procesele de degradare s-au intensificat şi conţinutul de materii volatile a crescut cu 82,10% la pielea tăbăcită cu oxazolidină (P_{oxz}), cu 1,11% la pielea tăbăcită cu rezorcină şi oxazolidină ($P_{rez-oxz}$), cu 56,70% la pielea tăbăcită vegetal (P_{veg}), cu 273,7% pentru

273.7% for Ti-Al tanned leather (P_{Ti-Al}), by 122.63% for Ti-Zr tanned leather (P_{Ti-Zr}) and by 7.96% for chrome tanned leather (P_{Cr}) (Figure 6 a and b).

pielea tăbăcită cu Ti-Al (P_{Ti-Al}), cu 122,63% pentru pielea tăbăcită cu Ti-Zr (P_{Ti-Zr}) şi cu 7,96% pentru pielea tăbăcită în crom (P_{Cr}) (Figura 6 a şi b).



a)



b)

Figure 6. Modification of volatile matters: a) organic tannages; b) mineral tannages
Figura 6. Modificarea conţinutului de materii volatile: a) tăbăciri organice; b) tăbăciri minerale

CONCLUSIONS

The paper presents a comparative study regarding biodegradation of various leathers, such as vegetable (quebracho) tanned leather, leather tanned with oxazolidine, leather tanned with resorcinol and oxazolidine, leather tanned with chrome, Ti-Al, Ti-Zr, in composting environment, in accordance with Standard EN ISO 20200:2005. Composting caused physical degradation on leathers, chemical degradation with dehydration, a partial scission of protein chain of the collagen, detanning and loss in oils due to volatilization and/or decomposition.

For the first 90 days the evolution of biodegradation process is similar for all types of leather; after 220 days, biodegradation process intensified, but at different rates. The leather tanned with oxazolidine and vegetable tanned leather are more biodegradable than leathers tanned with resorcinol and oxazolidine; in the group of mineral tannages, leather tanned with Ti-Al showed a higher rate of biodegradation than leather tanned with Ti-Zr and chrome tanned leather.

Acknowledgements

This work was financially supported by MECS-

CONCLUZII

Lucrarea prezintă un studiu comparativ privind biodegradarea diverselor tipuri de piei, cum ar fi pielea tăbăcită vegetal (quebracho), pielea tăbăcită cu oxazolidină, pielea tăbăcită cu rezorcină şi oxazolidină, pielea tăbăcită cu crom, Ti-Al, Ti-Zr, în mediu de compostare, în conformitate cu standardul EN ISO 20200:2005. Compostarea a provocat degradarea fizică a pielii, degradarea chimică cu deshidratare, o scindare parţială a lanţului de proteine al colagenului, detăbăcirea şi pierderea de uleiuri din cauza volatilizării şi/sau descompunerii.

În primele 90 de zile evoluţia procesului de biodegradare este similară pentru toate tipurile de piele; după 220 de zile, procesul de biodegradare s-a intensificat, dar în ritmuri diferite. Pielea tăbăcită cu oxazolidină şi pielea tăbăcită vegetal sunt mai biodegradabile decât pieile tăbăcite cu rezorcină şi oxazolidină; în grupul proceselor de tăbăcire minerală, pielea tăbăcită cu Ti-Al a prezentat o rată mai mare de biodegradare decât pielea tăbăcită cu Ti-Zr şi cea tăbăcită în crom.

Mulţumiri

Această lucrare a fost sprijinită financiar de

UEFISCDI, in the frame of Romanian PN II-Partnership - Joint Applied Research Projects Program, under the project "Minimization and integrated monitoring of pollutants in the leather industry toward sustainable production", Contract No. 56/2012.

către MECS-UEFISCDI, în cadrul Programului de Proiecte colaborative de cercetare aplicativă PN II - Parteneriate, în cadrul proiectului „Minimizarea şi monitorizarea integrată a poluanţilor din industria de pielărie pentru o producţie sustenabilă", Contract nr. 56/2012.

REFERENCES

1. Crudu, M., Deselnicu, V., Ioannidis, I., Crudu, A., "New wet white tanning Agents and Technology", Proceedings of ICAMS 2012, 27-29 September **2012**, Bucharest, ISSN: 2068-0783, CERTEX press, 27-34.
2. Deselnicu, V. *et al*., "Innovative Materials and Technologies for Sustainable Production in Leather and Footwear Sector", *Revista de Pielarie Incaltaminte* (*Leather and Footwear Journal*), **2014**, 14, 3, 147-158.
3. Crudu, M., Deselnicu, V., Mutlu, M.M., Gulumser, G., Bitlisli, B.O., Basaran, B., Zengin, A.C.A., New tanning agents based on titanium and zirconium, Proceedings of ICAMS 2010, 16-18 September **2010**, Bucharest, RO, ISSN: 2068-0783, CERTEX press, 27-32.
4. Adiguzel Zengin, A.C., Crudu, M., Maier, S.S., Deselnicu, V., Albu, L., Gulumser, G., Bitlisli, B.O., Basaran, B., Mutlu, M.M., Eco-leather: Chromium-free Leather Production Using Titanium, Oligomeric Melamine-Formaldehyde Resin, and Resorcinol Tanning Agents and the Properties of the Resulting Leathers, *Ekoloji*, **2012**, 21, 82, 17-25.
5. Bickley, J.C., Vegetable tannins and tanning, *J. Soc. Leather Technol. Chem.*, **1992**, 76, 1, 1-3.
6. Das Gupta, S., Glutaraldehyde tannages, *J. Ind. leather Technol. Assn.*, **1979**, 27, 3.
7. Das Gupta, S., Oxazolidine as a tanning agent, *J. Soc. Leather Technol. Chem.*, **1997**, 61, 2, 97-105.
8. Das Gupta, S., Tanning with tetrakis hydroxymethyl phosphonium sulphate (THPS), 49th Annual Conference for Tanners and Leather Technologists, **1998**, New Zealand Leather & Shoe Research Association, 49, 129.
9. Pruneanu, M., Maier, S.S., Maier, V., Deselnicu, V., Mutlu, M.M., Gulumser, G., Bitlisli, B.O., Basaran, B., Zengin, A.C.A., Oligomeric melamine-formaldehyde resin as pre-tanning agent, Proceedings of ICAMS 2010, 16-18 September **2010**, Bucharest, RO, ISSN: 2068-0783, CERTEX press, 113-118.
10. Aquino, A.D., Elia, G.D., Naviglio, B. *et al.*, Synthetic organic tannage based on melamine resin and THPS: development of a semi-industrial scale process for high-quality bovine upper leather, *J. Soc. Leather Technol. Chem.*, **2003**, 87, 189-197.
11. Heath, J.R., Di, Y., Clara, S., Hudson, A., Manock, H., *J. Soc. Leather Technol. Chem.*, **2005**, 89, 5, 186-193.
12. Thanikaivelan, P., Rao, J.R., Nair, B.U., Ramasami, T., Progress and Recent Trends in Biotechnological Methods for Leather Processing, *Trends in Biotechnology*, **2004**, 22, 181–8.
13. Pantazi, M., Stefan, D.S., Constantinescu, R., Anghel, R., Meghea, A., Vasilescu, A.M., A comparative study of the enzymatic biodegradation of synthetic and tanned leather wastes with chromium and natural tannin, *Revista de Chimie*, **2014**, 65, 2, 233-236.
14. Constantinescu, R.R., Deselnicu, V., Crudu, M., Macovescu, G., Evaluation of leather bioodegradability, Proceedings of The 5th ICAMS 2014, 23-25 October **2014**, Bucharest, ISSN: 2068-0783, CERTEX press, 409-414.
15. Chirila, C., Crudu, M., Deselnicu, V., Comparative study regarding resistance of wet-white and wet-blue leather to the growth of fungi, *Revista de Pielarie Incaltaminte* (*Leather and Footwear Journal*), **2014**, 14, 2, 107-120.
16. Chirila, C., Crudu, M., Deselnicu, V., Study regarding the resistance to the growth of fungi of wet-white leather tanned with Titanium – Aluminum, Proceedings of The 5th ICAMS 2014, 23-25 October **2014**, Bucharest, RO, ISSN: 2068-0783, CERTEX press, 31-36.

17. Bacardit, A., Jorba, M., Font, J., Shendrik, A., Olle, L., Biodegradation of Leather Tanned with Inorganic Salts, *J. Soc. Leather Technol. Chem.*, **2011**, 95, 2, 63.
18. Chirila, C., Deselnicu, V., Crudu, M., Study regarding the resistance of wet-white leather organic tanned to the growth of fungi, Proceedings of The 5th ICAMS 2014, 23-25 October **2014**, Bucharest, ISSN: 2068-0783, CERTEX press, 37-42.
19. Deselnicu, V., Crudu, M., Ioannidis, I., Deselnicu, D.C., Synthetic organic tanning system, Proceedings of ICAMS 2012, 27-29 September **2012**, Bucharest, ISSN: 2068-0783, CERTEX press, 41-48.

Article received/Data primirii articolului: 15.05.2015
Accepted/Acceptat la data: 02.06.2015

A LIMING PROCESS WITH SODIUM SILICATE COMPOUND AS A SWELLING AGENT

PROCES DE CENUŞĂRIRE CU UN COMPUS PE BAZĂ DE SILICAT DE SODIU CA AGENT DE GONFLARE

Xiaoyun JIAN[1], Bo TENG[1], Jinwei ZHANG[1], Yanping GAO[1], Wuyong CHEN[1, 2*]

[1]National Engineering Laboratory for Clean Technology of Leather Manufacture, 610065, Chengdu, China

[2]Key Laboratory for Leather Chemistry and Engineering of the Education Ministry, 610065, Chengdu, China

A LIMING PROCESS WITH SODIUM SILICATE COMPOUND AS A SWELLING AGENT

ABSTRACT. Low modulus sodium silicate was prepared with a polysilicon byproduct-silicon tetrachloride, and used as a swelling agent. Calcium chloride, hydrazine and protease were selected as auxiliaries for the swelling agent. Dosage of the auxiliaries was optimized through the weight increase, thickness increase, proteoglycan removing and skin histology in swelling. Based on the auxiliary optimization, a sodium silicate compound with 67% sodium silicate, 17% hydrazine and 3% protease (SSC swelling agent) was prepared as a swelling agent and its swelling ability was investigated with SEM and proteoglycan removing analysis. Also, the environmental impact of the swelling process was evaluated by total solid of the effluent. The results showed that a comparable opening up of fiber bundles was obtained with 6% SSC swelling agent (based on the unhaired weight) and proteoglycan removal in the skin was improved. Compared with a traditional liming process, there was a less total solid in the effluents. The results could provide a new valuable reference for cleaner swelling process.

KEY WORDS: leather making, liming, swelling, sodium silicate, polysilicon

PROCES DE CENUSARIRE CU UN COMPUS PE BAZA DE SILICAT DE SODIU CA AGENT DE GONFLARE

REZUMAT. S-a preparat un silicat de sodiu cu modul mic utilizând un produs secundar al siliciului policristalin - tetraclorura de siliciu - si s-a folosit ca agent de gonflare. Clorura de calciu, hidrazina si proteaza au fost selectate ca auxiliari pentru agentul de gonflare. Dozarea auxiliarilor a fost optimizata determinând cresterea în greutate, cresterea în grosime, gradul de îndepartare a proteoglicanilor si histologia pielii la gonflare. Pe baza optimizarii auxiliarilor, s-a preparat un compus de silicat de sodiu cu continut de 67% silicat de sodiu, 17% hidrazina si 3% proteaza (agent de gonflare SSC) ca agent de gonflare, iar capacitatea acestuia de gonflare a fost investigata prin microscopia SEM si analiza gradului de îndepartare a proteoglicanilor. S-a evaluat, de asemenea, impactul asupra mediului al procesului de gonflare prin determinarea continutului de materii solide totale al efluentului. Rezultatele au aratat ca s-a obtinut o deschidere a fasciculelor de fibre comparabila utilizând agentul de gonflare SSC în concentratie de 6% (raportat la greutatea pielii fara par), iar îndepartarea proteoglicanilor din piele a fost îmbunatatita. Comparativ cu un proces traditional de cenusarire, a existat un continut mai mic de materii solide totale în efluenti. Rezultatele ar putea oferi o noua referinta valoroasa pentru un proces de gonflare mai curat.

CUVINTE CHEIE: fabricarea pielii, var, gonflare, silicat de sodiu, siliciu policristalin

UN PROCESSUS DE CHAULAGE EN UTILISANT UN COMPOSÉ DU SILICATE DE SODIUM COMME AGENT GONFLANT

RÉSUMÉ. Le silicate de sodium r faible module a été préparé en utilisant un sous-produit de silicium polycristallin - le tétrachlorure de silicium - et utilisé en tant qu'agent de gonflement. Le chlorure de calcium, l'hydrazine et la protéase ont été sélectionnés en tant qu'auxiliaires pour l'agent gonflant. Le dosage des auxiliaires a été optimisé par l'augmentation de poids, l'augmentation de l'épaisseur, l'enlcvement des protéoglycanes et l'histologie de la peau gonflée. R base de l'optimisation des auxiliaires, on a préparé un composé de silicate de sodium avec 67% silicate de sodium, 17% hydrazine et 3% protease (agent gonflant SSC) comme agent de gonflement et sa capacité de gonflement a été étudiée par la microscopie SEM et l'analyse d'enlcvement des protéoglycanes. En outre, l'impact environnemental du processus de gonflement a été évalué par la tenure en maticres solides totales de l'effluent. Les résultats ont montré qu'une ouverture correspondante des faisceaux de fibres a été obtenue avec 6% agent de gonflement SSC (par rapport au poids du peau épilée) et l'enlcvement des protéoglycanes dans la peau est amélioré. Par rapport r un procédé traditionnel de chaulage, il y avait moins solides totales dans les effluents. Les résultats pourraient fournir une nouvelle référence précieuse pour un processus de gonflement plus propre.

MOTS CLÉS: fabrication du cuir, chaulage, gonflement, silicate de sodium, silicium polycristallin

INTRODUCTION

The fiber opening process determines the penetration of chemicals in leather making, also affects the sensory and physical properties of leather. However, some disadvantages of traditional liming are always mentioned by leather chemists, including lower solubility and sludge in liming effluent [1-3].

INTRODUCERE

Procesul de deschidere a fibrelor determină pătrunderea substanţelor chimice în piele, afectând, de asemenea, proprietăţile senzoriale şi fizice ale acesteia. Cu toate acestea, chimiştii pielari menţionează întotdeauna unele dezavantaje ale procesului tradiţional de cenuşărire, care includ solubilitatea mai mică şi prezenţa nămolului în efluentul de la cenuşărire [1-3].

** Correspondence to: Wuyong CHEN, National Engineering Laboratory for Clean Technology of Leather Manufacture, Key Laboratory for Leather Chemistry and Engineering of the Education Ministry, 610065, Chengdu, China, wuyong.chen@163.com*

To overcome the disadvantages in a traditional liming process, many kinds of lime-free fiber opening agents were discovered [4-5]. One of the lime-free swelling agents was sodium silicate. It had been proved that the fiber opening ability of sodium silicate was comparable to that of a conventional process [6]. Meanwhile, sodium silicate will not have any negative impact for leather. Compared with a traditional liming process, the new process has a lower COD, BOD_5 and total solid (TS) data in swelling effluent [7-8]. In this study, a polysilicon by-product silicon tetrachloride was used as a raw material for preparing a silicate compound with hydrazine and protease to get a moderate swelling. In the process with the compound swelling agent, the fiber opening ability of skin was studied and the environmental impact was evaluated with TS. The results could provide a valuable reference for both polysilicon and leather industry.

Pentru a depăşi dezavantajele unui proces tradiţional de cenuşărire, au fost descoperite multe tipuri de agenţi fără conţinut de var pentru deschiderea fibrelor [4-5]. Unul dintre aceşti agenţi de gonflare fără var a fost silicatul de sodiu. S-a demonstrat că silicatul de sodiu are o capacitate de deschidere a fibrelor comparabilă cu cea obţinută printr-un proces convenţional [6]. În acelaşi timp, silicatul de sodiu nu are niciun impact negativ asupra pielii. Comparativ cu un proces tradiţional de cenuşărire, noul proces are valori mai mici pentru CCO, CBO_5 şi materii solide totale (TS) în apele reziduale de la gonflare [7-8]. În acest studiu s-a utilizat ca materie primă un produs secundar al siliciului policristalin, tetraclorura de siliciu, pentru prepararea unui compus silicat cu hidrazină şi protează în vederea obţinerii unui grad de gonflare moderat. În procesul în care s-a utilizat agentul de gonflare, s-a studiat capacitatea acestuia de deschidere a fibrelor pielii şi s-a evaluat impactul asupra mediului prin intermediul conţinutului de TS. Rezultatele ar putea oferi o referinţă valoroasă atât pentru industria siliciului policristalin, cât şi pentru industria de pielărie.

EXPERIMENT

Materials

Wet salted goatskins were selected as a raw material. The sodium chloride content and humidity of goatskins were respectively 25%~30% and 35%~40%. All the chemicals used in leather making process were commercial grade. Silicon tetrachloride was a polysilicon byproduct collected from Yongxiang polysilicon Limited Liability Company in China. The alkaline protease (2709 protease) was purchased from Long Kete Limited Liability Company in China. Chemicals used for the analysis were all research grade.

Preparation of Sodium Silicate

100g silicon tetrachloride was added into 300g ice water ($T \leq 4°C$), and then heated at 120°C to remove the hydrochloric acid. A 10mL water and equal weight sodium hydroxide were added to get sodium silicate solution. The properties of this sodium silicate solution were analyzed according to GB/T 4209-2008 [9]. The results showed the content of Na_2O and SiO_2 in the sodium silicate

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Materiale

Ca materie primă s-au selectat piei caprine umed sărate. Conţinutul de clorură de sodiu şi umiditatea pieilor caprine au fost de 25%~30%, respectiv 35%~40%. Toate substanţele chimice utilizate în procesul de fabricare a pielii au fost de calitate comercială. Tetraclorura de siliciu a fost un produs secundar al siliciului policristalin furnizat de compania Yongxiang din China. Proteaza alcalină (protează 2709) s-a achiziţionat de la compania Long Kete din China. Toate substanţele chimice utilizate pentru analiză au fost de calitate analitică.

Prepararea silicatului de sodiu

S-au adăugat 100 g tetraclorură de siliciu în 300 g apă cu gheaţă ($T \leq 4°C$), apoi s-a încălzit la 120°C pentru a elimina acidul clorhidric. S-au adăugat 10 ml apă şi hidroxid de sodiu în greutate egală pentru a obţine o soluţie de silicat de sodiu. Proprietăţile acestei soluţii de silicat de sodiu au fost analizate conform standardului GB/T 4209-2008 [9]. Rezultatele au arătat că soluţia de silicat de sodiu a conţinut Na_2O şi SiO_2 în

solution were 12.92% and 15.87%, respectively, modulus was 1.27, total dissolved solid was 28.76% and pH was 13.50.

proporţie 12,92%, respectiv 15,87%; modulul a fost de 1,27, conţinutul de materii solide totale dizolvate a fost de 28,76% şi pH-ul a fost 13,50.

Optimization of Auxiliaries for Compound Swelling Agent

Goat skins were soaked as usual, and the soaked skins were unhaired with a neutral protease (1398 protease) according to conventional dip and pile method. The unhaired pelts were cut into pieces along the backbones. The left sides were used for the following trials. 4% sodium silicate, X% auxiliary, and 300% water (based on the weight of unhaired pelt) were added into the drum (2600×950×1450mm) for swelling. The drums were run for 5min per hour in 7 hours then standing overnight. The right sides were prepared with a conventional liming process as a control.

The optimized sodium silicate compound with 67% sodium silicate, 17% hydrazine and 3% protease (SSC swelling agent) was prepared for liming as above process.

Optimizarea auxiliarilor pentru agentul de gonflare

Pieile de capră au fost înmuiate printr-un proces uzual, apoi s-a îndepărtat părul de pe pieile înmuiate utilizând o protează neutră (protează 1398) conform metodei convenţionale. Pieile gelatină fără păr au fost tăiate în bucăţi de-a lungul şirei spinării. Bucăţile din partea stângă au fost utilizate pentru experimente. S-au adăugat în butoi (2600 x 950 x 1450mm) 4% silicat de sodiu, X% auxiliar şi 300% apă (raportat la greutatea pielii gelatină fără păr) pentru gonflare. Butoiul a funcţionat 5 minute pe oră timp de 7 ore, apoi a fost lăsat să se odihnească peste noapte. Bucăţile din partea dreaptă au fost prelucrate printr-un procedeu convenţional cu var şi luate ca probe de referinţă.

Compusul pe bază de silicat de sodiu optimizat cu 67% silicat de sodiu, 17% hidrazină şi 3% protează (agent de gonflare SSC) a fost preparat pentru cenuşărire conform procesului de mai sus.

Weight and Thickness of Swelled Pelt

The weight increase was calculated as follows:

Greutatea şi grosimea pielii gelatină gonflate

Creşterea greutăţii a fost calculată după cum urmează:

$$\text{Weight increase} \;/\; \textit{Creşterea greutăţii} = \frac{w_2 - w_1}{w_1} \times 100\% \quad (1)$$

where w_1 - weight of unhaired pelt, w_2 - weight of swelled pelt.

The thickness increase was calculated as follows:

unde w_1 - greutatea pielii gelatină fără păr, w_2 - greutatea pielii gelatină gonflate.

Creşterea în grosime a fost calculată după cum urmează:

$$\text{Thickness increase} \;/\; \textit{Creşterea grosimii} = \frac{d_2 - d_1}{d_1} \times 100\% \quad (2)$$

where d_1 - thickness of unhaired pelt, d_2 - thickness of swelled pelt.

unde d_1 - grosimea pielii gelatină fără păr, d_2 - grosimea pielii gelatină gonflate.

Histology of Swelled Skin

The skins prepared with swelling agent were cut from the official sampling position. The samples were fixed with neutral formaldehyde over 24h and sliced

Histologia pielii gonflate

Pieile prelucrate cu agent de gonflare au fost tăiate conform zonelor standard de eşantionare. Probele au fost fixate cu formaldehidă neutră timp de 24 de ore şi

into pieces (13μm) with freezing microtome. The samples were then immobilized with protein fluid and stained according to hematoxylin-eosin method. A SZX12 optical microscope (OLYMPUS Company) was used for the observation.

Liming with SSC Swelling Agent

The unhaired skins were cut into sides along the backbones. The left sides were taken for experimental and right sides for control. The experimental process (see Optimization of auxiliaries for compound swelling agent) was carried out with SSC swelling agent (6%). The control swelling was performed according to a conventional liming process.

Scanning Electron Microscope Analysis

The unhaired pelt was cut into two sides along the backbone. One side was limed with SSC swelling agent as a sample. The other side was prepared with a traditional liming process as a control. The samples were then dehydrated with ethyl alcohol and observed with a JSM-5900 scanning electron microscope (Philips Company).

Analysis of Proteoglycans in Waste Liquors

100mL swelling effluent was filtrated and then analyzed for proteoglycan by the method of Mantle, M. *et al*. [10].

Analysis of Total Solid in Waste Liquors

100mL swelled effluent was collected and analyzed for total solid (TS) following the procedure of Albu, L. *et al*. [11].

tăiate în bucăţi (13μm) cu un microtom cu congelare. Probele au fost apoi imobilizate cu lichid de proteine şi s-au colorat cu hematoxilină-eozină. Pentru observare s-a utilizat un microscop optic SZX12 (firma OLYMPUS).

Cenuşărirea cu agentul de gonflare SSC

Pieile depărate au fost tăiate în bucăţi de-a lungul şirei spinării. Bucăţile din partea stângă au fost folosite pentru experimente, iar cele din partea dreaptă au fost luate ca probe de referinţă. Procesul experimental (a se vedea Optimizarea auxiliarilor pentru agentul de gonflare) a fost realizat utilizând agentul de gonflare SSC (6%). Gonflarea probelor martor s-a realizat conform unui procedeu convenţional de cenuşărire.

Analiza prin microscopie electronică de baleiaj

Pieile depărate au fost tăiate în două părţi de-a lungul şirei spinării. O parte a fost cenuşărită cu agent de gonflare SSC ca probă de testare. Cealaltă parte a fost prelucrată utilizând un procedeu tradiţional cu var ca probă martor. Probele au fost apoi deshidratate cu alcool etilic şi observate cu un microscop electronic de baleiaj JSM-5900 (firma Philips).

Determinarea conţinutului de proteoglicani din efluenţi

S-au filtrat 100 ml din efluentul de la gonflare şi apoi s-au analizat pentru determinarea proteoglicanilor prin metoda propusă de Mantle, M. şi colab. [10].

Determinarea conţinutului de solide totale din efluenţi

S-au colectat 100 ml de efluent de la gonflare şi s-au analizat pentru determinarea solidelor totale (TS) urmând procedura descrisă de Albu, L. şi colab. [11].

RESULTS AND DISCUSSION

Optimization of Auxiliaries for Compound Swelling Agent

REZULTATE ŞI DISCUŢII

Optimizarea auxiliarilor pentru agentul de gonflare

Table 1: Effect of auxiliaries on the proteoglycan removal
Tabelul 1: Influenţa auxiliarilor asupra îndepărtării proteoglicanilor

Sample *Proba*	Sodium silicate-$CaCl_2$ *Silicat de sodiu-$CaCl_2$*	Sodium silicate-hydrazine *Silicat de sodiu-hidrazină*	Sodium silicate-2709 protease *Silicat de sodiu-protează 2709*	Sodium silicate *Silicat de sodiu*	Control (lime) *Martor (var)*
Proteoglycan removal / (mg/L) *Gradul de îndepărtare a proteoglicanilor / (mg/l)*	41.67	52.59	55.17	39.12	32.68

The effect of liming could be characterized with the proteoglycan removal in liming liquors. The effect of auxiliaries on the proteoglycan removal was shown in Table 1. It indicated that all of the silicate with $CaCl_2$, hydrazine and protease presented a better proteoglycan removal ability, compared with a traditional liming process. Among them, hydrazine and protease showed a significant effects, increase of proteoglycan removal was 52.59% and 55.17%, respectively. So, the hydrazine and protease were selected as auxiliaries of SSC swelling agent.

Efectul cenuşăririi poate fi caracterizat prin eliminarea proteoglicanilor din soluţia de cenuşărire. Influenţa auxiliarilor asupra eliminării proteoglicanilor este prezentată în Tabelul 1. Acesta arată că toţi silicaţii cu conţinut de $CaCl_2$, hidrazină şi protează au prezentat o capacitate mai bună de îndepărtare a proteoglicanilor, comparativ cu un proces tradiţional de cenuşărire. Dintre aceştia, cei cu hidrazină şi protează au prezentat un efect semnificativ, gradul de îndepărtare a proteoglicanilor crescând până la 52,59%, respectiv 55,17%. Aşadar, hidrazina şi proteaza au fost selectate ca auxiliari ai agentului de gonflare SSC.

Optimization of the Dosage of Hydrazine

Optimizarea dozei de hidrazină

Table 2: Effect of hydrazine dosage on the swelling ability
Tabelul 2: Influenţa dozei de hidrazină asupra capacităţii de gonflare

Dosage of hydrazine* / (%) *Doza de hidrazină* / (%)*	Weight increase / (%) *Creşterea în greutate / (%)*	Thickness increase / (%) *Creşterea în grosime / (%)*	Proteoglycan removal / (mg/L) *Gradul de îndepărtare a proteoglicanilor / (mg/l)*
0.5	58.90	50.44	42.34
1.0	70.26	76.4	56.66
1.5	60.11	60.75	52.39
2.0	64.34	50.58	51.62

*: percentage based on the unhaired weight
**: procentaj calculat în funcţie de greutatea pielii depărate*

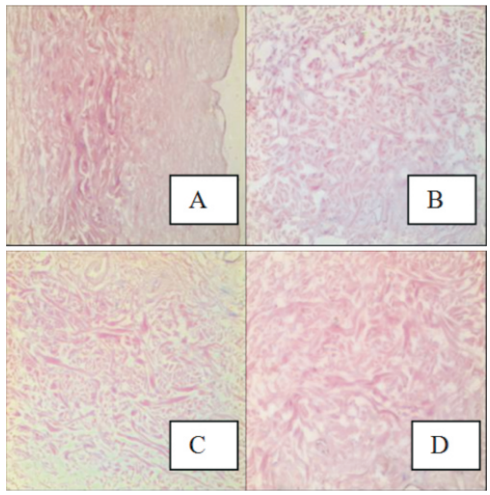


Figure 1. Histological micrographs of samples after fiber opening with sodium silicate and different dosages of hydrazine (×40): A - 0.5% hydrazine, B - 1.0% hydrazine, C - 1.5% hydrazine, D - 2.0% hydrazine
Figura 1. Micrografiile histologice ale probelor după deschiderea fibrelor cu silicat de sodiu şi diferite doze de hidrazină (x40): A - 0,5% hidrazină, B - 1,0% hidrazină, C - 1,5% hidrazină, D - 2,0% hidrazină

The weight increase and thickness increase, the same as proteoglycan removal, could characterize the effect of skin swelling. Table 2 showed that they were correlated with the dosage of hydrazine. Swelling ability was raised with the dosage and reached to the highest at 1.0%. At the level, the weight increase and thickness increase and proteoglycan removal reached 70.26%, 76.4% and 56.66%, respectively. Also 1.0% hydrazine dosage showed a better fiber opening (Figure 1B). However, the higher dosage of hydrazine might result in a poorer effect of fiber opening (Figure 1C, D). Therefore, 1.0% of hydrazine was used as auxiliary of SSC swelling agent.

Similar îndepărtării proteoglicanilor, creşterea în greutate şi creşterea în grosime pot caracteriza efectul de gonflare a pielii. Tabelul 2 arată că aceste creşteri au fost corelate cu doza de hidrazină. Capacitatea de gonflare a crescut odată cu doza şi a atins maximum la concentraţia de 1,0%. La acest nivel, creşterea în greutate, creşterea în grosime şi eliminarea proteoglicanilor au ajuns la 70,26%, 76,4%, respectiv 56,66%. De asemenea, doza de 1,0% hidrazină a dus la o mai bună deschidere a fibrelor (Figura 1B). Cu toate acestea, o doză mai mare de hidrazină ar putea conduce la un efect mai slab de deschidere a fibrelor (Figura 1C, D). Prin urmare, hidrazina în proporţie de 1,0% a fost utilizată ca auxiliar pentru agentul de gonflare SSC.

Optimization of the Dosage of Protease

Optimizarea dozei de protează

Table 3: Effect of protease dosage on the swelling ability
Tabelul 3: Influenţa dozei de protează asupra capacităţii de gonflare

Dosage of protease* / (%) *Doza de protează* / (%)*	Weight increase / (%) *Creşterea în greutate / (%)*	Thickness increase / (%) *Creşterea în grosime / (%)*	Proteoglycan removal / (mg/L) *Gradul de îndepărtare a proteoglicanilor / (mg/l)*
0.10	56.33	80.74	49.85
0.15	67.86	78.11	31.59
0.20	70.42	93.33	60.33
0.25	46.15	69.2	49.23

*: percentage based on the unhaired weight
: procentaj pe baza greutăţii pielii depărate

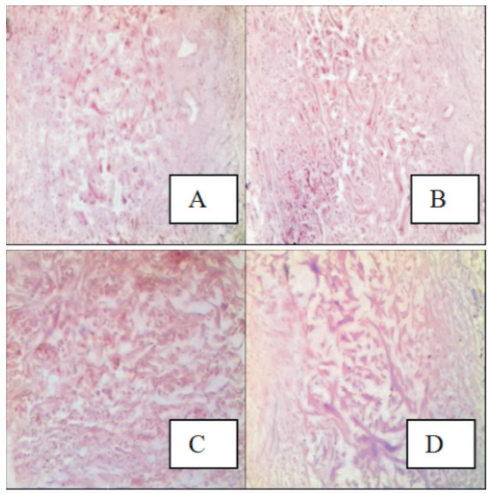


Figure 2. Histological micrographs of samples after fiber opening with sodium silicate and different dosages of protease (×40): A - 0.1% alkali protease, B - 0.15% alkali protease, C - 0.20% alkali protease, D - 0.25% alkali protease

Figura 2. Micrografiile histologice ale probelor după deschiderea fibrelor cu silicat de sodiu şi diferite doze de protează (x40): A - 0,1% protează alcalină, B - 0,15% protează alcalină, C - 0,20% protează alcalină, D - 0,25% protează alcalină

Table 3 indicated the swelling ability of the compound swelling agent was affected with content of the protease. The weight increase, thickness increase and proteoglycan removal of skin were highest at 0.20% protease level, reached 70.42%, 93.33% and 60.33%, respectively. Also, histological micrographs showed that 0.20% protease was sufficient for fiber opening (Figure 2C). Moreover, partial fiber broken was observed when the dosage of protease rose to 0.25% (Figure 2D). Therefore, 0.20% of protease was selected as auxiliary of SSC swelling.

Evaluation of Fiber Opening with SSC Swelling Agent

Conform Tabelului 3, capacitatea de gonflare a agentului de gonflare a fost afectată de conţinutul de protează. Creşterea greutăţii, creşterea grosimii şi gradul de îndepărtare a proteoglicanilor din piele au fost mai ridicate la concentraţia de protează de 0,20%, ajungând la 70,42%, 93,33%, respectiv 60,33%. De asemenea, micrografiile histologice au arătat că o cantitate de 0,20% protează a fost suficientă pentru deschiderea fibrelor (Figura 2C). Mai mult decât atât, s-a observat o rupere parţială a fibrelor atunci când doza de protează a crescut la 0,25% (Figura 2D). Prin urmare, s-a selectat concentraţia de 0,20% protează ca auxiliar pentru agentul de gonflare SSC.

Evaluarea gradului de deschidere a fibrelor cu agentul de gonflare SSC

Table 4: Proteoglycan removal for pelts

Tabelul 4: Îndepărtarea proteoglicanilor din pielea gelatină

Sample *Proba*	Lime *Var*	SSC swelling agent *Agent de gonflare SSC*
Proteoglycan removal / (mg/L) *Gradul de îndepărtare a proteoglicanilor / (mg/l)*	33.29	57.44

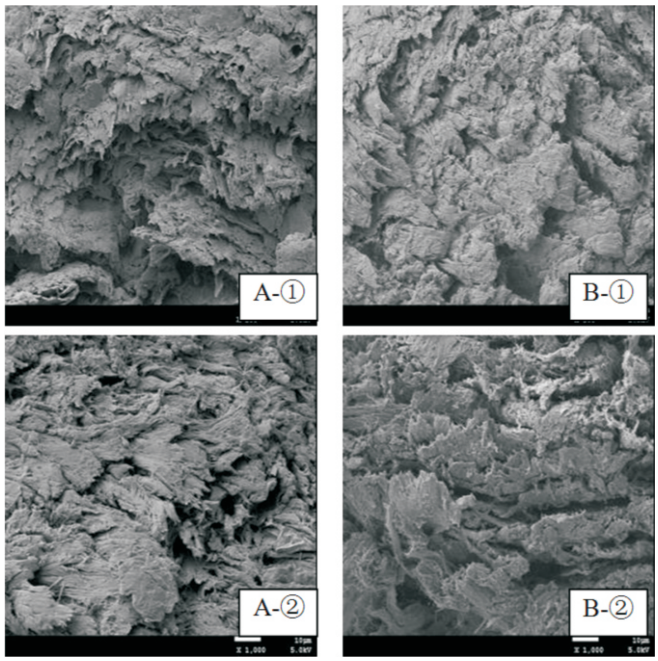


Figure 3. Scanning electron micrographs (SEM) of swelled pelts
(A: experimental, B: control; ①: x500, ②: x1000)
Figura 3. Micrografii electronice (SEM) ale pieilor gelatină gonflate
(A: probă experimentală, B: martor; ①: x500, ②: x1000)

After optimization, a sodium silicate compound with 67% sodium silicate, 17% hydrazine and 3% protease (SSC swelling agent) was prepared and used for liming process. The liming process was performed with 6% SSC swelling agent (based on the unhaired weight). The control swelling was carried out according to a conventional liming process. Proteoglycan removal of skin with SSC swelling agent was shown in Table 4. The SSC swelling agent resulted in much more proteoglycan removal (57.44 mg/L), compared with the control (33.29 mg/L), showing a better liming effect with the swelling agent. Also, SEM images showed a comparable void spaces in fiber bundles for the experimental and control (see Figure 3A, B), indicating the same opening up of fiber bundles with the SSC swelling agent as the usual liming process.

După optimizare, s-a preparat un compus pe bază de silicat de sodiu cu conţinut de 67% silicat de sodiu, 17% hidrazină şi 3% protează (agent de gonflare SSC) şi s-a utilizat în procesul de cenuşărire. Acesta a fost efectuat utilizând 6% agent de gonflare SSC (în raport cu greutatea pielii fără păr). Gonflarea probei martor s-a realizat conform unui proces convenţional de cenuşărire. Gradul de îndepărtare a proteoglicanilor din piele cu agentul de gonflare SSC a fost prezentat în Tabelul 4. Agentul de gonflare SSC a dus la îndepărtarea unei cantităţi mai mari de proteoglicani (57,44 mg/l), comparativ cu martorul (33,29 mg/l), utilizarea agentului de gonflare prezentând un efect de cenuşărire mai bun. De asemenea, imaginile SEM au arătat că spaţiile goale dintre fasciculele de fibre sunt comparabile (vezi Figura 3A, B) pentru probe şi martor, indicând aceeaşi deschidere a fasciculelor de fibre cu agentul de gonflare SSC ca în cazul utilizării procesului de cenuşărire convenţional.

Environmental Impact with SSC Swelling Agent

Impactul asupra mediului la utilizarea agentului de gonflare SSC

Table 5: TS in waste liquor
Tabelul 5: Conţinutul de materii solide totale al efluentului

Sample *Proba*	Lime *Var*	SSC swelling agent *Agent de gonflare SSC*
TS / (g/100mL) *Materii solide totale / (g/100 ml)*	1.5763	1.0547

As shown in Table 5, the TS of the experimental was lower (1.0547g/100mL) and decreased by 33% compared with the control. Usually, lime is a major contributor for TS in a waste liquor of liming process due to its lower solubility. Since there was no lime in SSC swelling agent, TS from lime was eliminated in the waste liquor. Only some hair and small pieces of fiber were observed in the experimental liquor.

Aşa cum arată Tabelul 5, valoarea solidelor totale ale probelor experimentale a fost mai mică (1,0547g/100 ml) şi a scăzut cu 33% comparativ cu proba martor. De obicei, varul are o contribuţie majoră la conţinutul de TS din efluentul de la cenuşărire din cauza solubilităţii sale mai mici. Din moment ce agentul de gonflare SSC nu conţine var, s-au eliminat TS provenite de la var din efluentul rezultat. S-a observat doar prezenţa părului şi a unor bucăţi mici de fibre în efluentul rezultat din procesul experimental.

CONCLUSION

A sodium silicate (Na_2O 12.92%, SiO_2, 15.87%, modulus 1.27) was prepared with a silicon tetrachloride from a polysilicon by-product. Then, the sodium silicate was composited with hydrazine and protease to get a new swelling agent (67% sodium silicate, 17% hydrazine, 3% protease). The compound showed a better swelling effect with comparable void spaces in fiber bundles. Also, there was less total solid in the swelling effluents, showing this swelling process with the compound is a cleaner process.

Acknowledgement

The authors wish to thank Doctoral Scientific Fund Project of the Ministry of Education (Item No. 20130181130009) for finance support.

CONCLUZII

S-a preparat un silicat de sodiu (Na_2O 12,92%, SiO_2, 15,87%, modulul 1,27) utilizând tetraclorură de siliciu dintr-un produs secundar al siliciului policristalin. Silicatul de sodiu a fost apoi amestecat cu hidrazină şi protează pentru a obţine un nou agent de gonflare (67% silicat de sodiu, 17% hidrazină, 3% protează). Compusul a prezentat un efect de gonflare mai bun, cu un nivel comparabil al spaţiilor goale dintre fasciculele de fibre. De asemenea, au existat mai puţine materii solide totale în efluenţii de la gonflare, indicând că acest proces de gonflare care utilizează compusul dezvoltat este un proces mai curat.

Mulţumiri

Autorii doresc să mulţumească Ministerului Educaţiei pentru sprijinul financiar acordat prin intermediul Proiectului de Finanţare a Cercetării Ştiinţifice în cadrul Doctoratelor (nr. 20130181130009).

REFERENCES

1. Thanikaivelan, P., Rao, J.R., Nair, B.U., Ramasami, T., *J. Trends Biotechnol.*, **2004**, 22, 4, 181-188.
2. Huber, C.F., Satyendra, M.D., *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, **1990**, 85, 8, 276-286.
3. Albu, L., Popescu, M., Deselnicu, V., Albu, E., Zainescu, G., *Revista de Pielarie Incaltaminte* (*Leather and Footwear Journal*), **2011**, 11, 3, 211-220.
4. Saravanabhavan, S., Aravindhan, R., Thanikaivelan, P., Chandrasekaran, B., Rao, J.R, Nair, B.U., *J. Soc. Leather Technol. Chem.*, **2003**, 87, 4, 149-158.
5. Thanikaivelan, P., Rao, J.R., Nair, B.U., *J. Soc. Leather Technol. Chem.*, **2000**, 84, 6, 276-284.
6. Saravanabhavan, S., Thanikaivelan, P., Rao, J.R., Nair, B.U., *J. Environ. Sci. Technol.*, **2005**, 39, 10, 3776-3783.
7. Saravanabhavan, S., Thanikaivelan, P., Rao, J.R., Nair, B.U., Ramasami, T., *J. Environ. Sci. Technol.*, **2008**, 42, 5, 1731-1739.
8. Saravanabhavan, S., Thanikaivelan, P., Rao, J.R., Nair, B.U., *J. Environ. Sci. Technol.*, **2005**, 39, 10, 3776-3783.
9. GB/T 4209-2008, Sodium Metasilicate, Chinese Standard.
10. Mantle, M., Allen, A.A., *Biochem. Soc. Trans.*, **1978**, 6, 3, 607-9.
11. Albu, L., Zainescu, G., Voicu, P., Ding, Z.W., Pang, X.Y., *Revista de Pielarie Incaltaminte* (*Leather and Footwear Journal*), **2012**, 12, 4, 271-284.

Article received/Data primirii articolului: 03.04.2015
Accepted/Acceptat la data: 11.06.2015

DYNAMICALLY CURED POLYMER COMPOSITE BASED ON PP AND EPDM FOR THE FOOTWEAR INDUSTRY

COMPOZIT POLIMERIC VULCANIZAT DINAMIC PE BAZĂ DE PP ŞI EPDM PENTRU INDUSTRIA DE ÎNCĂLŢĂMINTE

Mihaela NIŢUICĂ[1, 2*], Aurelia MEGHEA[2], Laurenţia ALEXANDRESCU[1], Roxana TRUŞCĂ[3], Ovidiu OPREA[2]

[1]INCDTP - Division Leather and Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu St., sector 3, Bucharest, icpi@icpi.ro, mihaela.nituica@icpi.ro

[2]University POLITEHNICA of Bucharest, Faculty of Applied Chemistry and Materials Science, 1 Ghe. Polizu St., sector 1, 011061, Bucharest, Romania

[3]METAV-CD, 31 C.A. Rosetti St., sector 2, Bucharest, Romania

DYNAMICALLY CURED POLYMER COMPOSITE BASED ON PP AND EPDM FOR THE FOOTWEAR INDUSTRY

ABSTRACT. The aim of this paper is to obtain a dynamically cured polymeric composite based on polypropylene and ethylene-propylene-diene-terpolymer rubber, compatibilized with polypropylene-graft-maleic anhydride and added crosslinking agents (dicumyl peroxide). Performance of polymeric structures depend on the concentration and morphology of the elastomer and plastomer used, processing parameters, type and concentration of auxiliary materials used in compounding and of course, on the equipment and working parameters. The polymeric composite was made using the extrusion-granulation technology, so that it could be processed by molding and electrical pressing, at the optimum processing parameters. The resulting polymeric composite was tested in terms of its physical-mechanical properties (normal state and accelerated ageing at the temperature of 70°C, for 168 h) and structural properties, employing appropriate techniques.
KEY WORDS: polymeric composite, EPDM rubber, polypropylene, compatibilizer.

COMPOZIT POLIMERIC VULCANIZAT DINAMIC PE BAZĂ DE PP ŞI EPDM PENTRU INDUSTRIA DE ÎNCĂLŢĂMINTE

REZUMAT. Scopul acestei lucrări este obtinerea unui compozit polimeric vulcanizat dinamic pe bază de polipropilenă şi cauciuc etilen-propilen-dien-terpolimer, compatibilizat cu polipropilenă grefată cu anhidridă maleică şi adaosuri de agenţi de reticulare (peroxid de dicumil). Performanţele structurilor polimerice depind de: concentraţia şi morfologia elastomerului şi plastomerului utilizaţi, parametrii de prelucrare, tipul şi concentraţia materialelor auxiliare utilizate la compoundare şi bineînţeles de echipamentul şi parametrii de lucru utilizaţi. Compozitul polimeric s-a realizat prin tehnologia de extrudare-granulare, astfel încât să poată fi pelucrat prin metode de formare în matriţă cât şi în presa electrică, la parametrii optimi de procesare. Compozitul polimeric obţinut a fost testat din punct de vedere al duritătii (stare normală şi îmbătrânire accelerată la temperatura de 70°C, timp de 168 h) şi al proprietăţilor structurale prin tehnici adecvate.
CUVINTE CHEIE: compozit polimeric, cauciuc EPDM, polipropilenă, compatibilizator.

COMPOSITE POLYMÉRIQUE VULCANISÉ DYNAMIQUEMENT À BASE DE PP ET EPDM POUR L'INDUSTRIE DE CHAUSSURES

RÉSUMÉ. Le but de cette étude est d'obtenir un composite polymérique vulcanisé dynamiquement à base de polypropylène et d'éthylène-propylène-diène-terpolymère rendu compatible avec polypropylène greffé avec de l'anhydride maléique et d'agents de réticulation (peroxyde de dicumyle). Les performances des structures polymères dépendent sur la concentration et la morphologie d'élastomère et plastomère utilisés, les paramètres de traitement, le type et la concentration de matières auxiliaires utilisés dans le compoundage et, bien sûr, l'équipement et les paramètres de travail utilisés. Le composite polymérique a été réalisé par la technique d'extrusion-granulation, de sorte qu'il peut être traité par moulage et, aux paramètres de traitement optimaux. Le composite polymérique obtenu a été testé en ce qui concerne les propriétés physiques et mécaniques (état normal et vieillissement accéléré à 70°C pendant 168 heures) et les propriétés structurelles en utilisant des techniques appropriées.
MOTS-CLÉS: composite polymérique, caoutchouc EPDM, polypropylène, agent de compatibilité.

INTRODUCTION

Fisher first introduced dynamic curing of rubber dispersed in the thermoplastic material (TPV) [1]. Some time after that Coran and his collaborators have developed the dynamic curing technique [2] and Ismaeil Ghasemi showed that this process optimizes properties such as high temperature resistance, oil resistance, tensile strength etc. [3].

INTRODUCERE

Fisher a introdus pentru prima dată vulcanizarea dinamică a cauciucului dispersat în materialul termoplastic (TPV) [1]. După ceva timp Coran şi colaboratorii săi au dezvoltat această tehnică de vulcanizare dinamică [2], iar Ismaeil Ghasemi a arătat ca acest procedeu optimizează proprietăţi precum rezistenţa la temperaturi ridicate, rezistenţa la uleiuri, rezistenţa la rupere etc. [3].

* *Correspondence to: Mihaela NIȚUICĂ, INCDTP - Division Leather and Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu St., Sector 3, 031215-Bucharest, Romania, email: mihaela.nituica@icpi.ro, mihaelavilsan@yahoo.com*

It was found that dynamic curing and compatibilization lead to an easier dispersion of ethylene-propylene-diene-terpolymer (EPDM) particles in the mixture, enabling the development of new and innovative materials, as well as techniques for waste disposal [4]. The reintroduction of waste into the production process without adversely affecting the quality of composites leads to a reduction in the cost of products in the footwear industry and consumer goods in general [5]. The composite material based on polypropylene (PP), EPDM rubber, polypropylene-graft maleic anhydride (PP-g-MA) compatibilizer and crosslinkers is intended to generate products for the footwear industry such as soles, heels, heeltaps etc. and various consumer goods [6, 7].

Obtaining and testing dynamically cured polymer composites [6-8] based on PP [9-13], EPDM rubber [1, 6, 14], PP-g-MA compatibilizer [15-18], and crosslinking agent provides qualitative performance, green processing technology, meeting the current quality and aesthetics requirements for the footwear industry [19-21].

Dynamically cured polymer composites based on plastomer/elastomer (PP/EPDM) were tested and characterized in terms of physical-mechanical properties (according to standards in force) and structural properties employing appropriate techniques.

S-a constatat că prin vulcanizare dinamică şi compatibilizare, particulele de cauciuc etilen-propilen-dien-terpolimer (EPDM) se dispersează mult mai uşor în amestec, făcând posibilă dezvoltarea unor materiale noi şi inovative, dar şi tehnici capabile să elimine deşeurile [4]. Posibilitatea reintroducerii în procesul de producţie a deşeurilor, fără să influenţeze negativ calitatea compozitelor, conduce la o reducere a preţului de cost a produselor din industria de încălţăminte şi a bunurilor de larg consum [5]. Materialul compozit, pe bază de polipropilenă (PP), cauciuc - EPDM, compatibilizator polipropilenă grefată cu anhidridă maleică (PP-g-MA) şi agenţi de reticulare, este destinat realizării de produse pentru industria de încălţăminte, cum ar fi: tălpi, tocuri, flecuri etc. şi de bunuri de larg consum [6, 7].

Realizarea şi experimentarea compozitelor polimerice vulcanizate dinamic [6-8] pe bază de PP [9-13], cauciuc – EPDM [1, 6, 14], compatibilizator – PP-g-MA [15-18] şi agent de reticulare asigură performanţa calitativă, ecologizarea tehnologiei de obţinere a acestora, care să satisfacă cerinţele actuale de calitate şi estetică, destinate industriei de încălţăminte [19-21].

Compozitele polimerice vulcanizate dinamic pe bază de plastomer/elastomer (PP/EPDM) au fost testate şi caracterizate din punct de vedere fizico-mecanic (conform standardelor în vigoare) şi structural prin tehnici adecvate.

EXPERIMENTAL

Materials

The following materials were used:

1. Polypropylene (PP) - Tipplen K 948 (polypropylene impact copolymer, melt mass-flow rate (MFR) (230°C/2.16 kg) – 45 g/10 min; processing (melt) temperature – 190° to 240°C), by Tiszai Vegyi Kombinat RT (TVK), Hungary.

2. Ethylene-propylene-diene-terpolymer rubber (EPDM) - NORDEL IP 4760 (specific gravity – 0.872, Mooney viscosity – 60 MU, ethylene content – 67.5 wt%, ethylidene norbornene (EBN) contents – 5.0 wt%, molecular weight distribution – medium, propylene content – 27.5 wt%), by DuPont Dow elastomer, LLC, USA.

PARTE EXPERIMENTALĂ

Materiale

S-au utilizat următoarele materiale:

1. Polipropilenă (PP) - Tipplen K 948 (polipropilenă de tip copolimer cu rezistenţă mare la impact, viteza de curgere în topitură (MFR) (230°C/2,16 kg) – 45 g/10 min; temperatura de prelucrare (în topitură) – de la 190° la 240°C), Tiszai Vegyi Kombinat RT (TVK), Ungaria.

2. Cauciuc etilen-propilen-dien-terpolimer (EPDM) - NORDEL IP 4760 (gravitate specifică – 0,872, vâscozitate Mooney – 60 MU, conţinut de etilenă – 67,5 wt%, conţinut de etiliden norbornenă (EBN) – 5,0 wt%, distribuţia masei moleculare – medie, conţinut de propilenă – 27,5 wt%), DuPont Dow Elastomer, LLC, SUA.

3. Polypropylene-graft-maleic anhydride (PP-g-AM) – (average Mw~9.100 by GPC, average Mn~3,900 by GPC, maleic anhydride 8-10 Wt), by Sigma Aldrich.

4. Di(tert-butylperoxyisopropyl)benzen (PD) - Perkadox 14-40B (powder 40% with calcium carbonate and silica, 1.65 g/cm^3 density, 3.8% active oxygen content, pH 7), by Bayer, Germany.

Preparation of Composites

Polymer composites based on PP and EPDM rubber, compatibilized with PP-g-MA were made using a counter-rotating twin screw extruder granulator, TSE 35 - China, Table 1, resulting in a final product in the form of granules of 3x3 mm size. Polypropylene is introduced at 150°C and 150-200 rotations/min and mixed until it becomes easy to process, then temperature is increased to 175°C, EPDM and PP-g-MA are added and mixed at 250-280 rotations/min, with the following temperatures in the 9 areas: 155-160-170-175-175-175-160-150-170°C and parameters kept constant until the mixture is homogenous. The mixture is granulated through a die, as a string, cooled in a water bath fitted with a pull tape that directs the material entering the drying chamber with hot air and packed to be transported. Then the obtained granules are prepared by means of blending technique, on a Plastic-Corder Brabender Mixer- 350 E Germany, with crosslinking agent (PD - Perkadox, 3-5 min mixing time) at mixing speed of 280 rpm, the temperatures in the three zones are 165/175/175°C, air cooled, Table 2. After this process the obtained polymer composites are introduced in molds, according to samples used for physical-mechanical characterization, for finished products, using an electrically heated press, TP 600 - Netherlands, by compression method, at the temperature of 165°C and pressure of 150KN, pre-heating time 2 minutes, 10 minutes pressing and 10 minutes cooling with water.

3. Polipropilenă grefată cu anhidridă maleică (PP-g-AM) – (masă moleculară medie~9.100 determinată prin GPC, masa moleculară numerică medie ~3.900 determinată prin GPC, anhidridă maleică 8-10 Wt), Sigma Aldrich.

4. Di(terţ-butilperoxi-izopropil)benzen (PD) - Perkadox 14-40B (pulbere 40% cu carbonat de calciu şi silice, densitate 1,65 g/cm^3, conţinut de oxigen activ 3,8%, pH 7), Bayer, Germania.

Prepararea compozitelor

Compozitele polimerice pe bază de PP şi cauciuc EPDM, compatibilzate cu PP-g-MA s-au efectuat pe un extruder-granulator cu dublu şnec şi corotaţie, TSE 35 - China, Tabelul 1, produsul final fiind sub formă de granule de dimensiunea 3x3 mm. Polipropilena este introdusă la 150°C şi 150-200 rotaţii/min şi este amestecată până devine uşor de procesat, apoi se creşte temperatura la 175°C, se adaugă EPDM şi PP-g-MA şi se amestecă la 250-280 rotaţii/min, profilul de temperatură pe cele 9 zone fiind următorul: 155-160-170-175-175-175-160-150-170°C, iar parametrii sunt menţinuţi constanţi până când amestecul devine omogen. Amestecul este granulat printr-o matriţă, în fir subţire, răcit într-o baie de apă prevăzută cu o bandă de tragere ce direcţionează materialul care intră în camera de uscare cu aer cald şi este apoi ambalat pentru a fi transportat. Apoi granulele obţinute sunt preparate prin tehnica de amestecare, pe un mixer de tip Plastic-Corder Brabender - 350 E Germania, cu agent de reticulare (PD, timp de amestecare 3-5 min.) la viteza de amestecare de 280 rpm, temperaturile în cele trei zone: 165/175/175°C, răcire cu aer, Tabelul 2. După acest proces, compozitele polimerice obţinute sunt introduse în forme, în funcţie de probele utilizate pentru caracterizarea fizico-mecanică, pentru produsele finite, folosind o presă încălzită electric, TP 600 - Olanda, prin metoda de compresie, la temperatura de 165°C şi presiunea de 150 KN, timp de pre-încălzire 2 minute, 10 minute presare şi 10 minute răcire cu apă.

Table 1: Formulations of polymeric composites based on EPDM and PP
Tabelul 1: Recepturi compozite polimerice pe bază de EPDM şi PP

Symbol *Simbol*	MU	M_0	M_1	M_2	M_3	M_{11}	M_{21}	M_{31}
PP	%	100	90	70	50	90	70	50
EPDM	%	-	10	30	50	10	30	50
PP-g-AM	%	-	-	-	-	5	5	5

Table 2: Formulations of dynamically cured thermoplastic elastomers based on EPDM and PP crosslinked with PD
Tabelul 2: Recepturi elastomeri termoplastici vulcanizaţi dinamic pe bază de EPDM şi PP reticulate cu PD

Symbol *Simbol*	MU	M_0	M_{15}	M_{25}	M_{35}	M_{115}	M_{215}	M_{315}
PP	%	100	90	70	50	90	70	50
EPDM	%	-	10	30	50	10	30	50
PP- g-AM	%	-	-	-	-	5	5	5
PD	%	-	3	3	3	3	3	3

The technological process for polymeric composites based on EPDM rubber and PP, compatibilized with PP-g-MA and crosslinking agents is presented in Figure 1.

Procesul tehnologic pentru realizarea compozitelor polimerice pe bază de cauciuc EPDM şi PP, compatibilizate cu PP-g-MA şi agenţi de reticulare este redat în Figura 1.

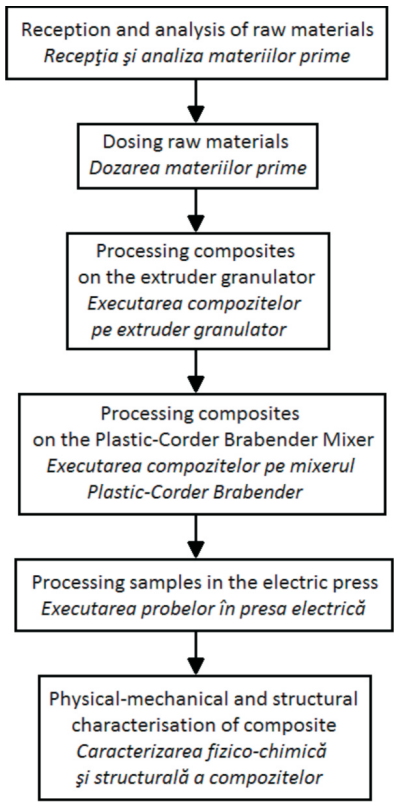


Figure 1. Steps of the technologic process for developing polymer composites based on EPDM rubber and PP
Figura 1. Etapele procesului tehnologic de dezvoltare a compozitelor polimerice pe bază de cauciuc EPDM şi PP

Characterization of Composites

The obtained polymer composites have been tested in compliance with the physical-mechanical standards in effect: hardness °Sh D - SR ISO 7619-1:2011 – normal state and accelerated ageing SR ISO 188-2010.

Structural investigations were carried out by means of appropriate techniques. The morphology of polymer composites was analyzed by scanning electron microscopy – SEM and DSC.

SEM analysis was performed using the QUANTA INSPECT F scanning electron microscope – Netherlands, equipped with a field emission gun - FEG with 1.2 nm resolution and energy dispersive X-ray spectrometer (EDS) with MnK resolution of 133 eV.

Thermal behaviour of the sample was monitored by TG-DSC with a Netzsch 449C STA Jupiter. Samples were placed in aluminium closed crucible and heated with 10 K min^{-1} from room temperature to 200°C, under the flow of 20 mL min^{-1} dried air.

Caracterizarea compozitelor

Compozitele polimerice obţinute au fost testate în conformitate cu standardele fizico-mecanice în vigoare: duritate °Sh D - SR ISO 7619-1:2011 – stare normală şi îmbătrânire accelerată SR ISO 188-2010.

Investigaţiile din punct de vedere structural s-au efectuat prin tehnici adecvate. Compozitele polimerice s-au analizat din punct de vedere morfologic prin microscopie electronică de baleiaj – SEM şi DSC.

SEM s-a efectuat cu ajutorul microscopului electronic cu baleiaj QUANTA INSPECT F – Olanda, prevăzut cu tun de electroni cu emisie în câmp - FEG (field emission gun) cu rezoluţie de 1,2 nm şi spectrometru de raze X dispersiv în energie (EDS) cu rezoluţia la MnK de 133 eV.

Comportamentul termic al probei a fost urmărit prin TG-DSC cu un aparat Netzsch 449C STA Jupiter. Probele s-au aşezat într-un creuzet închis din aluminiu şi s-au încălzit cu 10 K min^{-1} de la temperatura camerei la 200°C, la debit de 20 mL min^{-1} aer uscat.

RESULTS AND DISCUSSIONS

Hardness Measurement

The resulting polymer composites with the composition presented in Tables 1 and 2 were tested and characterized according to physical-mechanical standards in force, Figures 2-5.

REZULTATE ŞI DISCUŢII

Determinarea durităţii

Compozitele polimerice obţinute, cu compoziţia prezentată în Tabelele 1 şi 2, au fost testate şi caracterizate în conformitate cu standardele fizico-mecanice în vigoare, Figurile 2-5.

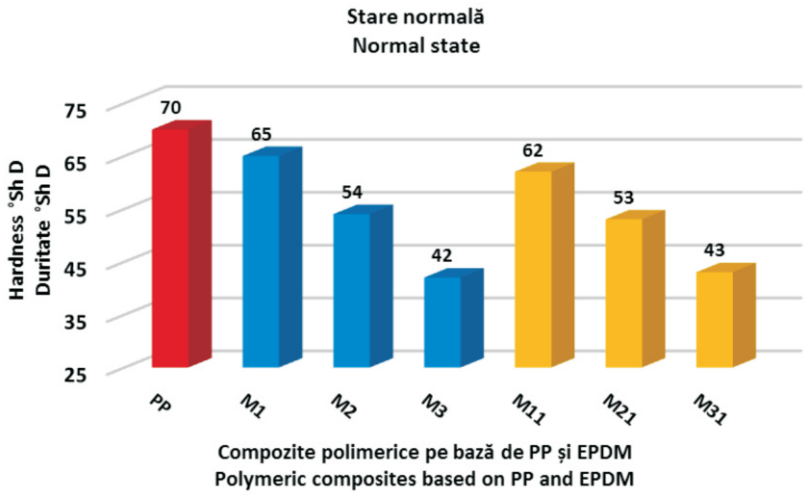


Figure 2. Hardness of polymer composites based on PP/EPDM, normal state
Figura 2. Duritatea compozitelor polimerice pe bază de PP/EPDM, stare normală

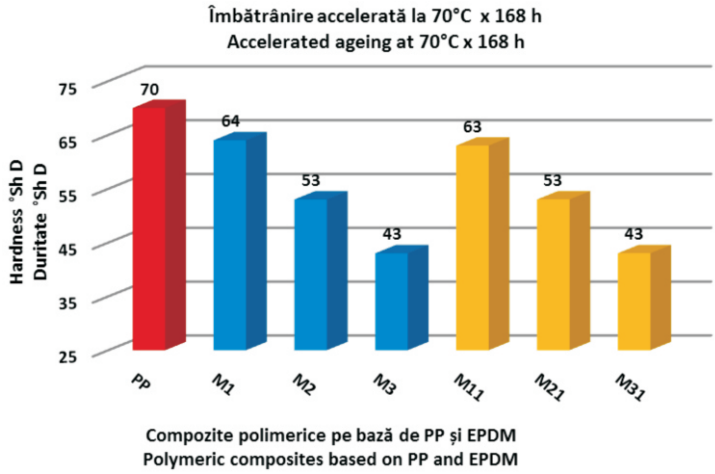


Figure 3. Hardness of polymer composites based on PP/EPDM, accelerated ageing
Figura 3. Duritatea compozitelor polimerice pe bază de PP/EPDM, îmbătrânire accelerată

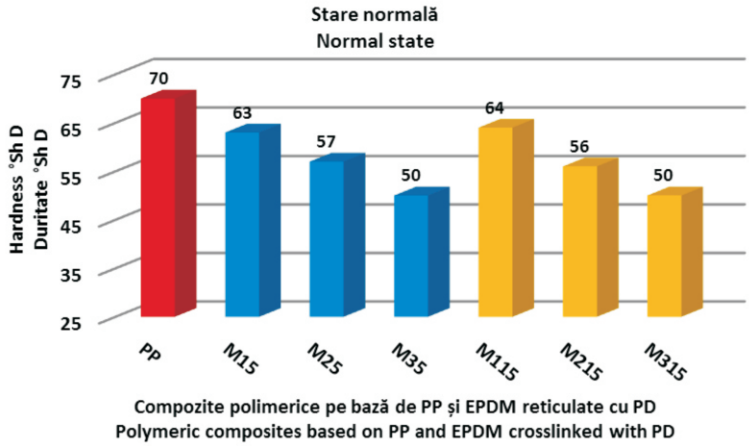


Figure 4. Hardness of dynamically crosslinked polymer composites based on PP/EPDM, normal state
Figura 4. Duritatea compozitelor polimerice pe bază de PP/EPDM reticulate dinamic, stare normală

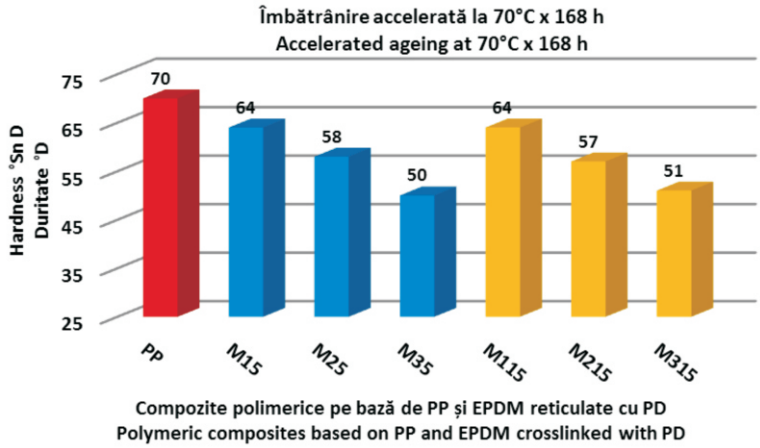


Figure 5. Hardness of dynamically crosslinked polymer composites based on PP/EPDM, accelerated ageing
Figura 5. Duritatea compozitelor polimerice pe bază de PP/EPDM reticulate dinamic, îmbătrânire accelerată

The hardness of polymer composites based on PP/EPDM, PP/EPDM/PP-g-MA, PP/ EPDM/PD, PP/EPDM/PP-g-MA/PD decreases compared to the PP control sample. The hardness decreases with the amount of EPDM rubber added to the mixture. It increases by 3-8°Sh D in dynamically crosslinked polymer composites with high elastomer content as a result of EPDM crosslinking. The introduction of PP-g-MA resulted in insignificant changes. After subjecting samples to accelerated aging at 70°C for 168 hours, there are insignificant changes in the hardness of samples with ± 1°Sh D.

Duritatea compozitelor polimerice pe bază de PP/EPDM, PP/EPDM/PP-g-MA, PP/EPDM/PD, PP/EPDM/PP-g-MA/PD, scade faţă de proba martor PP. Duritatea scade odată cu cantitatea de cauciuc EPDM adăugată în amestec. Ea creşte cu 3-8°Sh D la compozitele polimerice reticulate dinamic care au un conţinut ridicat de elastomer în compoziţie ca urmare a reticulării EPDM-ului. Introducerea de PP-g-MA a condus la modificări nesemnificative. După supunerea la îmbătrânire accelerată la 70°C, timp de 168 h, se observă modificări nesemnificative ale durităţii probelor cu ±1°Sh D.

Scanning Electron Microscopy

SEM images were recorded in the fracture region of the samples, after the samples were previously tested from the physical-mechanical point of view. Figures 6 to 9 show SEM images of the samples (M_3, M_{31}, M_{35}, M_{315}). Samples subjected to scanning electron microscopy analysis were coated with a gold film and were recorded in the fracture region to highlight the dispersion degree of EPDM rubber and the homogeneity of the composite after dynamic curing and pressing.

Microscopia electronică de baleiaj

Imaginile SEM au fost înregistrate în regiunea fracturii de pe probe, după ce probele au fost testate în prealabil din punct de vedere fizico-mecanic. În Figurile 6-9 sunt prezentate imaginile SEM ale probelor (M_3, M_{31}, M_{35}, M_{315}). Probele supuse analizei de microscopie electronică de baleiaj au fost acoperite cu peliculă de aur şi s-au realizat în fractură pentru a se evidenţia în profunzime gradul de dispersie a cauciucului EPDM, dar şi omogenitatea compozitului după vulcanizare dinamică şi presare.

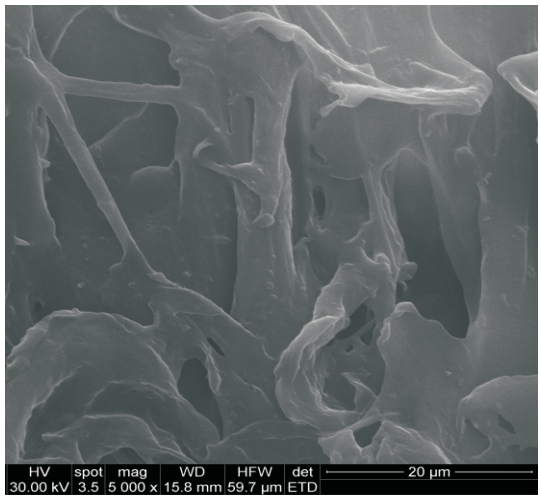


Figure 6. SEM image of the M_3 sample – PP/EPDM (x5000)
Figura 6. Imaginea SEM a probei M_3 – PP/EPDM (x5000)

The fracture surface of M_3 sample (PP/EPDM) has a heterogeneous appearance, with segregated areas, highly rippled, mixed with less segregated areas and more evenly distributed.

Suprafaţa fracturii obţinute din proba M_3 (PP/EPDM) are aspect heterogen, cu zone segregate, puternic vălurite, combinate cu zone mai puţin segregate şi mai uniform distribuite.

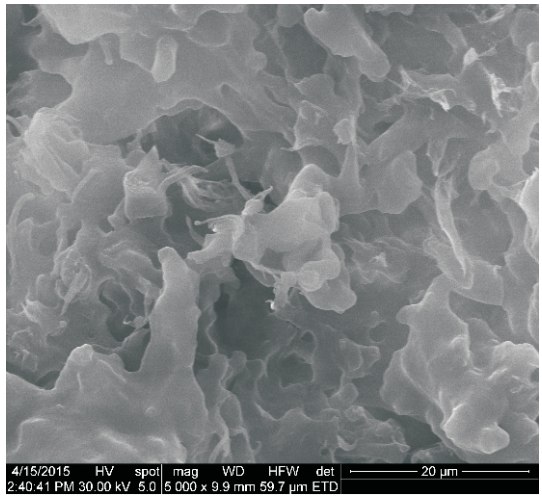


Figure 7. SEM image of the M_{31} sample – PP/EPDM/PP-g-MA (x5000)
Figura 7. Imaginea SEM a probei M_{31} – PP/EPDM/PP-g-MA (x5000)

The image of M_{31} sample fracture shows the presence of PP-g-MA by delimiting the two components, PP/EPDM, and the bonds between them. Their mixture is uniform in the entire analyzed region.

Imaginea fracturii probei M_{31} demonstrează prezenţa PP-g-MA prin delimitarea celor două componente PP/EPDM şi legăturile dintre ele. Amestecarea acestora este uniformă pe toată zona analizată.

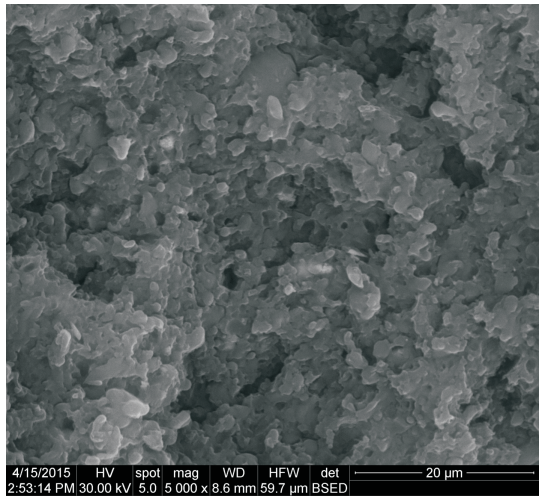


Figure 8. SEM image of the M_{35} sample – PP/EPDM/PD (x5000)
Figura 8. Imaginea SEM a probei M_{35} – PP/EPDM/PD (x5000)

The presence of the crosslinker, PD, leads to images highlighting a biphasic morphology, consisting of spherical particles, distributed in a matrix with lamellar morphology. This confirms the curing process of EPDM dispersed in PP.

Prezenţa agentului de vulcanizare, PD, conduce la imagini ce scot în evidenţă o morfologie de tip bifazic, constituită din particule cu formă sferică, distribuite într-o matrice cu morfologie lamelară. Acest lucru demonstrează procesul de vulcanizare a EPDM-ului dispersat în PP.

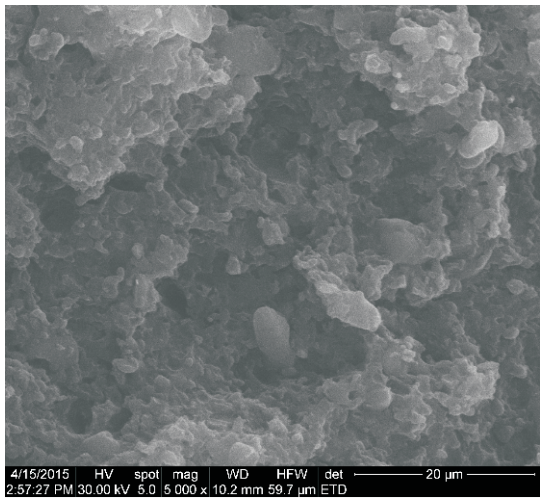


Figure 9. SEM image of the M_{315} sample – PP/EPDM/PP-g-MA/PD (x5000)
Figura 9. Imaginea SEM a probei M_{315} – PP/EPDM/PP-g-MA/PD (x5000)

Compared to the M_{35} sample, the presence of compatibilizer (PP-g-MA) is noticed in the M_{315} sample, and the two phases are linked and evenly distributed.

În comparaţie cu proba M_{35}, în proba M_{315} se observă prezenţa compatibilizatorului (PP-g-MA), cele două faze fiind mai legate şi uniform distribuite.

Thermal Analysis - DSC

Differential scanning calorimetry measurements were performed in a temperature range of 120°C-190°C. The area was measured between 130°C and 180°C for the analyzed samples, Figures 10-12.

Analiza termică - DSC

Măsurătorile analizei calorimetrice diferenţiale au fost efectuate într-un interval de temperaturi de la 120°C-190°C. Aria a fost măsurată între 130°C-180°C pentru probele efectuate, Figurile 10-12.

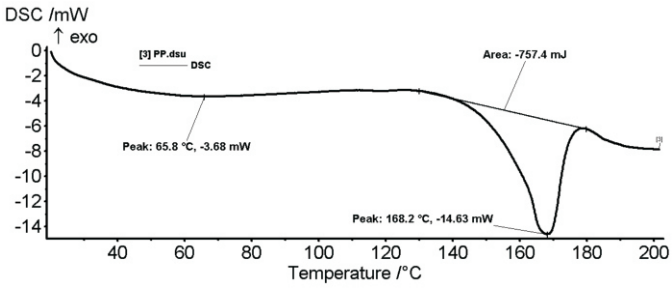


Figure 10. DSC analysis of the PP sample
Figura 10. Analiza DSC a probei de PP

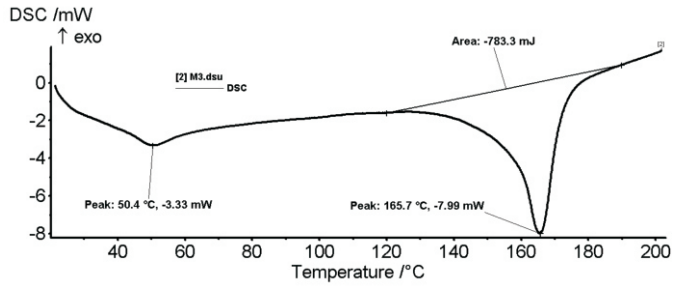


Figure 11. DSC analysis of the M_3 sample
Figura 11. Analiza DSC a probei M_3

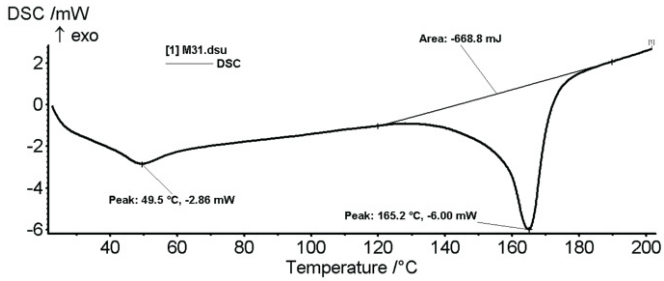


Figure 12. DSC analysis of the M_{31} sample
Figura 12. Analiza DSC a probei M_{31}

Generally, values of glass transition temperature reflect minor changes of sample thermograms compared to the PP control sample thermogram, the basic material in which the other components are distributed. Thermograms of M_3 and M_{31} samples show the presence of EPDM and PP-g-MA through a decrease by about 15°C, change which shows that the two components modify the viscosity of the composition.

CONCLUSIONS

The paper presents the production technology of dynamically cured polymer composites based on EPDM rubber and polypropylene, compatibilized with PP-g-MA and PD crosslinkers using specific processing techniques, and subjected to physical-mechanical tests according to the standards in force and characterized by scanning electron microscopy (SEM) and differential thermal analysis (DSC).

Scanning electron microscopy shows that the M_{315} sample is characterized by a homogeneous dispersion of cured EPDM rubber given by the presence of compatibilizer, which demonstrates processing of dynamically cured polymer composites based on EPDM rubber and PP at optimal technological parameters.

DSC data analysis shows the same allure of samples containing EPDM, PP-g-MA and that temperatures are slightly decreasing compared with the PP sample. M_3 and M_{31} thermograms demonstrate the presence of EPDM and PP-g-MA through a decrease by about 15°C, change which shows that the two components modify the viscosity of the composition.

Experimental data of polymer composites based on PP/EPDM/PP-g-MA/PD demonstrate the possibility of application in the footwear industry and for consumer goods.

Acknowledgements

This research was financed through PN 09-10 02 27/2014 project: "New polymeric alloys

În general, valorile temperaturii de topire din termograme reflectă modificări minore ale probelor faţă de termograma PP, acesta fiind materialul de bază în care se distribuie celelalte componente. Termogramele probelor M_3 şi M_{31} demonstrează prezenţa EPDM-ului şi respectiv PP-g-MA prin micşorarea cu circa 15°C, modificare ce arată că cele două componente modifică vâscozitatea compoziţiei.

CONCLUZII

Lucrarea prezintă tehnologia de realizare a unor compozite polimerice vulcanizate dinamic pe bază de polipropilenă şi cauciuc EPDM, compatibilizat cu PP-g-MA şi agenţi de reticulare – PD, folosind tehnici de prelucrare specifice, testate fizico-mecanic conform standardelor în vigoare şi caracterizate prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) şi analiză termică diferenţială (DSC).

Din microscopia electronică de baleiaj se observă că proba M_{315} este caracterizată de o dispersie omogenă a cauciucului EPDM vulcanizat dată de prezenţa compatibilizatorului, fapt ce demonstrează o prelucrare la parametrii tehnologici optimi ai compozitelor polimerice vulcanizate dinamic pe bază de cauciuc EPDM şi PP.

Din datele analizei DSC observăm aceeaşi alură a probelor ce conţin EPDM, PP-g-MA şi că temperaturile sunt uşor descrescătoare comparativ cu proba de PP. Termogramele probelor M_3 şi M_{31} demonstrează prezenţa EPDM-ului şi respectiv PP-g-MA prin micşorarea cu circa 15°C, modificare ce arată că cele două componente modifică vâscozitatea compoziţiei.

Datele experimentale ale compozitelor polimerice pe bază de PP/EPDM/PP-g-MA/PD demonstrează posibilitatea de aplicare în industria de încălţăminte şi a bunurilor de larg consum.

Mulţumiri

Această lucrare a fost finanţată prin intermediul proiectului PN 09-10 02 27/2014: "Noi aliaje polimerice

compounded with nanoparticles for footwear industry" supported by Romanian Ministry of Education.

compoundate cu nanoparticule destinate industriei de încălţăminte", sprijinit de Ministerul Educaţiei Naţionale.

REFERENCES

1. Fisher, W.K., Thermoplastic blends of partiallycured monoolefinic copolymer rubber and polyolefin plastic, **1975**, US Patent 3, 862, 106.
2. Coran, A.Y., Patel, R.P., *Rubber Chem Technol*, **1980,** 53, 141-148.
3. Ezzati, P., Ghasemi, I., Karrabi, M., Azizi, H., Rheological Behaviour of PP/EPDM Blend: The Effect of Compatibilization, *Iran Polym J*, **2008**, 17, 9, 670-679.
4. Rajkumar, K., Dwivedi, C., Thavamani, P., Jeyanthi, P., Pazhanisamy P., Effect Of Nanosilica On Ethylene Propylene Diene Monomer Rubber Nanocomposites, *International Journal of Innovative Research & Development*, **2013**, 2, 5, 831-841.
5. Pfaendner, R., Nanocomposites: Industrial opportunity or challenge?, *Polym Degrad Stabil*, **2010,** *95,* 3, 369-373.
6. Stelescu, M.D., Thermoplastic elastomers based on ethylene-propylene rubber (EPDM), which can be used in the footwear industry, Performantica Press, Iasi, ISBN: 978-973-730-809-2, **2011**.
7. Volintiru, T., Ivan, Gh., Technological bases of processing elastomers, Tehnica Press, Bucharest, **1974**.
8. Naskar, K., Dynamically vulcanized PP/EPDM thermoplastic elastomers, Ph. D. Thesis, University of Kunstst., **2004**.
9. Utracki, L.A., Commercial Polymer Blends, Chapman & Hall, London, **1998**.
10. Utracki, L.A., Polymer Blends Handbook, Kluwer Academic Press, **2002**.
11. De, S.J., Bhowmick, A.K., Thermoplastic Elastomers from Rubber – Plastic Blends, Ellis Horwood Ltd., London, **1990**.
12. Shedd, C.D., Handbook of Thermoplastic Elastomers, 2nd edition, Van Nostradam Reinhold, **1988**.
13. Synnott, D.J., Sheridan, D.F., Kontos, E.G., EPDM – Polypropylene blends, Ellis Horwood, New York, **1990.**
14. Karpeles, R., Grossi, A.V., EPDM Rubber Technology, in handbook of elastomers, 2nd edition, A.R. Bhow, H.L. Stephens, Marcel Dekker, **2001**.
15. Holden, G., Legee, N.R., Quirk, R., Schroeder, H.E., Thermoplastic Elastomers, 2nd edition, Hanser, Munich, **1996**.
16. Datta, S., Loshe, D.J., Polymeric Compatibilizers: Uses and Bernefits in Polymer Blends, Hanser, Munich, **1996.**
17. Nituica (Vilsan), M., Meghea, A., Sonmez, M., Georgescu, M., Alexandrescu, L., Gurau, D., Stelescu, M.D., Vasilescu, I.O., Polymeric nanostructures based on polyolefins and rubber for the footwear industry, Proceedings of the 5th ICAMS, **2014**, CERTEX, Bucharest, ISSN: 2068-0783, 103-108.
18. Sonmez, M., Nituică (Vilsan), M., Alexandrescu, L., Georgescu, M., Gurău, D., Vasilescu, I.O., Ficai, D., Ficai, A., Influence of coupling agents on the polymeric material/disperse material interface, Proceedings of the 5th ICAMS, **2014**, CERTEX, Bucharest, ISSN: 2068-0783, 2014, 121-126.
19. Ko, S.R., Nam, B.K., Choi, C.H., Method for preparing rubber/nanoclay masterbatches, and method for preparing high strength, high impact-resistant polypropylene/nanoclay/rubber composites using same, US 2011/0245387 A1, Oct. 6, **2011**.
20. Babu, R.R., Singha, N.K., Naskar, K., Studies on the influence of structurally different peroxides in polypropylene/ethylene alpha olefin thermoplastic vulcanizates (TPVs), *eXPRESS Polymer Letters*, **2008**, 2, 3, 226–236.

21. Alexandrescu, L., Sonmez, M., Juganaru, M., Juganaru, B., Polymer structures based on chloroprene rubber and butadiene-co-acrylonitrile for vulcanizates soles intended for usage in high-risk heat environments, patent no. RO 129558 A2, **2014**.

Article received/Data primirii articolului: 02.06.2015
Accepted/Acceptat la data: 10.06.2015

EFFECT OF ARTIFICIAL ACID RAIN ON ALUMINIUM TANNED LEATHER

INFLUENŢA PLOII ACIDE ARTIFICIALE ASUPRA PIELII TĂBĂCITE CU ALUMINIU

Yanping GAO[1,2], Shuang YANG[1,2], Xiaoyun JIAN[1,2], Lucreţia MIU[3], Carmen GAIDĂU[3], Wuyong CHEN[1,2*]

[1]Key Laboratory of Leather Chemistry and Engineering of the Ministry of Education, Sichuan University, Chengdu, 610065, P. R. China

[2]National Engineering Laboratory for Clean Technology of Leather Manufacture, Sichuan University, Chengdu 610065, P. R. China

[3]INCDTP - Division: Leather and Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu St., sector 3, 031215, Bucharest, Romania

EFFECT OF ARTIFICIAL ACID RAIN ON ALUMINIUM TANNED LEATHER

ABSTRACT. This article aims at studying the influence of gaseous pollutants on aluminium tanned leather. Artificial acid rain was used to soak the aluminium tanned collagen materials for 0, 4, 8, 12 and 16 days, then some analytical techniques were used to evaluate the changes of leather during the aging process. Micro hot table (MHT), differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry (TG) were used to evaluate the influence of artificial acid rain on thermal behaviors. Scanning electron microscope(SEM) was used to investigate the changes of fibrous morphology during aging process. Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) was used to investigate the changes of structural property after artificial acid rain treatment. With the extension of aging time, thermal stability and heat resistance were gradually reduced, including shrinkage temperature, thermal denaturing temperature, associated enthalpy, weight loss and temperature for maximum decomposition rate. SEM images showed that the collagen fibers were greatly damaged, the gaps among fibres were disappeared and the fibre bundles were randomly ruptured with the aging time. The FT-IR results showed that, during the aging process, amide A band was moved to higher numbers, amide I and amide II band of collagen were gradually shifted to lower numbers. Consequently, the structure and performance of aluminium tanned leather were damaged by artificial acid rain and the longer the aging time is, the greater the damage is.

KEY WORDS: leather making; aluminium tanned leather; artificial acid rain; aging

INFLUENTA PLOII ACIDE ARTIFICIALE ASUPRA PIELII TABACITE CU ALUMINIU

REZUMAT. Obiectivul acestui articol este acela de a studia influenta poluantilor gazosi asupra pielii tabacite cu aluminiu. S-a utilizat ploaia acida artificiala pentru a înmuia materialul colagenic tabacit cu aluminiu timp de 0, 4, 8, 12 si 16 zile, apoi s-au efectuat anumite analize pentru a evalua modificarile pielii în timpul procesului de îmbatrânire. S-au utilizat tehnicile Micro Hot Table (MHT), calorimetria cu scanare diferentiala (DSC) si termogravimetria (TG) pentru a evalua influenta ploii acide artificiale asupra comportamentului termic. Microscopia electronica de baleiaj (SEM) a fost utilizata pentru a investiga modificarile morfologiei fibroase în timpul procesului de îmbatrânire. Spectroscopia în infrarosu cu transformata Fourier (FT-IR) a fost utilizata pentru a investiga modificarile proprietatilor structurale dupa tratamentul cu ploaie acida artificiala. Odata cu prelungirea timpului de îmbatrânire, stabilitatea termica si rezistenta la caldura s-au redus treptat, inclusiv temperatura de contractie, temperatura de denaturare termica, entalpia asociata, pierderea în greutate si temperatura ratei maxime de descompunere. Imaginile SEM au aratat ca fibrele de colagen au fost foarte deteriorate, golurile dintre fibre au disparut, iar fasciculele de fibre s-au rupt în mod aleatoriu, odata cu prelungirea timpului de îmbatrânire. Rezultatele analizei FT-IR au aratat ca, în timpul procesului de îmbatrânire, banda amida A s-a deplasat la valori mai mari, benzile amida I si amida II ale colagenului s-au deplasat treptat spre valori mai mici. În consecinta, structura si performanta pielii tabacite cu aluminiu au fost afectate de ploaia acida artificiala si cu cât este mai mare timpul de îmbatrânire, cu atât este deteriorarea mai mare.

CUVINTE CHEIE: fabricarea pielii; piele tabacita cu aluminiu; ploaie acida artificiala; îmbatrânire

L'EFFET DE LA PLUIE ACIDE ARTIFICIELLE SUR LE CUIR TANNÉ À L'ALUMINUM

RÉSUMÉ. Cet article vise à étudier l'influence des polluants gazeux sur le cuir tanné à l'aluminum. On a utilisé la pluie acide artificielle pour tremper le matériau de collagène tanné à l'aluminum pendant 0, 4, 8, 12 et 16 jours, puis quelques techniques d'analyse ont été utilisées pour évaluer les changements du cuir pendant le processus de vieillissement. On a utilisé des techniques telles que Micro Hot Table (MHT), la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et la thermogravimétrie (TG) pour évaluer l'influence de la pluie acide artificielle sur le comportement thermique. La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour étudier les changements de morphologie fibreuse pendant le processus de vieillissement. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) a été utilisée pour étudier les changements des propriétés structurelles après le traitement de la pluie acide artificielle. Avec l'extension du temps de vieillissement, la stabilité thermique et la résistance à la chaleur ont été progressivement réduites, y compris la température de rétraction, la température de dénaturation thermique, l'enthalpie associée, la perte de poids et la température pour le taux maximal de décomposition. Les images au MEB ont montré que les fibres de collagène sont fortement endommagées, les écarts entre les fibres ont disparu et les faisceaux de fibres sont rompues de façon aléatoire avec l'extension du temps de vieillissement. Les résultats FT-IR ont montré que, au cours du processus de vieillissement, la bande amide A a été déplacée à un plus grand nombre, les bandes amide I et amide II de collagène ont été progressivement déplacées à un nombre plus réduit. En conséquence, la structure et la performance du cuir tanné à l'aluminum ont été endommagées par la pluie acide artificielle et le plus long le temps de vieillissement, le plus grand le dommage.

MOTS CLÉS: fabrication du cuir; cuir tanné à l'aluminum; pluie acide artificielle; vieillissement

* *Correspondence to: Wuyong CHEN, Key Laboratory of Leather Chemistry and Engineering of the Ministry of Education, Sichuan University, Chengdu, 610065, P. R. China, email: wuyong.chen@163.com, Tel: (+86)028-85405237, Fax:(+86)028-85405237*

INTRODUCTION

Aluminium tanning is one of the oldest tanning methods which was widely used in upper leather, garment leather, glove leather and fur leather before chrome tanning method. Therefore, large proportion of collagen-based cultural relics was made of aluminium tanned leather, for example the imperial crown dating back to 3000 BC made of aluminium tanned leather which discovered in the grave of King Sumerian in the Euphrates [1]. In addition, according to the historical records, alum was used to leather making from Warring States Period in China. A pair of cattle hide boot was made in two thousand years ago which preserved in Beijing Museum was aluminium tanned leather product [2].

Many objects made of aluminium tanned leather are valuable treasures due to the history they represent, and their preservation challenges museum custodians and private collectors alike [3]. A major problem in the preservation of these relics is the damage caused by the effect of temperature and relative humidity, excessive light and air pollution. The last one is considered as one of the main factors accelerating the degradation and damage of the cultural heritage, especially such collagen-based cultural heritage (paper, parchment and leather etc.) [4].

On the one hand, in order to protect historical objects, new types of leather were studied to use for the restoration of historical objects [5, 6]. On the other hand, the effect of pollutant gases on collagen-based materials were studied. It has been already demonstrated that the corrosion of leather was caused by SO_2 and the leather may become powder by rubbing if the damage was severe [7]. Besides, environmental chemical pollutants for example NO_2 and SO_2 etc. had a great impact on the thermal degradation of collagen-based materials [8, 9]. Moreover, in previous paper, assessment of the air quality in museums was studied for better preservation of cultural heritages [4]. However, the studies of synthetic research techniques on the effect of gaseous pollutants on aluminium tanned leather are still rarely reported.

The components of atmospheric air which belong to the most common pollutants are sulphur dioxide (SO_2), nitric oxide (NO_x) and air suspended particulate

INTRODUCERE

Tăbăcirea cu aluminiu este una dintre cele mai vechi metode de tăbăcire, utilizată pe scară largă pentru feţe de încălţăminte, îmbrăcăminte, mănuşi şi blănuri înainte de metoda de tăbăcire în crom. Prin urmare, o mare parte dintre relicvele culturale din materiale pe bază de colagen au fost făcute din piele tăbăcită cu aluminiu, de exemplu coroana imperială din piele tăbăcită cu aluminiu, datând de la 3000 î.Hr., care a fost descoperită în mormântul unui rege sumerian din regiunea Eufratului [1]. În plus, conform înregistrărilor istorice, alaunul a fost folosit pentru procesul de fabricare a pielii în China din Perioada Statelor Combatante. O pereche de cizme din piele de bovine de acum două mii de ani, păstrată la Muzeul din Beijing, a fost fabricată din piele tăbăcită cu aluminiu [2].

Multe obiecte din piele tăbăcită cu aluminiu sunt comori valoroase datorită istoriei pe care o reprezintă, iar conservarea lor constituie o provocare pentru muzeografi şi colecţionari privaţi deopotrivă [3]. O problemă majoră legată de conservarea acestor relicve o reprezintă deteriorările cauzate de temperatură şi umiditate relativă, lumină excesivă şi poluarea aerului. Cea din urmă este considerată unul dintre principalii factori care accelerează degradarea şi deteriorarea patrimoniului cultural, în special obiectele pe bază de colagen (hârtie, pergament, piele etc.) [4].

Pe de o parte, pentru a proteja obiectele istorice, s-au studiat noi tipuri de piele în vederea utilizării la restaurarea obiectelor istorice [5, 6]. Pe de altă parte, s-a studiat influenţa gazelor poluante asupra materialelor pe bază de colagen. S-a demonstrat deja că SO_2 cauzează coroziunea pielii, iar aceasta se poate transforma în praf prin frecare dacă gradul de deteriorare este înalt [7]. În plus, poluanţii chimici care afectează mediul, de exemplu, NO_2 şi SO_2 etc. au avut un impact mare asupra degradării termice a materialelor pe bază de colagen [8, 9]. Mai mult, în lucrări anterioare s-a evaluat calitatea aerului în muzee pentru o mai bună conservare a patrimoniului cultural [4]. Cu toate acestea, studiile care sintetizează tehnicile de cercetare privind efectul poluanţilor gazoşi asupra pielii tăbăcite cu aluminiu sunt încă foarte rar raportate.

Componentele aerului atmosferic care aparţin celor mai frecvenţi poluanţi sunt dioxidul de sulf (SO_2), monoxidul de azot (NO_x) şi particulele în suspensie

matter (PM). With the presence of humidity, NO_2 can be converted into nitric acid (HNO_3) and SO_2, if also oxidants are available into sulphuric acid (H_2SO_4). Acidic air pollution leads to the hydrolytic degradation of collagen-based materials meanwhile causing a significant damage to the artifacts.

In this research, the artificial acid rain was used to simulate the effect of air pollutants on aluminium tanned leather. The aluminium tanned leather samples were soaked in the artificial acid rain for 0, 4, 8, 12, and 16 days, at a 50°C and 100% relative humidity condition. After aging test, DSC, TG and MHT were used to evaluate the variation of their thermal behaviors; FT-IR and SEM were used to investigate the changes of structural and histological properties [10, 11].

This study aims at providing valuable references for storage of aluminium tanned leather cultural relics. Moreover, it may form the basis for improving the methods of artificial aging.

EXPERIMENTAL METHODOLOGY

Materials

Limed hides, Sichuan China; Chemicals used for tanning process were all industrial grade; Chemicals used for analysis were all research grade.

Preparation of Aluminium Tanned Leather

Aluminium tanned leather was made by simulating the traditional tannage, so deliming liquor in the modern leather making process was adjusted. Formic acid, acetic acid and lactic acid were used in delime process to simulate the outcome after wheat bran fermentation in ancient leather making method [12]. Leather was tanned by alum in a rectangular basin and stirred by labor, the aluminium leather was made after 2 weeks. The technology of aluminium tanned leather is shown in Table 1.

(PM). În prezenţa umidităţii, NO_2 poate fi transformat în acid azotic (HNO_3) şi SO_2, dacă există şi oxidanţi în acidul sulfuric (H_2SO_4). Poluarea acidă a aerului duce la degradarea hidrolitică a materialelor pe bază de colagen, provocând în acelaşi timp deteriorări semnificative artefactelor.

În această lucrare de cercetare, s-a utilizat ploaia acidă artificială pentru a simula efectul poluanţilor atmosferici asupra pielii tăbăcite cu aluminiu. Probele de piele tăbăcite cu aluminiu au fost înmuiate în ploaie acidă artificială timp de 0, 4, 8, 12 şi 16 zile, la 50°C şi 100% umiditate relativă. După testul de îmbătrânire, s-au utilizat tehnicile DSC, TG şi MHT pentru a evalua variaţia comportamentului termic al probelor; FT-IR şi SEM au fost utilizate pentru a investiga modificările proprietăţilor structurale şi histologice [10, 11].

Acest studiu îşi propune să ofere referinţe valoroase pentru depozitarea relicvelor culturale din piele tăbăcită cu aluminiu. Mai mult decât atât, acesta poate forma o bază pentru îmbunătăţirea metodelor de îmbătrânire artificială.

METODOLOGIA EXPERIMENTALĂ

Materiale

Piei cenuşărite, Sichuan China; toate substanţele chimice utilizate în procesul de tăbăcire au fost de calitate industrială; toate substanţele chimice utilizate pentru analiză au fost de calitate analitică.

Prelucrarea pielii tăbăcite cu aluminiu

Pielea tăbăcită cu aluminiu a fost prelucrată simulând procesul tradiţional de tăbăcire, aşadar s-a ajustat flota de la decalcificare din cadrul procesului modern de fabricare a pielii. În procesul de decalcificare s-au utilizat acid formic, acid acetic şi acid lactic pentru a simula rezultatul obţinut după fermentarea tărâţelor de grâu utilizate în metoda veche de fabricare a pielii [12]. Pielea a fost tăbăcită cu alaun într-un vas dreptunghiular şi agitat manual, pielea tăbăcindu-se cu aluminiu după 2 săptămâni. Tehnologia de tăbăcire cu aluminiu este prezentată în Tabelul 1.

Table 1: Technology of aluminium tanned leather
Tabelul 1: Tehnologia de tăbăcire a pielii cu aluminiu

Process *Proces*	%	Chemical *Substanţă chimică*	T/°C	t/min	Comment *Observaţii*
Weigh *Cântărire*					As the standard dosage *Conform standardului de dozare*
Wash *Spălare*	300	Water *Apă*	25	10	
Delime *Decalcificare*	300	Water *Apă*	35		12 rpm
	0.02	Formic acid *Acid formic*		180	
	0.04	Acetic acid *Acid acetic*			
	0.30	Lactic acid *Acid lactic*			
Wash *Spălare*	300	Water *Apă*	30	10 ×2	
Tannage *Tăbăcire*	50	Water *Apă*	25		
	4.5	$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$		1440 ×14	$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ and NaCl are dissolved in water in advance. Stir 10 min, run 5 mins/h, overnight. *$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ şi NaCl se dizolvă în apă în prealabil. Se agită timp de 10 min, se pune în funcţiune timp de 5 min/h, se lasă peste noapte.*
	1.5	NaCl			
	1.75	$NaHCO_3$			pH 3.99
Wash *Spălare*	300		25	10 ×2	
Dry *Uscare*					Horse up, lay down, flat dry *Întindere pe capră, scoatere, uscare*

Preparation of Artificial Acid Rain

The artificial acid rain was prepared as follows: 0.04 mL sulphuric acid, 0.06 mL hydrochloric acid and 0.02 mL ammonium hydroxide were dissolved in 80 mL distilled water, then 0.0296 g $Ca(OH)_2$ was added in the mixture. Then, the solution was diluted to 2 L with distilled water. The pH of the artificial rain was 3.25 [13].

Leather Aging Process

Aluminium tanned leather was cut into pieces, and then these pieces were soaked in the artificial acid rain (1:20, mass of leather: mass of acid rain) and

Prepararea ploii acide artificiale

Ploaia artificială a fost preparată după cum urmează: s-au dizolvat 0,04 ml acid sulfuric, 0,06 ml acid clorhidric şi 0,02 ml hidroxid de amoniu în 80 ml apă distilată, apoi s-a adăugat 0,0296 g $Ca(OH)_2$ în amestec. Soluţia a fost apoi diluată cu apă distilată până la 2 L. pH-ul soluţiei de ploaie acidă artificială a fost 3,25 [13].

Procesul de îmbătrânire a pielii

Pielea tăbăcită cu aluminiu a fost tăiată în bucăţi care au fost înmuiate în soluţia de ploaie acidă (1:20, masă piele:masă ploaie acidă) şi menţinute într-o

kept in a constant temperature and humidity chamber (LHS-300(F), Shanghai FEIYUE experiment instrument CO.,LTD.) at 50°C and 100% relative humidity (RH) for 0, 4, 8, 12, and 16 days. After natural drying 48 hours, treated samples were placed in a 65% relative humidity desiccator for over a week until constant weight.

MHT Analysis

MHT measurements were performed with an easy-to-use equipment composed of a stereo microscope (SBM-20TF China) and a hot table A WT2000 (China) equipped with a temperature processor and a home-made software for temperature regulation and data collection. Magnification used was x40.

A sample (1-2 mg) of fibers from the corium part of the samples was divided into triplicates. Each sub-sample was washed with distilled water for 10 min, placed on microscope slide with a concavity and covered with distilled water and a microscope slip, and more than two fibers should be observed in the sight. The slide was placed on the hot table and heated at a rate of 2°C min^{-1}. Ts was recorded when more than two fibers were shrinked simultaneously and continuously. The final results were the average of three tests [14].

DSC Analysis

DSC measurements on leather samples were performed in the temperature range from 20 to 250°C, at 10°C min^{-1} heating rate in dry nitrogen flow (20 mL min^{-1}) in sealed aluminium crucibles. Samples were analyzed in a dry condition after a few days' storage in a controlled environment (approximately 20°C and 65% RH). The sample masses were 3 to 5 mg. Measurements were made with a NETZSCH DSC PC200 calorimeter (Germany).

TG Analysis

TG and DTG were simultaneously recorded with a NETZSCH TG 209 F1 thermogravimetric analyzer (Germany) from 40 to 600°C, at 10°C min^{-1} heating rate. Measurements were made in dry nitrogen flow (20 mL min^{-1}) using Al_2O_3 crucibles. Samples were analyzed in a dry condition after a few days' storage in a controlled environment (approximately 20°C and 65% RH). The sample masses were 3 to 5 mg.

cameră cu temperatură şi umiditate constante (LHS-300(F), Shanghai FEIYUE experiment instrument CO., LTD.) la 50°C şi 100% umiditate relativă (RH) timp de 0, 4, 8, 12 şi 16 zile. După uscare naturală timp de 48 de ore, probele tratate au fost puse într-un exsicator cu 65% umiditate relativă timp de o săptămână până ce au ajuns la o greutate constantă.

Analiza MHT

Măsurătorile MHT s-au efectuat cu un echipament uşor de utilizat, compus dintr-un microscop stereo (SBM-20TF China) şi o microplacă încălzită A WT2000 (China) cuplată cu un procesor de temperatură şi un software propriu pentru reglarea temperaturii şi colectarea datelor. Mărirea utilizată a fost X40.

Un eşantion (1-2 mg) de fibre din partea cu dermă a probelor a fost împărţit în trei. Fiecare sub-eşantion a fost spălat cu apă distilată timp de 10 min, plasat pe lama concavă de microscop şi acoperit cu apă distilată şi o lamelă de acoperire, putându-se observa cu ochiul liber mai mult de două fibre. Lama a fost plasată pe microplacă şi s-a încălzit cu o viteză de 2°C min^{-1}. S-a înregistrat T_s atunci când s-au contractat mai mult de două fibre simultan şi continuu. Rezultatele finale au reprezentat media a trei încercări [14].

Analiza DSC

Măsurătorile DSC s-au efectuat pe probele de piele în intervalul de temperatură 20-250°C, la viteza de încălzire de 10°C min^{-1} în curent de azot anhidru (20 ml min^{-1}) în creuzete de aluminiu sigilate. Probele au fost analizate în stare uscată, după o depozitare de câteva zile într-un mediu controlat (aproximativ 20°C şi 65% RH). Masele probelor au fost de 3 până la 5 mg. Măsurătorile au fost realizate cu un calorimetru NETZSCH DSC PC200 (Germania).

Analiza TG

Valorile TG şi DTG au fost înregistrate simultan cu un analizor termogravimetric NETZSCH TG 209 F1 (Germania) în intervalul 40-600°C, la viteza de încălzire de 10°C min^{-1}. Măsurătorile au fost efectuate în curent de azot anhidru (20 ml min^{-1}), folosind creuzete din Al_2O_3. Probele au fost analizate în stare uscată, după o depozitare de câteva zile într-un mediu controlat (aproximativ 20°C şi 65% RH). Masele probelor au fost de la 3 până la 5 mg.

SEM Analysis

A scanning electron microscope, JSM-5900LV, was used for the investigation of the surface morphology of the leather. All samples were photographed by SEM at the Scanning Electron Microscope Laboratory, the Central Laboratory Unit, Sichuan University, China. The samples were sliced into 30 µm pieces by freezing microtome (CM1950, Leica, German), and then the 5 nm fine gold coating was plated on the slices. The cross sections were observed at 50 times magnification. In order to observe the changes of collagen fibres, the magnification times were 1000.

FT-IR Analysis

FTIR spectra in the 4000–400 cm^{-1} were recorded with a Nicolet 10 FT-IR spectrophotometer (American Thermo Scientific Corporation) equipped with a DLATGS detector and a KBr beam splitter. Samples were prepared by grinding about 1 mg leather with 100 mg KBr and pressing the mixture into very thin disks and were scanned for 32 times. The maximum resolution of measurements was 1 cm^{-1}.

Analiza SEM

S-a utilizat un microscop electronic cu baleiaj, JSM-5900LV, pentru investigarea morfologiei suprafeţei pielii. Toate probele au fost fotografiate în Laboratorul de Microscopie Electronică cu Baleiaj, Laboratorul Central, Universitatea Sichuan, China. Probele au fost tăiate în bucăţi de 30 µm prin congelare cu microtom (CM1950, Leica, Germania), apoi au fost acoperite cu un strat de aur de 5 nm. Secţiunile transversale au fost observate la o mărire de 50 de ori. Pentru a observa modificările fibrelor de colagen, s-a mărit imaginea de 1000 de ori.

Analiza FT-IR

Spectrele FTIR în regiunea 4000-400 cm^{-1} au fost înregistrate cu un spectrofotometru Nicolet 10 FT-IR (American Thermo Scientific Corporation) echipat cu un detector DLATGS şi un separator de fascicule KBr. Probele au fost preparate prin măcinarea a aproximativ 1 mg de piele cu 100 mg KBr şi presarea amestecului în discuri foarte subţiri, care au fost scanate de 32 de ori. Rezoluţia maximă a măsurătorilor a fost de 1 cm^{-1}.

RESULTS AND DISCUSSION

Thermal Analysis

Shrinkage Temperature

REZULTATE ŞI DISCUŢII

Analiza termică

Temperatura de contracţie

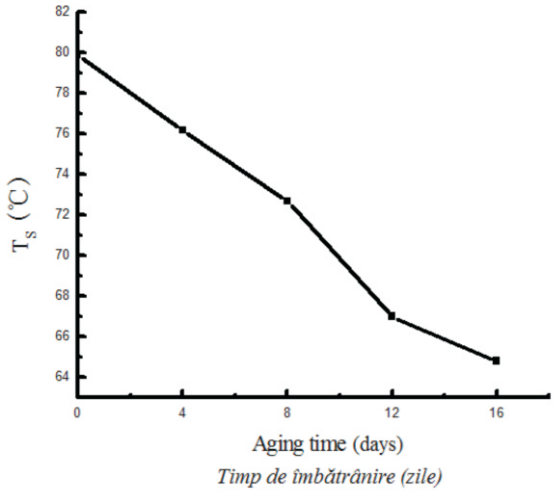


Figure 1. Shrinkage temperature of aluminium tanned leather after artificial acid rain treatment
Figura 1. Temperatura de contracţie a pielii tăbăcite cu aluminiu după tratamentul cu ploaie acidă artificială

Figure 1 shows the T_s of aluminium tanned leather as a function of aging days. The T_s of matched sample is 79.9°C and then reduces to 64.9°C after aging 16 days, the ΔT is 15.1. The T_s firstly drops almost in a straight line from 4 to 12 days, and then shows little change from 12 to 16 days. The shrinkage temperature of leather is a valuable indicator of the hydrothermal stability of collagen, the decreasing T_s represents the decreased hydrothermal stability [14].

Figura 1 prezintă T_s a pielii tăbăcite cu aluminiu pe parcursul perioadei de îmbătrânire. T_s a probei este iniţial 79,9°C şi scade la 64,9°C după 16 zile de îmbătrânire, ΔT este 15,1. La început, T_s scade aproape în linie dreaptă de la 4 la 12 zile, apoi, de la 12 la 16 zile, nu prezintă modificări semnificative. Temperatura de contracţie a pielii este un indicator valoros al stabilităţii hidrotermice a colagenului, T_s în scădere reprezentând scăderea stabilităţii hidrotermice [14].

DSC Properties

Proprietăţi DSC

Table 2: The denaturation temperature and the associated enthalpy of aluminium tanned leather after artificial acid rain treatment
Tabelul 2: Temperatura de denaturare şi entalpia asociată pielii tăbăcite cu aluminiu după tratamentul cu ploaie acidă artificială

Aging time (days) *Timp îmbătrânire (zile)*	T_d (°C)	ΔT_d (°C)	$\Delta_d H$ (J kg^{-1})
0	90.5	0	361.8
4	81.2	9.3	281.4
8	79.8	10.7	246.4
12	75.5	15.0	241.9
16	74.8	15.7	224.3

DSC analysis of samples allows evaluating the denaturation temperature (T_d) of the samples. $\Delta_d H$ is peak area of the DSC curves and represents associated enthalpy during heating process. Both Td and $\Delta_d H$ (Table 1) decrease with the aging time, T_d reduces from 90.5 to 74.8°C and $\Delta_d H$ drops from 361.8 to 224.3 J kg^{-1}. According to previous DSC studies, lower T_d and $\Delta_d H$ values reflect decreased the thermal stability of collagen caused by its progressive deterioration [8].

Analiza DSC a probelor permite evaluarea temperaturii de denaturare (T_d) a probelor. $\Delta_d H$ este zona de vârf a curbelor DSC şi reprezintă entalpia asociată în timpul procesului de încălzire. Atât T_d cât şi $\Delta_d H$ (Tabelul 1) scad odată cu timpul de îmbătrânire, T_d scade de la 90,5 la 74,8°C, iar $\Delta_d H$ scade de la 361,8 la 224,3 J kg^{-1}. Conform studiilor DSC anterioare, valorile mai mici ale T_d şi $\Delta_d H$ reflectă scăderea stabilităţii termice a colagenului, cauzată de o deteriorare progresivă a acestuia [8].

TG Properties

Proprietăţi TG

Table 3: The percentage weight losses and T_{max} of aluminium tanned leather after artificial acid rain treatment
Tabelul 3: Pierderea în greutate în procente şi T_{max} pentru pielea tăbăcită cu aluminiu după tratamentul cu ploaie acidă artificială

Aging time (days) *Timp îmbătrânire (zile)*	Weight loss in stage (1) (%) *Pierderea în greutate în faza (1) (%)*	Weight loss in stage (2) (%) *Pierderea în greutate în faza (2) (%)*	T_{max} (°C)	ΔT_{max} (°C)
0	5.6	48.0	324.1	0
4	7.9	47.9	322.4	1.7
8	8.8	52.1	316.9	7.2
12	9.3	56.8	312.9	11.2
16	10.0	59.3	312.3	11.8

The pyrolysis process of aluminium tanned leather can be divided into two stages: stage (1) 50°C~150°C and stage (2) 260°C~600°C. The percentage weight losses of two stages and the temperature of the maximum speed of the process obtained from TG and DTG curves were listed in Table 3.

As shown in Table 3, the percentage weight loss increases from 5.6% to 10% in the stage (1) and rises from 48.0% to 59.3% in the stage (2). The mass losses in the two stages increase gradually with the aging time of artificial acid rain which indicating the decreasing heat resistance of aluminium tanned leather. The values of the T_{max} (Table 3) decrease from 324.1 to 312.3°C and ΔT_{max} is 11.8°C during the aging process. The modification of leather structure after artificial acid rain treatment can reduce the decomposition temperature and consequently reduce the thermal stability of leather [15].

The electrostatic attraction between aluminium tanning agent and collagen molecule is not firm, so the coordinate bonds were easily ruptured after the artificial acid rain treatment. Besides, the detanning and decrease of cross-linking degree may be occurred with the aging time. Therefore, the thermal stability and heat resistance of leather were reduced.

Procesul de piroliză a pielii tăbăcite cu aluminiu poate fi împărţit în două etape: etapa (1) 50°C~150°C şi etapa (2) 260°C~600°C. Procentele de pierdere în greutate în cele două etape şi temperatura vitezei maxime a procesului obţinute din curbele TG şi DTG au fost prezentate în Tabelul 3.

Aşa cum arată Tabelul 3, procentul de pierdere în greutate creşte de la 5,6% la 10% în etapa (1) şi creşte de la 48,0% la 59,3% în etapa (2). Pierderile de masă în cele două etape cresc treptat, odată cu timpul de îmbătrânire a pieilor tratate cu ploaie acidă artificială, ceea ce indică scăderea rezistenţei termice a pielii tăbăcite cu aluminiu. Valorile T_{max} (Tabelul 3) scad de la 324,1 la 312,3°C, iar ΔT_{max} este 11,8°C în timpul procesului de îmbătrânire. Modificarea structurii pielii după tratamentul cu ploaie acidă artificială poate reduce temperatura de descompunere şi, în consecinţă, stabilitatea termică a pielii [15].

Atracţia electrostatică dintre agentul tanant pe bază de aluminiu şi molecula de colagen nu este fermă, astfel încât legăturile coordinative s-au rupt uşor după tratamentul cu ploaie acidă artificială. În plus, detăbăcirea şi scăderea gradului de reticulare se pot produce odată cu creşterea timpului de îmbătrânire. Prin urmare, stabilitatea termică şi rezistenţa la căldură ale pielii au scăzut.

Morphology and Structure

SEM Analysis

Morfologie şi structură

Analiza SEM

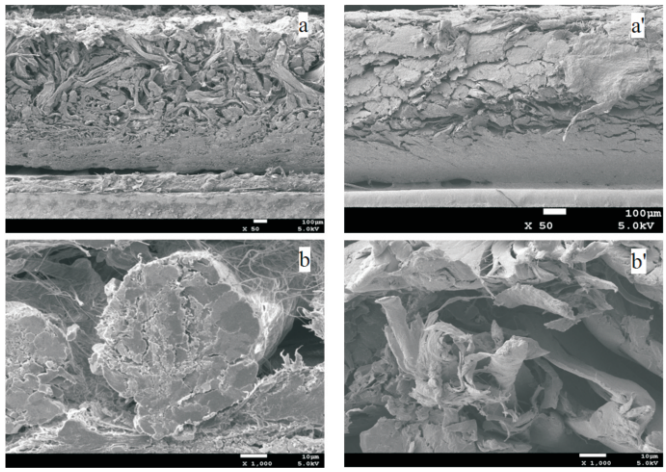


Figure 2. SEM micrographs of the cross sections of the matched sample and aged 16 days sample (a, a': 50x; b, b': 1000x)

Figura 2. Micrografii SEM ale probei iniţiale şi ale probei îmbătrânite după 16 zile în secţiune transversală (a, a': 50x; b, b': 1000x)

The 50X SEM observation of the cross section after aging 16 days (Figure 2a') shows the collagen fibers are greatly damaged and the gaps among collagen fibres are disappeared compared with the matched samples (Fig. 2a). The random breakages of the fibre bundles are shown in the 1000X SEM micrograph (Fig. 2b') of aged 16 days compared with the matched samples (Fig. 2b). The fibre morphology was destroyed deeply by the artificial acid rain.

FT-IR Analysis

Observarea prin SEM la 50X a secţiunii transversale după 16 zile de îmbătrânire (Figura 2a') arată că fibrele de colagen sunt foarte deteriorate şi spaţiile dintre fibre au dispărut în comparaţie cu probele iniţiale (Figura 2a). Rupturile aleatorii ale fasciculelor de fibre sunt prezentate în microfotografia SEM la 1000X (Figura 2b') a probei îmbătrânite după 16 zile, comparativ cu probele iniţiale (Figura 2b). Morfologia fibrelor a fost distrusă în profunzime de ploaia acidă artificială.

Analiza FT-IR

Table 4: The shift of Amide A, Amide I and Amide II bond of the matched sample and aged 16 days sample
Table 4: Deplasarea benzilor amidă A, amidă I şi amidă II ale probei iniţiale şi ale probei îmbătrânite după 16 zile

Aging time (days) *Timp îmbătrânire (zile)*	Amide A (cm^{-1}) *Amida A (cm^{-1})*	ΔAmide A *ΔAmida A*	Amide I (cm^{-1}) *Amida I (cm^{-1})*	ΔAmide I *ΔAmida I*	Amide II (cm^{-1}) *Amida II (cm^{-1})*	ΔAmide II *ΔAmida II*
0	3300.00	0	1650.00	0	1550.00	0
16	3424.59	124.59	1642.29	-5.71	1541.51	-8.49

ΔAmide A = Amide A - the control; ΔAmide I = Amide I - the control; ΔAmide II = Amide II - the control
ΔAmida A = Amida A - martor; ΔAmida I = Amida I - martor; ΔAmida II = Amida II - martor

Table 4 represents the changes of amide A band (3325-3330 cm^{-1}), amide I band (1650-1665 cm^{-1}) and amide II band (1530-1550 cm^{-1}) after aging 16 days. On one hand, the frequency of amide A band is shifted to higher values greatly. On the other hand, the frequencies of amide I and amide II band are shifted to the range of lower values and the shift of amide II band is greater. The Amide A band moves from 3300.00 to 3424.59 cm^{-1} and ΔAmide I is 124.59 cm^{-1}. The Amide I band shifts from 1648.66 to 1632.82 cm^{-1} and ΔAmide I is 15.84 cm^{-1}. The Amide II moves from 1544.86 cm^{-1} to 1457.90 cm^{-1} and ΔAmide II is 86.96 cm^{-1}. These results suggest that the role of acid rain destroys the ordered structure in collagen peptides and the main changes have been taken place on the group of –CN, C=O and N-H [16].

Tabelul 4 prezintă modificările benzilor amidă A (3325-3330 cm^{-1}), amidă I (1650-1665 cm^{-1}) şi amidă II (1530-1550 cm^{-1}) după 16 zile de îmbătrânire. Pe de o parte, frecvenţa benzii amidă A este deplasată foarte mult la valori mai mari. Pe de altă parte, frecvenţele benzilor amidă I şi amidă II sunt deplasate în gama de valori mai mici, iar deplasarea benzii amidă II este mai mare. Banda amidă A se deplasează de la 3300,00 la 3424,59 cm^{-1} şi Δamida I este la 124.59 cm^{-1}. Banda amidă I se deplasează de la 1648,66 la 1632,82 cm^{-1} şi Δamida I este la 15,84 cm^{-1}. Amida II se deplasează de la 1544,86 cm^{-1} la 1457,90 cm^{-1} şi Δamida II este la 86,96 cm^{-1}. Aceste rezultate sugerează că ploaia acidă distruge structura ordonată a peptidelor din colagen şi principalele modificări au apărut la grupările –CN, C=O şi N-H [16].

CONCLUSIONS

The aluminium tanned leather was aged with artificial acid rain and with the aging time, the thermal-stability and heat resistance were dropped

CONCLUZII

Pielea tăbăcită cu aluminiu a fost îmbătrânită cu ploaie acidă artificială, iar stabilitatea termică şi rezistenţa la căldură au scăzut în mod clar odată cu

obviously; the collagen fibers were damaged and the gaps of fibers were enlarged; amide A band was moved to higher numbers, amide I and amide II band of collagen were gradually shifted to lower numbers. In conclusion, the artificial acid rain has a significant effect on aluminium tanned leather, leading morphology damaged and structure changed. Furthermore, acid air pollution has a great impact on the aluminium tanned leather historical relics and products.

creşterea timpului de îmbătrânire; fibrele de colagen s-au deteriorat, iar spaţiile dintre fibre s-au extins; banda amidă A s-a deplasat la valori mai mari, benzile amidă I şi amidă II ale colagenului s-au deplasat treptat la valori mai mici. În concluzie, ploaia acidă artificială are un efect semnificativ asupra pielii tăbăcite cu aluminiu, ceea ce duce la deteriorarea morfologiei şi modificarea structurii. În plus, poluarea acidă a aerului are un impact semnificativ asupra relicvelor şi obiectelor istorice din piele tăbăcită cu aluminiu.

Acknowledgement

This paper was written in the framework of Partnerships in Priority Areas-PNII Program conducted with the support of Romanian Ministry of Education & UEFISCDI, project no. 325/2014, "Intelligent Strategy for Movable Cultural Heritage Monitoring in Changing Climate", INherit.

Mulţumiri

Această lucrare a fost realizată prin programul Parteneriate în domenii prioritare-PNII derulat cu sprijinul MEN & UEFISCDI, proiect nr. 325/2014, "Intelligent Strategy for Movable Cultural Heritage Monitoring in Changing Climate", INherit.

REFERENCES

1. Doillon, C.J., Sliver, F.H., *Biomaterials*, **1986**, 7, 3-7.
2. Xu-yong, L., Xin, L., *Sichuan Leather*, **2000**, 23, 3, 50-52.
3. Deselnicu, V., Maier, S., Ioniuc, A., Geba, M., Deselnicu, D.C., *Revista de Pielarie Incaltaminte* (*Leather and Footwear Journal*), **2008**, 8, 1, 3-11.
4. Krupińska, B., Worobiec, A., Gatto Rotondo, G., Novaković, V., Kontozova, V., Ro, C.U., Van Grieken, R., De Wael, K., *Microchem J*, **2012**, 102, 49-53.
5. Deselnicu, V., Melniciuc, N., Maier, S., Albu, L., Deselnicu, D.C., Proceedings of ICAMS 2008, 23-24 October **2008**, Bucharest, RO, 446-449.
6. Deselnicu, V., Melniciuc, N., Maier, S., Albu, L., Deselnicu, D.C., Proceedings of ICAMS 2008, 23-24 October **2008**, Bucharest, RO, 449-452.
7. Waterer, J.W., Guide to the Conservation of Leather, Bull London, **1972**.
8. Budrugeac, P., Badea, E., Della Gatta, G., Miu, L., Comanescu, A., *Thermochim Acta*, **2010**, 500, 51-62.
9. Isik, N.O., Karavana, H.A., *Revista de Pielarie Incaltaminte* (*Leather and Footwear Journal*), **2010**, 10, 4, 25-32.
10. Badea E., Carsote C., Vetter W., Petroviciu I., Miu L., Schreiner M., Budrugeac P., Della Gatta G., Proceedings of ICAMS 2012, 27-29 September **2012**, Bucharest, 487-492.
11. Carsote, C., Miu, L., Petroviciu, I., Creanga, D.M., Giurginca, M., Vetter, W., *Revista de Pielarie Incaltaminte* (*Leather and Footwear Journal*), **2012**, 12, 3, 183-192.
12. Xian-zhou, Li., The latest practical leather making process, Beijing, **1934**.
13. Le-su, Y., Guang-yi, Z., Bin, Y., *Ecologic Science*, Aug **2005**, 25, 254.
14. Larsen, R., *J Soc Leath Tech Ch*, **1993**, 77, 151.
15. Marcilla, A., García, A.N., León, M., Martínez, P., Bańón, E., *J Anal Appl Pyrol*, **2011**, 92, 194.
16. Petibois, C., Gouspillou, G., Wehbe, K., Delage, J.P., Deleris, G., *Anal Bioanal Chem*, **2006**, 386, 1961-1966.

Article received/Data primirii articolului: 05.05.2015
Accepted/Acceptat la data: 11.06.2015

SPAȚIUL EUROPEAN AL CERCEȚARII

PROGRAMĂRI LANSĂRI POC AXA PRIORITARĂ 1: CDI ÎN SPRIJINUL COMPETITIVITĂŢII ECONOMICE ŞI DEZVOLTĂRII AFACERILOR

			Lansari 2015			Lansari 2016		Total suma alocata					
Tip de proiect	Sect. din Ghid	Tip apel	Data lansare apel /trimestru	Data inchidere apel	Suma lansata (euro)	Data lansare apel /trimestru	Suma lansata (euro)	FEDER (euro)	FEDER +BS (euro)	Durata max. proiect (luni)	Val. min./proiect (lei)	Val. max./proiect (lei)	Pragul minim de selectare (puncte)
Investiții pentru departamentele de CD ale întreprinderilor	A	termen limita	27 iunie 2015	18 August 2015	25.000.000	II	20.000.000	45.000.000	53.716.500	24/36	4.500.000	90.000.000	60
Proiecte pentru clustere de inovare	B	termen limita	27 iunie 2015	18 August 2015	30.000.000	I	15.000.000	45.000.000	53.716.500	60	4.500.000	20.000.000/ 30.000.000	60
Proiecte majore		apel deschis			130.000.000			130.000.000	155.181.000				60
Proiecte de investiții pentru instituții publice de CD/ universități	F	termen limita	27 iunie 2015	25 August 2015	70.000.000	II	60.000.000	130.000.000	155.181.000	24/36	4.500.000	90.000.000	60
Proiecte pentru asigurarea accesului cercetătorilor la publicații științifice și baze de date europene și international (ANELIS)		termen limita	IV		35.000.000	–	–	35.000.000	41.779.500	60	–	35.000. 000 (euro) *	60
Proiecte pentru dezvoltarea unor rețele de centre CD, coordonate la nivel național și racordate la rețele europene și internaționale de profil (GRID, RoEduNet)		termen limita	–		–	I	15.000.000	15.000.000	17.905.500	24	–	15.000.000 (euro) *	60
Proiecte pentru Crearea de sinergii cu acțiunile de CDI ale programului-cadru ORIZONT 2020 al UE și alte programe CDI internaționale		apel deschis	III		29.000.000	–	–	29.000.000	34.617.300		–		60
Atragerea de personal cu competențe avansate din străinătate	E	termen limita	27 iunie 2015	01 Septembrie 2015	81.600.000	–	–	81.600.000	97.405.920	48	–	9.000.000	60
Proiecte pentru întreprinderi inovatoare de tip start-up și spin-off	C	apel deschis	27 iunie 2015		15.000.000	–	–	15.000.000	17.905.500	24	–	840.000	60
Proiecte pentru întreprinderi nou- înființate inovatoare care vizează inovare de produs sau de proces	D	termen limita	27 iunie 2015	11 August 2015	20.000.000	–	–	20.000.000	23.874.000	24	–	4.500.000/ 6.750.000	60
Proiect tehnologic inovativ		termen limita	–		–	I	52.400.000	52.400.000	62.549.880	36	–	9.000.000	60
Proiecte Instrumente de creditare și măsuri de capital de risc în favoarea IMM-urilor inovative și a organizațiilor de cercetare care răspund cererilor de piață		apel deschis	–		–	II	50.000.000	50.000.000	59.685.000				60
Parteneriate pentru transfer de cunoștințe	G	termen limita	27 iunie 2015	11 August 2015	90.000.000	I	60.000.000	150.000.000	179.055.000	60/55	4.500.000	13.500.000	60

* se va stabili echivalentul sumei in lei la data lansarii ghidului solicitantului

	Diagrama activitati evaluare							
	Întreprinderi nou-înființate inovatoare si Parteneriate pentru transfer		Clustere de inovare si Investiții pentru departamentele de CD ale intreprinderilor		Proiecte de investiții pentru instituții publice de CD/universitati		Atragerea de personal cu competente avansate din strainatate	
Data inchidere apel	**11 august**		**18 august**		**25 august**		**1 septembrie**	
Activitati - etape de evaluare	**Nr.zile**	**Perioada**	**Nr.zile**	**Perioada**	**Nr.zile**	**Perioada**	**Nr.zile**	**Perioada**
Verificare formala si a eligibilitatii	15	12 august - 1 septembrie	15	19 august - 8 septembrie	15	26 august-15 septembrie	15	2 septembrie-22 septembrie
Repartitie evaluatori in paneluri -pentru proiectele eligibile si incarcare documente	3	2 septembrie-4 septembrie	3	9 septembrie - 11 septembrie	3	16 septembrie-18 septembrie	3	23 septembrie-25 septembrie
Transmitere documente evaluatori	3	7 septembrie-9 septembrie	3	14 septembrie - 16 septembrie	3	21 septembrie-23 septembrie	3	28 septembrie-30 septembrie
Evaluare individuala si panel	30	10 septembrie-21 octombrie	30	17 septembrie-28 octombrie	35	24 septembrie-11 noiembrie	35	1octombrie -18 noiembrie
Depunere contestatii si solutionare	10	26 octombrie - 6 noiembrie	10	2 noiembrie - 13 noiembrie	10	16 noiembrie-27 noiembrie	10	23 noiembrie-4 decembrie
Comitet de selectie si decizie aprobare liste proiecte selectate	4	9 noiembrie - 12 noiembrie	4	16 noiembrie - 19 noiembrie	4	30 noiembrie-3 decembrie	4	7 decembrie-10 decembrie
Afisare rezultate finale	1	**13 noiembrie**	1	**20 noiembrie**	1	**4 decembrie**	1	**11 decembrie**
Nr.total zile evaluare	66		66		71		71	

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

ÎN SPRIJINUL IMM

PROIECTE CDI PENTRU START-UP-URI ŞI SPIN-OFF-URI INOVATOARE

Termen limită pentru înregistrarea şi transmiterea propunerilor

Depunere continuă în limita bugetului competiţiei

Buget competiţie

80 mil. lei

Obiective

Realizarea de produse, tehnologii/procese noi sau semnificativ îmbunătăţite în scopul producţiei şi comercializării.

Solicitanţi eligibili

a) Start-up-uri: întreprindere, înfiinţată în baza legii 31/1990, care înregistrează o vechime de maximum 3 ani în anul depunerii proiectului

b) Spin-off-uri: întreprinderi care urmează să se înfiinţeze pe baza unui rezultat obţinut în organizaţii de cercetare de drept public (instituţie de CD sau de învăţământ superior).

Valoarea asistenţei financiare nerambursabile

Asistenţa financiară nerambursabilă pe proiect: max. 840.000,00 lei şi nu poate depăşi echivalentul în lei a 200.000,00 Euro, la data semnării contractului de finanţare, pe o perioadă de trei ani fiscali consecutivi, indiferent dacă ajutorul a fost acordat din surse naţionale sau comunitare. Pentru beneficiarii care îşi desfăşoară activitatea în sectorul transportului rutier, valoarea totală a asistenţei financiare nerambursabile este de max. 420.000 lei şi nu poate depăşi echivalentul în lei a 100.000 Euro, la data semnării contractului de finanţare, pe o perioadă de trei ani fiscali consecutivi, indiferent dacă ajutorul a fost acordat din surse naţionale sau comunitare.

Durata proiectului

Max. 24 luni

Mai multe informaţii: http://www.poc.research.ro/

INVESTIŢII ÎN EXPLOATAŢII AGRICOLE (PROGRAMUL NAŢIONAL DE DEZVOLTARE RURALĂ 2014-2020, SUBMĂSURA 4.1)

Obiectivul programului

Sprijinirea investiţiilor pentru creşterea competitivităţii exploataţiilor agricole prin dotarea cu utilaje şi

echipamente performante în raport cu structura agricolă actuală, precum şi investiţiile pentru modernizarea fermei (în special cele de dimensiuni medii şi asocieri de ferme mici şi medii) şi îmbunătăţirea calităţii activelor fixe.

Solicitanţi eligibili

Fermierii organizaţi ca:

- Persoană fizică autorizată
- Întreprinderi individuale
- Întreprinderi familiale
- Societate comercială înfiinţată în baza Legii nr. 31/1990
- Societate comercială cu capital privat înfiinţată în baza Legii nr. 15/ 1990
- Institutele de cercetare–dezvoltare, precum şi centrele şi staţiunile de cercetare-dezvoltare din domeniul agricol
- Societate agricolă
- Societate cooperativă agricolă
- Cooperativă agricolă
- Grup de producători

Activităţi eligibile

Investiţia trebuie să se realizeze în cadrul unei ferme cu o dimensiune economică de minim 8.000 SO (valoarea producţiei standard).

Investiţia trebuie sa se încadreze in cel puţin una din acţiunile eligibile prevăzute prin submăsura:

- Investiţii în înfiinţarea, extinderea şi/sau modernizarea fermelor zootehnice;
- Investiţii în înfiinţarea, extinderea şi/sau modernizarea fermelor vegetale;
- Investiţii în scopul îndeplinirii standardelor comunitare în cazul tinerilor fermieri;
- Înfiinţarea şi/sau modernizarea căilor de acces în cadrul fermei, inclusiv utilităţi şi racordări;
- Investiţii în procesarea produselor agricole la nivel de fermă, precum şi investiţii în vederea comercializării;
- Investiţii în înfiinţarea şi/sau modernizarea instalaţiilor pentru irigaţii în cadrul fermei;
- Investiţii în producerea şi utilizarea energiei din surse regenerabile, destinată exclusiv consumului propriu;
- Investiţii necorporale: achiziţionarea sau dezvoltarea de software şi achiziţionarea de brevete, licenţe, drepturi de autor, mărci.

Contribuţia beneficiarului

- Minim 10% în cazul fermelor cu dimensiunea până la 250.000 SO
- Minim 30% în cazul fermelor având între 250.000 şi 500.000 SO
- Minim 50% în cazul fermelor având dimensiunea economică peste 500.000 SO
- Minim 50% în cazul cooperativelor şi a grupurilor de producători

Termen limită

30 octombrie 2015

Mai multe informaţii:
http://portal.apdrp.ro/informatii_generale_pndr_investitii_prin_pndr_sm_4_1_exploatatii_agricole

SPRIJIN PENTRU INSTALAREA TINERILOR FERMIERI (PROGRAMUL NAŢIONAL DE DEZVOLTARE RURALĂ 2014-2020, SUBMĂSURA 6.1)

Obiectivul programului

Sprijinirea stabilirii pentru prima dată a tinerilor fermieri ca şefi/ conducători unici ai unei exploataţii agricole.

Solicitanţi eligibili

- Tânărul fermier care se instalează ca unic şef al exploataţiei agricole;
- Persoana juridica cu mai mulţi acţionari unde un tânăr fermier se instalează şi exercită un control efectiv pe termen lung în ceea ce priveşte deciziile referitoare la gestionare, la beneficii şi la riscurile financiare legate de exploataţie.

Activităţi eligibile

Sprijinul va fi acordat sub formă de sumă forfetară pentru implementarea obiectivelor prevăzute în planul de afaceri pentru a facilita tânărului fermier începerea activităţilor agricole.

Exploataţia trebuie să îndeplinească următoarele condiţii:

- Exploataţia are o dimensiune economică cuprinsă între 12.000 – 50.000 SO
- Exploataţia este înregistrată obligatoriu în Registrul Unic de Identificare – APIA, în Registrul agricol şi/sau în Registrul exploataţiilor – ANSVSA
- Exploataţia este înregistrată ca microîntreprindere/întreprindere mică

Valoarea grantului

- 50.000 de euro pentru exploataţiile între 30.000 S.O. şi 50.000 S.O.
- 40.000 de euro pentru exploataţiile între 12.000 S.O. şi 29.999 S.O.

Termen limită

30 octombrie 2015

Mai multe informaţii:
http://portal.apdrp.ro/informatii_generale_pndr_investitii_prin_pndr_sm_6_1_instalare_tineri_fermieri

SCHEMA DE AJUTOR DE STAT AVÂND CA OBIECTIV STIMULAREA INVESTIŢIILOR CU IMPACT MAJOR ÎN ECONOMIE, INSTITUITĂ PRIN HOTĂRÂREA DE GUVERN NR. 807/2014

Obiectivul programului

Dezvoltarea regională, prin realizarea de investiţii iniţiale în active fixe de înaltă tehnologie pentru realizarea de produse cu valoare adăugată mare, indiferent de dimensiunea beneficiarilor.

Solicitanţi eligibili

- Întreprinderi nou-înfiinţate sau întreprinderi în activitate, atât IMM-uri cât şi întreprinderi mari
- Pentru întreprinderile cu cel puţin un exerciţiu financiar încheiat: au rentabilitatea cifrei de afaceri mai mare ca zero în ultimul exerciţiu financiar încheiat şi au capitaluri proprii pozitive în ultimul exerciţiu financiar încheiat

- Pentru întreprinderile nou-înfiinţate: au capital social subscris vărsat în valoare de minimum 100.000 lei şi nu aparţin unor acţionari care deţin sau au deţinut în ultimii doi ani anterior înregistrării cererii de acord pentru finanţare o altă întreprindere

Activităţi eligibile

Valoarea totală a unui proiect de investiţii trebuie să fie de minimum 44 milioane lei.

Sunt considerate cheltuieli eligibile, costurile fără T.V.A., aferente realizării, respectiv achiziţionării, după caz, de active corporale şi necorporale precum şi cheltuielile legate de închirierea construcţiilor, aferente realizării investiţiei iniţiale.

Nu sunt eligibile pentru a fi finanţate cu ajutor de stat achiziţia, modernizarea şi reabilitarea de construcţii.

În cazul realizării de construcţii sunt considerate neeligibile costurile referitoare la:

- proiectare şi asistenţă tehnică,
- elaborarea studiilor de fezabilitate,
- cheltuieli diverse şi neprevăzute.
- valoarea care depăşeşte standardul de cost de 1.650 lei/mp arie desfăşurată

Valoarea grantului

- Maxim 37,5 milioane euro pentru regiunile Nord-Est, Sud-Est, Sud Muntenia, Sud-Vest Oltenia, Nord-Vest şi Centru
- Maxim 26,25 milioane euro pentru Regiunile Vest şi Ilfov
- Maxim 11,25 milioane euro pentru Bucureşti

Contribuţia beneficiarului

- Minim 50% pentru regiunile Nord-Est, Sud-Est, Sud Muntenia, Sud-Vest Oltenia, Nord- Vest şi Centru
- Minim 65% pentru Regiunile Vest şi Ilfov
- Minim 85% pentru Bucureşti

Termen limită

Depunere continuă

Mai multe informaţii: http://www.mfinante.ro/hg807.html?pagina=domenii

PROGRAMUL DE FINANŢARE A CONSULTANŢEI ÎN AFACERI BAS ROMÂNIA

Obiectivul programului

- Susţine dezvoltarea şi creşterea competitivităţii companiilor private din România prin co-finanţarea costurilor pentru proiecte de consultanţă efectuate de specialişti locali;
- Sprijină dezvoltarea industriei locale a serviciilor de consultanţă prin încurajarea firmelor româneşti în utilizarea consultanţei în afaceri.

Solicitanţi eligibili

Firme care activează în sectorul serviciilor, cât şi al producţiei.

Activităţi eligibile

Programul BAS co-finanţează o gamă foarte largă de proiecte de consultanţă, ajutând la îmbunătăţirea performanţei economice şi la creşterea competitivităţii beneficiarilor. Sunt eligibile proiecte cum ar fi:

– Restructurare / reorganizare;
– Studii de fezabilitate;
– Identificarea de parteneri comerciali şi strategici;
– Consultanţă în dezvoltarea planului de afaceri;
– Implementarea şi perfecţionarea sistemelor de management informaţional (MIS);
– Consultanţă în marketing;
– Consultanţă tehnică;
– Audituri şi bilanţuri energetice;
– Bilanţuri de mediu;
– Proiectarea şi modernizarea liniilor de producţie;
– Alte servicii de consultanţă.

Valoarea grantului

Maxim 10.000 euro

Contribuţia beneficiarului

Minim 25%

Termen limită

Depunere continuă

Mai multe informaţii: http://www.basromania.ro/information-for-enterprises

APEL DEPUNERE PROIECTE EUROSTARS

Eurostars este un program comun între mai mult de 30 de ţări membre EUREKA şi Comisia Europeană şi sprijină proiecte internaţionale inovatoare conduse de întreprinderi mici şi mijlocii cu activitate de cercetare şi dezvoltare. Cu o abordare de jos în sus, Eurostars sprijină dezvoltarea produselor, proceselor şi serviciilor inovatoare care se pot comercializa rapid, care ajută la îmbunătăţirea vieţii de zi cu zi a oamenilor din întreaga lume.

Următoarea dată limită de depunere a proiectelor pentru Eurostars-2 este 17 septembrie 2015, ora 20:00 (Bruxelles).

Proiectele se depun la adresa: www.eurostars-eureka.eu

EVENIMENTE INTERNE ŞI INTERNAȚIONALE

THE XXXIII INTERNATIONAL UNION OF LEATHER TECHNOLOGISTS AND CHEMISTS SOCIETIES CONGRESS
24-27 NOVEMBER 2015, NOVO HAMBURGO, BRAZIL

CEL DE-AL XXXIII-LEA CONGRES INTERNAŢIONAL AL UNIUNII ASOCIAŢIILOR DE TEHNOLOGI ŞI CHIMIŞTI PIELARI (IULTCS)
24-27 NOIEMBRIE 2015, NOVO HAMBURGO, BRAZILIA

The Organizing Committee of the XXXIII IULTCS Congress welcomes all attending scientists, technologists, technicians and other participants to this event that is set to take place on November 24th - 27th, 2015 in Novo Hamburgo - Rio Grande do Sul (Brazil).

Currently more than 180 abstracts from 23 different countries have been submitted for presentation during the meeting. Subjects proposed go from process management to technology evaluation, as well as design and environmental management within the leather industry.

Roberto Kamelman, president of the XXXIII IULTCS Congress organizing commission, says he is very pleased with the number of papers that have been submitted. "Professionals connected to the leather sector from nearly every continent have sent their productions, which shows how relevant the event is to the industry and confirms that it is indeed the world's most important leather technology event", he says.

The number of abstracts proposed, says Kamelman, "also suggests that there will be a great number of visitors in the Congress". "We're expecting at least 1.000 people, among technicians and tanneries, chemical and components industries representatives, as well as students and researchers."

In addition to the IULTCS conference, the XIX FLAQTIC Congress (the Latin American Federation of Leather Industry Chemists and Technicians Associations) and the XXI ABQTIC National Meeting will also take place in Novo Hamburgo.

Comitetul de Organizare al celui de-al XXXIII-lea Congres IULTCS invită toţi oamenii de ştiinţă, tehnologii, tehnicienii şi alţi participanţi la acest eveniment, care va avea loc în perioada 24-27 noiembrie 2015 în Novo Hamburgo - Rio Grande do Sul (Brazilia).

În prezent, au fost trimise peste 180 de rezumate din 23 de ţări diferite pentru prezentare în cadrul conferinţei. Subiectele propuse variază de la managementul de proces la evaluarea tehnologiei, incluzând proiectarea şi managementul de mediu în industria de pielărie.

Roberto Kamelman, preşedintele comitetului de organizare al celui de-al XXXIII-lea Congres IULTCS, spune că este foarte mulţumit de numărul de lucrări care au fost trimise. „Profesionişti care au legătură cu sectorul de pielărie de pe aproape toate continentele şi-au trimis contribuţiile, ceea ce arată cât de relevant este acest eveniment pentru industrie şi confirmă faptul că este într-adevăr cel mai important eveniment din lume cu privire la tehnologia pielii”, spune acesta.

Numărul de rezumate propus, spune Kamelman, „sugerează, de asemenea, că va exista un număr mare de vizitatori la Congres”. „Aşteptăm cel puţin 1.000 de persoane, printre care tehnicieni şi reprezentanţi ai tăbăcăriilor, ai industriilor chimice şi de componente, precum şi studenţi şi cercetători.”

Pe lângă conferinţa IULTCS, în Novo Hamburgo vor avea loc şi al XIX-lea Congres FLAQTIC (Federaţia din America Latină a Asociaţiilor Chimiştilor şi Tehnicienilor din Industria de pielărie) şi a XXI-a Adunare Naţională ABQTIC.

Full text papers can be submitted by **August 31st, 2015**. For more information, visit http://www.iultcs2015.org.

Lucrările *in extenso* pot fi trimise până la **31 august 2015**. Pentru mai multe informaţii, vizitaţi http://www.iultcs2015.org.

INTERNATIONAL CONGRESS ON EDUCATION, INNOVATION AND LEARNING TECHNOLOGIES
21-23 SEPTEMBER 2015, GRANADA, SPAIN

CONGRESUL INTERNAŢIONAL PENTRU EDUCAŢIE, INOVARE ŞI TEHNOLOGII DE ÎNVĂŢARE
21-23 SEPTEMBRIE 2015, GRANADA, SPANIA

The International Congress on Education, Innovation and Learning Technologies will be held in Granada, from 21 to 23 September 2015.

This congress is organized by academics and researchers belonging to different scientific areas of the C3i/Polytechnic Institute of Portalegre (Portugal) and the University of Extremadura (Spain) with the technical support of ScienceKNOW Conferences.

The event has the objective of creating an international forum for academics, researchers and scientists from worldwide to discuss worldwide results and proposals regarding to the soundest issues related to Education, Innovation and Learning Technologies.

This event will include the participation of renowned keynote speakers, oral presentations, posters sessions and technical conferences related to the topics dealt with in the Scientific Program as well as an attractive social and cultural program.

The papers will be published in the Proceedings e-book. Those communications considered of having enough quality can be further considered for publication in International Journals.

Deadlines

Abstracts sending: July 31st 2015
Decision notification: August 7th 2015
Early bird registration: August 15th 2015
Submission of extended abstracts (optional): August 30th 2015
Payments from August 15th: 500 Euros for all participants

Congresul Internaţional pentru Educaţie, Inovare şi Tehnologii de Învăţare va avea loc la Granada, în perioada 21-23 septembrie 2015.

Acest congres este organizat de cadre universitare şi cercetători din diferite domenii ştiinţifice ale Institutului C3i/Politehnic din Portalegre (Portugalia) şi ale Universităţii din Extremadura (Spania), cu sprijinul tehnic al ScienceKNOW Conferences.

Evenimentul are ca obiectiv crearea unui forum internaţional pentru cadre universitare, cercetători şi oameni de ştiinţă din toată lumea, pentru a discuta rezultatele şi propunerile privind cele mai mari probleme legate de educaţie, inovare şi tehnologii de învăţare la nivel mondial.

Acest eveniment va include participarea unor conferenţiari principali de renume, prezentări orale, sesiuni de postere şi conferinţe tehnice legate de subiectele abordate în cadrul programului ştiinţific, precum şi un program social şi cultural atractiv.

Lucrările vor fi publicate într-un volum electronic. Comunicările socotite de înaltă calitate pot fi luate în considerare spre publicare în reviste internaţionale.

Termene limită

Trimiterea rezumatelor: 31 iulie 2015
Înştiinţare privind decizia: 07 august 2015
Înregistrare timpurie: 15 august 2015
Trimiterea rezumatelor extinse (opţional): 30 august 2015
Plăţi de la 15 august: 500 de euro pentru toţi participanţii

For more information, please visit http://iceilt.com.

Pentru mai multe informaţii, vă rugăm să vizitaţi http://iceilt.com.

THE THIRD INTERNATIONAL CONGRESS ON ENERGY EFFICIENCY AND ENERGY RELATED MATERIALS
19-23 OCTOBER 2015, OLUDENIZ, FETHIYE/MUGLA, TURKEY

AL TREILEA CONGRES INTERNAŢIONAL PRIVIND EFICIENŢA ENERGETICĂ ŞI MATERIALELE PENTRU DOMENIUL ENERGETIC
19-23 OCTOMBRIE 2015, OLUDENIZ, FETHIYE/MUGLA, TURCIA

The International Congress on Energy Efficiency and Energy Related Materials (ENEFM) is traditional annual congress for scientists and expected to collect a wide audience of participants and listeners.

Topics include issues such as: Energy Storage, Conservation and Efficiency, Biofuels, Environmental Issues, Economical Issues, Materials for Sustainable Energy and many more.

Important Dates

- Abstract Submission deadline: July 31, 2015
- Deadline for all Oral Presentation to be paid: August 28, 2015
- Early registration deadline: August 21, 2015
- Notification of Acceptance: within 1-3 weeks after the receipt of abstract
- Full text submission is available between September 1 and October 30, 2015

For more information, please visit http://www.enefm2015.org/main-page.

Congresul Internaţional privind eficienţa energetică şi materialele pentru domeniul energetic (ENEFM) este un congres anual tradiţional pentru oameni de ştiinţă şi se prevede adunarea unui public larg de participanţi şi ascultători.

Subiectele includ aspecte precum: stocarea energiei, conservare şi eficienţă, biocombustibili, probleme de mediu, probleme economice, materiale pentru energie durabilă.

Date importante

- Trimiterea rezumatelor: 31 iulie 2015
- Termenul de plată pentru toate prezentările orale: 28 August 2015
- Înregistrare timpurie: 21 August 2015
- Înştiinţare de acceptare: în termen de 1-3 săptămâni de la primirea rezumatului
- Trimiterea lucrărilor complete între 1 septembrie şi 30 octombrie 2015

Pentru mai multe informaţii, vă rugăm să vizitaţi http://www.enefm2015.org/main-page.

THIRD INTERNATIONAL CONFERENCE ON WATER AND SOCIETY
15-17 JULY 2015, A CORUÑA, SPAIN

A TREIA CONFERINŢĂ INTERNAŢIONALĂ PRIVIND APA ŞI SOCIETATEA
15-17 IULIE 2015, A CORUÑA, SPANIA

This meeting will encourage trans-disciplinary communication on issues related to the nature of

Această întrunire va încuraja comunicarea trans-disciplinară cu privire la aspectele legate de natura

water, and its use and exploitation by society. The conference is motivated by the need to bridge the gap between the broad spectrum of socio-political sciences and humanistic disciplines and specialists in physical sciences, biology, environmental sciences and health, among others.

Topics include: Water resources management, Water as a human right, Water quality, Water resources contamination, Water, sanitation and health, Water and disaster management, Policy and legislation, Future water demands, Irrigation and desertification.

Papers presented at Water and Society 2015 will be published by WIT Press in Volume 200 of WIT Transactions on Ecology and the Environment (ISSN: 1746-448X, Digital ISSN: 1743-3541).

For more information, please visit http://www.wessex.ac.uk/15-conferences/water-and-society-2015.html.

apei, precum şi utilizarea şi exploatarea acesteia de către societate. Conferinţa este motivată de necesitatea de a reduce decalajul dintre spectrul larg de ştiinţe socio-politice şi discipline umaniste şi specialiştii în ştiinţe fizice, biologie, ştiinţele mediului şi sănătăţii, printre altele.

Subiectele includ: managementul resurselor de apă; apa ca un drept al omului; calitatea apei; contaminarea resurselor de apă; apă, salubritate şi sănătate; apa şi gestionarea dezastrelor; politică şi legislaţie; necesarul de apă în viitor; irigaţii şi deşertificare.

Lucrările prezentate la Conferinţa privind apa şi societatea 2015 vor fi publicate de WIT Press în volumul 200 al publicaţiei WIT Transactions on Ecology and the Environment (ISSN: 1746-448X, ISSN digital: 1743-3541).

Pentru mai multe informaţii, vă rugăm să vizitaţi http://www.wessex.ac.uk/15-conferences/water-and-society-2015.html.

VENICE INTERNATIONAL UNIVERSITY SUMMER SCHOOL - SUSTAINABLE WASTE MANAGEMENT
5-14 JULY 2015, VENICE, ITALY

ŞCOALA DE VARĂ DIN CADRUL UNIVERSITĂŢII INTERNAŢIONALE DIN VENEŢIA - MANAGEMENTUL SUSTENABIL AL DEŞEURILOR
5-14 IULIE 2015, VENEŢIA, ITALIA

Venice International University and the International Waste Working Group (IWWG) organize intensive courses on Sustainable Waste Management.

Course Aim

Waste management is experiencing a fast transition from landfilling to sophisticated recycling and waste to energy plants. The summer school aims to give students an overview of the most recent and advanced technologies developed for the management of sustainable landfills. Activities linked to this broad topic range from the setup of a landfill, to

Universitatea Internaţională din Veneţia şi International Waste Working Group (IWWG) organizează cursuri intensive de managementul sustenabil al deşeurilor.

Obiectivul cursului

Gestionarea deşeurilor se confruntă cu o tranziţie rapidă de la depozitare la reciclarea sofisticată şi de la deşeuri la instalaţiile de energie. Şcoala de vară îşi propune să ofere studenţilor o privire de ansamblu asupra celor mai recente şi avansate tehnologii dezvoltate pentru managementul sustenabil al depozitelor de deşeuri. Activităţile legate de acest subiect vast variază de la

the operational management of the site, including the exploitation of the gas produced, to the aftercare and remediation.

Course Organization

The course duration is nine days, in the period July 05-14, 2015, and will be held at Venice International University, Island of San Servolo, Venice (Italy). The course structure is problem oriented and includes lectures, seminars, group work, site visits and social events. Lectures will be taught by prominent scholars and world experts in sustainable waste management.

Who can Apply?

Master students who have completed all of their required course work, PhD students and young researchers from any university and any discipline with an interest in waste management able to read and write fluently in English. Applicants familiar with these subjects and already working in private companies or public administrations are welcome.

Topics Covered by the Course

- Landfill concepts and behaviour
- Long fate of elements
- Gas management
- Leachate management
- Aftercare
- Remediation and reuse

Course Tuition and Fees

Tuition (including lunches): 1000euro+22% VAT

For more information, please visit http://www.univiu.org/shss/seminars-summer-schools/waste-management.

amenajarea unui depozit de deşeuri, la gestionarea operaţională a depozitului, inclusiv exploatarea gazului produs, până la îngrijirea ulterioară şi remediere.

Organizarea cursului

Durata cursului este de nouă zile în perioada 5-14 iulie 2015, şi va avea loc la Universitatea Internaţională din Veneţia, Insula San Servolo, Veneţia (Italia). Structura cursului este orientată pe probleme şi include cursuri, seminarii, grupuri de lucru, vizite pe teren şi evenimente sociale. Prelegerile vor fi ţinute de către cercetători de seamă şi experţi mondiali în managementul sustenabil al deşeurilor.

Cine se poate înscrie?

Masteranzi care au terminat studiile necesare, doctoranzii şi tinerii cercetători de la orice universitate şi orice disciplină, care sunt interesaţi de managementul deşeurilor, capabili să citească şi să scrie fluent în limba engleză. Candidaţii familiarizaţi cu aceste subiecte şi deja lucrează în companii private sau administraţii publice sunt bineveniţi.

Subiectele acoperite de curs

- Conceptul şi comportamentul depozitului de deşeuri
- Viaţa lungă a elementelor
- Gestionarea gazelor
- Gestionarea infiltraţiilor
- Îngrijire
- Reabilitare şi reutilizare

Taxe şcolare

Taxe şcolare (inclusiv prânzurile): 1000euro + 22% TVA

Pentru mai multe informaţii, vă rugăm să vizitaţi http://www.univiu.org/shss/seminars-summer-schools/waste-management.

THE FIFTH INTERNATIONAL PROFICIENCY TESTING CONFERENCE
(15)16-18 SEPTEMBER 2015, TIMISOARA, ROMANIA

A CINCEA CONFERINŢĂ INTERNAŢIONALĂ DE TESTAREA COMPETENŢEI
(15)16-18 SEPTEMBRIE 2015, TIMIŞOARA, ROMÂNIA

The 5th edition of International Proficiency Testing Conference will be held on (15)16th -18th September, in Timisoara (Romania), the informal capital city of the historical region of Banat.

This event will provide the framework for debates, for interchange of knowledge and expertise, of ideas and initiatives amongst academia, scientists, engineers, managers from supplier bodies of PT schemes, managers from laboratories of analyses and tests, from worldwide and from all ranges interested in Proficiency Testing (PT) and the connected areas with PT.

PT-Conf 2015 will include plenary speeches, invited presentations, contributed presentations and poster presentations. During the conference the interested persons will have the possibility to participate at working group discussions and at a training course. Conference proceedings will be distributed to all the participants and it will be put on the Internet.

Deadlines

Deadline for submission of final revised manuscripts - Extended: 30th June 2015

Deadline for registration at the Exhibition Extended - 1st August 2015

For more information, please visit http://www.pt-conf.org/index.php.

A 5-a ediţie a Conferinţei Internaţionale de Testare a Competenţei va avea loc în perioada (15)16-18 septembrie la Timişoara (România), capitala neoficială a regiunii istorice a Banatului.

Acest eveniment va oferi cadrul pentru dezbateri, pentru schimbul de cunoştinţe şi competenţă, idei şi iniţiative printre membrii mediului academic, oameni de ştiinţă, ingineri, directorii organismelor furnizoare de sisteme de testare a competenţei, directorii laboratoarelor de analize şi teste, din întreaga lume şi din toate domeniile, interesaţi de testarea competenţei (PT) şi domeniile legate de PT.

PT-Conf 2015 va cuprinde discursuri în plen, prezentări invitate, contribuţii şi postere. În timpul conferinţei persoanele interesate vor avea posibilitatea de a participa la discuţiile din cadrul grupurilor de lucru, precum şi la un curs de instruire. Volumul de lucrări al conferinţei va fi distribuit tuturor participanţilor şi va fi încărcat şi pe Internet.

Termene limită

Data limită de trimitere a manuscriselor finale revizuite - prelungită: 30 iunie 2015

Termenul limită pentru înscriere la expoziţie - prelungit - 1 august 2015

Pentru mai multe informaţii, vă rugăm să vizitaţi http://www.pt-conf.org/index.php.

BREVETE DE INVENȚIE, PREMII ŞI MEDALII

2015 IULTCS MERIT AWARD WINNER ANNOUNCED

CÂŞTIGĂTORUL PREMIULUI DE MERIT IULTCS 2015

The Executive Committee of the IULTCS takes great pleasure in announcing the 2015 winner of the "IULTCS Merit Award for Excellence in the Leather Industry". The winner of this prestigious award is the world renowned leather scientist Professor Bi Shi. Dr. Shi completed his studies on leather and Chemistry at Sichuan University and Sheffield University and spent a year as visiting scholar at Nene College in the UK. Today, he is Director of the National Engineering Laboratory for Clean Technology of Leather Manufacture of Sichuan University, in Chengdu, China and also serves as an Academician of the Chinese Academy of Engineering.

At last count, Dr. Shi had authored or co-authored 427 papers, 5 books, and his research group has 35 patents. His contributions to the leather industry extend beyond academics. He is active in leather organizations, a Past President of the IULTCS, a well-known contributor at international technical meetings and Congresses and a sought after key-note speaker.

The current IULTCS President, Dr. Patricia Casey from Argentina said: "I hope that many in our global leather family will be able to attend the 33rd IULTCS Global Congress in Brazil in November where Dr. Bi Shi will be honored with the IULTCS Merit Award for

Comitetul Executiv al IULTCS are marea plăcere de a anunţa câştigătorul „Premiului de merit IULTCS 2015 pentru excelenţă în industria de pielărie". Câştigătorul acestui premiu prestigios este domnul profesor Bi Shi, om de ştiinţă de renume mondial în domeniul pielăriei. Dr. Shi a terminat studiile în domeniul pielăriei şi chimiei la Universitatea Sichuan şi Universitatea Sheffield şi a petrecut un an ca profesor invitat la Nene College din Marea Britanie. Astăzi, el este directorul Laboratorului Naţional de Inginerie pentru Tehnologii Curate de Fabricare a Pielii din cadrul Universităţii Sichuan, din Chengdu, China, fiind, de asemenea, şi academician al Academiei Chineze de Inginerie.

La ultima numărătoare, Dr. Shi a fost autorul sau co-autorul a 427 lucrări, 5 cărţi, iar grupul său de cercetare deţine 35 brevete. Contribuţiile sale la industria de pielărie se extind dincolo de mediul academic. Activează în organizaţii de pielărie, este fost preşedinte al IULTCS, un colaborator bine-cunoscut la reuniuni tehnice şi congrese internaţionale şi un conferenţiar foarte căutat.

Actualul preşedinte IULTCS, Dr. Patricia Casey din Argentina a afirmat: „Sper ca mulţi membri ai familiei noastre globale din industria pielăriei vor putea participa la cel de al 33-lea Congres IULTCS organizat în Brazilia, în luna noiembrie, unde Dr. Bi Shi va fi onorat cu

Excellence. His career and ongoing contributions to our understanding of leather and how to make it with less environmental impact define excellence. Our global industry benefits significantly from the work done by Bi Shi and his colleagues at Sichuan University and they deserve our recognition."

Premiul de merit IULTCS pentru Excelenţă. Cariera sa şi contribuţiile continue la înţelegerea procesului de fabricare a pielii şi la modalităţile de a reduce impactul acestuia asupra mediului definesc excelenţa. Industria noastră globală beneficiază considerabil de activitatea desfăşurată de Bi Shi şi colegii săi de la Universitatea Sichuan şi merită recunoaşterea noastră."

INFORMAȚII UTILE

PHYSICAL-MECHANICAL TESTS AND CHEMICAL ANALYSES LABORATORY
LABORATORUL DE ÎNCERCĂRI FIZICO-MECANICE ŞI ANALIZE CHIMICE

within INCDTP – Division Leather and Footwear Research Institute carries out the following types of physical-mechanical tests and chemical analyses accredited by RENAR:
din cadrul INCDTP – Sucursala Institutul de Cercetări Pielărie – Încălţăminte realizează următoarele tipuri de încercări fizico-mecanice şi analize chimice acreditate RENAR:

GRAVIMETRIC METHODS – PHYSICAL-MECHANICAL TESTS LABORATORY
METODE GRAVIMETRICE – LABORATOR ÎNCERCĂRI FIZICO-MECANICE

Determining water permeability – finished leathers
Determinarea permeabilităţii la apă – piei finite
Determining permeability, absorption and desorption of water vapors – finished leathers
Determinarea permeabilităţii, absorbţiei şi desorbţiei vaporilor de apă – piei finite
Determining density – rubber soles and footwear; rubber ingredients
Determinarea densităţii – tălpi şi încălţăminte de cauciuc; ingrediente de cauciuc
Determining shoe upper behavior in water under dynamic conditions – leathers for shoe uppers
Determinarea comportării la apă în condiţii dinamice a feţelor de încălţăminte – piei pentru feţe de încălţăminte
Determining protection footwear soles behavior upon immersion in liquid environments – rubber soles, TR, PVC
Determinarea comportării la imersie în medii lichide a tălpilor pentru încălţămintea de protecţie – tălpi cauciuc, TR, PVC

METHODS FOR SPECIFIC DEFORMATIONS
METODE PENTRU DEFORMATII SPECIFICE

Determining tensile strength and elongation – finished leathers
Determinarea rezistentei la tractiune si a alungirii – piei finite
Determining tear strength – finished leathers
Determinarea rezistentei la sfâsiere – piei finite
Determining tensile strength and elongation – rubber
Determinarea rezistentei la tractiune si a alungirii – cauciuc
Determining dye resistance to friction – finished leathers
Determinarea rezistentei vopsirii la frecare – piei finite
Determining resistance to repeated bending – finished leathers
Determinarea rezistentei la flexiuni repetate – piei finite
Determining resistance to repeated bending – rubber soles and shoe uppers
Determinarea rezistenţei la flexiuni repetate – tălpi şi feţe de încălţăminte din cauciuc
Determining resistance to repeated bending – entire sole
Determinarea rezistentei la flexiuni repetate – talpa întreaga
Determining ShoreA hardness – rubber soles and footwear
Determinarea durităţii ShoreA – tălpi şi încălţăminte din cauciuc
Determining abrasion resistance – materials for shoe uppers, insertions and insoles
Determinarea rezistenţei la abraziune – materiale pentru feţe încălţăminte, căptuşeli şi branţuri

METHODS FOR RHEOLOGIC CHARACTERISTICS (VISCOSITY)
METODE PENTRU CARACTERISTICI REOLOGICE (VISCOZITATE)

Ingredients for rubber
Ingrediente pentru cauciuc
Adhesives for footwear
Adezivi pentru încălţăminte

METHODS FOR DETERMINING CONSTRUCTIVE CHARACTERISTICS OF FOOTWEAR
METODE PENTRU DETERMINAREA CARACTERISTICILOR CONSTRUCTIVE ALE ÎNCALTAMINTEI

Determining adhesion capacity – adhesives for footwear
Determinarea capacităţii de lipire – adezivi pentru încălţăminte
Determining sole attachment resistance – on whole shoes; on samples
Determinarea rezistenţei fixării tălpii – pe încălţăminte întreagă; pe epruvete
Determining uppers seams resistance – footwear
Determinarea rezistenţei cusăturilor feţelor – încălţăminte

ELECTROCHEMICAL METHODS
METODE ELECTROCHIMICE

Determining pH value and difference number of aqueous extract – finished leathers; auxiliary materials for the leather industry; rubber ingredients
Determinarea valorii pH si a cifrei de diferenta a extractului apos – piei finite; materiale auxiliare pentru industria de pielarie; ingrediente cauciuc

GRAVIMETRIC METHODS – CHEMICAL ANALYSES LABORATORY
METODE GRAVIMETRICE – LABORATOR ANALIZE CHIMICE

Determining solvent extractable substances – Finished leathers and collagen-based products; Hard rubber
Determinarea substantelor extractibile cu solventi – piei finite si produse colagenice; cauciuc vulcanizat
Determining water solluble substances – Finished leathers
Determinarea substantelor solubile în apa – Piei finite
Determining tanning substances – Synthetic and vegetable tans
Determinarea substantelor tanante – Tananti sintetici si vegetali
Determining fat substances content – Sulphated oils
Determinarea continutului în substante grase – Uleiuri sulfatate
Determining ash – Finished leathers and collagen-based products; Rubber soles and footwear; Rubber ingredients; Auxiliary materials in the leather industry
Determinarea cenusii – Piei finite si produse colagenice; Talpi si încaltaminte de cauciuc; Ingrediente de cauciuc; Materiale auxiliare din industria de pielarie
Determining humidity and volatile matter content – Finished leathers and collagen-based products; Rubber soles and footwear; Rubber ingredients; Auxiliary materials in the leather industry
Determinarea umiditatii si a continutului de materii volatile – Piei finite si produse colagenice; Talpi si încaltaminte de cauciuc; Ingrediente de cauciuc; Materiale auxiliare din industria de pielarie
Determining dry substance content – Auxiliary materials for the leather industry; Rubber ingredients; Adhesives for footwear
Determinarea continutului de substanta uscata – Materiale auxiliare pentru industria de pielarie; Ingrediente cauciuc; Adezivi pentru încaltaminte
Determining sulphur – Hard rubber; Determining silicic-acid anhydride; Rubber blends, rubber soles, rubber shoe uppers
Determinarea sulfului – Cauciuc vulcanizat; Determinarea bioxidului de siliciu; Amestecuri de cauciuc, talpi de cauciuc, fete de încaltaminte de cauciuc
Determining outstanding total matter content – Used waters in the leather industry
Determinarea continutului de materii totale în suspensie – Ape uzate din industria de pielarie

VOLUMETRIC METHODS
METODE VOLUMETRICE

Determining chromic oxide and trivalent chrome – Finished leathers; Auxiliary materials for the leather industry
Determinarea oxidului de crom şi a cromului trivalent – Piei finite; Materiale auxiliare pentru industria de pielărie
Determining total nitrogen content and dermal substance – Finished leathers and collagen-based products
Determinarea conţinutului de azot total şi a substanţei dermice – Piei finite şi produse colagenice
Determining chemical oxygen demand COD – Used waters in the leather industry
Determinarea consumului chimic de oxigen CCO – Ape uzate din industria de pielărie
Determining mineral ether extractable substances content - Used waters in the leather industry
Determinarea conţinutului de substanţe extractibile cu eter de petrol – Ape uzate din industria de pielărie

GAS-LIQUID CHROMATOGRAPHY
CROMATOGRAFIE ÎN FAZA LICHIDA ŞI GAZOASA

Determining certain azo dyes by high performance chromatography – Finished leathers
Determinarea anumitor coloranti azoici prin cromatografie de înalta performanta – Piei finite
Determining pentachlorophenol content – Finished leathers
Determinarea continutului de pentaclorfenol – Piei finite
Determining formaldehyde content – Finished leathers
Determinarea continutului de formaldehida – Piei finite

SPECTROMETRIC (INFRARED) METHODS
METODE SPECTROMETRICE (INFRAROSU)

Identifying PVC by infrared spectrometry – Footwear soles
Identificarea PVC prin spectrometrie în infrarosu – Talpi încaltaminte

Physical-mechanical tests and chemical analyses not accredited by RENAR:
Încercări fizico-mecanice şi analize chimice neacreditate RENAR:

SPECTROMETRIC (UV-VIS) METHODS
METODE SPECTROMETRICE (UV-VIS)

Determining acid ions and organic substances in water: determining nitrites, azotates, total cyanides, acid ion surface agents, non-ionic surface agents, phenyl index, fluorine, phosphates, sulphates, sulphides
Determinarea ionilor acizi si a substantelor organice din apa: determinarea nitritilor, azotatilor, cianurile totale, agenti de suprafata ioni acizi, agenti de suprafata neionici, indicele de fenil, fluor, fosfati, sulfati; sulfuri
Determining basic ions and organic substances in water: arsenic, aluminum, chrome VI, mercury, ammonium
Determinarea ionilor bazici si a substantelor organice din apa: arsenic, aluminiu, crom VI, mercur, amoniu

VOLUMETRIC METHODS
METODE VOLUMETRICE

Determining calcium oxide; Determining magnesium oxide; Determining iron trioxide; Determining aluminum trioxide – Rubber blends, rubber soles, rubber shoe uppers
Determinarea oxidului de calciu; Determinarea oxidului de magneziu; Determinarea trioxidului de fier; Determinarea trioxidului de aluminiu – Amestecuri de cauciuc, tălpi de cauciuc, feţe de încălţăminte de cauciuc
Identifying elastomers in rubber blends – Vulcanized and unvulcanized rubber blends, Rubber soles and shoe uppers
Identificarea elastomerilor din amestecurile de cauciuc – Amestecuri de cauciuc vulcanizate şi nevulcanizate, tălpi şi feţe de încălţăminte din cauciuc

LEATHER TESTS
ÎNCERCARI PENTRU PIELE

Determining water absorption under static conditions – Finished leathers
Determinarea absorbţiei de apă în condiţii statice – Piei finite
Determining apparent density – Finished leathers
Determinarea densităţii aparente – Piei finite
Determining bend resistance of upper and cracking index – Finished leathers
Determinarea rezistenţei la îndoire a feţei şi a indicelui de crăpare – Piei finite
Bend test – Finished leathers
Încercarea la îndoire – Piei finite
Contraction index – Leathers and furs to be processed and finished leathers and furs
Indice de contracţie – Piei şi blănuri în curs de prelucrare şi piei şi blănuri finite
Dye resistance to sweat – Finished leathers
Rezistenţa vopsirii la transpiraţie – Piei finite
Determining softness – Finished leathers
Determinarea moliciunii – Piei finite
Water absorption and desorption - Footwear. Insoles, insole covers
Absorbţia şi desorbţia apei – Încălţăminte, branţuri, acoperişuri de branţ
Tensile strength – Synthetic leathers
Rezistenţa la tracţiune – Piei sintetice
Tear resistance – Finished leathers
Rezistenţa la sfâşiere – Piei finite
Wool pulling resistance – Finished leathers with fur
Rezistenţa la smulgere a lânii – Piei finite cu blană

RUBBER TESTS
ÎNCERCĂRI PENTRU CAUCIUC

Determining elasticity – hard rubber
Determinarea elasticitatii – cauciuc vulcanizat
Determining tear resistance – hard rubber
Determinarea rezistentei la sfâsiere – cauciuc vulcanizat
Residual deformation from compression – hard or thermoplastic rubber; cellular polymeric materials
Deformarea remanentă la compresie – cauciuc vulcanizat sau termoplastic; materiale polimerice celulare
Compression resistance – Flexible cellular materials
Rezistenţa la compresie – materiale celulare flexibile
Linear contraction - Flexible cellular materials
Contracţia liniară – materiale celulare flexibile
Determining adherence to textiles – Hard rubber
Determinarea aderenţei la textile – cauciuc vulcanizat
Determining repeated bending resistance (De Mattia) – hard or thermoplastic rubber
Determinarea rezistenţei la flexiuni repetate (De Mattia) – cauciuc vulcanizat sau termoplastic
Determining accelerated ageing resistance – hard or thermoplastic rubber
Determinarea rezistenţei la îmbătrânire accelerată – cauciuc vulcanizat sau termoplastic
Low temperature bend testing – hard or thermoplastic rubber
Încercarea la îndoire la temperatură scăzută – cauciuc vulcanizat sau termoplastic
Low temperature bend testing – plastic materials
Încercarea la îndoire la temperatură scăzută – materiale plastice
Determining mass – covered textile bases
Determinarea masei – suporturi textile acoperite
Determining adherence of covering layer – covered textile bases
Determinarea aderenţei stratului de acoperire – suporturi textile acoperite
Determining repeated bending resistance – covered textile bases
Determinarea rezistenţei 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

INSTRUCŢIUNI 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 NAŢIONALE
AUTORITATE DE STAT PENTRU CERCETARE ŞTIINŢIFICĂ, DEZVOLTARE TEHNOLOGICĂ ŞI INOVARE