REVISTA

DE PIELĂRIE ÎNCĂLŢĂMINTE

Leather and Footwear Journal

December/ Decembrie 2010
Volume / Volumul 10
Issue / Ediţia 4

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

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

REVISTA DE PIELĂRIE INCĂLTĂMINTE

AIMS AND SCOPE

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

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

JOURNAL SPONSORSHIP

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

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), and in COMPENDEX Elsevier.

SUBSCRIPTIONS

REVISTA DE PIELARIE INCALTAMINTE (Print ISSN 1583-4433) is published 4 times a year, by Leather and Footwear Research Institute (ICPI) Bucharest, Romania, Division of The National Research and Development Institute for Textiles and Leather (INCDTP).

The subscription rates are 35 EURO for companies and 25 EUR for individual subscribers, and the rate for a single issue is 10 EUR. Subscriptions (do not include mailing costs) can be made at the editorial office, to the following address:

INCDTP – DIVISION: LEATHER AND FOOTWEAR RESEARCH INSTITUTE, 93 Ion Minulescu Street, postal code 031215, sector 3, Bucharest, Romania, Europe, or by order in the following account:

Account holder: INCDTP – Division: Leather and Footwear Research Institute; Address of the account holder: 93 Ion Minulescu Street, postal code 031215, sector 3, Bucharest, Romania, Europe

IBAN Code: RO25 RNCB 0074029208380005

Bank code: 300413024

Swift bank address: RNCBROBU; Bank: BCR sector 3 (ROMANIAN COMMERCIAL BANK – SECTOR 3); Bank address: 11 Decebal Blvd., Bl. S14, sector 3, Bucharest, Romania.

CORRESPONDENCE

Editor in Chief – Dr. Viorica Deselnicu

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

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

LEATHER AND FOOTWEAR JOURNAL

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.

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) şi COMPENDEX Elsevier.

ABONAMENTE

REVISTA DE PIELARIE INCALTAMINTE (ISSN 1583-4433) apare trimestrial, fiind publicată de către Institutul Naţional de Cercetare - Dezvoltare Pentru Textile şi Pielărie (INCDTP) – Sucursala Institutul de Cercetare Pielărie - Încălţăminte (ICPI) Bucureşti, România.

Costul unui abonament este de 150 lei pentru societăţi comerciale, 100 lei pentru persoane fizice, iar preţul unui singur număr este de 40 lei.

Abonamentele (nu includ cheltuieli de expediţie) se pot încheia la redacţie, pe adresa:

INCDTP – SUCURSALA INSTITUTUL DE CERCETĂRI PIELĂRIE ÎNCĂLŢĂMINTE

Str. Ion Minulescu nr. 93, cod poştal 031215, sector 3, Bucureşti, sau prin ordin de plată în următorul cont:

INCDTP – Sucursala Institutul de Cercetări Pielărie Încălţăminte

CUI 9342821

Cod IBAN: RO36 RNCB 0074029208380001 - BCR sector 3, Bucureşti, România.

CORESPONDENŢĂ

Editor Şef – Dr. Viorica Deselnicu

INCDTP – Sucursala Institutul de 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

CONTENTS CUPRINS SOMMAIRE

PREPARATION OF BETA-CYCLODEXTRIN / JASMINE OIL INCLUSION COMPOUNDS FOR DURABLE FRAGRANT LEATHER

PREPARAREA COMPLECŞILOR DE INCLUZIUNE ULEI DE IASOMIE ÎN BETA-CICLODEXTRINĂ PENTRU REALIZAREA PIEILOR CU PARFUM DURABIL

Xiaoyan ZHANG[1], Wuyong CHEN[1*], Xiaoling LIU[1], Yan XIA[1], Carmen GAIDAU[2]

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

[2]Leather and Footwear Research Institute, 93, Ion Minulescu St, sector 3, 031215, Bucharest, Romania

PREPARATION OF BETA-CYCLODEXTRIN/JASMINE OIL INCLUSION COMPOUNDS FOR DURABLE FRAGRANT LEATHER

ABSTRACT. In this research, inclusion compounds of jasmine oil and β-cyclodextrin (β-CD) were prepared by saturated solution stirring method and applied in fragrance finishing of leather. The influencing factors of efficiency and yield in inclusion process were studied by orthogonal experiment. The best conditions to obtain the highest inclusion efficiency and yield are as follows: the mass ratio of jasmine and β-CD is 1:8, the sintering temperature is 50°C, and the inclusion time is 3 h. The formation of inclusion compounds was investigated by Fourier transform-infrared (FT-IR), X-ray diffraction (X-RD), with the mechanical mixture of jasmine and β-CD as a control. The results show that jasmine could be successfully wrapped with β-CD. The thermodynamic property of inclusion compounds was tested by Thermal gravimetry (TG). It shows that the inclusion could enhance the thermal stability of jasmine oil. In addition, the inclusion compounds were used in finishing process for fragrant leather and the flavor concentration volatilized from treated leather was ranked by sensory test. The results indicate that the odor retention of leather treated with inclusion compounds is significantly better than that treated with jasmine oil alone.
KEY WORDS: leather, fragrance, β-cyclodextrin.

PREPARAREA COMPLECŞILOR DE INCLUZIUNE ULEI DE IASOMIE ÎN BETA-CICLODEXTRINĂ PENTRU REALIZAREA PIEILOR CU PARFUM DURABIL

REZUMAT. În această cercetare, complecşii de incluziune cu ulei de iasomie şi β-ciclodextrină (β-CD) au fost preparaţi prin metoda agitării soluţiei saturate şi au fost aplicaţi la finisarea cu parfum a pieilor. S-au studiat factorii care influenţează eficienţa şi randamentul în procesul de incluziune prin experimentul ortogonal. Cele mai bune condiţii pentru obţinerea celor mai mari randamente de incluziune sunt următoarele: raportul de masă al iasomiei şi al β-CD este 1:8, temperatura de sinterizare este de 50°C, iar timpul de incluziune este de 3 h. Formarea complecşilor de incluziune a fost investigată prin spectroscopie IR cu transformată Fourier (FT-IR), difracţie de raze X (X-RD), având ca martor amestecul mecanic de iasomie şi β-CD. Rezultatele arată că iasomia a putut fi amestecată cu β-CD cu succes. Caracteristica termodinamică a complecşilor de incluziune a fost testată prin analiza termogravimetrică (TG). Aceasta arată că incluziunea ar putea creşte stabilitatea termică a uleiului de iasomie. În plus, complecşii de incluziune au fost utilizaţi în procesul de finisare pentru realizarea pieilor parfumate, iar concentraţia parfumului volatilizat din pielea tratată a fost evaluată prin testul senzorial. Rezultatele indică faptul că menţinerea mirosului pielii tratate cu complecşi de incluziune este semnificativ mai bună decât la pielea tratată doar cu ulei de iasomie.
CUVINTE CHEIE: piele, parfum, β-ciclodextrină.

LA PRÉPARATION DES COMPLEXES D'INCLUSION AVEC DE L'HUILE DE JASMIN / BETA-CYCLODEXTRINE POUR CUIR PARFUMÉ DURABLE

RÉSUMÉ. Dans cette recherche, les complexes d'inclusion avec de l'huile de jasmin et de β-cyclodextrine (β-CD) ont été préparés en remuant la solution saturée et ils ont été appliqués au finissage du cuir au parfum. On a étudié les facteurs qui influent sur l'efficience et le rendement dans le processus de l'intégration par l'expérience orthogonale. Les meilleures conditions pour assurer une plus grande efficacité et rendement de l'inclusion sont les suivantes: le rapport de masse de jasmin et de β-CD est de 1:8, la température de frittage est de 50°C, et le temps d'inclusion est de 3 h. La formation de complexes d'inclusion a été étudiée par la spectrométrie IR avec transformée de Fourier (FT-IR), la diffraction des rayons X (X-RD) avec le mélange mécanique de jasmin et de β-CD pour contrôle. Les résultats montrent que le jasmin peut être mélangé avec β-CD avec succès. La propriété thermodynamique des complexes d'inclusion a été testée par l'analyse thermogravimétrique (TG). Cela montre que l'inclusion pourrait augmenter la stabilité thermique de l'huile de jasmin. En outre, les complexes d'inclusion ont été utilisés dans le procédé de finissage pour le cuir parfumé et la concentration des arômes volatilisés du cuir traité a été évaluée par le test sensoriel. Les résultats indiquent que le maintien de l'odeur du cuir traité avec des complexes d'inclusion est nettement meilleur que dans le cuir traité uniquement avec de l'huile de jasmin.
MOTS CLÉS: cuir, parfum, β-cyclodextrine.

INTRODUCTION

With the improvement of life quality, consumers are more and more interested in fragrance leather products which have lasting pleasant odor. Recently, as a non-toxic and flavour additive, β-cyclodextrin inclusion complex has been extensively studied. The

INTRODUCERE

O dată cu îmbunătăţirea calităţii vieţii, consumatorii sunt din ce în ce mai interesaţi de produsele din piele parfumată cu miros plăcut, de durată. S-a studiat recent complexul de incluziune β-ciclodextrină ca aditiv non-toxic şi aromat. Rata de

[*] *Correspondence to: Wuyong CHEN, National Engineering Laboratory for Clean Technology of Leather Manufacture, Sichuan University, Chengdu 610065, Sichuan, P.R. China, email: wuyong.chen@163.com*

release rate of perfume covered by β-cyclodextrin can be controlled and turned slow. Therefore, the flavor last time could be longer compared with perfume alone. Perfume β-cyclodextrin inclusion has been widely applied in textile [1], food [2], tobacco [3], cosmetics [4] etc. However, research about perfume β-cyclodextrin inclusion for leather fragrance finishing has not yet been found.

In this research, the leather fragrance finishing agent will be prepared by inclusion compounds of jasmine oil and β-cyclodextrin. The formation of inclusion compounds was investigated by Fourier transform-infrared (FT-IR), X-ray diffraction (X-RD), with the mixture of jasmine and β-CD as a control. The thermodynamic property of inclusion compounds was tested by Thermal gravimetry (TG). Then the application effect of jasmine and β-cyclodextrin inclusion in leather finishing was evaluated.

EXPERIMENTAL

Materials

The jasmine perfume was purchased from CARBONNEL S.A Company, Spain; ethanol (GR) and β-cyclodextrin (CD) were purchased from Kelon Chemical Company, Chengdu, China.

Preparation of Inclusion Complexes

The inclusion was prepared by saturated solution stirring method. In the first series of experiments, β-CD was completely dissolved in water (form saturated solution) keep constant in a round flask. Jasmine previously diluted using ethanol was then dropped into the β-CD saturated solution and stirred for some hours, and then transferred to refrigerator (below 4°C) to store for above 12 hours. Finally, after filtrating, the sediment was washed with little deionized water and ethanol, and dried at a 40°C oven. Dried samples were sealed in plastic bags to protect them against changes in humidity.

In order to optimize the process condition, a series of orthogonal experiments were designed. The efficiency and yield of inclusion were as indexes, and the main factors selected were the stirring time (A), the ratio of jasmine oil and β-CD (B), the dropped rate of the

eliberare a parfumului în prezenţa β-ciclodextrinei poate fi controlată şi încetinită. Prin urmare, aroma ar putea fi dura mai mult decât în cazul în care s-ar aplica doar parfumul. Includerea parfumului în prezenţa β-ciclodextrinei a fost aplicată pe scară largă în textile [1], în produse alimentare [2], în tutun [3], în cosmetice [4] etc. Cu toate acestea, nu există încă cercetări cu privire la incluziunile parfum în β-ciclodextrină pentru finisarea cu parfum a pieilor.

În această lucrare de cercetare, se va prepara agentul de finisare cu parfum a pieilor prin complecşii de ulei de iasomie şi β-ciclodextrină. Formarea complecşilor de incluziune a fost investigată prin spectroscopie IR cu transformată Fourier (FT-IR), difracţie de raze X (X-RD), având ca martor amestecul de iasomie şi β-CD. Caracteristica termodinamică a complecşilor de incluziune a fost testată prin termogravimetrie (TG), apoi s-a evaluat efectul aplicării complecşilor de incluziune iasomie şi β-ciclodextrină la finisarea pielii.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Materiale

Parfumul de iasomie a fost achiziţionat de la firma CARBONNEL S.A, Spania; etanolul (GR) şi β-ciclodextrinele (CD) au fost achiziţionate de la Kelon Chemical Company, Chengdu, China.

Prepararea complecşilor de incluziune

Complecşii de incluziune au fost preparaţi prin metoda agitării soluţiei saturate. În prima serie de experimente, β-CD s-a dizolvat complet într-un balon cu apă (sub formă de soluţie saturată), cu agitare constantă. Extractul de iasomie diluat în prealabil în etanol a fost introdus prin picurare în soluţia saturată de β-CD şi s-a agitat timp de câteva ore, apoi a fost păstrată la rece (sub 4°C) timp de peste 12 ore. La final, după filtrare, sedimentul s-a spălat cu puţină apă deionizată şi etanol, şi s-a uscat într-o etuvă la 40°C. Probele uscate au fost sigilate în pungi de plastic pentru a le proteja împotriva modificărilor de umiditate.

Pentru a optimiza condiţiile procesului, s-au conceput o serie de experimente ortogonale. Eficienţa şi randamentul de incluziune au fost indicii experimentului, iar principalii factori selectaţi au fost: timpul de agitare (A), raportul dintre uleiul de iasomie şi β-CD (B), raportul jasmine ethanol solution (C) and the system temperature (D). Details of the four factors in the experiments are described in Table 1.

dintre numărul de picături de iasomie şi etanol (C) şi temperatura sistemului (D). Detaliile celor patru factori în cadrul experimentelor sunt descrise în Tabelul 1.

Table 1: Levels and factors of orthogonal experiment L_{16} (4^4)
Tabelul 1: Nivelurile şi factorii experimentului ortogonal L_{16} (4^4)

Factor *Factor*	Level *Nivel*			
	1	2	3	4
A (h)	1.0	1.5	2.0	3.0
B (Jasmine/β-CD mass ratio) *B (raportul de masă iasomie/β-CD)*	1:10	1:8	1:6	1:4
C (s/drop) *C (s/picătură)*	1	3	5	7
D (°C)	30	40	50	60

Evaluation of Jasmine Inclusion Efficiency and Yield by GC-MS

The efficiency of inclusion (%) is defined as the degree of jasmine wrapped by β-CD in the method, and calculated using the following formula:

Evaluarea eficienţei şi randamentului de incluziune a iasomiei prin GC-MS

Eficienţa incluziunii (%) este definită ca fiind cantitatea de extract de iasomie acoperit de β-CD prin metoda utilizată, şi se calculează utilizând următoarea formulă:

$$E\ (\%) = \frac{m_{total}}{m_{added}} \times 100\% \qquad (1)$$

where m_{total} is the total amount of jasmine in the inclusion, m_{added} is the amount of jasmine added.

The yield of inclusion (%) refers to the mass ratio of the dried inclusion (m_{inclu}) to the β-CD and jasmine before used ($m_{\beta\text{-}CD}+m_{jas}$).

unde m_{total} este cantitatea totală de extract de iasomie din complecşii de incluziune, m_{added} este cantitatea de extract de iasomie adăugată.

Randamentul de incluziune (%) se referă la raportul de masă al incluziunii uscate (m_{inclu}) faţă de β-CD şi iasomie înainte de utilizare ($m_{\beta\text{-}CD}+m_{jas}$).

$$Y\ (\%) = \frac{m_{inclu}}{m_{\beta-CD}+m_{jas}} \times 100\% \qquad (2)$$

Standard Curve of Jasmine Oil by GC-MS

Standard solution containing 0, 10, 20, 40, 80, 120µg mL^{-1} jasmine oil was prepared. 1µL of standard

Determinarea curbei standard a uleiului de iasomie prin GC-MS

S-a preparat soluţia standard conţinând 0, 10, 20, 40, 80, 120µg mL^{-1} ulei de iasomie. 1µL din soluţiile solution was respectively injected in Trace GC/DSQ (Thermo Electron Company, USA) gas chromatograph interfaced to a mass spectrometer (GC-MS). The acetic acid benzyl ester (which is the main component of jasmine oil) was isolated and then identified with XcaliburTM software, combining NIST2005 spectrum database. The integrated peak area of acetic acid benzyl ester in gas chromatogram was in linear relationship with the concentration of jasmine oil solution.

Determination of the Total Amount of Jasmine Oil in Inclusion

Jasmine inclusion (1.0 g) was extracted in 50 mL ethanol for 2 hours and then filtered. The filtrate was collected in 100 ml graduated flask and ethanol was added to make the volume up to exactly 100 ml. The jasmine oil content could then be determined according to the acetic acid benzyl ester GC-MS standard curve.

Identification of Jasmine Inclusion

The formation of inclusion compounds was investigated by Fourier transform-infrared (FT-IR), X-ray diffraction (X-RD), with the mixture of jasmine and β-CD as a control. The thermodynamic property of inclusion compounds was tested by Thermal gravimetry (TG).

A mechanical mixture was prepared by adding jasmine oil to β-CD. The jasmine/β-CD mass ratio was maintained as described for inclusion complex preparation.

Application of Jasmine Inclusion on Leather Finishing

Jasmine inclusion was applied in ground, middle and top coating of automotive leather. And then the leathers treated with jasmine inclusion and jasmine oil were heated in oven at 50°C for 4 h. The leather samples were smelled directly, and the leather odor was evaluated by using sensory test.

RESULTS AND DISCUSSION

Optimization of the Condition for Inclusion

The orthogonal experiment results and their range analysis are shown in Table 2, respectively using

standard au fost injectate în cromatograful de gaze Trace GC/DSQ (Thermo Electron Company, SUA) conectat la spectrometrul de masă (GC-MS). Esterul acetic de benzil (principalul component al uleiului de iasomie) a fost izolat şi apoi identificat utilizând programul XcaliburTM, combinând baza de date a spectrelor NIST2005. Regiunea picurilor integrate ale esterului acetic de benzil în cromatogramă s-a aflat în relaţie liniară cu concentraţia soluţiei de ulei de iasomie.

Determinarea cantităţii totale de ulei de iasomie în complecşii de incluziune

Cantitatea de iasomie din complecşii de incluziune (1,0 g) s-a extras în 50 mL etanol timp de 2 ore, apoi s-a filtrat. Filtratul a fost colectat într-un balon gradat de 100 ml şi s-a adăugat etanol pentru a aduce volumul exact la 100 ml. Apoi a putut fi determinat conţinutul de ulei de iasomie din curba de etalonare GC-MS pentru esterul acetatului de benzil.

Identificarea complecşilor de incluziune ai iasomiei

Formarea complecşilor de incluziune a fost investigată prin spectroscopie IR cu transformată Fourier (FT-IR), difracţie de raze X (X-RD), având ca martor amestecul de iasomie şi β-CD. Caracteristica termodinamică a complecşilor de incluziune a fost testată prin termogravimetrie (TG).

Un amestec mecanic a fost preparat adăugând ulei de iasomie la β-CD. Raportul de masă iasomie / β-CD s-a menţinut după cum s-a descris mai sus pentru prepararea complecşilor de incluziune.

Aplicarea complexului de incluziune cu iasomie la finisarea pieilor

S-a aplicat complexul de incluziune cu iasomie în stratul de bază, intermediar şi de fixare al finisajului pieilor de tapiţerie pentru automobile. Apoi pielea tratată cu complecşi de incluziune cu ulei de iasomie a fost menţinută în etuvă la 50°C timp de 4 h. Probele de piele au fost evaluate direct din punct de vedere olfactiv, prin testul senzorial.

REZULTATE ŞI DISCUŢII

Optimizarea condiţiilor pentru incluziune

Rezultatele experimentului ortogonal şi analiza domeniului de valori sunt prezentate în Tabelul 2, utilizând efficiency and yield of inclusion as index.

ca indici eficienţa şi randamentul de incluziune.

Table 2: Design of experiments and interpretation of results
Tabelul 2: Conceperea experimentelor şi interpretarea rezultatelor

No. *Nr.*	A	B	C	D	Yield (%) *Randament (%)*	Efficiency (%) *Eficienţă (%)*
1	1	1	1	1	45.21	13.83
2	1	2	2	2	48.93	27.99
3	1	3	3	3	56.20	35.32
4	1	4	4	4	47.54	25.22
5	2	1	2	3	68.24	44.11
6	2	2	1	4	54.93	46.14
7	2	3	4	1	46.87	29.34
8	2	4	3	2	49.64	29.80
9	3	1	3	4	50.57	32.22
10	3	2	4	3	71.71	62.64
11	3	3	1	2	51.40	33.82
12	3	4	2	1	55.92	25.23
13	4	1	4	2	63.73	47.47
14	4	2	3	1	80.83	38.12
15	4	3	2	4	56.45	57.63
16	4	4	1	3	70.15	65.91
K1	49.47	56.93	55.42	57.20		
K2	54.92	64.09	57.38	53.42		
K3	57.39	52.72	59.31	66.57		
K4	67.79	55.81	57.46	52.37		
Range/*Domeniu*	18.32	11.37	3.89	14.21		
k1	25.59	34.41	39.92	26.63		
k2	37.35	43.73	38.74	34.77		
k3	38.48	39.03	33.86	51.99		
k4	52.29	36.54	41.17	40.30		
Range/*Domeniu*	26.70	9.32	7.31	25.36		

From the range analysis we can see that the sequence of the four main influencing factors (according to the contribution to the efficiency and yield of inclusion) was A> D> B> C, and the optimal conditions to obtain the highest efficiency and yield of inclusion are as follows: the mass ratio of jasmine and β-CD is 1:8, the sintering temperature is 50°C, and the inclusion time is 3 h.

Identification of Jasmine Inclusion

Fourier Transform-Infrared Spectra

Din analiza domeniului de valori se observă că secvenţa celor patru factori de influenţă principali (conform contribuţiei la eficienţa şi randamentul de incluziune) a fost A> D> B> C, iar condiţiile optime pentru obţinerea celor mai mari eficienţe şi randamente de incluziune sunt următoarele: raportul de masă iasomie : β-CD este 1:8, temperatura de sinterizare este de 50°C, iar timpul de incluziune este de 3 h.

Identificarea iasomiei în complecşii de incluziune

Spectrele IR cu transformată Fourier

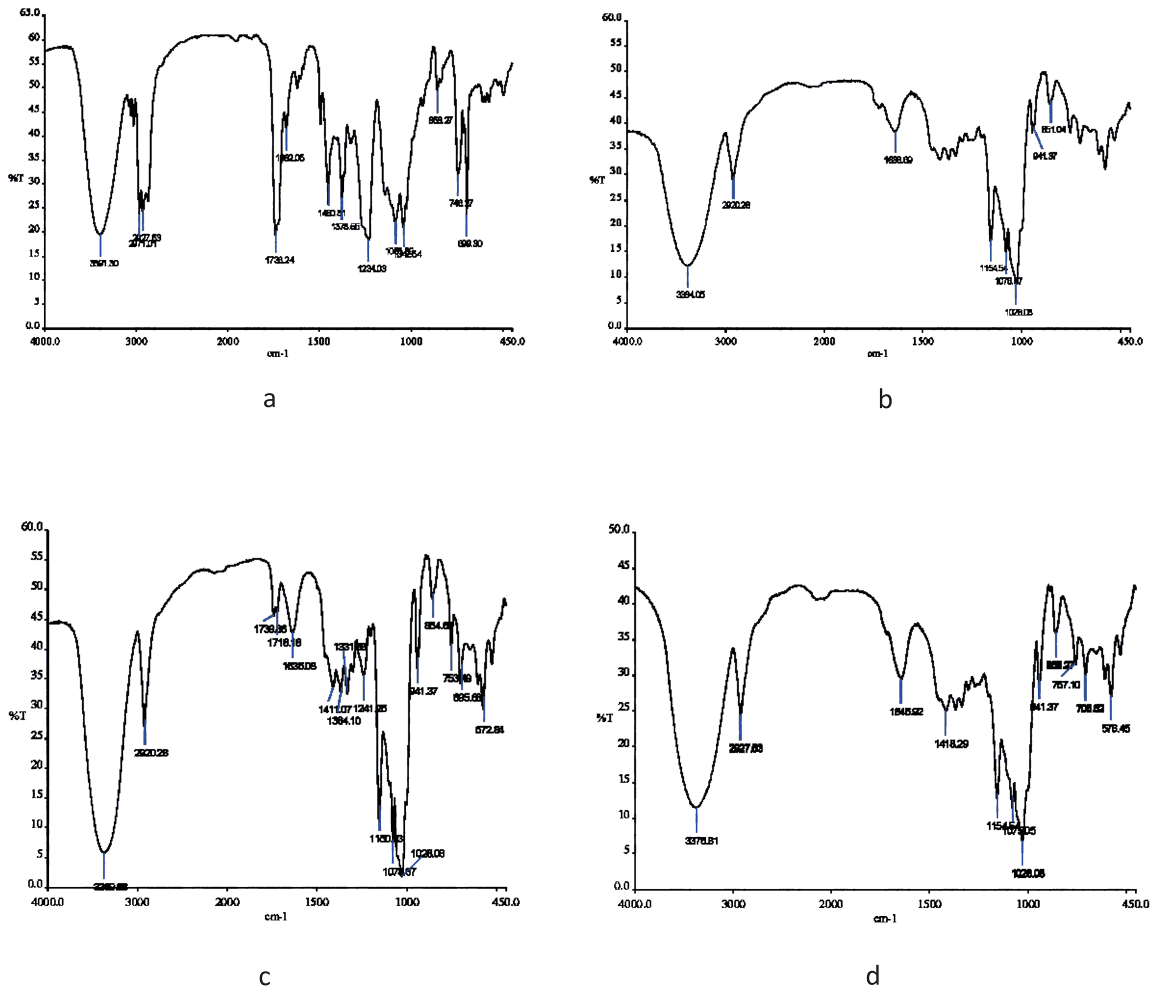


Figure 1. FT-IR spectra of system of β-CD and jasmine oil
a. jasmine oil; b. β-CD; c. jasmine / β-CD inclusion; d. mechanical mixture
Figura 1. Spectrele FT-IR ale sistemului de β-CD şi ulei de iasomie
a. ulei de iasomie; b. β-CD; c. complecşi de incluziune iasomie / β-CD; d. amestec mecanic

The FT-IR spectra of jasmine, β-CD, jasmine inclusion and mixture are shown in Figure 1. There are three characteristic peaks in FT-IR spectra of jasmine oil. One located at 3400 cm^{-1}, which occurs because of O-H stretching vibration, and the second one centered at 1736 cm^{-1}, attributed to C=O stretching vibration, the third one at 1234 cm^{-1}, depending on C-O stretching vibration (Figure 1, a). β-CD presents two characteristic peaks depending on O-H stretching vibration at 3384 cm^{-1} and cyclodextrin ring vibration at 1638 cm^{-1} (Figure 1, b). However, FT-IR spectrum of mixture is a superposition of β-CD and jasmine oil, just the peak intensity at 1736 cm^{-1} which is the characteristic weakened peak of jasmine oil (Figure 1, d). But FT-IR spectrum of inclusion is different from the mixture. Particularly, the stretching vibration of C = O at 1736 cm^{-1}, and C-O at 1234 cm^{-1} as the characteristic peaks of jasmine oil FT-IR spectra disappeared. Moreover, the 1638 cm^{-1} which is β-CD ring skeleton vibration wavelength shifted toward 1645 cm^{-1} (Figure 1, c). These indicate that the molecule of jasmine main compound embedded in the hydrophobic cavity of β-CD, so that the characteristic peaks of jasmine were buried. Also, the above results preliminarily suggested the inclusion action indeed occurred.

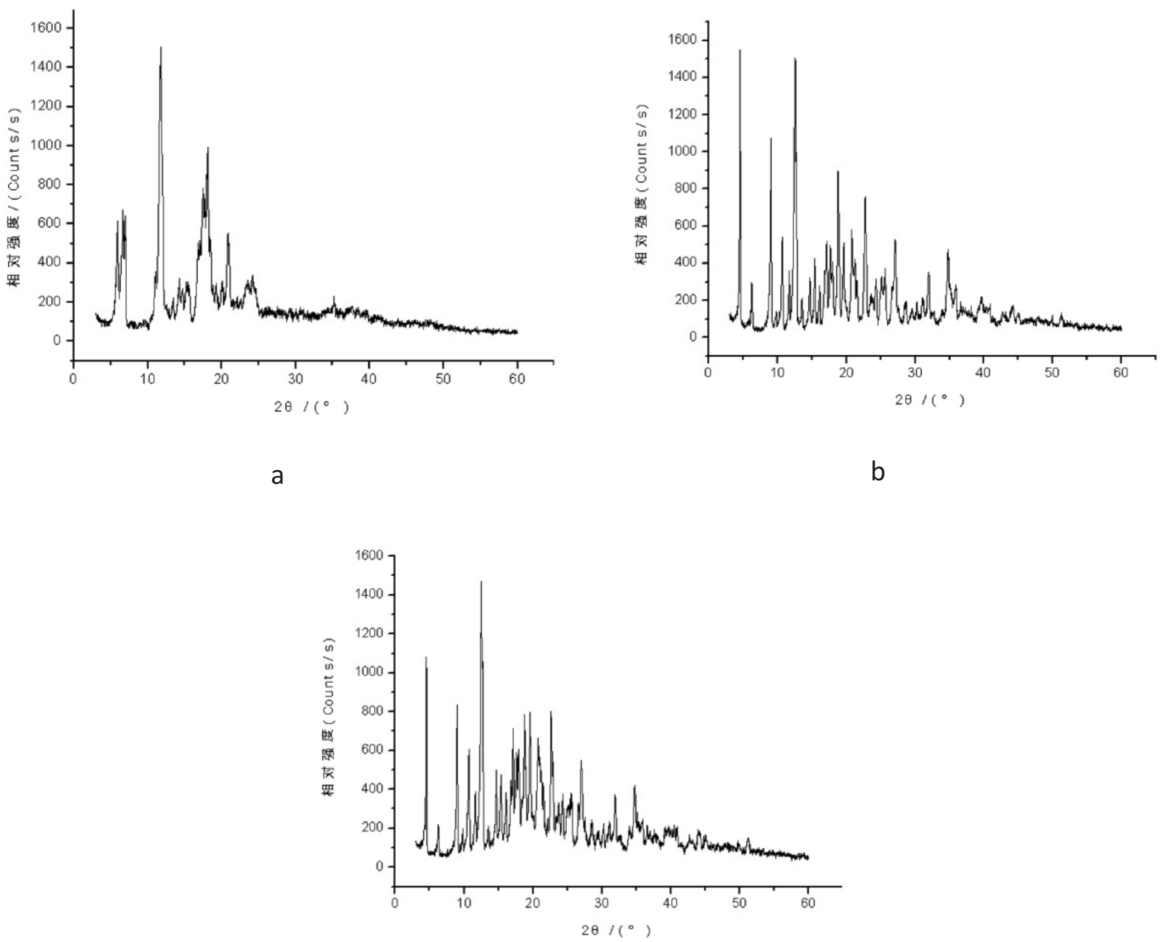
X-ray Diffraction Spectra

The X-RD pattern of jasmine inclusion, β-CD and mechanical mixture are shown in Figure 2. It can be seen that regardless of the diffraction peak position, intensity or number, the X-RD pattern of mechanical mixture is almost similar to that of β-CD, but significantly different from that of jasmine inclusion. Furthermore, the main diffraction peak of β-CD does not exist in inclusion X-RD pattern, otherwise the diffraction angle would be altered. The results show that the crystal configuration of β-CD changed greatly before and after inclusion. It also indicates that the jasmine inclusion is not a simple mechanical mixture, but a new phase which is different from β-CD and jasmine mechanical mixture.

Spectrele FT-IR ale iasomiei, ale β-CD, ale extractului de iasomie şi ale amestecului sunt indicate în Figura 1. Există trei picuri caracteristice în spectrele FT-IR ale uleiului de iasomie. Unul din acestea este localizat la 3400 cm^{-1}, care apare datorită vibraţiei de întindere O-H, iar al doilea la 1736 cm^{-1}, atribuit vibraţiei de întindere C=O, al treilea se află la 1234 cm^{-1}, determinat de vibraţia de întindere C-O (Figura 1, a). β-CD prezintă două picuri caracteristice determinate de vibraţia de întindere O-H la 3384 cm^{-1} şi de vibraţia inelului ciclodextrinei de la 1638 cm^{-1} (Figura 1, b). Cu toate că spectrele FT-IR ale amestecului de β-CD şi ulei de iasomie se suprapun, se observă intensitatea picului de la 1736 cm^{-1}, caracteristică uleiului de iasomie, de intensitate redusă (Figura 1, d). Spectrul FT-IR al complecşilor de incluziune este diferit de cel al amestecului. Se observă mai ales că au dispărut vibraţiile de întindere C = O de la 1736 cm^{-1} şi C-O de la 1234 cm^{-1}, care reprezintă picuri caracteristice ale spectrului FT-IR al uleiului de iasomie. Mai mult decât atât, lungimea de undă a vibraţiei inelului β-CD de la 1638 cm^{-1} s-a deplasat spre 1645 cm^{-1} (Figura 1, c). Acestea indică faptul că molecula complexului principal de iasomie a fost încorporată în cavitatea hidrofobă a β-CD, astfel încât picurile caracteristice ale iasomiei nu se mai văd. Rezultatele de mai sus au sugerat ca o concluzie preliminară că incluziunea a avut loc într-adevăr.

Difracţia de raze X

Spectrul X-RD al incluziunii iasomiei, al β-CD şi al amestecului mecanic este prezentat în Figura 2. Se poate observa că, indiferent de poziţia, intensitatea sau numărul picurilor de difracţie, spectrul X-RD al amestecului mecanic este aproape identic cu cel al β-CD, dar diferă în mod semnificativ de cel al complexului de incluziune cu iasomie. Mai mult, picul de difracţie principal al β-CD nu există în spectrul X-RD al incluziunii, altfel, unghiul de difracţie s-ar fi modificat. Rezultatele arată schimbarea foarte mare a configuraţiei cristalului de β-CD înainte şi după incluziune. Acestea indică, de asemenea, că incluziunea iasomiei nu este un amestec mecanic simplu, ci o nouă fază, diferită de β-CD.



c

Figure 2. XRD spectra of system of β-CD and jasmine oil
a. jasmine inclusion; b. β-CD; c. mechanical mixture of β-CD and jasmine oil
Figura 2. Curba XRD a sistemului de β-CD şi ulei de iasomie
a. complexul de incluziune cu iasomie; b. β-CD; c. amestec mecanic de β-CD şi ulei de iasomie

Thermal Analysis

β-CD, jasmine inclusion, mechanical mixture and jasmine oil were subjected to TG analysis. Figure 3 shows the TG curves of the materials. It can be seen that the jasmine oil evaporated slowly from 30°C and exhausted up to 140°C (Figure 3, curve 4). As to the TG curve of the jasmine β-CD inclusion, a mass loss (18.18%) was recorded before 140°C, there was also no mass change observed in the interval between 120 and 240°C, while in the interval between 269.6 and 286.6°C, a small mass loss (2.87%) was detected and can be attributed to the release of oil from its inclusion (Figure 3, curve 2). The curve of mechanical mixture is between

Analiza termică

β-CD, extractul de iasomie, amestecul mecanic şi uleiul de iasomie au fost supuse analizei TG. Figura 3 prezintă curbele TG ale materialelor. Se poate observa că uleiul de iasomie s-a evaporat lent de la 30°C şi s-a epuizat până la 140°C (Figura 3, curba 4). În ceea ce priveşte curba TG a complexului de incluziune iasomie şi β-CD, s-a înregistrat o pierdere de masă (18,18%) înainte de 140°C; de asemenea, nu s-a observat nicio modificare a masei în intervalul 120-240°C, în timp ce în intervalul 269,6-286,6°C, s-a detectat o mică pierdere de masă (2,87%), care poate fi atribuită eliberării uleiului din complexul de incluziune (Figura 3, curba 2). Curba amestecului mecanic se află între curbele guest and host curves, from room temperature to 140°C, 30.12% mass loss was recorded and more than that of inclusion in this interval, which indicates the thermal stability of the mechanical mixture is worse than that of inclusion (Figure 3, curve 3). In a word, the inclusion could enhance the thermal stability of jasmine oil.

oaspete şi gazdă, de la temperatura camerei la 140°C, s-a înregistrat o pierdere de masă de 30,12%, mai mare decât cea a complecşilor de incluziune în acest interval, ceea ce indică faptul că stabilitatea termică a amestecului mecanic este mai slabă decât cea a complecşilor de incluziune (Figura 3, curba 3). Într-un cuvânt, incluziunea ar putea îmbunătăţi stabilitatea termică a uleiului de iasomie.

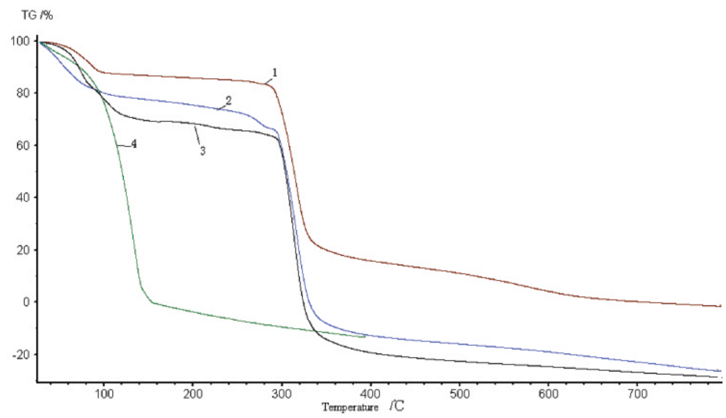


Figure 3. TG curves of the system of β-CD and jasmine oil
1. β-CD; 2. jasmine inclusion; 3. mechanical mixture; 4. jasmine oil
Figura 3. Curbele TG ale sistemului de β-CD şi ulei de iasomie
1. β-CD; 2. extract de iasomie; 3. amestec mecanic; 4. ulei de iasomie

Application of Jasmine Inclusion on Leather Finishing

It can be found that whatever jasmine inclusion applied in the ground, middle or top coating materials, with the dosage increase, the rank of flavor concentration volatilized from treated leather is raised. Besides, it can be found that the odor retention of leather treated with inclusion compounds is significantly better than that treated by jasmine oil alone, particularly, this rule of leather samples applied in top coating is more obvious, which indicates that jasmine inclusion is a material that can control flavor release and make the odor preservation time longer.

Aplicarea complecşilor de incluziune cu iasomie la finisarea pieilor

Se poate constata că indiferent de modul de aplicare al complecşilor de incluziune cu iasomie în stratul de bază, intermediar sau de fixare al finisajului pieilor, cu creşterea concentraţiei aplicate, creşte nivelul concentraţiei parfumului volatilizat din pielea tratată. În plus, păstrarea parfumului pielii tratate cu complecşi de incluziune este semnificativ mai bună decât la pieile tratate doar cu ulei de iasomie; această regulă a fost valabilă în special la aplicarea lor în stratul de fixare. Complecşii de incluziune cu iasomie reprezintă un material care permite eliberarea controlată a parfumului şi conservarea pe termen mai lung în piele.

CONCLUSIONS

This study presents the preparation of jasmine β-CD inclusion and application in finishing for durable

CONCLUZII

Studiul prezintă prepararea complecşilor de incluziune iasomie şi β-CD şi aplicarea acestora la finisarea pieilor pentru realizarea pieilor cu parfum durabil. S-au fragrant leather. The optimal conditions for the highest inclusion efficiency and yield are obtained. The inclusion was indeed formed and could enhance the thermal stability of jasmine oil. The results indicate the inclusion is a new alternative for manufacturing durable fragrant leather.

Acknowledgements

The authors wish to thank the Ministry of Science and Technology of China and the Science and Technology Bureau of Sichuan Province for financial support (Item No. 2009DFA42850 and 2009HH0004).

determinat condiţiile optime pentru cea mai bună eficienţă şi cel mai mare randament de incluziune. Incluziunea s-a realizat şi a îmbunătăţit stabilitatea termică a uleiului de iasomie. Rezultatele indică faptul că utilizarea complecşilor de incluziune reprezintă o nouă alternativă pentru fabricarea pielii cu parfum durabil.

Mulţumiri

Autorii doresc să mulţumească Ministerului Ştiinţei şi Tehnologiei din China şi Biroului Ştiinţei şi Tehnologiei din Provincia Sichuan pentru sprijin financiar (articol nr. 2009DFA42850 şi 2009HH0004).

REFERENCES

1. Chen, L., Wang, C., "Application of Cyclodextrins in Textile Processing", *Textile Auxiliaries*, **2009**, 26(3), 6-9.
2. Zong, W., Miao, R., Yuan, W., "Application of Cyclodextrin in Food Industry", *J. Food Eng.*, **2009**, (9), 13-14.
3. Li, F., Liu, Z., "Several Essence and Flavor of Microencapsulation and its Application in Tobacco", *Michihiko Hygiene*, Kunming Institute of Technology, **2009**, 31(3), 34-36.
4. Valerian, T.D. et al., "Introduction and General Overview of Cyclodextrin Chemistry", *J. Chem. Rev.*, **1998**, 98(5), 1731.

BIOPOLYMERIC SYSTEMS FOR ECOLOGIC REHABILITATION OF DEGRADED SOILS

SISTEME BIOPOLIMERICE PENTRU REABILITAREA ECOLOGICĂ A SOLURILOR DEGRADATE

Gabriel ZAINESCU[1], Luminita ALBU[1], Petre VOICU[2], Rodica CONSTANTINESCU[1], Emil BARNA[3], Alina GHERGHINA[2]

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

[2]Research Institute for Soil Science and Agrochemistry, 61 Marasti Blvd., 071331, Bucharest, Romania, email: office@icpa.ro

[3]University of Bucharest, 36-46 M. Kogălniceanu Blvd., 050107, Bucharest, Romania

BIOPOLYMERIC SYSTEMS FOR ECOLOGIC REHABILITATION OF DEGRADED SOILS

ABSTRACT. All tanneries and leather product manufacturers are facing serious problems regarding waste disposal, especially since their storage in landfills leads to negative effects on the ecosystem. The use of untanned wastes is of great interest, as it offers the possibility of almost entirely eliminating wastes from fleshing, and at the same time, obtaining valuable products in terms of quality and economy. Organic biopolymers are a source of raw materials for agriculture, as the composition of protein wastes provides enough elements to improve the composition and remediate degraded soils, and plants can exploit some elements: nitrogen, calcium, magnesium, sodium, potassium etc. As a result of the large quantities of organic wastes, they can be used as organic fertilizer to remediate poorly productive or unproductive terrain areas (sandy, salty, eroded etc.). This scientific paper presents the study of effects of multicomponent systems of biodegradable polymers on the composition and physical-chemical characteristics of degraded or contamined soils (with a poor content of organic substances or subjected to a strong erosion process). The novelty resides in the theoretically-based practical indications regarding the rational application of complex polymeric products – biofertilizers – on various types of soil (sandy, salty, eroded, dumps etc.) depending on the requirements of soil remediation and nutrition specific to agricultural plants.

KEY WORDS: biopolymer, protein wastes, tannery, polyelectrolytes, soil, dumps.

SISTEME BIOPOLIMERICE PENTRU REABILITAREA ECOLOGICĂ A SOLURILOR DEGRADATE

REZUMAT. Toate tăbăcăriile şi fabricanţii de produse din piele au probleme serioase în ceea ce priveşte eliminarea deşeurilor, cu atât mai mult cu cât depozitarea lor în gropile de gunoi conduce la efecte negative asupra ecosistemului. Folosirea deşeurilor netăbăcite prezintă un interes deosebit, deoarece oferă posibilitatea eliminării aproape integrale a deşeurilor de la şeruire, şi în acelaşi timp, obţinerea unor produse valoroase sub aspect calitativ şi economic. Biopolimerii de natură organică reprezintă o sursă de materii prime pentru agricultură, întrucât compoziţia deşeurilor proteice oferă suficiente elemente care să îmbunătăţească compoziţia şi remedierea solurilor degradate, iar plantele pot valorifica unele elemente: azot, calciu, magneziu, sodiu, potasiu etc. Ca urmare a existenţei cantităţilor mari de deşeuri organice, se pot folosi ca îngrăşământ organic pentru remedierea suprafeţelor de teren slab productive sau neproductive (nisipoase, sărăturate, erodate etc.). Prezenta lucrare ştiinţifică prezintă studierea efectelor unor sisteme multicomponente de polimeri biodegradabili asupra compoziţiei şi însuşirilor fizico-chimice ale solurilor degradate sau contaminate (cu un conţinut sarac în substanţe organice sau supuse unui puternic proces de eroziune). Noutatea rezidă în indicaţiile practice, teoretic fundamentate, privind aplicarea raţională a produselor complexe polimerice –biofertilizatori – pe diferite tipuri de sol (nisipoase, sărăturate, erodate, halde de steril, etc.) în funcţie de cerinţele de remediere a solurilor şi a celor de nutriţie specifice plantelor agricole.

CUVINTE CHEIE: biopolimer, deşeuri proteice, tăbăcărie, polielectroliţi, sol, halde steril.

SYSTÈMES BIOPOLYMÉRIQUES POUR LA RESTAURATION ÉCOLOGIQUE DES SOLS DÉGRADÉS

RÉSUMÉ. Toutes les tanneries et tous les fabricants de produits en cuir ont de graves problèmes en ce qui concerne l'élimination des déchets, d'autant plus que leur stockage dans des décharges conduit à des effets négatifs sur l'écosystème. L'utilisation des déchets non-tannés est particulièrement intéressante car elle offre la possibilité de l'élimination presque complète des déchets d'écharnage, et en même temps, l'obtention de produits de valeur en termes de qualité et de l'économie. Les biopolymères organiques constituent une source de matières premières pour l'agriculture, car la composition des déchets de protéines donne suffisamment d'éléments pour améliorer la composition et l'assainissement des sols dégradés et les plantes peuvent exploiter certains éléments: l'azote, le calcium, le magnésium, le sodium, le potassium, etc. À la suite de l'existence de grandes quantités de déchets organiques, on les peut utilisér comme engrais organiques pour traiter les zones de terre peu productives ou improductives (sols sablés, salés, érodés etc.). Cet article scientifique présente l'étude des effets des systèmes à plusieurs composants de polymères biodégradables sur les caractéristiques physico-chimiques et la composition des sols dégradés ou contaminés (avec une faible teneur en substances organiques ou soumis à un processus de forte érosion). La nouveauté réside dans les lignes directrices pratiques, basées sur la théorie, sur l'application rationnelle des produits complexes polymèriques – les bio-fertilisants – sur les différents types de sol (sablés, salés, érodés, décharges, etc) selon les exigences relatives à l'assainissement des sols et de nutrition spécifique pour les plantes agricoles.

MOTS CLÉS: biopolymère, déchets de protéines, tannerie, polyelectrolytes, sol, dépôts de résidus.

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

INTRODUCTION

Exploitation of protein wastes from tanneries is a necessity of ecologic technologies, as the largest waste amount resulting from leather processing is that of untanned wastes. It is known from technological practice that, as a result of processing a ton of raw hide, wastes are 75% of which 50% are protein wastes which can be used in agriculture, as biofertilizer [1].

Soil conditioning consists in improving physical characteristics by using substances of various origins, known in the literature as soil conditioners. Biodegradable polymers – organic polymers – are among soil conditioners with multiple advantages.

Soil contamination means a moderate increase of elements / substances which are not harmful for plant growth and development, but which can represent the initial phase of the pollution process. Reducing the effects of degradation / contamination / pollution consists in applying remediation methods, of improving the characteristics of soil affected by degradation processes or by limitative factors, for the purpose of recovering to the original state of fertility and productivity, to a higher or at least similar state to the initial one.

Remediation refers to methods to be applied on terrains that are not suitable for agricultural or forest use, such as some dumps from mining or various residues, in order to recycle them into the environmental circuit.

In general, polyelectrolytes (such as polyelectrolytes based on polyacrylamide), as well as other categories of synthetic polymers, contribute to the improvement of soil characteristics through one or more of the following effects:

- increasing the degree of aggregation of structural elements of soils with degraded structure
- preventing crust formation in the period between plant seeding and emergence, particularly in those with small seeds, which are very vulnerable;
- increasing resistance to water and air erosion of soils situated on slopes and those with coarse structure (clay under 12%);
- preventing or reducing the intensity of water or air erosion and of negative phenomena that these entail;

INTRODUCERE

Valorificarea deşeurilor proteice din tăbăcării reprezintă o necesitate a tehnologiilor ecologice, deoarece cea mai mare cantitate de deşeuri rezultată de la prelucrarea pieilor o reprezintă deşeurile netăbăcite. Din practica tehnologică se ştie că din prelucrarea unei tone de piele crudă deşeurile reprezintă 75% din care 50% sunt deşeuri proteice care se pot folosi, ca biofertilizator, în agricultură [1].

Condiţionarea solurilor constă în ameliorarea însuşirilor fizice prin utilizarea unor substanţe de provenienţe variate, cunoscute în literatura de specialitate sub denumirea de „soil conditioners” – agenţi de condiţionare a solului. Printre condiţionatorii de sol cu multiple avantaje se numără şi polimerii biodegradabili – biopolimeri organici.

Prin contaminarea solului se înţelege o creştere moderată a unor elemente / substanţe, nedăunătoare creşterii şi dezvoltării plantelor, dar care poate reprezenta faza incipientă a procesului de poluare. Reducerea efectelor degradării / contaminării / poluării constă în aplicarea unor metode de remediere, de îmbunătăţire a însuşirilor solului afectat de procese de degradare sau de factori limitativi, în scopul revenirii la starea de fertilitate şi productivitate originală, mai ridicată, sau cel puţin la o stare cât mai apropiată de cea iniţială.

Remedierea se referă la metode de aplicat pe terenuri care nu se pretează la utilizarea agricolă sau forestieră, ca de ex. unele halde sterile provenite din minerit sau de diferite reziduuri, în vederea revenirii lor în circuitul ambiental.

În general, polielectroliţii (ca exemplu, polielectroliţii pe bază de poliacrilamidă), ca şi alte categorii de polimeri sintetici, contribuie la ameliorarea însuşirilor solului prin unul sau mai multe din următoarele efecte:

- mărirea gradului de agregare a elementelor structurale ale solurilor cu structură degradată;
- prevenirea formării crustei în perioada dintre semănat şi răsărirea plantelor, mai ales a celor cu seminţe mici, care sunt foarte vulnerabile;
- mărirea rezistenţei la eroziune hidrică şi eoliană a solurilor situate pe pante şi a celor cu textură grosieră (argilă sub 12%);
- prevenirea sau diminuarea intensităţii de manifestare a eroziunii hidrice sau eoliene şi a fenomenelor negative pe care aceasta le implică;

• encouraging the formation of hydrostable structural aggregates to improve soil permeability, aero-hydric system, water infiltration, with beneficial effects on water retainment in soil and mitigation of negative effects of prolonged drought in vegetation season;

• modifying mobility and accesibility of heavy metals in polutted / contamined soils to plants. This effect could be used in the case of soils polluted with heavy metals or polluted areas near metallurgical plants.

The main methods recommended in polluted soil remediation are: stabilization, setting up protection barriers, thermal and microbiological depollution techniques [2].

The main purpose of research consists in improving soil structure on the surface of the germinative bed with multicomponent biopolymer systems and thus ensuring better conditions for plant emergence, growth and development, particularly in species where the seed is introduced in the soil at shallow depth (up to 4 cm) and the use of structurally stabilized soil. The efficiency of using fertilizers depends not only on soil composition, but also on nutrition particularities of agricultural plants [3].

Regardring plant crops in the experimental field, it is considered that soil structure improvement positively influences the following indicators: emergence rate; final number of emerged plants; root production; increasing the plant production per hectare.

It is noted that in order to objectively characterize soil in terms of structure conditions, a quantitative research of its stable structural composition is necessary. This is done by means of the so-called soil structural analysis, which consists in establishing stable aggregate percentages, resistant to the dispersive action of water and by means of certain qualitative characterizations based on indexes and diagrams.

The most significant issue in the study of structure is that of aggregate formation. The process was initially considered a simple flocculation of colloids in the soil under the influence of certain electrolytes, of calcium first of all. However, it was immediately found that the process is a lot more complex and that a simple flocculation does not provide a satisfying explanation on aggregation. Then other phenomena were

• favorizarea formării agregatelor structurale hidrostabile pentru îmbunătăţirea permeabilităţii solului, regimului aerohidric, infiltraţiei apei, cu efecte benefice în reţinerea apei în sol şi atenuarea efectelor negative ale secetei prelungite în sezonul de vegetaţie;

• modificarea mobilităţii şi accesibilităţii către plante a metalelor grele din solurile poluate / contaminate. Acest efect ar putea fi utilizat în cazul solurilor poluate cu metale grele sau a zonelor poluate din apropierea unităţilor metalurgice.

Principalele metode recomandate în remedierea solurilor poluate sunt: stabilizarea, instalarea unor bariere de protecţie, tehnici de depoluare termice şi microbiologice [2].

Principalul scop al cercetărilor constă în ameliorarea structurii solului la suprafaţa patului germinativ cu sisteme multicomponente de biopolimeri, şi astfel, asigurarea unor condiţii mai bune pentru răsărirea, creşterea şi dezvoltarea plantelor, îndeosebi la speciile la care sămânţa se introduce în sol la mică adâncime (până la 4 cm) şi utilizarea solului stabilizat structural. Eficienţa folosirii produselor fertilizante depinde nu numai de compoziţia solului, dar şi de particularităţile de nutriţie ale plantelor de cultură [3].

În privinţa culturilor de plante din câmpul experimental, se consideră că ameliorarea structurii solului influenţează pozitiv următorii indicatori: viteza de răsărire; numărul final de plante răsărite; producţia de rădăcini; mărirea producţiei de plante la ha.

Se menţionează faptul că pentru caracterizarea obiectivă a solului din punct de vedere al condiţiilor de structură, este necesară cercetarea cantitativă a alcătuirii lui structurale stabile. Aceasta se execută prin aşa-numita analiză structurală a solului, care constă în stabilirea procentelor de agregate stabile, rezistente la acţiunea dispersantă a apei şi prin anumite caracterizări calitative pe bază de indici şi diagrame.

De cea mai mare importanţă în studiul structurii este problema formării agregatelor. Procesul a fost privit iniţial ca o simplă floculare a coloizilor din sol sub influenţa anumitor electroliţi, în primul rând a calciului. Imediat însă, s-a constatat că procesul este mai complicat şi că o simplă floculare nu dă o explicaţie satisfăcătoare asupra agregării. Atunci s-au introdus şi alte fenomene, arătându-se importanţa lor în formarea introduced, proving their importance in structure formation, such as: pressure exerted on aggregates and the cementing effect of irreversible colloids, such as humus saturated with calcium.

Many researchers think that aggregate cement is found in the organic part of colloids in the soil and prove that in intensive, strongly chemicalized agriculture, the worm population in the soil decreases, sometimes totally disappears, which has negative effects on structure formation. Restoration of worm population in the soil by human intervention is quite difficult to accomplish, since the simple introduction of such orgamisms in the soil is not enough, fresh organic matter, which is basic food, must be provided [4].

In this sense, it can be claimed that these multicomponent systems of protein biopolymers are favourable to the improvement of degraded soils.

MATERIALS AND METHODS

Green house (Soil Module Hall) with controlled climate conditions within National Research and Development Institute for Pedology, Agrochemistry and Environmental Protection – ICPA Bucharest.

Pots with constant volume, filled with typical cambic chernozem soil from Fundulea.

Equipment used: penetrograph; penetrometer; reflectometric probe; analytical pH-meter.

Protein biopolymers: BAZ – with synthetic polymer in various percentages.

Methods used for analytical characterization and research of soils – according to ICPA instructions of pedologic mapping 1982 [5].

Granulometric analysis: separation of granulometric fractions by pipetting (fractions below 0.02 mm) or sieving (>0.02mm) after pretreatment for dispersion with 10% potassium hexametaphosphate solution in soil samples without carbonates and organic matter below 5%; with hydrogen dioxide and 10% potassium hexametaphosphate solution, in soil samples without carbonates and organic matter over 5% or with 2n hydrochloric acid and then 1n sodium hydroxide solution when boiling in the case of soil samples with carbonates. Results are expressed in percentages in relation to the material left after pretreatment.

structurii, precum: presiunea exercitată asupra agregatelor şi efectul de cimentare al unor coloizi ireversibili, cum este humusul saturat cu calciu.

Mai mulţi cercetători consideră că cimentul agregatelor se găseşte în partea organică a coloizilor din sol şi arată că în agricultura intensivă, puternic chimizată, populaţia de râme din sol scade, uneori dispare total, ceea ce are urmări negative în formarea structurii. Refacerea populaţiei de râme a solului prin intervenţii umane este destul de greu de realizat, deoarece nu este suficientă introducerea în sol a unor astfel de organisme, ci trebuie asigurată materie organică proaspătă care constituie de fapt hrana de bază [4].

În acest sens se poate susţine că aceste sisteme multicomponente de biopolimeri proteici sunt favorabile ameliorării solurilor degradate.

MATERIALE ŞI METODE

Casa de vegetaţie (Hala Module Sol) cu condiţii de climă controlată din cadrul Institutului Naţional de Cercetare-Dezvoltare pentru Pedologie, Agrochimie şi Protecţia Mediului – ICPA Bucureşti.

Vase de vegetaţie cu volum constant, umplute cu sol tip cernoziom cambic tipic Fundulea.

Aparatură utilizată: penetrograf; penetrometru; sondă reflectometrică; pH-metru analitic.

Biopolimeri proteici: BAZ – cu procente diferite de polimer sintetic.

Metode folosite în caracterizarea şi cercetarea analitică a solurilor – după instrucţiunile ICPA de cartare pedologică 1982 [5].

Analiza granulometrică: separarea fracţiunilor granulometrice prin pipetare (fracţiuni sub 0,02 mm) sau cernere (>0,02mm) după tratament prealabil pentru dispersie cu soluţie de hexametafosfat de potasiu 10% la probe de sol fără carbonaţi şi cu materie organică sub 5%; cu apă oxigenată şi soluţie de hexametafosfat de potasiu 10%, la probe de sol fără carbonaţi şi cu materie organică peste 5% sau cu acid clorhidric 2n şi apoi soluţie de hidroxid de sodiu 1n la fierbere în cazul probelor de sol cu carbonaţi. Rezultatele sunt exprimate în procente faţă de materialul rămas după pretratament.

Hydrostable aggregates, dispersion and structural instability: determined after capillary wetting of the soil for 30 minutes, stirring in water and wet sieving in water for 30 seconds, pipetting for smaller particles than 0.01 mm and by calculation using the following formula (Henin Feodoroff method modified at ICPA):

Agregate hidrostabile, dispersia şi instabilitatea structurală: determinate după umectarea capilară a solului timp de 30 minute, agitarea în apă şi cernerea umedă în apă timp de 30 secunde, pipetare pentru particulele mai mici de 0,01 mm şi prin calcul utilizând următoarea formulă (metoda Henin Feodoroff modificată la ICPA):

$$IS = \frac{\text{particles} < 0.01\text{ mm} \;/\; \textit{particulele} < \textit{0,01 mm}}{\text{hydrostable aggregates – coarse sand x 0.9} \;/\; \textit{agregate hidrostabile - nisip grosier x 0,9}} \quad (1)$$

Apparent density: the method of metal cylinders of known volume (100 cmc) at existent humidity at the time of sampling.

Total porosity:

Densitate aparentă: metoda cilindrilor metalici de volum cunoscut (100 cmc) la umiditatea existentă în momentul prelevării probelor.

Porozitatea totală:

$$PT = \left(1 - \frac{DA}{D} \times 100\right) \quad (2)$$

Resistance to penetration: in laboratory, using the dynamic penetrometer at soil humidity of 50% of total water volume.

Saturated hydraulic conductivity: by percolating water under constant gradient, in the laboratory, on undisturbed soil samples (ICPA method).

Mobile phosphorus: the Egner - Reihm - Domingo method (extraction in ammonium acetate-lactate solution at pH – 3.75). P determination was done colorimetrically with molybdenum blue, according to Nikolov's method.

Mobile potassium: extraction using Egner - Reihm - Domingo method and determination by flame photometry.

Exchangeable cations: Ca^2+, Mg^2+K+, Na+ or extracted using the Schollenberger – Cernescu method. Determination of Ca^2+, Mg^2+K+ and Na+ was done by flame photometry and of Mg^2+ by atomic absorption spectrometry.

Rezistenţa la penetrare: în laborator, folosind penetrometrul dinamic la o umiditate a solului de 50% din capacitatea totală de apă.

Conductivitate hidraulică saturată: prin percolarea apei sub gradient constant, în laborator, pe probe de sol nederanjate (metoda ICPA).

Fosforul mobil: metoda Egner - Reihm - Domingo (extracţie în soluţie acetat-lactat de amoniu la pH - 3,75). Dozarea P s-a efectuat colorimetric cu albastru de molibden, după metoda Nikolov.

Potasiul mobil: extracţie metoda Egner - Reihm - Domingo şi dozarea prin fotometri în flacără.

Cationii schimbabili: Ca^2+, Mg^2+K+, Na+ s-au extras după metoda Schollenberger - Cernescu. Dozarea Ca^2+, Mg^2+K+ şi Na+ s-a efecuat prin fotometrie în flacără, iar Mg^2+ prin spectrometrie de absorbţie atomică.

RESULTS AND DISCUSSIONS

Organic biopolymers are a source of raw material for agriculture, as the composition of protein wastes

REZULTATE ŞI DISCUŢII

Biopolimerii de natură organică reprezintă o sursă de materii prime pentru agricultură, întrucât provides enough nutritive elements to improve soil composition and remediate degraded soils, facilitating greenhouse and field plant growth [6].

Biopolymers have been obtained by means of an innovative enzymatic procedure of processing protein wastes resulting from leather processing, which, in combination with other polymers (polyacrylamide, acrylic polymer, maleic polymer, cellulose, starch etc.) can be used to remediate degraded/eroded soils and for greenhouse and field plant growth. Pelt wastes have been taken from SC Pielorex tannery in Jilava – Ilfov County.

compoziţia deşeurilor proteice oferă suficiente elemente nutritive care să îmbunătăţească compoziţia şi remedierea solurilor degradate şi să ajute la creşterea plantelor de seră şi câmp [6].

Biopolimerii au fost obţinuţi printr-un procedeu inovativ enzimatic de prelucrare a deşeurilor proteice rezultate de la prelucrarea pieilor, care, în combinaţie cu alţi polimeri (poliacrilamidă, polimer acrilic, polimer maleic, celuloză, amidon, etc.) pot fi utilizaţi la remedierea solurilor degradate/erodate şi la creşterea plantelor de seră şi de câmp. Deşeurile de piele gelatină au fost preluate de la tăbăcăria SC Pielorex Jilava-Ilfov.

Figure 1. Leather wastes; enzymatic hydrolysis
Figura 1. Deşeuri de piele; hidroliza enzimatică

In INCDTP - Division: ICPI Bucharest, BAZ (multicomponent biopolymeric systems) biofertilizers have been obtained which have been subsequently tested and experimented by ICPA – Bucharest in terms of their effect on soil structure [7].

The scientific paper presents the action of BAZ 50 biofertilizer in order to improve the structure of typical cambic soil from Fundulea (with low organic substance content) under "green house" conditions [8].

La INCDTP – Sucursala ICPI Bucureşti s-au realizat biofertilizatori de tip BAZ (sisteme multicomponente biopolimerice) care au fost ulterior testaţi şi experimentaţi de ICPA – Bucureşti în ceea ce priveşte efectul lor asupra structurii solurilor [7].

În lucrarea ştiinţifică se prezintă acţiunea biofertilizatorului BAZ 50 în vederea ameliorării structurii solului cambic tipic Fundulea (cu un conţinut sărac în substanţe organice) în condiţii de „casă de vegetaţie" [8].

Figure 2. Pots in the Soil Module Hall (ICPA green house)
Figura 2. Vase de vegetaţie în Hala module sol (Casa de vegetaţie ICPA)

The morphological and chemical characteristics of typical cambic chernozem soil from Fundulea are presented below:

Name: Cambic chernozem - Fundulea

În continuare se prezintă caracteristicile morfologice şi chimice ale solului cernoziom cambic tipic Fundulea:

Denumire: Cernoziom cambic - Fundulea

Location: The Romanian Plain, ICCPT Fundulea.
Pedogenetic conditions:
Relief: plain, flat, relatively horizontal surface.
Absolute altitude: 65.3 m.
Parental material: loess deposits.
Groundwater depth: > 8 m.
Natural global drainage: excessive.
Bioclimatic subarea: steppe.

Localizare: Câmpia Română, ICCPT Fundulea.
Condiţii pedogenetice:
Relief: câmpie, suprafaţă plană, relativ orizontală.
Altitudine absolută: 65,3 m.
Materialul parental: depozite loessoide.
Adâncimea apei freatice: > 8 m.
Drenajul natural global: excesiv.
Subzona bioclimatică: stepă.

Morphological Characterization of Soil Profile

Caracterizarea morfologică a profilului de sol

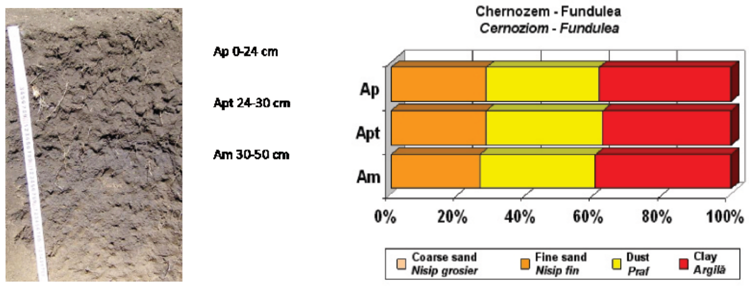


Figure 3. Granulometry of cambic chernozem from Fundulea
Figura 3. Granulometria cernoziomului cambic de la Fundulea

Analytical data (Figure 3) regarding granulometric composition highlights the following contents of granulometric fractions: clay (0.002 mm) values range between 37.8 – 40.0%. Dust content has a relatively uniform distribution, its values oscillate from 33.1 to 33.8%. Fine sand content has lower values (26.1-28.1%) than dust and has the same profile distribution. In terms of texture, this soil falls within the category of clayish-dusty clay soils.

In a soil with relatively low clay content and weak acid reaction (pH has values of 6.3 – 6.8), the humus quantity is low (2.4 – 3%) – Figure 4.

Datele analitice (Figura 3) privind alcătuirea granulometică evidenţiază următoarele conţinuturi ale fracţiunilor granulometrice: argila (0,002 mm) are valori cuprinse între 37,8-40,0%. Conţinutul de praf are o distribuţie relativ uniformă, valorile oscilând în limitele 33,1-33,8%. Conţinutul de nisip fin are valori mai mici (26,1-28,1%) decât cel al prafului şi are aceeaşi distribuţie pe profil. Din punct de vedere textural, acest sol se încadrează în categoria solurilor lut argilo-prăfoase.

Pe fondul general al unui sol cu conţinut relativ mic de argilă şi cu reacţie slab acidă (pH-ul are valori de 6,3-6,8), cantitatea de humus este mică (2,4-3%) – Figura 4.

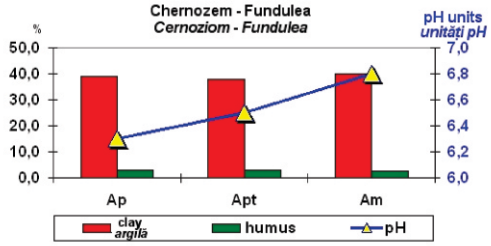


Figure 4. Physical-chemical characteristics of cambic chernozem from Fundulea
Figura 4. Caracteristicile fizico-chimice ale cernoziomului cambic de la Fundulea

In the development area of agricultural plant roots, the supply of total nitrogen is medium (Figure 5). The supply of mobile phosphorus is very low on the surface and low-medium everywhere else, and that of mobile potassium is low.

În zona de dezvoltare a rădăcinilor plantelor de cultură, aprovizionarea cu azot total este mijlocie (Fig. 5). Asigurarea cu fosfor mobil este extrem de mică în suprafaţă şi mică-mijlocie în rest, iar cea cu potasiu mobil este mică.

Table 1: Chemical properties of typical cambic chernozem – Fundulea
Tabelul 1: Însuşiri chimice ale cernoziomului cambic tipic – Fundulea

Horizon *Orizontul*	UM	Ap	Aph
Horizon depth *Adâncime orizont*	CM	0-18	18-30
Humus (C x 1,72)	%	3.0	3.0
Total N *N total*	%	0.179	0.169
C : N	-	11.4	11.8
$CaCO_3$	%	0.0	0.0
pH (in H_2O)	pH unit *unitate pH*	6.3	6.5
T	me/100g	21.1	21.3
V 8.3	%(T=100)	89.1	88.7
Total phosphorus (AL) *Fosfor total (AL)*	ppm	28	14
Mobile potassium *Potasiu mobil*	ppm	98	87

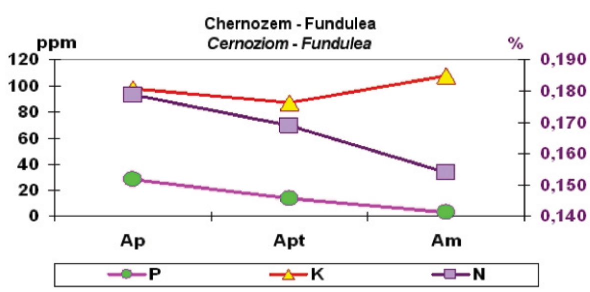


Figure 5. The N, P supply of cambic chernozem from Fundulea
Figura 5. Aprovizionarea cernoziomului cambic de la Fundulea cu N, P

Results Obtained in the Green House

Hydrostability

Regarding hydrostable macroaggregate content in the soil, laboratory analyses and determinations have highlighted the positive effect of the treatment applied with BAZ 50 biopolymer. Thus in the 0-10 cm layer, soil hydrostability of the control variant was 2-4% throughout the experimental cycle, and of the variant treated with BAZ 50 biopolymer ranged between 58 and 76% (at a concentration of 0.1% and 0.2% respectively).

In conclusion, treating typical cambic chernozem soil from Fundulea in pots with BAZ 50 biopolymer suspensions has contributed to the increase of hydrostable magroaggregate content and as far as the residual effect of treatment on hydrostability is concerned, results obtained emphasize a high content of hydrostable macroaggregates throughout experiments.

Dispersion

Regarding the effect of BAZ 50 biopolymer on the dispersion (percentage content of hydrostable microstructural elements with the diameter smaller than 0.01 mm) data obtained through laboratory analyses highlight the fact that the treated soil has lower dispersion values than the untreated soil.

Analyzing the results obtained on the soil from the 0-10 cm layer, the following are found: in the variants of treating soil on the 0-10 cm layer, the dispersion was 11.1% in the control variant, 4.2-5.3% in the treatment with BAZ 50 biopolymer in concentration of 0.1 and 0.2%. These values have clearly highlighted that application of treatment with biopolymers has led to the reduction of fine particles in the soil, namely microstructural elements with the diameter smaller than 0.01 mm. The statistic calculation emphasizes a significative difference between the variants with treated soil and the control variant with untreated soil.

Structural Instability

Structural instability expressed by a synthetic index comprising both macrostructural and

Rezultate obţinute în casa de vegetaţie

Hidrostabilitatea

În privinţa conţinutului solului în macroagregate hidrostabile, analizele şi determinările de laborator au evidenţiat efectul pozitiv al tratamentului aplicat cu biopolimer BAZ 50. Astfel, în stratul 0-10 cm, hidrostabilitatea solului în varianta martor a fost 2-4% pe toată durata ciclului experimental, iar a celui tratat cu biopolimer BAZ 50 a fost cuprinsă între 58 şi 76% (la concentraţia de 0,1%, respectiv de 0,2%).

În concluzie, tratarea solului cernoziom cambic tipic de la Fundulea în vase de vegetaţie cu suspensii biopolimer BAZ 50 a contribuit la creşterea conţinutului în magroagregate hdrostabile, iar în ceea ce priveşte remanenţa efectului tratamentului asupra hidrostabilităţii, rezultatele obţinute pun în evidenţă un conţinut ridicat de macroagregate hidrostabile pe parcursul experimentărilor.

Dispersia

Cu privire la efectul biopolimerului BAZ 50 asupra dispersiei (conţinutul procentual de elemente microstructurale hidrostabile cu diametrul mai mic de 0,01 mm), datele obţinute prin analize de laborator evidenţiază faptul că solul tratat prezintă valori inferioare ale dispersiei faţă de solul netratat.

Analizând rezultatele obţinute pe solul din stratul 0-10 cm, se constată următoarele: la variantele de tratare a solului pe grosimea 0-10 cm, dispersia a fost 11,1% la varianta martor, 4,2-5,3% la tratamentul cu biopolimer BAZ 50 în concentraţie de 0,1 şi 0,2%. Aceste valori au evidenţiat clar că aplicarea tratamentului cu biopolimeri a condus la diminuarea conţinutului solului în particule fine, respectiv elemente microstructurale cu diametrul mai mic de 0,01 mm. Calculul statistic evidenţiază o diferenţă semnificativă între variantele cu solul tratat şi varianta martor cu solul netratat.

Instabilitatea structurală

Instabilitatea structurală, exprimată printr-un indice sintetic care cuprinde atât date de microstructural data highlights the positive influence of the treatment with protein biopolymers on the structure of typical cambic chernozem from Fundulea. Analyzing data on the soil in the 0-10 cm layer, it is found that the structural instability index was 5.55 in the control variant and 0.05-0.06 in the variants treated with BAZ 50 biopolymer.

Apparent Density

Regarding soil settlement in the 0-10 cm layer, analytical data characterize apparent density as being low (1.20-1.23 g/cmc) in the control variant and extremely low (0.96-1.05 g/cm^3) in variants of treating soil with suspensions of BAZ 50 biopolymer. The statistic calculation highlights a significant difference.

In conclusion, applying BAZ 50 biopolymer to improve the structure of cambic chernozem in pots has led to the improvement of settlement. Most often, the values of apparent density of the treated soil were significantly lower than the ones recorded for the untreated soil (control).

Resistance to Penetration

The analysis of laboratory determination results pn the influence of improving the structure of cambic chernozem in pots on the resistance to penetration highlights the positive effect of the treatment with BAZ 50 biopolymer. In the case of 0-10 cm layer soil, resistance to penetration was estimated as medium (approx. 32 kgf/cm^2) in control and very low (7-10 kgf/cm^2) in the treated variants. Statistically, the difference is significant.

Saturated Hydraulic Conductivity

Regarding soil permeability in pots, in the 0-10 cm layer, the analysis of results obtained in the laboratory highlights the positive effect of structure improvement on saturated hydraulic conductivity.

Thus permeability was moderate (0.01-0.05 log.mm-h) in the control and very high (2.27-2.66 log.mm-h) in the variants of soil treated with suspensions (0.1-0.2%) of BAZ 50 biopolymer, the difference being significant both between treated variants and particularly compared to the control.

macrostructură, cât şi de microstructură, evidenţiază influenţa pozitivă a tratamentului cu biopolimeri proteici asupra structurii cernoziomului cambic tipic de la Fundulea. Examinând datele analitice privind solul din stratul 0-10 cm se constată că indicele de instabilitate structurală a fost 5,55 la varianta martor şi 0,05-0,06 la variantele de tratare cu biopolimer BAZ 50.

Densitatea aparentă

Cu privire la starea de aşezare a solului din stratul 0-10 cm, datele analitice caracterizează densitatea aparentă ca fiind mică (1,20-1,23 g/cmc) la varianta martor şi extrem de mică (0,96-1,05 g/cm^3) la variantele de tratare a solului cu suspensii ale biopolimerului BAZ 50. Calculul statistic evidenţiază o diferenţă semnificativă.

În concluzie, aplicarea biopolimerului BAZ 50 pentru ameliorarea structurii cernoziomului cambic, în vase de vegetaţie, a condus la îmbunătăţirea stării de aşezare. În cele mai dese cazuri valorile densităţii aparente a solului tratat au fost sensibil mai mici faţă de cele înregistrate la solul netratat (martor).

Rezistenţa la penetrare

Analiza rezultatelor determinărilor efectuate în laborator privind influenţa ameliorării structurii cernoziomului cambic în vase de vegetaţie asupra rezistenţei la penetrare pune în evidenţă efectul pozitiv al tratamentului cu biopolimer BAZ 50. În cazul solului din stratul 0-10 cm, rezistenţa la penetrare a fost apreciată ca fiind mijlocie (cca 32 kgf/cm^2) la martor şi foarte mică (7-10 kgf/cm^2) la variantele de tratare. Din punct de vedere statistic, diferenţa este semnificativă.

Conductivitatea hidraulică saturată

Cu privire la permeabilitatea solului în vase de vegetaţie, pe stratul 0-10 cm, analiza rezultatelor obţinute în laborator pune în evidenţă efectul pozitiv al ameliorării structurii asupra conductivităţii hidraulice saturate.

Astfel, permeabilitatea a fost moderată (0,01-0,05 log.mm-h) la martor şi foarte mare (2,27-2,66 log.mm-h) la variantele cu solul tratat cu suspensiile (0,1-0,2%) de biopolimer BAZ 50, diferenţa fiind semnificativă atât între variantele tratate, dar în special faţă de martor.

Total Porosity

Results of laboratory analyses and determinations regarding total porosity in the 0-10 cm layer prove that total porosity was very high (58-59%) in the untreated soil from the control variant and extremely high (65-69%) in the soil treated with BAZ 50 biopolymer suspension.

CONCLUSIONS

Biopolymers have been obtained by means of an innovative enzymatic procedure of protein waste processing resulting from leather processing, in combination with other synthetic polymers (polyacrylamide, acrylic polymer, maleic polymer, celulose, starch, etc.).

Analysis of results from determinations carried out in the Soil Module Hall (green house) regarding the effect of BAZ 50 biofertilizer (concentration 0.1-0.2%) on the improvement of cambic chernozem structure in pots.

Thus, the positive effect of the biopolymer was highlighted on hydrostability, dispersion, structural instability, saturated hydraulic conductivity, resistance to penetration and total porosity of cambic chernozem soil from Fundulea.

In conclusion, multicomponent biopolymer systems can be successfully used to remediate degraded/eroded soils and to enhance greenhouse and field plant growth.

Acknowledgements

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

Porozitatea totală

Rezultatele analizelor şi determinărilor de laborator cu privire la porozitatea totală în stratul 0-10 cm arată că porozitatea totală a fost apreciată ca foarte mare (58-59%) la solul netratat din varianta martor şi extrem de mare (65-69%) la solul tratat cu suspensia biopolimerului BAZ 50.

CONCLUZII

Biopolimerii au fost obţinuţi printr-un procedeu inovativ enzimatic de prelucrare a deşeurilor proteice rezultate la prelucrarea pieilor, în combinaţie cu alţi polimeri sintetici (poliacrilamidă, polimer acrilic, polimer maleic, celuloză, amidon, etc.).

Analiza rezultatelor determinărilor efectuate în hala module sol (casa de vegetaţie) cu privire la efectul biofertilizatorului BAZ 50 (concentraţie 0,1-0,2%) asupra ameliorării structurii cernoziomului cambic în vase de vegetaţie.

Astfel s-a pus în evidenţă efectul pozitiv al biopolimerului asupra hidrostabilităţii, dispersiei, instabilităţii structurale, conductivităţii hidraulice saturate, rezistenţei la penetrare şi porozităţii totale a solului cernoziom cambic Fundulea.

În concluzie, sistemele multicomponente de biopolimeri pot fi utilizate cu succes la remedierea solurilor degradate/erodate şi la creşterea plantelor de seră şi de câmp.

Mulţumiri

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

REFERENCES

1. Bailey, A.J., *J. Soc. Leath. Tech. Ch.*, **1992**, 76, 111.
2. Canarache, A., Physics of Agricultural Soils (in Romanian), **1990**, Ceres Publishing House, Bucharest.
3. Chiţanu, G.C., Creanga, D.M., Hirano, T., Badea, N., Supramolecular Structures in Complex Systems from Natural and

Synthetic Polymers. I. Interaction between Collagen, Maleic Polyelectrolytes and Chromium Ions, *Rev. Roum. Chim.*, **2002**, 47 (3-4), 343.

4. Voicu, P., Chivulete, S., Mihalache, M., Morărescu, V., Chiţanu, G.C., Carpov, A., Experimental Results Regarding the Possibility of Reducing the Intensity of Erosion Processes on Slopes with Agricultural Application Using Structural Stabilizers (in Romanian), Soil Physics and Technology, SNRSS Publications, **1997**, 29A, 69-80.
5. Lăcătuşu, R. (coord.), The Impact of Pollution Sources from Peri-urban and Urban Horticultural Sites on the Environment and Vegetable Products (in Romanian), Est Falia Publishing House, **2004**.
6. Zăinescu, G., Voicu, P., Gherghina, A., Sandru, L., “Exploratory Research Regarding the Use of Organic Biopolymers from Tanneries in Agriculture (Part I and Part II)”, *Leather and Footwear Journal*, **2009**, 9(4).
7. Zainescu, G., Voicu P., Albu E., Sandru L., Romania, Patent request no. A 00655: Innovative Process of Obtaining Biocompost Based on Hide Wastes, **2008**.
8. Voicu, P., Research on the Use of Polymers in Agriculture (in Romanian), Bren Publishing House, Bucharest, **2008**.

THE CHANGES ON SOME CHEMICAL PROPERTIES OF ARTIFICIALLY AGED GARMENT LEATHERS

MODIFICĂRILE UNOR PROPRIETĂŢI CHIMICE ALE PIEILOR PENTRU CONFECŢII ÎMBĂTRÂNITE ARTIFICIAL

Nuray Olcay ISIK, Huseyin Ata KARAVANA*

Ege University, Engineering Faculty, Leather Engineering Department, 35100, Bornova-Izmir/Turkey,
email: huseyin.ata.karavana@ege.edu.tr

THE CHANGES ON SOME CHEMICAL PROPERTIES OF ARTIFICIALLY AGED GARMENT LEATHERS

ABSTRACT. Aging is a process of reversible and/or irreversible structural change of material, which depends on structural characteristics and environmental factors. Heat, humidity, UV radiation, chemical effects and their causes in visible and invisible damages which lead to structural deteriorations and decreases in fastness are some factors that aging in leathers and leather products depends on. In this research, chromium (VI) and formaldehyde contents which resulted after artificial aging procedure in chrome, vegetable and semi-vegetable tanned garment leathers, caused by the chemical decomposition, have been investigated. Temperature, temperature/humidity and temperature/UV radiation have been chosen as aging factors. According to the findings, in finished garment leather samples, chromium (VI) and formaldehyde contents were higher than acceptable limits and aging conditions effective on level of increase have been investigated through ISO 17228 (2005) artificial aging procedure depending on temperature, humidity and UV radiation.
KEY WORDS: garment leather, artificial aging, chromium (VI), formaldehyde.

MODIFICĂRILE UNOR PROPRIETĂŢI CHIMICE ALE PIEILOR PENTRU CONFECŢII ÎMBĂTRÂNITE ARTIFICIAL

REZUMAT. Îmbătrânirea este un proces reversibil şi/sau ireversibil de schimbare a structurii unui material, care depinde de caracteristicile structurale şi de factorii de mediu. Căldura, umiditatea, radiaţia UV, efectele chimice şi daunele vizibile şi invizibile ale acestora, reprezintă factori de care depinde îmbătrânirea pieilor şi a produselor din piele si care conduc la deteriorări structurale şi la reducerea rezistenţei. În acest studiu, s-a investigat conţinutul de crom (VI) şi formaldehidă rezultat după procedura de îmbătrânire artificială la pieile pentru îmbrăcăminte tăbăcite cu crom, vegetal şi combinat, cauzată de descompunerea chimică. Temperatura, temperatura/umiditatea şi temperatura /radiaţia UV au fost selectaţi ca factori de îmbătrânire. Conform investigaţiilor, la probele de piele finită pentru îmbrăcăminte, conţinutul de crom (VI) şi formaldehidă determinat conform procedurii de îmbătrânire artificială ISO 17228 (2005), a fost mai mate decât limita acceptată, depinzând de condiţiile de îmbătrânire efective, in funcţie de temperatură, umiditate şi radiaţie UV.
CUVINTE CHEIE: piele pentru îmbrăcăminte, îmbătrânire artificială, crom (VI), formaldehidă.

LES MODIFICATIONS DES PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES CUIRS POUR LES VÊTEMENTS VIEILLIS ARTIFICIELLEMENT

RÉSUMÉ. Le vieillissement est un processus de changement structurel réversible et/ou irréversible d'un matériel, qui dépend des caractéristiques structurelles et des facteurs environnementaux. La chaleur, l'humidité, le rayonnement UV, les effets des produits chimiques et leurs dommages visibles et invisibles qui conduisent à des détériorations structurelles et à la réduction de la résistance sont des facteurs sur lesquels dépend le vieillissement du cuir et des produits en cuir. Dans cette étude, on a étudié la teneur en chrome (VI) et en formaldéhyde résultée après la procédure de vieillissement artificiel des cuirs pour les vêtements à tannage au chrome, végétal et semi-végétal, causé par la décomposition chimique. La température, la température/l'humidité et la température/le rayonnement UV ont été sélectionnés en tant que facteurs de vieillissement. Selon les résultats, aux échantillons de cuir fini pour les vêtements, la teneur en chrome (VI) et en formaldéhyde au dessus des limites acceptées et les conditions de vieillissement au niveau de la croissance ont été étudiés selon la procédure de vieillissement artificiel ISO 17228 (2005) selon la température, l'humidité et le rayonnement UV.
MOTS CLÉS: cuir pour les vêtements, vieillissement artificiel, chrome (VI), formaldéhyde.

INTRODUCTION

The organic materials are predominantly made up of polymers that have ageing breakdown by depolymerisation process. In the photochemical degradation of the leather, the UV radiation acts as a catalyst of the oxidation process in organic materials. The result is the formation of peroxides from tannins and oils, which further catalyze hydrolysis [1].

Degradation results in the loss of spiral chain structure and/or breaking of individual polypeptide chains. The most likely cause of breaking polypeptide

INTRODUCERE

Materialele organice sunt în mare parte alcătuite din polimeri care îmbătrânesc prin procesul de depolimerizare. La degradarea fotochimică a pielii, radiaţia UV acţionează ca un catalizator al procesului de oxidare la materialele organice. Rezultatul este formarea peroxizilor din taninuri şi uleiuri, care catalizează mai departe hidroliza [1].

Degradarea are ca rezultat pierderea structurii de tip spirală şi/sau ruperea lanţurilor polipeptidice individuale. Cea mai probabilă cauză a ruperii lanţurilor

* *Correspondence to: Huseyin Ata KARAVANA, Ege University, Engineering Faculty, Leather Engineering Department, 35100, Bornova-Izmir/Turkey, email: huseyin.ata.karavana@ege.edu.tr*

chains is hydrolytic decay with loss of α-amino and carboxylic groups. This degradation causes deterioration of collagen and tanned leather properties [2].

Through coercive ageing processes, leather may change and its structure might become degraded, extremely dry and brittle. The ageing process is very complex, affected by factors such as oxygen, humidity, temperature, presence of metal salts etc. Atmospheric exposure causes damage to leather, especially when exposed to sunlight [2].

The toxicity and mutagenicity of hexavalent chromium is well known. Exposure to compounds of hexavalent chromium can cause skin allergies, dermatitis and ulcerations. These compounds can cause perforations of nasal septum and bronchial carcinomas. Trivalent and hexavalent chromium are in mutual dynamic equilibrium. Trivalent chromium is less permeable in whole cells and has lower redox potential compared to hexavalent chromium and hence is less toxic. Due to its high mobility and toxicity, hexavalent chromium gains more importance than trivalent chromium. The presence of chromium (VI) is one of the parameters of European Eco-Label for leather products. Various limit levels prescribed by different institutions are presented [3].

Oxidation of chromium (III) to chromium (VI) by oxygen in air during the processes carried out at higher pH in leather and leather products manufacturing process is an important cause of chromium (VI) generation. Chromium (III) undergoes oxidation into chromium (VI) in the presence of strong oxidizing agents under acidic conditions. Oxidation can also occur at higher pH with the help of mild oxidizing agents.

Treatment of crusts prior to dyeing with ammonia, sodium bicarbonate, cationic auxiliaries aiming better levelling and penetration may promote the oxidation of chromium. Thermal ageing or exposure to UV light can induce the formation of large amounts of chromium (VI). It is also reported that the natural light or UV light can induce the formation of chromium (VI).

Fatliquors have a significant role in the formation of chromium (VI). The kind of fatliquors known to cause the formation of chromium (VI) are sulphated fish oils, sulphited fish oils, fatliquoring products with single or multiple unsaturated fatty acids either free or esterified. The free radicals that are released by the unsaturated lipids in the presence of UV light can

polipeptidice este degradarea hidrolitică prin pierderea grupelor α-amino şi carboxilice. Această degradare provoacă deteriorarea colagenului şi a proprietăţilor pielii tăbăcite [2].

Prin intermediul proceselor coercitive de îmbătrânire, pielea se poate modifica, iar structura sa se poate degrada şi poate deveni extrem de uscată şi friabilă. Procesul de îmbătrânire este foarte complex, influenţat de factori precum oxigenul, umiditatea, temperatura, prezenţa sărurilor metalice etc. Expunerea atmosferică dăunează pielii, mai ales când este expusă la lumina soarelui [2].

Toxicitatea şi mutagenicitatea cromului hexavalent sunt bine-cunoscute. Expunerea la compuşii cromului hexavalent poate cauza alergii cutanate, dermatite şi ulceraţii. Aceşti compuşi pot cauza perforaţii ale septului nazal şi carcinoame bronşice. Cromul trivalent şi cel hexavalent sunt într-un echilibru dinamic reciproc. Cromul trivalent este mai puţin permeabil în celule întregi şi are un potenţial redox mai scăzut în comparaţie cu cromul hexavalent, prin urmare fiind mai puţin toxic. Din cauza mobilităţii şi toxicităţii sale ridicate, cromul hexavalent capătă mai multă importanţă decât cromul trivalent. Prezenţa cromului (VI) este unul din parametrii Eco-etichetei europene pentru produsele din piele. Sunt prezentate diverse limite stabilite de instituţii diferite [3].

Oxidarea cromului (III) la crom (VI) datorită oxigenului din aer în timpul proceselor de fabricare a pieilor şi a produselor din piele efectuate la pH ridicat reprezintă o cauză importantă a generării cromului (VI). Cromul (III) este supus oxidării în crom (VI) în prezenţa unui agent de oxidare puternic în condiţii acide. Oxidarea poate avea loc şi la un pH mai mare prin intermediul agenţilor de oxidare mai slabi.

Tratamentul pieilor crust cu amoniac, bicarbonat de sodiu, auxiliari cationici înainte de vopsire cu scopul de a obţine o uniformizare şi o penetrare mai bună poate facilita oxidarea cromului. Îmbătrânirea termică sau expunerea la lumină UV poate induce formarea cromului (VI) în cantităţi mari. Se raportează, de asemenea, că lumina naturală sau cea UV poate induce formarea cromului (VI).

Agenţii de ungere au un rol semnificativ în formarea cromului (VI). Tipurile de agenţi de ungere cunoscuţi pentru faptul că provoacă formarea cromului (VI) sunt uleiurile sulfatate de peşte, uleiurile sulfite de peşte, agenţi de ungere care conţin unul sau mai mulţi acizi graşi nesaturaţi liberi sau esterificaţi. Radicalii liberi eliberaţi de lipidele nesaturate în prezenţa luminii UV pot cauza în mod semnificativ formarea cromului (VI). S-a constatat că şi uleiurile sulfitate vegetale cauzează formarea cromului (VI).

significantly cause the formation of chromium (VI). Sulphited vegetable oils were also found to cause chromium (VI) formation.

The use of formaldehyde in many construction materials means that it is a common indoor air pollutant. At concentrations above 0.1 mg/kg in air, inhaled formaldehyde can irritate the eyes and mucous membranes, potentially resulting in watery eyes, headache, a burning sensation in the throat, and difficulty breathing. Formaldehyde is also classified as a carcinogen.

In modern processing, formaldehyde can be used in the manufacture of certain polymeric-based synthetic tanning agents. Its presence in leather may be as a result of the condensation residue from some synthetic tanning agents.

Theoretically, formaldehyde should be fixed to the collagen during processing. However, some of the reactions used in the preparation of syntans are reversible. This means that, under certain conditions, it is possible that formaldehyde is liberated. Also oxidization of oils/fats can result in formaldehyde formation.

In this research, garment leather samples were artificially aged according to artificial aging standard test method by using temperature, temperature + humidity and temperature + UV radiation aging factors. Chromium (VI) and formaldehyde contents were analyzed to determine chemical impact of aging.

MATERIALS AND METHODS

Materials

In this research, ten pieces of finished garment leathers tanned by chrome, semi-vegetal and vegetal were used as material.

Methods

Artificial Aging Process

Research materials were artificially aged by applying temperature, temperature + humidity and temperature + UV radiation aging factors according to ISO 17228:2005 [4]. Experimental design is shown in Table 1.

Utilizarea formaldehidei în numeroase materiale de construcţii înseamnă că aceasta reprezintă un poluant des întâlnit al aerului din încăperi. La concentraţii de peste 0,1 mg/kg în aer, formaldehida inhalată poate irita ochii şi membranele mucoase, având ca rezultat posibil lăcrimarea ochilor, dureri de cap, senzaţia de arsură în gât şi dificultăţi respiratorii. Formaldehida este, de asemenea, clasificată ca substanţă carcinogenă.

În cadrul prelucrării moderne, formaldehida poate fi utilizată la fabricarea unor agenţi de tăbăcire sintetici pe bază de polimeri. Prezenţa acesteia în piele se poate datora reziduurilor de condensare de la agenţi de tăbăcire sintetici.

Teoretic, formaldehida ar trebui să se fixeze de colagen în timpul prelucrării. Cu toate acestea, unele reacţii utilizate la prepararea sintanilor sunt reversibile. Aceasta înseamnă că, în anumite condiţii, este posibil să se elibereze formaldehida. De asemenea, oxidarea uleiurilor/grăsimilor poate avea ca rezultat formarea formaldehidei.

În acest studiu, probele de piele pentru îmbrăcăminte au fost îmbătrânite artificial conform metodei de testare standard utilizând următorii factori de îmbătrânire: temperatură, temperatură + umiditate şi temperatură + radiaţie UV. Conţinutul de crom (VI) şi formaldehidă a fost analizat pentru a determina impactul chimic al îmbătrânirii.

MATERIALE ŞI METODE

Materiale

În acest studiu, zece bucăţi de piele finită pentru îmbrăcăminte tăbăcită cu crom, vegetal şi combinat au fost utilizate ca material.

Metode

Procesul de îmbătrânire artificială

Materialele de studiu au fost îmbătrânite artificial aplicând următorii factori de îmbătrânire: temperatură, temperatură + umiditate şi temperatură + radiaţie UV conform ISO 17228:2005 [4]. Designul experimental este prezentat în Tabelul 1.

Table 1: Experimental design
Tabelul 1: Design experimental

Leather Types *Tipuri de piele*	Temperature *Temperatură*	Temperature + UV Ray *Temperatură + raze UV*	Temperature + Humidity *Temperatură + umiditate*
Chrome Semi-Vegetal and Vegetal *Crom Combinat şi Vegetal*	Control *Martor*	Control *Martor*	Control *Martor*
	Trial 1 *Proba 1* 24 h 50°C	Trial 1 *Proba 1* 24 h 50°C + UV	Trial 1 *Proba 1* 24 h 50°C + %90
	Trial 2 *Proba 2* 24 h 60°C	Trial 2 *Proba 2* 24 h 60°C + UV	Trial 2 *Proba 2* 24 h 60°C + %90
	Trial 3 *Proba 3* 72 h 60°C	Trial 3 *Proba 3* 72 h 60°C + UV	Trial 3 *Proba 3* 72 h 60°C + %90
	Trial 4 *Proba 4* 168 h 50°C	Trial 4 *Proba 4* 168 h 50°C + UV	Trial 4 *Proba 4* 168 h 50°C + %90
	Trial 5 *Proba 5* 168 h 70°C	Trial 5 *Proba 5* 168 h 70°C + UV	Trial 5 *Proba 5* 168 h 70°C + %90

Chemical Analysis

In order to evaluate the chemical changes of garment leathers, analysis of chromium (VI) content (ISO 17075, 2007) [5] and formaldehyde content (ISO 17226-1, 2008) [6] were examined.

Statistical Analysis

Results were statistically analyzed to find out the significant differences between the means of every aging step of each aging procedure. For the stated purpose a descriptive statistical test, two-tail T-test and Duncan test were carried out using statistical software package (SPSS version 15.0).

RESULTS AND DISCUSSION

Chrome Tanned Garment Leather

It can be seen in Table 2, the more temperature factor increases, the more chromium (VI) and formaldehyde contents of chrome tanned garment

Analiza chimică

Pentru a evalua modificările chimice ale pieilor pentru îmbrăcăminte, s-au efectuat analiza conţinutului de crom (VI) (ISO 17075, 2007) [5] şi a conţinutului de formaldehidă (ISO 17226-1, 2008) [6].

Analiza statistică

Rezultatele au fost analizate statistic pentru a evidenţia diferenţele semnificative dintre mediile fiecărei etape din procedura de îmbătrânire. În scopul declarat s-au efectuat un test statistic descriptiv, un test T bilateral şi un test Duncan utilizând pachetul de programe statistice (SPSS versiunea 15.0).

REZULTATE ŞI DISCUŢII

Piele pentru îmbrăcăminte tăbăcită cu crom

După cum se poate observa din Tabelul 2, cu cât creşte mai mult factorul de temperatură, cu atât mai mult creşte conţinutul de crom (VI) şi de formaldehidă leathers increase. The same effects can be seen by using temperature + humidity and temperature + UV factor more than by using temperature factor. According to EU Commission [3], Cr (VI) content of leathers should be max 10 mg/kg. In this research Cr(VI) contents of chrome tanned leathers after aging treatments 24 h 50°C, 24 h 50°C + UV, 24 h 50°C + %90, 72 h 60°C, 72 h 60°C + %90 were determined under 10 mg/kg. However, after aging processes 168 h 50°C, 168 h 50°C + UV, 168 h 50°C + %90, 168 h 70°C, 168 h 70°C + UV, 168 h 70°C + %90 Cr(VI) content of chrome tanned leathers was determined more than 10 mg/kg.

din pieile pentru îmbrăcăminte tăbăcite cu crom. Aceleaşi efecte pot fi observate utilizând factorii temperatură + umiditate şi temperatură + UV mai mult decât utilizând factorul de temperatură. Conform Comisiei UE [3], conţinutul de Cr (VI) din piei trebuie să fie de maximum 10 mg/kg. În acest studiu conţinutul de Cr (VI) din pieile tăbăcite cu crom după tratamentul de îmbătrânire artificială 24 h 50°C, 24 h 50°C + UV, 24 h 50°C + %90, 72 h 60°C, 72 h 60°C + %90 a fost sub 10 mg/kg. Cu toate acestea, după procesele de îmbătrânire 168 h 50°C, 168 h 50°C + UV, 168 h 50°C + %90, 168 h 70°C, 168 h 70°C + UV, 168 h 70°C + %90 conţinutul de Cr(VI) din pieile tăbăcite cu crom a fost peste 10 mg/kg.

Table 2: Chemical properties of artificially aged chrome tanned garment leathers
Tabelul 2: Proprietăţile chimice ale pieilor pentru îmbrăcăminte tăbăcite cu crom şi îmbătrânite artificial

		Hexavalent Chromium Content (ppm) *Conţinut de crom hexavalent (ppm)* Artificial Aging Factors *Factori de îmbătrânire artificială*			Formaldehyde Content (ppm) *Conţinut de formaldehidă (ppm)* Artificial Aging Factors *Factori de îmbătrânire artificială*		
Leather Samples *Probe piele*		Temperature *Temperatură*	Temperature + UV ray *Temperatură + raze UV*	Temperature + Humidity *Temperatură + umiditate*	Temperature *Temperatură*	Temperature + UV ray *Temperatură + raze UV*	Temperature + Humidity *Temperatură + umiditate*
Control *Martor*	X±S.E.	4.53±0.03^{f}	4.53±0.03^{f}	4.53±0.03^{f}	6.65±0.04^{f}	6.65±0.04^{f}	6.65±0.04^{f}
Trial 1 *Proba 1*	X±S.E.	4.69±0.02^{e}	5.09±0.02^{d}	4.80±0.02^{e}	6.78±0.02^{e}	7.23±0.03^{e}	6.89±0.02^{e}
Trial 2 *Proba 2*	X±S.E.	6.58±0.04^{d}	7.25±0.02^{d}	6.79±0.02^{d}	7.61±0.05^{d}	8.03±0.06^{d}	7.74±0.05^{d}
Trial 3 *Proba 3*	X±S.E.	8.54±0.03^{c}	8.86±0.03^{c}	8.65±0.03^{c}	8.97±0.04^{c}	9.79±0.02^{c}	9.18±0.03^{c}
Trial 4 *Proba 4*	X±S.E.	10.71±0.03^{b}	11.27±0.03^{b}	10.86±0.03^{b}	10.24±0.03^{b}	10.90±0.04^{b}	10.38±0.04^{b}
Trial 5 *Proba 5*	X±S.E.	11.51±0.03^{a}	12.10±0.04^{a}	11.73±0.03^{a}	10.62±0.04^{a}	11.58±0.04^{a}	10.82±0.04^{a}

X, S.E. and N.D. mean average, standard error of mean and not detected, respectively.
X, S.E. şi N.D. semnifică media, eroarea standard a mediei şi respectiv nedetectat.
$^{a, b, c}$ values in the same column with different superscript letters are significantly different ($p<0.05$).
$^{a, b, c}$ *valorile din aceeaşi coloană cu diferiţi exponenţi sunt semnificativ diferite ($p<0.05$).*

Formaldehyde contents of chrome tanned leathers were determined under Oeke-Tex 100's limit value of 75 ppm [7]. Automobile leather manufacturers suggest 5 ppm as formaldehyde limit value. It was determined that formaldehyde contents were more than 5 ppm in these leathers.

Conţinutul de formaldehidă din pieile tăbăcite cu crom a fost sub valoarea limită de 75 ppm conform standardului Oeke-Tex 100 [7]. Producătorii de piele pentru industria de automobile sugerează o valoare limită de 5 ppm pentru formaldehidă. Conţinutul de formaldehidă a fost mai mare de 5 ppm la aceste piei.

Semi-Vegetal Tanned Garment Leathers

Cr (VI) contents of semi vegetal tanned leathers after all aging treatments were determined under 10 mg/kg. Formaldehyde contents of semi-vegetal tanned leathers were determined under Oeke-Tex 100's limit value of 75 ppm [7]. Automobile leather manufacturers suggest 5 ppm as formaldehyde limit value. It was determined that formaldehyde contents were more than 5 ppm in these leathers. It can be seen in Table 3, the more temperature factor increases, the more chromium (VI) and formaldehyde contents of semi vegetal garment leathers increase. The same effects can be seen by using temperature + humidity and temperature + UV factor more than by using temperature factor.

Piele pentru îmbrăcăminte tăbăcită combinat

Conţinutul de Cr (VI) din pieile tăbăcite combinat după toate tratamentele de îmbătrânire a fost sub 10 mg/kg. Conţinutul de formaldehidă din pieile tăbăcite combinat a fost sub valoarea limită de 75 ppm conform standardului Oeke-Tex 100 [7]. Fabricanţii de piele pentru industria de automobile sugerează o valoare limită de 5 ppm pentru formaldehidă. Conţinutul de formaldehidă a fost mai mare de 5 ppm la aceste piei. După cum se poate observa în Tabelul 3, cu cât creşte mai mult factorul de temperatură, cu atât mai mult creşte conţinutul de crom (VI) şi de formaldehidă la pieile pentru îmbrăcăminte tăbăcite combinat. Aceleaşi efecte pot fi observate utilizând factorii temperatură + umiditate şi temperatură + UV mai mult decât utilizând factorul de temperatură.

Table 3: Chemical properties of artificially aged semi-vegetal tanned garment leathers
Tabelul 3: Proprietăţile chimice ale pieilor pentru îmbrăcăminte tăbăcite combinat şi îmbătrânite artificial

		Hexavalent Chromium Content (ppm) *Conţinut de crom hexavalent (ppm)* Artificial Aging Factors *Factori de îmbătrânire artificială*			Formaldehyde Content (ppm) *Conţinut de formaldehidă (ppm)* Artificial Aging Factors *Factori de îmbătrânire artificială*		
Leather Samples *Probe piele*		Temperature *Temperatură*	Temperature + UV ray *Temperatură + raze UV*	Temperature + Humidity *Temperatură + umiditate*	Temperature *Temperatură*	Temperature + UV ray *Temperatură + raze UV*	Temperature + Humidity *Temperatură + umiditate*
Control *Martor*	X±S.E.	N.D.	N.D.	N.D.	5.45 ± 0.03^{f}	5.45 ± 0.03^{f}	5.45 ± 0.03^{f}
Trial 1 *Proba 1*	X±S.E.	3.61 ± 0.03^{e}	3.91 ± 0.02^{e}	3.69 ± 0.02^{d}	5.86 ± 0.03^{e}	6.25 ± 0.03^{e}	5.93 ± 0.03^{e}
Trial 2 *Proba 2*	X±S.E.	4.81 ± 0.03^{d}	5.41 ± 0.03^{d}	4.98 ± 0.03^{D}	6.79 ± 0.02^{d}	7.15 ± 0.03^{d}	6.91 ± 0.03^{d}
Trial 3 *Proba 3*	X±S.E.	5.68 ± 0.03^{c}	6.03 ± 0.04^{c}	5.81 ± 0.03^{c}	7.92 ± 0.03^{c}	8.36 ± 0.03^{c}	8.09 ± 0.02^{c}
Trial 4 *Proba 4*	X±S.E.	7.54 ± 0.03^{b}	7.95 ± 0.03^{b}	7.70 ± 0.03^{C}	9.00 ± 0.05^{b}	9.40 ± 0.01^{b}	9.15 ± 0.03^{b}
Trial 5 *Proba 5*	X±S.E.	8.40 ± 0.03^{a}	8.90 ± 0.04^{a}	8.58 ± 0.02^{b}	9.76 ± 0.03^{a}	10.19 ± 0.03^{a}	9.86 ± 0.03^{a}

X, S.E. and N.D. mean average, standard error of mean and not detected, respectively.
X, S.E. şi N.D. semnifică media, eroarea standard a mediei şi respectiv nedetectat.
$^{a, b, c}$ values in the same column with different superscript letters are significantly different ($p<0.05$).
$^{a, b, c}$ *valorile din aceeaşi coloană cu diferiţi exponenţi sunt semnificativ diferite* ($p<0.05$).

Vegetal Tanned Garment Leathers

It can be seen in Table 4, the more temperature factor increases, the more formaldehyde contents of semi vegetal garment leathers increase. The same effects can be seen by using temperature + humidity and temperature + UV factor more than by using temperature factor.

Piele pentru îmbrăcăminte tăbăcită vegetal

După cum se poate observa în Tabelul 4, cu cât creşte mai mult factorul de temperatură, cu atât mai mult creşte conţinutul de formaldehidă la pieile pentru îmbrăcăminte tăbăcite vegetal. Aceleaşi efecte pot fi observate utilizând factorii temperatură + umiditate şi temperatură + UV mai mult decât utilizând factorul de temperatură.

Table 4: Chemical properties of artificially aged vegetal tanned garment leathers
Tabelul 4: Proprietăţile chimice ale pieilor pentru îmbrăcăminte tăbăcite vegetal şi îmbătrânite artificial

		Hexavalent Chromium Content (ppm) *Conţinut de crom hexavalent (ppm)* Artificial Aging Factors *Factori de îmbătrânire artificială*			Formaldehyde Content (ppm) *Conţinut de formaldehidă (ppm)* Artificial Aging Factors *Factori de îmbătrânire artificială*		
Leather Samples *Probe piele*		Temperature *Temperatură*	Temperature + UV ray *Temperatură + raze UV*	Temperature + Humidity *Temperatură + umiditate*	Temperature *Temperatură*	Temperature + UV ray *Tempe ratură + raze UV*	Temperature + Humidity *Temperatură + umiditate*
Control *Martor*	X±S.E.	N.D.	N.D.	N.D.	5.09±0.04^{f}	5.09±0.04^{f}	5.09±0.04^{f}
Trial 1 *Proba 1*	X±S.E.	N.D.	N.D.	N.D.	5.30±0.01^{e}	5.73±0.02^{e}	5.39±0.02^{e}
Trial 2 *Proba 2*	X±S.E.	N.D.	N.D.	N.D.	5.93±0.04^{d}	6.39±0.03^{d}	6.22±0.02^{d}
Trial 3 *Proba 3*	X±S.D.	N.D.	N.D.	N.D.	6.69±0.02^{c}	7.44±0.03^{c}	6.87±0.04^{c}
Trial 4 *Proba 4*	X±S.E.	N.D.	N.D.	N.D.	7.93±0.04^{b}	8.55±0.02^{b}	8.17±0.03^{b}
Trial 5 *Proba 5*	X±S.E.	N.D.	N.D.	N.D.	8.87±0.03^{a}	9.55±0.03^{a}	9.14±0.02^{a}

X, S.E. and N.D. mean average, standard error of mean and not detected, respectively.
X, S.E. şi N.D. semnifică media, eroarea standard a mediei şi respectiv nedetectat.
$^{a, b, c}$ values in the same column with different superscript letters are significantly different ($p<0.05$).
$^{a, b, c}$ valorile din aceeaşi coloană cu diferiţi exponenţi sunt semnificativ diferite ($p<0.05$).

CONCLUSIONS

Understanding how leather and components will perform as whole products in differing climates is important for manufacturers and suppliers. This increasing need to predict the ageing characteristics and compatibility of materials within products has led to the design of a range of specific tests aimed at

CONCLUZII

Înţelegerea modului în care pielea şi componentele acesteia se comportă ca produse integrale în diferite climate este importantă pentru producători şi pentru furnizori. Această nevoie crescândă de a prevedea caracteristicile de îmbătrânire şi compatibilitatea materialelor incluse în produs a dus la conceperea unei serii de teste specifice care vizează determinarea determining how leather products will perform and age in different global geographical zones. Heat, humidity, UV radiation and chemical effects, thereby causing visible and invisible damages which lead to structural deteriorations and decreases in fastness are some factors that aging in leather and leather products depends on.

modului în care produsele din piele se vor comporta şi vor îmbătrâni în diferite zone geografice. Căldura, umiditatea, radiaţia UV şi efectele chimice care provoacă daune vizibile şi invizibile care duc la deteriorări structurale şi reduceri ale rezistenţei reprezintă factori de care depinde îmbătrânirea pielii şi a produselor din piele.

Acknowledgement

The authors would like to thank Ege University Scientific Research Project Department Directorate for financial support (Project No: 09-MÜH-013).

Mulţumiri

Autorii doresc să mulţumească Directoratului Departamentului de Proiecte de Cercetare Ştiinţifică al Universităţii Ege pentru sprijinul financiar (Proiect nr.: 09-MÜH-013).

REFERENCES

1. Herascu, N., Simileanu, M., Radvan, R., "Color Changes in the Artwork Materials Aged by UV Radiation", *Romanian Rep. Phys.*, 60(1), **2008**, 95-103.
2. Bajza, Z., Hitrec, P., Muzic, M., Medic, D., Krstic, D., "Experimental Studies in Restoration and Conservation of Historical Leather", *J. Soc. Leath. Tech. Ch.*, 88, **2004**, 18-22.
3. European Commission, "Environment", **2010**, in: European Commission homepage. Available via http://ec.europa.eu/environment/ecolabel/pdf/furniture/draftcriteria_101203.pdf. Accessed 04.07.2010.
4. ISO 17228, "Leather -- Tests for Colour Fastness -- Change in Colour with Accelerated Ageing", **2005**, International Organization for Standardization, 7.
5. ISO 17075, "Leather – Chemical Tests – Determination of Chromium (VI) Content", **2007**, International Organization for Standardization, 9.
6. ISO 17226-1, "Leather – Chemical Determination of Formaldehyde Content – Part 1: Method Using High Performance Liquid Chromatography", **2008**, International Organization for Standardization, 6.
7. Oeke-Tex 100 Standard **2010**, Oeke-Tex Homepage Online, available from http://www.oeke-tex.com/my_html/tab_e.html, Accessed 03.07.2010.

THE INFLUENCE OF SOME TECHNOLOGICAL PARAMETERS ON TANNING SHEEP FURS PICKLED USING DICARBOXYLIC ACIDS

INFLUENŢA UNOR PARAMETRI TEHNOLOGICI ASUPRA TĂBĂCIRII BLĂNURILOR DE OVINE PICLATE CU ACIZI DICARBOXILICI

Stelian Sergiu MAIER[1*], Viorica DESELNICU[2], Vasilica MAIER[1], Olga NICULESCU[2], Melinda PRUNEANU[1]

[1]"Gheorghe Asachi" Technical University of Iaşi, 67 Dimitrie Mangeron Blvd., 700050, Iaşi, Romania, email: smaier@ch.tuiasi.ro

[2]INCDTP – Division: Leather and Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu, 031215, Bucharest, Romania, email: icpi@icpi.ro

THE INFLUENCE OF SOME TECHNOLOGICAL PARAMETERS ON TANNING SHEEP FURS PICKLED USING DICARBOXYLIC ACIDS

ABSTRACT. The paper presents a study on performances reached on tanning with chromium salts sheep furs previously pickled using dicarboxylic acids. Experiments have been conducted in two variants, with basification at the end of tanning and with acid correction before dosing basic chromium salts respectively. The second variant ensures a medium increase of shrinkage temperature of the dermis by 30°C, under the conditions of an offer of only 1.2 g / L Cr_2O_3.

KEY WORDS: sheepskins, chromium tanning, pickling, dicarboxylic acids.

INFLUENŢA UNOR PARAMETRI TEHNOLOGICI ASUPRA TĂBĂCIRII BLĂNURILOR DE OVINE PICLATE CU ACIZI DICARBOXILICI

REZUMAT. Lucrarea prezintă un studiu asupra performanţelor atinse la tăbăcirea cu săruri de crom a blănurilor de ovine anterior piclate cu acizi dicarboxilici. Experimentele au fost efectuate în două variante, respectiv cu bazificare la finalul tăbăcirii şi cu corecţie acidă înaintea dozării sărurilor bazice de crom. Cea de-a doua variantă asigură o creştere medie a temperaturii de contracţie a dermei cu 30°C, în condiţiile unei oferte de doar 1,2 g / L Cr_2O_3.

CUVINTE CHEIE: piei de ovine, tăbăcire în crom, piclare, acizi dicarboxilici.

L'INFLUENCE DES PARAMÈTRES TECHNOLOGIQUES SUR LE TANNAGE DES FOURRURES DE MOUTONS DÉCAPÉES AVEC DES ACIDES DICARBOXYLIQUES

RESUME. L'article présente une étude sur les performances réalisées par le tannage aux sels de chrome des fourrures de moutons préalablement décapées avec des acides dicarboxyliques. Les expériences ont été effectuées en deux versions, en utilisant la basification à la fin du tannage et respectivement en utilisant la correction acide avant l'administration des sels de chrome. La deuxième version assure une augmentation moyenne de la température de rétrécissement du derme par 30°C, dans les conditions d'une offre de seulement 1,2 g / L Cr_2O_3.

MOTS CLES: cuirs de moutons, tannage au chrome, décapage, acides dicarboxyliques.

INTRODUCTION

Although it is not essentially different from tanning unhaired skins, fur tanning with basic complexes is done under very different technological conditions, and performances reached do not measure up to those specific to unhaired skins. The main performance criterion is shrinkage temperature at the end of the operation and, in parallel, shrinkage index of the tanned dermis [1]. Usually, obtaining shrinkage temperatures over 8082°C for furs is not of interest. Therefore, fur dermis is tanned unsaturatedly. This fact ensures a low specific dermis mass, aimed at particularly for sheep furs, but also for some of the noble and exotic furs.

In fur tanning practice low float exhaustion is found, without exception, and important amounts of

INTRODUCERE

Deşi nu se deosebeşte principial de tăbăcirea pieilor depărate, tăbăcirea blănurilor cu complecşi bazici se realizează în condiţii tehnologice mult diferite, iar performanţele atinse nu se ridică la nivelul celor specifice pieilor depărate. Principalul criteriu de performanţă este temperatura de contracţie atinsă la finalul operaţiei şi, în paralel, indicele de contracţie al dermei tăbăcite [1]. De regulă, pentru blănuri nu interesează obţinerea de temperaturi de contracţie peste 80 82°C. Aşadar, derma blănurilor este nesaturat tăbăcită. Acest fapt asigură o masă specifică mică a dermei, urmărită în special pentru blănurile ovine, dar şi pentru unele dintre blănurile nobile şi exotice.

În practica tăbăcirii blănurilor se constată, fără excepţii, epuizări scăzute ale flotelor, cantităţi

** Correspondence to: Stelian Sergiu MAIER, "Gh. Asachi" Technical University of Iasi, 67 Dimitrie Mangeron Blvd., 700050, Iasi, Romania, email: smaier@ch.tuiasi.ro*

Cr_2O_3 are found in waters to be treated. That is why a series of technological artificial means are needed to recycle chromium salts. The most often used method is that of recycling used floats, after fresh basic salts are added to their composition. However, this method has several technical-economic disadvantages and a series of technological deficiencies, which affects the quality of tanned leathers in reused floats to a certain extent.

The literature presents multiple data regarding advanced exhaustion of tanning floats with basic chromium salts when adding dicarboxylic acids in the pickling or tanning float. This paper aims to study the possibilities of increasing the yield of using chromium tanning agents in tanning furs previously pickled using dicarboxylic acid blends.

Basically, large concentrations of chromium salts in residual tanning floats can be obtained either by increasing their retention in the dermis, under the conditions of a constant offer, or by increasing the mutual affinity of the dermis and tanning complexes, so that tanning could be carried out in diminished offers. Dicarboxylic acids may act according to the second variant. In order to test this hypothesis a CFE 2^3 experimental program has been applied [2], monitoring the value of shrinkage temperature reached by leather samples previously pickled using a standard recipe, with dicarboxylic acids.

MATERIALS AND METHODS

All experiments are done on sheep fur samples, category 5, previously pickled with dicarboxylic acids using the procedure described in [3].

Since the mechanism through which dicarboxylic acids contribute to adjusting the affinity of partners in the tanning process is not completely elucidated, experimentation in two extreme variants was resorted to: (A) tanning finalized by basification; (B) acid correction of the float before dosing the basic salt. These variants cover the entire range of balance series of tanning species in a tanning process. Therefore, we consider that through the pH oscillation in the treatment float, the mutual affinity of partners (tanning agent – dermis) can be modulated mediated by dicarboxylic acids, which replaces the ignorance of mechanisms by means of which the tanning process is

importante de Cr_2O_3 regăsindu-se în apele trimise la epurare. De aceea se recurge la o serie de artificii tehnologice pentru reciclarea sărurilor de crom. Metoda cea mai des folosită este aceea a reutilizării flotelor uzate, după ce compoziţia acestora este completată cu săruri bazice proaspete. Această metodă prezintă însă mai multe inconveniente tehnico-economice şi o serie de deficienţe tehnologice, ceea ce afectează într-o oarecare măsură calitatea pieilor tăbăcite în flote reutilizate.

Literatura de specialitate prezintă multiple date privind epuizarea avansată a flotelor de tăbăcire cu săruri bazice de crom atunci când se utilizează adaosuri de acizi dicarboxilici în flota de piclare sau în cea de tăbăcire. Prezenta lucrare îşi propune să studieze posibilităţile de creştere a randamentului de utilizare a tananţilor de crom la tăbăcirea blănurilor anterior piclate cu amestecuri de acizi dicarboxilici.

Principial, concentraţii mici de săruri de crom în flotele reziduale de la tăbăcire se pot obţine fie crescând reţinerea lor în dermă, în condiţiile unei oferte constante, fie mărind afinitatea reciprocă a dermei şi a complecşilor tananţi, astfel încât tăbăcirea să se poată realiza la oferte diminuate. Acizii dicarboxilici pot acţiona conform celei de a doua variante. Pentru a verifica această ipoteză s-a aplicat un program experimental EFC 2^3 [2], urmărindu-se valoarea temperaturii de contracţie atinsă de probele de piele anterior piclate după o reţetă standard, cu acizi dicarboxilici.

MATERIALE ŞI METODE

Toate experimentele se realizează pe probe de piei ovine cu blană, categoria 5, anterior piclate cu acizi dicarboxilici după procedeul descris în [3].

Deoarece mecanismul prin care acizii dicarboxilici contribuie la reglarea afinităţii partenerilor în procesul de tăbăcire nu este deplin elucidat, s-a recurs la experimentarea în două variante extreme: (A) tăbăcirea finalizată prin bazificare; (B) corecţia acidă a flotei înaintea dozării sării bazice. Aceste variante acoperă întreaga gamă a seriilor de echilibre ale speciilor tanante într-un proces de tăbăcire. De aceea, considerăm că prin jocul de pH în flota de tratare se poate modula afinitatea reciprocă a partenerilor (tanant – dermă) mediată de către acizii dicarboxilici, fapt care suplineşte necunoaşterea exactă a developed, as well as the exact role of dicarboxylic acids.

Variant of Tanning with Basification

The classic influential factors in tanning have been taken into account, namely:

- z_1 – Cr_2O_3 offer (g / L, in relation to the float);
- z_2 – the amount of basification agent used (g / L, in relation to the float);
- z_3 – duration of treatment (hours).

The effect of these factors on two technologically measurable parameters whose meaning is related to tanning is aimed, as follows:

- y_1 – shrinkage temperature of the fur dermis at the end of tanning (°C);
- y_2 – final pH of the tanning float, after basification.

A complete factorial experiment CFE 2^3 was conducted based on which information was obtained on the way and degree (extent) to which the selected factors influence the final features of tanning. The experimental matrix, the correspondence between real and encoded variables, as well as the measured factors are presented in Table 1.

mecanismelor după care procesul de tăbăcire decurge, precum şi rolul exact al acizilor dicarboxilici.

Varianta de tăbăcire cu bazificare

S-au luat în considerare factorii clasici de influenţă la tăbăcire, respectiv:

- z_1 – oferta de Cr_2O_3 (g / L, faţă de flotă);
- z_2 – cantitatea de agent de bazificare utilizată (g / L, faţă de flotă);
- z_3 – durata tratamentului (ore).

Se va urmări efectul acestor factori asupra a doi parametri măsurabili tehnologic şi cu semnificaţie legată de desfăşurarea tăbăcirii, respectiv:

- y_1 – temperatura de contracţie a dermei blănii la finalul tăbăcirii (°C);
- y_2 – pH-ul final al flotei de tăbăcire, după bazificare.

S-a optat pentru realizarea unui experiment factorial complet de tipul EFC 2^3, în baza căruia să se obţină informaţii asupra modului şi gradului (măsurii) în care factorii aleşi influenţează mărimile de final ale tăbăcirii. Matricea experimentală, corespondenţa între variabilele reale şi cele de codificare, precum şi mărimile măsurate sunt prezentate în Tabelul 1.

Table 1: Matrix of CFE 2^3 experimental plan and values of measured factors
Tabelul 1: Matricea planului experimental EFC 2^3 şi valorile mărimilor măsurate

	Encoded variables *Variabile de codificare*				Real variables *Variabile reale*			Measured responses *Parametri măsuraţi*	
Experiment no. *Număr experienţă*	x_0	x_1	x_2	x_3	z_1 Offer, *Oferta,* g / L Cr_2O_3	z_2 Amount, *Cantitatea,* g / L $NaHCO_3$	z_3 Duration, Hours *Durata, ore*	y_1 T_c °C	y_2 Final pH *pH final*
	Factors: *Mărimi:* Measuring units: *Unităţi de măsură:*								
1.	+ 1	- 1	- 1	- 1	0.3	0.0	18	68	3.9
2.	+ 1	+ 1	- 1	- 1	1.2	0.0	18	54	4.0
3.	+ 1	- 1	+ 1	- 1	0.3	0.9	18	66	4.1
4.	+ 1	+ 1	+ 1	- 1	1.2	0.9	18	71	4.0
5.	+ 1	- 1	- 1	+ 1	0.3	0.0	36	67	4.0
6.	+ 1	+ 1	- 1	+ 1	1.2	0.0	36	57	3.9
7.	+ 1	- 1	+ 1	+ 1	0.3	0.9	36	68	4.3
8.	+ 1	+ 1	+ 1	+ 1	1.2	0.9	36	69	3.9

The eight experiments in the experimental plan were done in parallel, according to the following technological prescriptions. In order to ensure control of the float temperature throughout the tanning process, the Dose VGI 30557 stainless steel drum with jacket was used (1200 mm diameter, 500 mm width). Only the central areas of skins with furs were subjected to tanning, in order to avoid wool felting, during stirring in relatively small floats.

Standard pickling:

1000 % float, 18 20°C;

40 g / L industrial salt with pickle float density of 1.025 g / mL;

65 g / L industrial salt with pickle float density of 1.042 g / mL;

- fur skins are introduced in the thermostated float;
- 60 min. static;

5 g / L dicarboxylic acid blend dissolved in pickled float, according to [3];

- 18 hours, static;
- after removing from the float, pickled fur skins were subjected to centrifugation, then they were set to rest in pickled state, for 18 hours, laid on wooden platforms and covered with polyethylene sheets;
- the pickling float remained in the facility.

Tanning:

- over the pickling float;
- fur skins are introduced in the float and stirred for 30 minutes, for uniform rehydration;

0.3 1.2 g / L Cr_2O_3 (basic salt 33° Sch), according to the experimental plan;

- 6 hours, intermittent stirring;
- basification, if needed, according to the experimental plan;
- 2 hours, intermittent stirring;
- static until the end of the duration prescribed in the experimental plan.

At the end of each experiment, the float pH was measured and the shrinkage temperature of the tanned dermis was determined, using the mean of five such determinations (the value was rounded off to the closest whole number). Shrinkage temperature was determined using a Giuliani IG/TG device, in solution containing 110 g / L NaCl and 145 g / L glycerin. Before determination, the samples were shaved, to completely remove wool hairs.

Cele opt experienţe cuprinse în planul experimental s-au realizat în paralel, conform următoarelor prescripţii tehnologice. Pentru a asigura controlul temperaturii flotei pe întreaga durată a tăbăcirii s-a lucrat în butoi Dose VGI 30557 (diametru 1200 mm, lăţime 500 mm), din oţel inoxidabil, cu manta. Doar porţiunile centrale ale pieilor cu blană s-au supus tăbăcirii, pentru a evita împâslirea firelor de lână, în cursul agitării în flote relativ mici.

Piclare standard:

1000 % flotă, 18 20°C;

40 g / L sare industrială cu densitatea flotei de saramură 1.025 g / mL;

65 g / L sare industrială cu densitatea flotei de saramură 1.042 g / mL;

- pieile cu blană se introduc în flota termostatată;
- 60 min. static;

5 g / L amestec acizi dicarboxilici dizolvat în saramură, conform [3];

- 18 ore, static;
- după scoaterea din flotă, pieile cu blană piclate s-au supus centrifugării, apoi s-au menţinut la odihnă în stare piclată, timp de 18 ore, întinse pe platforme din lemn şi acoperite cu folie din polietilenă;
- flota de piclare s-a menţinut în utilaj.

Tăbăcire:

- peste flota de piclare;
- pieile cu blană se introduc în flota din utilaj şi se agită timp de 30 minute, pentru rehidratarea uniformă;

0,3 1,2 g / L Cr_2O_3 (sare bazică 33° Sch), conform planului experimental;

- 6 ore, agitare intermitentă;
- bazificare, dacă este cazul, conform planului experimental;
- 2 ore, agitare intermitentă;
- static până la încheierea duratei prescrise în planul experimental.

După încheierea fiecărui experiment, s-a măsurat pH-ul flotei şi s-a determinat temperatura de contracţie a dermei tăbăcite, utilizând media a cinci astfel de determinări (valoarea s-a rotunjit la întregul cel mai apropiat). Temperatura de contracţie s-a determinat utilizând un aparat Giuliani IG/TG, în soluţie ce conţine 110 g / L NaCl şi 145 g / L glicerină. Înaintea determinării, probele s-au ras, pentru îndepărtarea completă a firelor de lână.

Variant of Tanning with Acid Correction

The influential factors taken into account are:

- z_1 – Cr_2O_3 offer (g / L, in relation to the float);
- z_2 – the amount of formic acid for acid correction (mL / L, in relation to the float);
- z_3 – duration of treatment (hours).

The effect of these factors on the same two technological parameters is aimed, as in the previous experimental variant, namely:

- y_3 – shrinkage temperature of the fur dermis at the end of tanning (°C);
- y_4 – final pH of the tanning float, when the operation is done without basification.

The mean values of these parameters before tanning are:

- shrinkage temperature of the pickled dermis: 44°C;

- float pH at the end of pickling, reached after acid correction: 3.2.

A complete factorial experiment CFE 2^3 was conducted based on which information was obtained on the way and degree (extent) to which the selected factors influence the final features of tanning. The experimental matrix, the correspondence between real and encoded variables, as well as the measured factors are presented in Table 2.

Varianta de tăbăcire cu corecţie acidă

Factorii de influenţă luaţi în considerare sunt:

- z_1 – oferta de Cr_2O_3 (g / L, faţă de flotă);
- z_2 – cantitatea de acid formic destinată corecţiei acide (mL / L, faţă de flotă);
- z_3 – durata tratamentului (ore);

Se va urmări efectul lor asupra aceloraşi doi parametri tehnologici ca şi în varianta experimentală anterior tratată, respectiv:

- y_3 – temperatura de contracţie a dermei blănii la finalul tăbăcirii (°C);
- y_4 – pH-ul final al flotei de tăbăcire, atunci când operaţia se execută fără bazificare.

Valorile medii ale acestor parametri înaintea startului tăbăcirii sunt:

- temperatura de contracţie a dermei piclate: 44°C;

- pH-ul flotei la finalul piclării, atins în urma corecţiei acide: 3,2.

S-a optat pentru realizarea unui experiment factorial complet de tipul EFC 2^3, în baza căruia să se obţină informaţii asupra modului şi gradului (măsurii) în care factorii aleşi influenţează mărimile de final ale tăbăcirii. Matricea experimentală, corespondenţa între variabilele reale şi cele de codificare, precum şi mărimile măsurate sunt prezentate în Tabelul 2.

Table 2: Matrix of CFE 2^3 experimental plan and values of measured factors
Tabelul 2: Matricea planului experimental EFC 2^3 şi valorile mărimilor măsurate

	Encoded variables *Variabile de codificare*				Real variables *Variabile reale*			Measured responses *Parametri măsuraţi*	
Experiment no. *Număr experienţă*	x_0	x_1	x_2	x_3	z_1 Offer, *Oferta,* g / L Cr_2O_3	z_2 Amount, *Cantitatea,* mL / L HCOOH	z_3 Duration, Hours *Durata, ore*	y_3 T_c °C	y_4 Final pH *pH final*
	Factors: *Mărimi:* Measuring units: *Unităţi de măsură:*								
1.	+ 1	- 1	- 1	- 1	0.3	0.0	18	79	4.9
2.	+ 1	+ 1	- 1	- 1	1.2	0.0	18	83	4.0
3.	+ 1	- 1	+ 1	- 1	0.3	2.0	18	70	3.7
4.	+ 1	+ 1	+ 1	- 1	1.2	2.0	18	68	3.6
5.	+ 1	- 1	- 1	+ 1	0.3	0.0	36	73	4.3
6.	+ 1	+ 1	- 1	+ 1	1.2	0.0	36	83	4.1
7.	+ 1	- 1	+ 1	+ 1	0.3	2.0	36	68	3.7
8.	+ 1	+ 1	+ 1	+ 1	1.2	2.0	36	77	3.7

The eight experiments in the experimental plan were done in parallel, under the same conditions as in the previous variant, according to the following technological prescriptions.

Standard pickling:

1000 % float, 18 20°C;

40 g / L industrial salt with pickle float density of 1.025 g / mL;

- fur skins are introduced in the thermostated float;
- 60 min. static;

5 g / L dicarboxylic acid blend dissolved in pickled float, according to [3];

- 18 hours, static.

Tanning:

- over the pickling float;
- acid correction: 0 – 2 mL / L formic acid according to the experimental plan;

0.3 1.2 g / LCr_2O_3 (basic salt 33° Sch), according to the experimental plan;

- 2 hours, intermittent stirring;
- static until the end of the duration prescribed in the experimental plan.

The numeric values of obtained responses, together with the experimental matrix, have been processed using MS Excel 2007 software, based on algorithms described in [4] and [5]. Mathematical polynomial models thus obtained were statistically validated applying the student test for coefficients and the Fischer test for adequacy. Only the models which have passed the adequacy test will be further discussed.

RESULTS AND DISCUSSIONS

Variant of Tanning with Basification

As a result of specific calculations, equations were obtained providing the dependence of measurable factors on the influential factors, in encoded variables. These have been statistically processed, in order to select significant factors. To obtain interpolation equations useful in practice, a return to real variables

Cele opt experienţe cuprinse în planul experimental s-au realizat în paralel, în aceleaşi condiţii ca şi în cazul variantei anterioare, conform prescripţiilor tehnologice de mai jos.

Piclare standard:

1000 % flotă, 18 20°C;

40 g / L sare industrială cu densitatea flotei de saramură 1.025 g / mL;

- pieile cu blană se introduc în flota termostatată;
- 60 min. static;

5 g / L amestec acizi dicarboxilici dizolvat în saramură, conform [3];

- 18 ore, static;

Tăbăcire:

- peste flota de piclare;
- corecţie acidă: 0-2 mL / L acid formic conform planului experimental;

0,3 1,2 g / LCr_2O_3 (sare bazică 33° Sch), conform planului experimental;

- 2 ore, agitare intermitentă;
- static până la încheierea duratei prescrise în planul experimental.

Valorile numerice ale răspunsurilor obţinute, împreună cu matricea experimentală, au fost prelucrate prin utilizarea aplicaţiei software MS Excel 2007, bazate pe algoritmi descrise în [4] şi [5]. Modelele matematice de tip polinomial astfel obţinute au fost validate statistic prin aplicarea testului Student pentru coeficienţi şi respectiv a testului Fischer pentru adecvanţă. În continuare se vor discuta doar modelele care au trecut testul de adecvanţă.

REZULTATE ŞI DISCUŢII

Varianta de tăbăcire cu bazificare

În urma calculelor specifice s-au obţinut ecuaţiile ce dau dependenţa mărimilor măsurabile funcţie de factorii de influenţă, în variabile de codificare. Acestea au fost prelucrate statistic, în vederea selectării factorilor semnificativi. Pentru obţinerea unor ecuaţii de interpolare utile în practică s-a realizat revenirea la was done in models determined according to the CFE 2^3 experiment. Results are presented in Table 4. Mathematical relations used to calculate coefficients of these models in real variables are presented below.

- The general relation of turning real variables into encoded variables is:

variabile reale în modelele determinate conform experimentului EFC 2^3. Rezultatele se prezintă în Tabelul 4. Relaţiile matematice utilizate pentru a calcula coeficienţii acestor modele în variabilele reale sunt prezentate mai jos.

- Relaţia generală de transformare a variabilelor reale în variabile de codificare este:

$$x_i = \frac{z_i - z_{0i}}{\frac{z_{max} - z_{min}}{2}} = \frac{2(z_i - z_{0i})}{z_{max} - z_{min}} = k \cdot z_i - k \cdot z_{0i} \tag{1}$$

where / *unde*: $k = \frac{2}{(z_{max} - z_{min})_i}$

$$x_i x_j = k_i k_j z_i z_j - k_i k_j z_i z_{0j} - k_i k_j z_{0i} z_y + k_i k_j z_{0i} z_{0j} \tag{2}$$

where / *unde*: $k_i = \frac{2}{(z_{max} - z_{min})_i}$, $\quad k_j = \frac{2}{(z_{max} - z_{min})_j}$

- Variables x_i and $x_i x_j$ in relations (1) and (2) are to be replaces in polynomial models expressed in encoded variables. To simplify calculations, Table 3 was drawn up.

- Variabilele x_i şi $x_i x_j$ din relaţiile (1) şi (2) urmează să fie înlocuite în modelele polinomiale exprimate în variabile codificate. Pentru uşurinţa calculelor s-a întocmit Tabelul 3.

Table 3: Relations of returning to real variables
Tabelul 3: Relaţii de revenire la variabilele reale

Coefficients *Coeficienţi*	z_1 g / mL	z_2 mL / L	z_3 hours *ore*
z_{max}	1.2	0.9	36
z_{min}	0.3	0	18
$z_0 = \frac{z_{max} + z_{min}}{2}$	0.75	0.45	27
$z_{max} - z_{min}$	0.9	0.9	18
$k = \frac{2}{z_{max} - z_{min}}$	2.22	2.22	0.11

Table 4: Equations established according to the experimental plan for the variant with basification
Tabelul 4: Ecuaţiile stabilite conform planului experimental pentru varianta cu bazificare

Initial equations, in encoded variables, x_i *Ecuaţiile iniţiale în variabile de codificare, x_i*	
$y_1 = 63,75 - x_1 + 4,75x_2 - x_3 + 1,25x_1x_2 + 2,5x_1x_3 + x_2x_3 - 2,25x_1x_2x_3$ $y_2 = 4,0125 - 0,0125x_1 + 0,062x_2 + 0,0125x_3 - 0,0625x_1x_2 - 0,625x_1x_3 + 0,0125x_2x_3 + 0,0375x_1x_2x_3$	(3)
Interpolation equations in real variables, z_i (influential factors) *Ecuaţiile de interpolare în variabile reale, z_i (factori de influenţă)*	
$y_1 = 81,024 - 36,672z_1 - 38,52z_2 - 0,463z_3 + 39,506z_1z_2 + 1,17z_1z_3 + 1,17z_2z_3 - 1,234z_1z_2z_3$ $y_2 = 261,36 + 62,233z_1 + 1,924z_2 + 47,3z_3 - 1,975z_1z_2 - 69,13z_1z_3 - 0,987z_2z_3 + 1,64z_1z_2z_3$	(4)

To facilitate interpretations of experimental variable influences on measured responses, models validated into real variables are graphically represented in Figures 1 and 2. Curve groups resulted are similar to those expressed in encoded variables, and therefore, result discussion can be done based on simpler polynomial models, in encoded variables.

Pentru a uşura interpretarea influenţelor variabilelor experimentale asupra răspunsurilor măsurate, modelele validate în variabile reale sunt reprezentate grafic în Figurile 1 şi 2. Familiile de curbe rezultate sunt similare cu cele exprimate în variabile de codificare şi, prin urmare, discutarea rezultatelor se poate face pe baza modelelor polinomiale mai simple, în variabile de codificare.

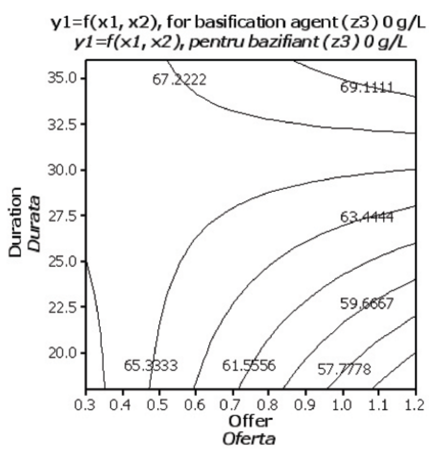


Figure 1. Variation of shrinkage temperature depending on the working conditions in tanning, variant with basification, $y_1 = f(z_1, z_2)$
Figura 1. Variaţia temperaturii de contracţie în funcţie de condiţiile de lucru la tăbăcire, varianta cu bazificare, $y_1 = f(z_1, z_2)$

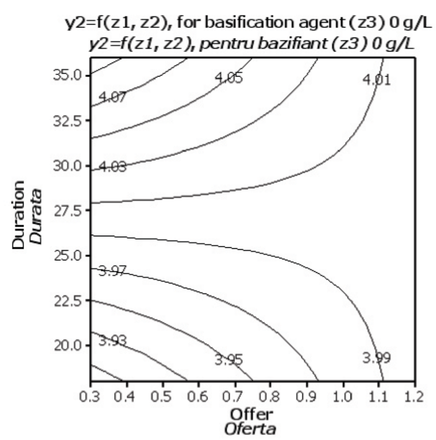


Figure 2. Variation of final pH depending on working conditions in tanning, variant with basification, $y_2 = f(z_1, z_2)$
Figura 2. Variaţia pH-ului final în funcţie de condiţiile de lucru la tăbăcire, varianta cu bazificare, $y_2 = f(z_1, z_2)$

(1) – The factor with the most significant influence on increasing the shrinkage temperature in tanning furs previously pickled using dicarboxylic acids is the duration of the process, given that towards the end of the operation a basification with sodium bicarbonate is applied.

(1) – Factorul cu cea mai semnificativă influenţă asupra creşterii temperaturii de contracţie la tăbăcirea blănurilor anterior piclate cu acizi dicarboxilici este durata procesului, în condiţiile în care către finele operaţiei se aplică o bazificare cu bicarbonat de sodiu.

(2) – Due to the relatively high pH at which tanning starts (in the pickling float), a series of processes are promoted, leading to the aggregation of tanning complexes, to the increase of their molecular volume and the increase of their affinity to the protein substrate. Consequently, tanning will take place quickly and superficially; large amounts of chromium complexes are deposited in the outer layers of the dermis, which will block the diffusion in depth of the section. This effect is highlighted in the mathematical model obtained through the fact that factors 1 and 3 (Cr_2O_3 offer, and the basification agent offer respectively), negatively influence the increase of shrinkage temperature through tanning.

(3) – The way in which selected factors influence the final pH of the tanning float is framed within the general context of influences to tanning.

(4) – Increasing the basic salt offer, it leads to the development of a corresponding acidity amount in the float, due to the hydrolysis processes that the chromium complexes undergo on dilution. This is transposed by the negative sign of the x_1 term coefficient.

Variant of Tanning with Acid Correction

Results obtained after modeling are presented in Table 6. Mathematical relations used to calculate coefficients of these models in real variables are those given in equations (1) and (2). Variables x_i and x_{ij} in those equations are to be replaced in the polynomial models expressed in encoded variables. To simplify calculations, Table 5 was drawn up.

(2) – Datorită pH-ului relativ ridicat la care se începe tăbăcirea (în flota de piclare), sunt promovate o serie de procese ce duc la agregarea prin olificare a complecşilor tananţi, la creşterea volumului lor molecular şi la mărirea afinităţii lor faţă de substratul proteic. În consecinţă tăbăcirea va avea loc rapid şi doar superficial, în straturile exterioare ale dermei depunându-se cantităţi mari de complecşi de crom, care vor bloca difuzia în profunzimea secţiunii. Acest efect este evidenţiat în modelul matematic obţinut prin aceea că factorii 1 şi 3 (oferta de Cr_2O_3, respectiv oferta de agent de bazificare) influenţează negativ creşterea temperaturii de contracţie prin tăbăcire.

(3) – Modul în care factorii aleşi influenţează pH-ul final al flotei de tăbăcire se înscrie în contextul general al influenţelor la tăbăcire.

(4) – Crescând oferta de sare bazică, aceasta conduce la dezvoltarea în flotă a unei cantităţi de aciditate corespunzătoare, datorată proceselor de hidroliză pe care complecşii de crom le suferă la diluare. Acest fapt se traduce prin semnul negativ al coeficientului termenului x_1.

Varianta de tăbăcire cu corecţie acidă

Rezultatele obţinute în urma modelării se prezintă în Tabelul 6. Relaţiile matematice utilizate pentru a calcula coeficienţii acestor modele în variabilele reale sunt cele redate în relaţiile (1) şi (2). Variabilele x_i şi x_{ij} din respectivele relaţii urmează să fie înlocuite în modelele polinomiale exprimate în variabile codificate. Pentru uşurinţa calculelor s-a întocmit Tabelul 5.

Table 5: Relations of returning to real variables
Tabelul 5: Relaţii de revenire la variabilele reale

Coefficients *Coeficienţi*	z_1 g / mL	z_2 mL / L	z_3 hours *ore*
z_{max}	1.2	2	36
z_{min}	0.3	0	18
$z_0 = \frac{z_{max} + z_{min}}{2}$	0.75	1	27
$z_{max} - z_{min}$	0.9	2	18
$k = \frac{2}{z_{max} - z_{min}}$	2.22	1	0.11

Table 6: Equations established according to the experimental plan for the variant with acid correction
Tabelul 6: Ecuaţiile stabilite conform planului experimental pentru varianta cu corecţie acidă

Initial equations in encoded variables, x_i *Ecuaţiile iniţiale în variabile de codificare, x_i*	
$y_3 = 75,125 + 2,625x_1 - 4,375x_2 + 0,125x_3 - 0,875x_1x_2 + 2,12x_1x_3 + 1,625x_2x_3 + 0,625x_1x_2x_3$ $y_4 = 4,0 - 0,15x_1 - 0,325x_2 - 0,05x_3 + 0,125x_1x_2 + 0,1x_1x_3 + 0,075x_2x_3 - 0,075x_1x_2x_3$	(5)
Interpolation equations in real variables, z_i (influential factors) *Ecuaţiile de interpolare în variabile reale, z_i (factori de influenţă)*	
$y_3 = 88,079 - 0,28z_1 - 4,66z_2 - 0,44z_3 - 6,11z_1z_2 + 0,37z_1z_3 + 0,065z_2z_3 + 0,16z_1z_2z_3$ $y_4 = 6,017 - 1,772z_1 - 1,118z_2 - 0,045z_3 + 0,77z_1z_2 + 0,0062z_1z_3 + 0,21z_2z_3 - 0,018z_1z_2z_3$	(6)

To facilitate interpretations of experimental variable influences on measured responses, models validated into real variables are graphically represented in Figures 3, 4, 5 and 6. Curve groups resulted are similar to those expressed in encoded variables, and therefore, result discussion can be done based on simpler polynomial models, in encoded variables.

Pentru a uşura interpretarea influenţelor variabilelor experimentale asupra răspunsurilor măsurate, modelele validate, în variabile reale, sunt reprezentate grafic în Figurile 3, 4, 5 şi 6. Familiile de curbe rezultate sunt similare cu cele exprimate în variabile de codificare şi, prin urmare, discutarea rezultatelor se poate face pe baza modelelor polinomiale mai simple, în variabile de codificare.

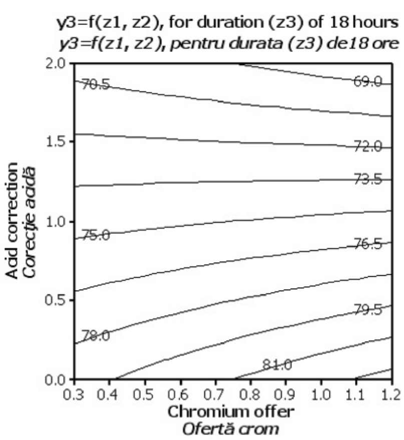


Figure 3. Variation of shrinkage temperature depending on the working conditions in tanning, variant with acid correction, $y_3 = f(z_1, z_2)$
Figura 3. Variaţia temperaturii de contracţie în funcţie de condiţiile de lucru la tăbăcire, varianta cu corecţie acidă, $y_3 = f(z_1, z_2)$

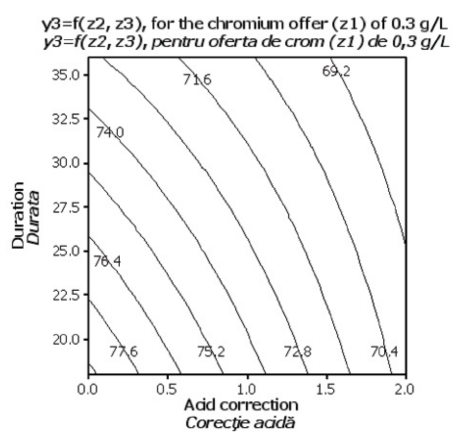


Figure 4. Variation of shrinkage temperature depending on the working conditions in tanning, variant with acid correction, $y_3 = f(z_2, z_3)$
Figura 4. Variaţia temperaturii de contracţie în funcţie de condiţiile de lucru la tăbăcire, varianta cu corecţie acidă, $y_3 = f(z_2, z_3)$

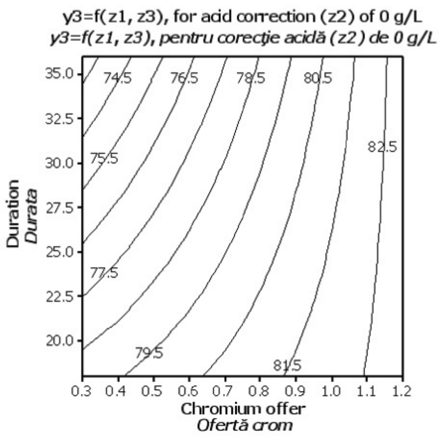


Figure 5. Variation of shrinkage temperature depending on the working conditions in tanning, variant with acid correction, $y_3 = f(z_1, z_3)$
Figura 5. Variaţia temperaturii de contracţie în funcţie de condiţiile de lucru la tăbăcire, varianta cu corecţie acidă, $y_3 = f(z_1, z_3)$

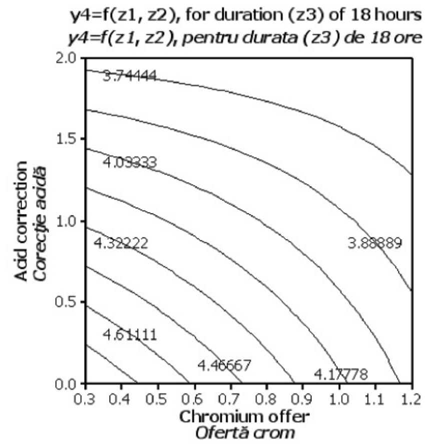


Figure 6. Variation of final pH depending on working conditions in tanning, variant with acid correction, $y_4 = f(z_1, z_2)$
Figura 6. Variaţia pH-ului final în funcţie de condiţiile de lucru la tăbăcire, varianta cu corecţie acidă, $y_4 = f(z_1, z_2)$

(1) – The factor with the most significant influence on increasing the shrinkage temperature in tanning with acid correction of the float is the tanning agent offer.

(2) – Since acid correction prevents the phenomena of aggregation, and therefore, those of increasing the affinity of chromium complexes to the dermis, this factor will have a negative influence on increasing the shrinkage temperature in tanning, in the intervals when tests were done.

(3) – It is found that the duration of the tanning operation has an insignificant influence on the final pH value in tanning, under the technological working conditions.

(4) – The influence of the tanning agent offer and the influence of acid correction are the expected ones.

(1) – Factorul cu cea mai mare influenţă asupra creşterii temperaturii de contracţie la tăbăcirea cu corecţie acidă a flotei este oferta de agent tanant.

(2) – Deoarece prin corecţia acidă se preîntâmpină fenomenele de agregare prin olificare, şi deci de creştere a afinităţii complecşilor de crom faţă de dermă, acest factor va avea o influenţă negativă asupra creşterii temperaturii de contracţie la tăbăcire, în intervalele de timp în care s-au efectuat încercările.

(3) – Se constată că durata operaţiei de tăbăcire are o influenţă nesemnificativă asupra valorii pH-ului final la tăbăcire, în condiţiile tehnologice în care s-a lucrat.

(4) – Influenţa ofertei de agent tanant şi influenţa corecţiei acide sunt cele logic aşteptate.

CONCLUSIONS

Starting from a mean value of about 44°C of the shrinkage temperature of fur dermis pickled using dicarboxylic acids, through tanning with chromium salts, an increase of approximately 20 25°C is obtained in the variant with basification and of 30°C respectively, in the variant with acid correction. However, these values result at low tanning agent offers compared to

CONCLUZII

Pornind de la o valoare medie de circa 44°C a temperaturii de contracţie a dermei blănurilor piclate cu acizi dicarboxilici, prin tăbăcirea cu săruri de crom se obţine un spor de circa 20 25°C în varianta cu bazificare şi respectiv de circa 30°C, în varianta cu corecţie acidă. Aceste valori rezultă însă la oferte mici de agent tanant comparativ cu acelea utilizate curent în practica those currently used in technological practice, namely of maximum 1.2 g / L, compared to 2.0 – 2.5 g / L of classic industrial recipes.

A more significant increase of the recovering capacity of the shrinkage temperature is recorded in the case of tanning treatment with acid correction of the float pH. This is due to diffusion improvement, and very likely, to the improvement of tanning agent distribution in fur section.

In the context of acid correction (with formic acid), basically the whole amount of dicarboxylic acids in the tanning float and in the dermis section will be found in undissociated state. In this state, the molecule of dicarboxylic acids has very high complexing affinity compared to trivalent chromium complexes, penetrating inside and serving as binder. Thus, their reactivity and even the character of cationic chromium complexes are modified, which is favourable to a yield increase of the binding in the dermis and to the float exhaustion implicitly.

Thus, compared to basification, the acid correction of the final pickling float with dicarboxylic acids, before dosing chromium tanning salts, is capable of leading to much improved technological and economic effects.

Acknowledgements

This paper was elaborated within PNCDI II, INNOVATION Program, Contract no. 272 E (EUREKA), entitled „Innovative and Advanced Technologies on the Efficient Use of Chemical Products for Fur Processing”.

tehnologică, respectiv de maximum 1,2 g / L, faţă de cele 2,0-2,5 g / L din reţetele industriale clasice.

O creştere mai importantă a capacităţii de recuperare a temperaturii de contracţie se înregistrează în cazul tratamentului de tăbăcire cu corecţie acidă a pH-ului flotei. Aceasta se datorează îmbunătăţirii difuziei şi, foarte probabil, îmbunătăţirii repartiţiei agentului tanant în secţiunea blănurilor.

În contextul corecţiei acide (cu acid formic), practic întreaga cantitate de acizi dicarboxilici prezenţi în flota de tăbăcire şi în secţiunea dermei se vor găsi în stare nedisociată. În această stare, molecula acizilor dicarboxilici are o foarte mare afinitate de complexare faţă de complecşii de crom trivalent, pătrunzând în sfera interioară şi funcţionând drept liganzi. Astfel, reactivitatea lor şi chiar caracterul complecşilor cationici de crom se modifică, fapt favorabil unei creşteri a randamentului de legare în dermă şi implicit, epuizării flotei.

Aşadar, comparativ cu bazificarea, măsura de corecţie acidă a flotei finale de piclare cu acizi dicarboxilici, înaintea dozării sărurilor tanante de crom, este capabilă de a conduce la efecte tehnologice şi economice mult îmbunătăţite.

Menţiune

Această lucrare a fost elaborată în cadrul PNCDI II, Programul INOVARE, Contract nr. 272 E (EUREKA), cu titlul „Tehnologii inovative şi avansate privind utilizarea eficientă a produselor chimice pentru prelucrarea blănurilor”.

REFERENCES

1. Cuq, M.H., Palevody, C., Delmas, M., “Fundamental Study of Cross-linking of Collagen with Chrome Tanning Agents in Traditional and Cr.A.B. Processes”, *J. Soc. Leath. Tech. Chem.*, **1999**, 83, 233- 238.
2. Box, G.E.P., Draper, N.R., Response Surfaces, Mixtures and Ridge Analyses, 2nd Edition, Wiley-Interscience, Hoboken, New Jersey, **2007**, 92-118.
3. Maier, S.S., Deselnicu, V., Maier, V., Niculescu, O., “The Influence of some Technological Parameters on the Pickling of Sheepskins Using Dicarboxylic Acids”, *Leather and Footwear Journal*, **2010**, 10(3), 13.
4. Verschuuren, G.M., Excel 2007 for Scientists and Engineers, 2nd Edition, Holy Macro Books, Uniontown, Ohio, **2008**, 138-144, 167-170, 242-247.
5. Deming, S.N., Morgan, S.L., Experimental Design. A Chemometric Approach, Elsevier Science Publishers BV, Amsterdam, **1987**, 87-100, 135-156, 181-221.

CHILDREN'S FOOTWEAR – HEALTH, COMFORT, FASHION

ÎNCĂLŢĂMINTEA PENTRU COPII – SĂNĂTATE, CONFORT, MODĂ

Traian FOIASI[*], **Mirela PANTAZI**

INCDTP – Division: Leather and Footwear Research Institute, Bucharest, email: icpi@icpi.ro

CHILDREN'S FOOTWEAR – HEALTH, COMFORT, FASHION

ABSTRACT. Basic factors: health, comfort, fashion are indispensable in elaborating a high quality product to meet high consumer demands. Anthropometric studies in 3D system allow choosing the best solutions regarding quantification and selection of necessary parameters in elaborating the spatial structure of the last, which becomes the starting point in product design. Advanced technologies, whose increasing emphasis is on elaborating ecologic materials, in relation to studies in the field of medicine and biomechanics, lead to health and comfort for the foot. The multitude of materials, the characteristics they must meet, the method of combining pieces, anthropometric and biomechanics knowledge finally lead to ensuring the compatibility between foot and shoe. The influence that footwear has on the foot and on the feet of children in particular, in the growth and development phase, with repercussions on the entire organism, concerns both doctors and manufacturers equally, in order to create new assortments which correspond with the shape and anatomic dimensions of the foot and whose physical-mechanical characteristics must provide comfort, hygiene and appropriate microclimate. Design and stylistics studies make all the above be completed by visual and aesthetic impact, evoking emotion and joy.
KEY WORDS: children's footwear, health, comfort, style, design.

ÎNCĂLŢĂMINTEA PENTRU COPII – SANATATE, CONFORT, MODĂ

REZUMAT. Factorii fundamentali: sănătate, confort, modă, sunt indispensabili în elaborarea unui produs care se vrea a fi de înaltă calitate şi care să răspundă cu mare exigenţă cerinţelor consumatorului. Studiile antropometrice în sistem 3D permit alegerea celor mai bune soluţii privind cuantificarea şi selectarea parametrilor necesari în elaborarea structurii spaţiale a calapodului care devine punctul de pornire în proiectarea produsului. Tehnologiile avansate, care pun un accent tot mai mare pe elaborarea materialelor ecologice, relaţionate cu studiile din domeniul medicinii şi biomecanicii, duc la sănătatea şi confortul piciorului. Multitudinea de materiale, caracteristicile pe care trebuie să le îndeplinească acestea, modul de îmbinare a pieselor, cunoştinţele de biomecanică şi antropometrie conduc în final la asigurarea compatibilităţii picior – încălţăminte. Influenţa pe care o exercită încălţămintea asupra piciorului şi îndeosebi asupra picioarelor copiilor în faza de creştere şi dezvoltare, cu repercusiuni asupra sănătăţii întregului organism, îi preocupă în egală măsură atât pe medici cât şi pe producători pentru crearea de noi sortimente, care să corespundă cu forma şi dimensiunile anatomice ale labei piciorului şi a căror caracteristici fizico-mecanice să ofere confortul, igiena şi microclimatul corespunzător. Studiile de design şi stilism fac ca toate cele amintite anterior sa fie încununate de impactul vizual şi estetic, să producă emoţie şi bucurie.
CUVINTE CHEIE: încălţăminte copii, sănătate, confort, stil, design.

LES CHAUSSURES POUR LES ENFANTS – SANTÉ, CONFORT, MODE

RÉSUMÉ. Les facteurs fondamentaux: la santé, le confort, la mode, sont essentiels au développement d'un produit de haute qualité et qui répond aux exigences élevées des clients. Les études anthropométriques dans le système 3D permettent de choisir les meilleures solutions pour quantifier et sélecter les paramètres nécessaires au développement de la structure spatiale du bloc qui devient le point de départ pour la conception des produits. Les technologies avancées qui mettent l'accent sur le développement de matériaux organiques, liées à des études dans le domaine de la médecine et de la biomécanique, conduisent à la santé et au confort des pieds. La multitude des matériaux, les caractéristiques qu'ils doivent respecter, la combinaison des pièces, les connaissances de biomécanique et d'anthropométrie aboutissent à assurer la compatibilité pied – chaussures. L'influence exercée sur le pied par les chaussures, et particulièrement sur les pieds des enfants dans la phase de croissance et de développement, avec des conséquences sur la santé de tout le corps, concerne également les médecins et les fabricants en vue de créer de nouvelles variétés, qui correspondent à la forme et aux dimensions anatomiques du pied et dont les caractéristiques physiques et mécaniques assurent le confort, l'hygiène et le microclimat adéquate. Les études de design et stylistique complètent les caractéristiques ci-dessus avant par l'impact visuel et esthétique, pour produire l'émotion et la joie.
MOTS CLÉS: chaussures pour les enfants, santé, confort, style, design.

INTRODUCTION

A visit in kindergartens and schools leaves one surprised upon seeing many children wearing clothing and accessories from major fashion labels. Chasing branded products has already become a trend, even in these times of crisis; therefore, these little obsessions cause large deficits in parents' budgets. All these are mainly due to commercials. Children and teenagers are

INTRODUCERE

O vizită în grădiniţe şi şcoli te face să rămâi uimit când vezi că foarte mulţi copii poartă haine şi accesorii de la marile case de modă. Fuga după produsele de firmă a devenit deja un trend, chiar şi în aceste vremuri de criză, astfel încât aceste mici obsesii fac găuri destul de mari în bugetele părinţilor. Toate acestea se datorează în principal reclamelor. Copiii şi adolescenţii

** Correspondence to: Traian FOIASI, National Research and Development Institute for Textile and Leather – Leather and Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu St., Bucharest, email: icpi@icpi.ro*

the easiest to influence and are under the impression that if they own clothing and accessories from major labels, they become much more beautiful and sophisticated. They are usually dominated by the herd instinct and want to be admired by others. Often, branded products are a condition to be met in order to be included into a group.

Parents want to provide the best for their children and they find it difficult to say “no” when their happiness depends on an object that other children own. However, they must explain to their children that beauty does not have anything to do with the way they dress, and teach them to dress with good taste, to search for clothing items appropriate for their age, suitable for the childish world full of colours and fantasy. Children must not be turned into adults by means of clothing.

Colours must fit the child's personality and must suggest a positive attitude.

It is known that the foot of a child is extremely fragile and sensitive to actions exerted upon it, at mechanical and chemical level. Therefore, the most important role of children's footwear is that of protecting the foot and of facilitating its harmonious development. Children's footwear must be made of flexible, soft materials and must have correct and specially conceived design, to allow controlled deformation during walking. The flexibility/foot protection ratio must be optimal, allowing normal foot movement, at the same time protecting it against injuries and other mechanical shocks. In order to manufacture the upper ensemble of children's footwear, materials with sanogenetic characteristics will be selected, and for the lower ensemble, flexible, anti-slip materials.

The multitude of materials, the charac-teristics they must meet, the method of combining pieces, anthropometric and biomechanics knowledge finally lead to ensuring the compatibility between foot and shoe.

The literature mentions that approximately 50% of foot diseases can be attributed to or are favoured by wearing footwear incompatible to the shape and dimensions of the foot, or manufactured from non-hygienic raw materials. Circumstances are even more aggravating when it comes to children, whose bodies are growing and developing, and the disruption of

sunt cel mai uşor de influenţat şi au impresia că dacă deţin haine şi accesorii de firmă devin mai frumoşi şi mai sofisticaţi. Aceştia sunt dominaţi de obicei de spiritul de turmă şi vor să fie admiraţi de ceilalţi. De multe ori produsele de firmă sunt o condiţie pentru apartenenţă la un grup.

Părinţii vor să ofere copiilor ce este mai bun şi este greu să spui „nu” când fericirea lor depinde de un obiect pe care îl au şi alţi copii. Trebuie să explice totuşi copiilor faptul că frumuseţea nu are nimic de-a face cu felul în care se îmbracă, să păstreze o limită a bunului gust în ceea ce priveşte moda, să caute articole care se potrivesc cu vârsta copilăriei, cu lumea plină de culori şi fantezie. Copiii nu trebuie transformaţi prin îmbrăcăminte în oameni mari.

Culorile trebuie să fie în ton cu personalitatea copilului şi trebuie să sugereze o atitudine pozitivă.

Se ştie că piciorul unui copil este extrem de fragil şi sensibil la acţiunile exercitate asupra sa, la nivel mecanic şi chimic. De aceea, cel mai important rol al încălţămintei pentru copii este de a proteja piciorul şi de a-i facilita dezvoltarea armonioasă. Încălţămintea pentru copii trebuie să fie confecţionată din materiale flexibile, moi şi să aibă o proiectare corectă, special gândită, care să permită deformarea controlată în timpul mersului. Raportul flexibilitate/protecţie picior trebuie să fie unul optim, permiţând mişcarea normală a piciorului, protejându-l în acelaşi timp de lovituri şi de alte şocuri mecanice. Pentru confecţionarea ansamblului superior al încălţămintei de copii se vor selecţiona materiale cu caracteristici sanogenetice, iar pentru ansamblul inferior, materiale flexibile, antiderapante.

Multitudinea de materiale, caracteristicile pe care trebuie să le îndeplinească acestea, modul de îmbinare a pieselor, cunoştinţele de biomecanică şi de antropometrie conduc în final la asigurarea compatibilităţii picior – încălţăminte.

Literatura de specialitate menţionează că circa 50% din afecţiunile piciorului pot fi atribuite sau sunt favorizate de purtarea unei încălţăminte ce nu este compatibilă cu forma şi dimensiunile piciorului, sau este confecţionată din materii prime şi materiale neigienice. Circumstanţele sunt cu atât mai agravante dacă ne referim la copii, ale căror organisme sunt în formare şi dezvoltare, iar perturbarea acestor procese these processes can often have serious and sometimes irreversible consequences for the rest of their lives [1].

poate avea deseori consecinţe grave şi uneori ireversibile pe tot parcursul vieţii [1].

REQUIREMENTS IMPOSED ON CHILDREN'S FOOTWEAR

Requirements Related to Foot Anatomy, Physiology and Biomechanics

The discrepancy between the shape and internal dimensions of the shoe and those of the child's foot leads to the occurrence of irreversible deformations of the feet in time, these being forced to adapt to the inappropriate internal volume of the shoe [2].

A rational form of the shoe interior should provide maximum freedom of movement of the active leg muscles during walking.

The front part of the shoe must allow free movement of toes, given the fan position of this foot segment, as well as a large natural mobility. Inappropriate configuration and size of the front part of the shoe and an exaggerated stiffness in this area caused by deficient properties in the material that structures the product limit foot rotation in metatarsophalangeal joints and free movement in the interphalangeal joints.

In short and narrow shoes, fingers are compressed and cannot straighten completely; they bend in the interphalangeal joints. As a result of continuous pressure, toes are deformed, leading to the occurrence of “hammer toes” anomaly. A shoe with inadequate shape and size of the front area often requires additional efforts from the wearer during walking, decreasing stability and causing rapid cooling of the skin in the cold season as a result of blood circulation disruption.

Small shoes limit the elastic plantar behavior, specific for normal gait and alter rhythmic contraction of the muscles supporting the arch of the foot. During walking, when the foot is on the ground, the internal arch is elongated, returning to its normal curve when the foot is lifted. This rhythmic alternation is prevented in the case of small shoes, especially in children, whose feet quickly grow out of their shoes. As a result, foot deformities occur such as hammer toes, ingrown nails, calluses and even predisposition to hollow foot by constant leg muscle tension.

CERINŢE IMPUSE ÎNCĂLŢĂMINTEI PENTRU COPII

Cerinţe legate de anatomia, fiziologia şi biomecanica piciorului

Neconcordanţa între forma şi dimensiunile interioare ale încălţămintei şi cele ale piciorului copilului conduc în timp la deformaţii ireversibile ale picioarelor, forţate să se adapteze la volumul interior necorespunzător al încălţămintei [2].

O formă raţională a interiorului încălţămintei trebuie să asigure libertatea maximă de mişcare a muşchilor activi ai piciorului în timpul mersului.

Zona anterioară a încălţămintei trebuie să permită mişcarea liberă a degetelor, având în vedere poziţia în evantai al acestui segment al piciorului, precum şi mobilitatea naturală mare. Configuraţia şi dimensiunile necorespunzătoare ale zonei anterioare ale încălţămintei, o rigiditate exagerată a acestei zone cauzată de proprietăţi deficitare ale materialului ce structurează produsul limitează rotirea piciorului în articulaţiile metatarso-falangiene, ca şi mişcarea liberă în articulaţiile interfalangiene.

Într-o încălţăminte strâmtă şi scurtă, degetele sunt comprimate, nu se pot îndrepta complet, ele se încovoaie în articulaţiile interfalangiene. Ca rezultat al presiunilor permanente, degetele se deformează ducând la apariţia anomaliei „degete ciocan”. O încălţăminte având forma şi dimensiunile necorespunzătoare în zona anterioară necesită adesea eforturi suplimentare din partea purtătorului în mers, micşorând stabilitatea şi determinând răcirea rapidă a tegumentelor în sezonul rece ca rezultat al perturbării circulaţiei sanguine.

Încălţămintea scurtă limitează comportarea elastică plantară specifică unui mers normal şi alterează contracţia ritmică a musculaturii de susţinere a bolţii piciorului. În mers, când piciorul este în reazem pe sol, bolta internă se alungeşte, revenind la curbura normală când piciorul se desprinde de sol. Acest joc ritmic este împiedicat în cazul încălţămintei scurte, mai ales la copii, la care piciorul creşte repede şi deseori încălţămintea rămâne scurtă. Drept consecinţă, apar deformări ale piciorului ca: degete ciocan, unghii încarnate, bătături şi chiar predispoziţii către picior scobit prin încordarea permanentă a musculaturii piciorului.

Shoes too tight in the front area and high heels can generate foot diseases. Within this narrow tip, the thumb is pushed outside, causing hallux valgus and the little finger is pushed inside. The middle fingers, tucked between the thumb and the little finger, are forced to deform into a hammer shape in order to escape lateral pressures.

As a result of these deformations, the forefoot takes a triangular shape, adapting its conformation to the symmetry axis of the footwear and the transverse arch flattens out, and sometimes inverts, producing transversal flat foot. Callus occurrence in the deformed toes and under metatarsal heads, as well as ingrown nails aggravate the condition of the foot.

If, by contrast, shoes are too large, the foot has additional mobility and loses its stability, which may damage the connecting system (joints). Too large and/or too low-cut shoes continuous micro frictions cause erosion, bursitis and or calluses in the heel or toe region.

Walking in this kind of shoes becomes contracted, tedious, and the arch of the foot tends to flatten, as it is not laterally supported.

By means of its shape and inner dimensions, footwear must not exert undue pressure on the dorsal area of the foot.

The shape and size of the rear area of footwear should allow the heel placement in a safe position to prevent the foot from slipping forward when lifting the heel off the ground, but also to facilitate the impact of the foot on the support surface. This footwear area must evenly fit the foot in the heel area in order to prevent the shift of resistance system elements and the occurrence of flat foot anomaly. Using a properly preformed heel stiffener, made of materials ensuring stability of spatial shape of the shoe, throughout its use, is of decisive importance to the health of the child's foot.

The existence of excessive pressure in the heel of the foot caused by an inadequately shaped stiffener or made of overly rigid materials, a defective construction of uppers, can cause erosion in the Achilles tendon area, on the rear tarsus bones, and also injury of muscles located on the sides of the foot with repercussions on its health state.

Footwear for children should help the foot fulfill the basic functions of the locomotor apparatus – support and movement of the body.

According to the impact and lift off the support

O încălţăminte prea strâmtă în zona anterioară şi tocul înalt pot genera îmbolnăviri ale piciorului. În interiorul acestui vârf îngust, degetul mare este împins în exterior, realizând deformaţia de valgus a halucelui, iar degetul mic este împins în interior. Degetele mijlocii, înghesuite între degetul mare şi cel mic, sunt nevoite să se deformeze în ciocan pentru a scăpa de presiunile laterale.

În urma acestor deformări, antepiciorul ia formă triunghiulară, adaptându-şi conformaţia la axul de simetrie al încălţămintei, iar bolta transversală se aplatizează, uneori se inversează producând picior plat transversal. Apariţia bătăturilor la nivelul degetelor deformate, a calozităţilor sub capetele metatarsiene, a unghiilor încarnate accentuează suferinţa piciorului.

Dacă, dimpotrivă, încălţămintea este prea largă, piciorul are o mobilitate suplimentară, pierzându-şi stabilitatea, ceea ce poate deteriora sistemul de legătură (articulaţiile). Într-o încălţăminte prea largă şi/sau prea decoltată, microtraumatismele continue de frecare produc eroziuni, bursite şi bătături în regiunea călcâiului sau la nivelul degetelor.

Mersul cu o asemenea încălţăminte devine contractat, obositor, iar bolta piciorului, nefiind susţinută lateral, tinde să se aplatizeze.

Prin forma şi dimensiunile ei interioare, încălţămintea nu trebuie să exercite presiuni exagerate pe suprafaţa dorsală a piciorului.

Forma şi dimensiunile zonei posterioare ale încălţămintei trebuie să permită aşezarea călcâiului într-o poziţie sigură care să oprească alunecarea în faţă a piciorului la ridicarea călcâiului de pe sol, dar totodată să faciliteze impactul piciorului pe suprafaţa de reazem. Această zonă a încălţămintei trebuie să îmbrace şi să strângă uniform piciorul în zona călcâiului pentru a evita deplasarea elementelor sistemului de rezistenţă şi a favoriza apariţia anomaliei picior plat. De o importanţă hotărâtoare asupra stării de sănătate a piciorului copilului este utilizarea în componenţa încălţămintei a unui ştaif rigid, preformat corespunzător, din materiale care să asigure stabilitatea formei spaţiale a încălţămintei, pe toată durata exploatării ei.

Existenţa unor presiuni exagerate în zona de călcâi a piciorului, prin prezenţa în încălţăminte a unui ştaif de o formă neadecvată, sau din materiale excesiv de rigide, o construcţie defectuoasă a feţelor, pot determina apariţia eroziunilor în locul de fixare a tendonului lui Ahile pe oasele tarsului posterior, precum şi traumatisme ale muşchilor situaţi pe părţile laterale ale piciorului cu repercursiuni asupra stării de sănătate a acestuia.

Încălţămintea pentru copii trebuie să ajute piciorul în îndeplinirea funcţiilor de bază ale aparatului surface of the foot, shoes should provide a stable balance and shock damping, upon foot roll on the support surface – high flexibility, and in the transport phase (foot swing) – minimum energy consumption and an appropriate fit on the foot.

On structuring footwear, it should be considered that its lower ensemble – sole, insole, heel, etc. – must possess good damping capacity, thus acting as a seal between the foot and the support surface, absorbing the vertical load transmitted through the foot. Part of it is absorbed and another part distributed on the support surface. Excessive rigidity of the lower ensemble has a poor damping capacity, increasing the load to which the foot is subjected when walking, running, jumping. Reduced flexibility of the shoe in the metatarsophalangeal joint area negatively influences the health of the foot causing additional energy consumption, increased perspiration, increased overall body fatigue. Insufficient flexibility of the shoe is the cause of overloading the thumb with repercussions leading to transversal flat foot and external deflection of toe I.

Too thick and stiff sole traumatizes the foot plant, atrophies the muscles and stretches foot ligaments, favoring the installation of flat foot and requiring excessive energy consumption while walking.

A too thin sole does not guarantee a stable support allowing disastrous lateral twisting, especially in children, and at the same time allowing them to feel all terrain roughness.

To ensure comfort and stability, in children's shoes it is recommended to use thermoplastic rubber or polyurethane soles, due to their physical and mechanical characteristics: flexibility (Figure 1), abrasion resistance, apparent density.

locomotor – de susţinere şi deplasare a corpului.

Corespunzător impactului şi desprinderii de suprafaţa de reazem a piciorului, încălţămintea trebuie să asigure un echilibru stabil şi amortizarea şocurilor, la rostogolirea piciorului pe sol – flexibilitate ridicată, iar în faza de transport (picior în balans) – un consum energetic minim şi o bună fixare pe picior.

La structurarea încălţămintei trebuie avut în vedere ca ansamblul inferior al acesteia – talpă, branţ, toc, etc. – să posede o bună capacitate de amortizare, constituindu-se astfel ca o garnitură între picior şi sol, preluând efortul vertical transmis prin picior. O parte a acestuia este absorbită, iar alta distribuită pe suprafaţa de reazem. O rigiditate exagerată a ansamblului inferior are o capacitate de amortizare nesatisfăcătoare, intensificând efortul la care este solicitat piciorul în mers, alergare, sărituri. Flexibilitatea redusă a încălţămintei în zona articulaţiilor metatarso-falangiene influenţează negativ starea de sănătate a piciorului, determinând un consum energetic suplimentar, creşterea transpiraţiei, accentuarea stării de oboseală generală a organismului. Flexibilitatea insuficientă a încălţămintei este cauza supraîncărcării degetului mare cu repercursiuni asupra generării în timp a piciorului plat transversal şi devierii degetului I în exterior.

Talpa prea groasă şi rigidă traumatizează planta piciorului, atrofiază muşchii şi întinde ligamentele, favorizând instalarea piciorului plat şi necesitând un consum de energie excesiv în timpul mersului.

O talpă prea subţire nu garantează un sprijin stabil, cauzând răsuciri laterale dezastruoase, în special la copii, şi în acelaşi timp permite să se simtă toate asperităţile terenului.

Pentru a asigura confortul şi stabilitatea, la încălţămintea pentru copii se recomandă folosirea tălpilor din cauciuc termoplastic sau poliuretan, datorită caracteristicilor fizico-mecanice ale acestora: flexibilitate (Figura 1), rezistenţă la abraziune, densitate aparentă.

Figure 1. Thermoplastic rubber sole
Figura 1. Talpă din cauciuc termoplastic

Heel height is an element influencing the health state of the child's foot on wearing shoes.

For the same purpose, when constructing uppers, it is recommended to implement those solutions which ensure good fit of the shoe on the foot, and which avoid additional muscular load to keep shoes on the feet [3].

In conclusion, manufacturing children's footwear requires special attention.

In order for children's footwear to correspond to its purpose, it must meet requirements resulting from anatomic and phisiologic features of children and of their feet.

Thus, children's footwear sole length must always be larger than the length of the foot sole length, between the tips of the toes and the tip of the shoe there must be a space of approximately 10 mm. If there is no space, then, upon foot elongation during walking and under the pressures due to body weight, toes will bend, which can cause pathologic modification of the foot shape in the future.

Heel in children's footwear is absolutely mecessary, as it lifts the arch of the foot, protecting the sole from injuries and increasing the shoe's resistance to wear.

The absence of heel is allowed only in small children's footwear (up to 1 year old).

Heel height in children's footwear must be:

- 5-10 mm for children aged 1-7;
- 20 mm for children aged 8-12;
- 30 mm for boys aged 13-18;
- 40 mm for girls aged 13-18.

The stiffener has a great importance, maintaining the shape of the heel and the sole during walking and prevents their deformation.

An appropriate stiffener does not allow foot slips, which is a prophylactic measure in protecting the tibiotarsus joint. Therefore, wearing footwear without stiffener is allowed only for children over 11.

Children's footwear must have safe and comfortable closing systems (velcro, laces, etc.) which should not hinder movements. Open footwear is not recommended for children aged 1-7, because it fatigues muscles and disrupts blood circulation.

Înălţimea tocului influenţează starea de sănătate a piciorului copilului la purtarea încălţămintei.

În acelaşi scop, la elaborarea construcţiei feţelor se recomandă să se adopte acele soluţii care asigură o bună fixare a încălţămintei pe picior, care să evite apariţia unor solicitări musculare suplimentare în scopul menţinerii pe picior a încălţămintei [3].

În concluzie, confecţionarea încălţămintei pentru copii necesită o deosebită atenţie.

Pentru ca încălţămintea pentru copii să corespundă destinaţiei sale, ea trebuie să corespundă unor cerinţe care reies din particularităţile anatomo-fiziologice ale organismului copiilor şi în primul rând, ale piciorului lor.

Astfel, lungimea tălpii încălţămintei pentru copii trebuie să fie întotdeauna mai mare decât lungimea tălpii piciorului, între vârfurile degetelor şi vârful încălţămintei trebuie să existe un spaţiu de aproximativ 10 mm. Dacă nu există acest spaţiu, atunci, la alungirea piciorului în timpul mersului şi sub acţiunea presiunilor datorate greutăţii corpului, degetele se vor încovoia, ceea ce poate cauza în viitor modificarea patologică a formei piciorului.

Tocul la încălţămintea pentru copii este absolut necesar, deoarece ridică bolta piciorului, apărând talpa de lovituri, şi totodată măreşte rezistenţa încălţămintei la uzură.

Lipsa tocului se admite numai la încălţămintea pentru copiii de vârstă mică (până la 1 an).

Înălţimea tocului la încălţămintea pentru copii trebuie să fie:

- 5-10 mm pentru copiii cu vârsta 1-7 ani;
- 20 mm pentru copiii cu vârsta 8-12 ani;
- 30 mm pentru băieţii cu vârsta 13-18 ani;
- 40 mm pentru fetele cu vârsta 13-18 ani.

O importanţă foarte mare o are şi ştaiful încălţămintei, care menţine forma călcâiului şi a tălpii la mers şi preîntâmpină deformarea lor.

Un ştaif corespunzător nu permite alunecarea piciorului, ceea ce constituie o măsură profilactică în protejarea articulaţiei tibio-tarsiene. De aceea, purtarea încălţămintei fără ştaif se admite doar pentru copiii mai mari de 11 ani.

Încălţămintea pentru copii trebuie să aibă sisteme de prindere (velcro, şireturi, etc.) sigure şi comode care să nu incomodeze mişcările. Încălţămintea deschisă nu se recomandă pentru copiii cu vârsta cuprinsă între 1-7 ani, deoarece ea oboseşte muşchii şi dereglează circulaţia sangvină.

Hygienic Requirements

The fact that footwear comes between the body and the environment, it needs to meet basic requirements regarding health preservation in general, by ensuring an optimal microclimate at the foot level, defined by the following parameters:

- temperature 21-33°C;
- CO_2 content cca. 0,8 ‰.

Sweat and carbon dioxide are eliminated off the foot surface. These products eliminated inside the shoe must be released in the environment in order to create an appropriate microclimate for the normal functioning of the foot.

Although the CO_2 quantity eliminated through the normal breathing process of the foot skin is relatively small, cca. (0.3-0.5) mg/h, its elimination inside the shoe and supplying pores and blood with oxygen is largely responsible for the general health state.

CO_2 elimination and penetration of oxygen into the space inside the shoe is done through the materials of the upper ensemble, if they are permeable to air and through the sides of the shoe as a result of the piston effect of the foot inside the shoe while walking, or while in static position, when support shifts form one foot to the other.

Footwear with natural leather uppers, with an appropriate technological execution (the absence of continuous adhesive coating between layers) provides about 78% of required oxygen quantity and allows outside release of CO_2 from the foot.

During normal activity, approximately 3-6 g sweat per hour is eliminated off the foot skin surface; the amount may reach about 20 g/h in conditions of intense physical activity in high temperature environment, saturating the space between foot and footwear relatively quickly, which is an average of 100 ml.

In order to preserve the health state of the foot, it is required to remove humidity from inside the shoe. This humidity transfer can be done in three ways:

- mechanical removal of an amount of perspiration vapors with air, through the above-mentioned piston phenomenon of the foot in the shoes;
- the transfer of perspiration vapors to the outside through the internal and external diffusion phenomenon;

Cerinţe igienice

Faptul că încălţămintea se interpune între organism şi mediul înconjurător necesită îndeplinirea de către aceasta a unor cerinţe de bază privind menţinerea sănătăţii organismului în general, prin asigurarea unui microclimat optim la nivelul piciorului, definit prin următorii parametri:

- temperatura 21-33°C;
- conţinut de CO_2 cca 0,8 ‰.

De pe suprafaţa pielii piciorului se elimină transpiraţia şi bioxidul de carbon. Aceste produse degajate în spaţiul interior al încălţămintei trebuie îndepărtate în mediul ambiant pentru a crea un microclimat adecvat funcţionării normale a piciorului.

Deşi cantitatea de CO_2 degajată prin procesul normal de respiraţie a pielii piciorului este relativ mică, cca (0,3-0,5) mg/h, eliminarea ei din spaţiul interior al încălţămintei şi aprovizionarea cu oxigen a porilor, şi implicit a sângelui, contribuie semnificativ la starea generală a sănătăţii.

Evacuarea CO_2 şi penetrarea aerului oxigenat din exterior în spaţiul interior al încălţămintei se face prin sistemul de materiale al ansamblului superior dacă acestea prezintă permeabilitate la aer şi prin părţile laterale ale încălţămintei ca urmare a efectului de piston al piciorului în încălţăminte în timpul mersului, sau chiar al staţionării, când prin mişcări inconştiente se schimbă sprijinul de pe un picior pe altul.

Încălţămintea cu feţele din piei naturale, cu o execuţie tehnologică corespunzătoare (absenţa unor pelicule continue adezive între straturi) asigură cca 78% din necesarul de oxigen al piciorului încălţat şi permite evacuarea CO_2 de la picior la exterior.

În condiţii normale de activitate, de pe suprafaţa pielii piciorului se elimină cca 3-6 g transpiraţie/h, cantitate ce poate atinge cca 20 g/h în condiţii de activitate fizică intensă în mediu cu temperatură ridicată, aceasta saturând în timp relativ scurt spaţiul dintre picior şi încălţăminte, ce reprezintă în medie cca 100 ml.

Pentru menţinerea stării de sănătate a piciorului este necesară îndepărtarea umidităţii din spaţiul interior al încălţămintei. Acest transfer al umidităţii se poate realiza pe trei căi:

- evacuarea pe cale mecanică a unei cantităţi de transpiraţie în stare de vapori o dată cu aerul, prin fenomenul de piston al piciorului în încălţăminte amintit mai sus;
- transferul către exterior al vaporilor de transpiraţie prin fenomenul de difuzie internă şi externă;

- absorption of humidity in liquid state, its preservation in the inner layers of shoes (linings, insole cover, insole) and outside release on wearing.

Removing humidity mechanically from inside the footwear is done at a rate of about 40% of its total, this dynamic effect taking place mainly during walking, irrespective of the materials structuring the shoes, depending mainly on the foot coverage of the shoes.

Vapor transmission through the diffusion phenomenon is dependent on the hydrophilic nature of the materials, the vapor permeability of upper materials, the temperature gradient through the thickness of the upper ensemble, relative humidity of the environment.

The amount of water vapors eliminated by transferring it through the material system structure forming the lower shoe ensemble is about 10-15% of moisture accumulated inside the shoe, the permeability of the outer layer decreasing drastically in relative humidity environmental conditions and low temperature gradient.

Since, in ensuring comfort, the two parameters – absorption capacity and vapor permeability – are complementary to footwear structure, materials with appropriate properties should be used.

To ensure an adequate microclimate for the normal physiology of the foot, it is recommended that the materials system out of which the upper ensemble of the shoe is structured should possess vapor permeability of 10-20 mg/cm^2 in 8h and absorption of water vapors of about 40 $mg/cm^2 \cdot 8h$. Ensembles characterized by a vapor permeability lower than 10 $mg/cm^2 \cdot 8h$, with even higher absorption than 40 $mg/cm^2 \cdot 8h$ do not provide not hygienic comfort on wearing shoes.

Natural leather can absorb sweat in proportion of 30% of its weight and evaporate it quickly, making it the most pleasant and hygienic material for shoes. Leather lining materials generally have high vapor permeability and good absorption capacity, allowing humidity transfer to the outer layer of the uppers.

A significant role in moisture absorption and release from within the shoe is that of the insole and the insole cover which must have great absorption and desorption capacity, as well as high hygroscopicity, in order to retain moisture until shoe wearing stops, since the transfer of moisture through the soles is blocked,

- absorbţia umidităţii în stare lichidă, reţinerea ei în straturile interioare ale încălţămintei (căptuşeli, acoperiş de branţ, branţ) şi cedarea în exterior la intemperia purtării.

Îndepărtarea umidităţii din interiorul încălţămintei pe cale mecanică se realizează în proporţie de cca 40% din totalul ei, acest efect dinamic având loc în principal în timpul mersului, fiind independent de natura materialelor ce structurează încălţămintea, depinzând în principal de gradul de acoperire al piciorului de către încălţăminte.

Transmiterea vaporilor prin fenomenul de difuzie este dependent de caracterul hidrofil al materialelor, permeabilitatea la vapori a materialelor de feţe, gradientul de temperatură prin grosimea ansamblului superior, umiditatea relativă a mediului exterior.

Cantitatea de vapori de apă eliminaţi pe calea transferului acesteia prin structura sistemului de materiale ce formează ansamblul inferior al încălţămintei reprezintă cca 10-15% din umiditatea acumulată în spaţiul interior al încălţămintei, permeabilitatea stratului exterior scăzând drastic în condiţii de umiditate relativă a mediului şi gradient de temperatură mic.

Întrucât, în asigurarea confortului, cei doi parametri – capacitate de absorbţie şi permeabilitate la vapori – sunt în relaţii de complementaritate, la structurarea încălţămintei trebuie utilizate materiale cu proprietăţi adecvate.

Pentru asigurarea microclimatului adecvat fiziologiei normale a piciorului se recomandă ca sistemul de materiale din care se structurează ansamblul superior al încălţămintei să posede permeabilitatea la vapori în limitele 10-20 mg/cm^2 în 8h şi absorbţia vaporilor de apă cca 40 $mg/cm^2 \cdot 8h$. Ansamblurile caracterizate de o permeabilitate la vapori mai mică de 10 $mg/cm^2 \cdot 8h$, iar cu absorbţia chiar mai mare de 40 $mg/cm^2 \cdot 8h$ nu asigură confortul igienic la purtarea încălţămintei.

Pielea naturală poate să absoarbă transpiraţia în procent de 30% din greutatea ei şi s-o evapore repede, făcând din ea cel mai igienic şi cel mai plăcut material pentru încălţăminte. Materialele de căptuşeli din piele au în general o permeabilitate de vapori mare şi o capacitate de absorbţie bună, permiţând transferul umidităţii către stratul exterior al feţelor.

În absorbţia şi cedarea umidităţii din interiorul încălţămintei un rol însemnat îl joacă branţul şi acoperişul de branţ care trebuie să aibă capacitate de absorbţie şi desorbţie mare, precum şi higroscopicitate ridicată, pentru reţinerea umidităţii până la întreruperea purtării încălţămintei, dat fiind faptul că transferul umidităţii prin talpă este blocat, atât datorită structurii acesteia, cât şi a peliculelor adezive impermeabile interpuse între talpă şi branţ. Acestor cerinţe igienice le corespund atât branţurile din piele cât şi cele pe bază de fibre celulozice.

both because of their structure and the waterproof adhesive films interposed between the sole and the insole. These hygienic requirements correspond to both leather insoles and those based on cellulose fibers.

Under the conditions of increased ratio of leather substitutes, it should be noted that when using shoes structured from such materials, destructive processes and component aging processes can occur, especially in very warm microclimate conditions. Releasing small amounts of chemicals acting on the foot over a longer period of time, at the same time with the influence of improper microclimate, can generate foot diseases.

Most artificial and synthetic materials are not good electricity conductors, which leads to the formation of electrostatic charge on their surface and on the foot skin, which lasts for a long time and was found to cause metabolic disorders over time, circulatory and nervous system disruptions, and even fatigue.

However, there are exceptions. Thus, the “AIR SILBER” system [4] introduces a new procedure of eliminating sweat and odor from inside the PVC footwear, by application, in the malleolus and arch of the foot areas, of polyurethane vesicles equipped with a special opening system to eliminate humidity and sweat and a perfect closing system to prevent water and humidity release inside the shoe. Figure 2 presents a children's boot model, manufactured by this company.

În condiţiile creşterii ponderii înlocuitorilor de piele, trebuie amintit că la utilizarea încălţămintei structurată din acest gen de materiale pot apărea procese distructive şi de îmbătrânire a componentelor, îndeosebi în condiţii de microclimat foarte călduros. Degajarea chiar a unor cantităţi mici de substanţe chimice, dar care acţionează pe o durată mai mare de timp asupra piciorului, concomitent cu acţiunea microclimatului necorespunzător, poate genera îmbolnăviri ale piciorului.

Cele mai multe dintre materialele artificiale şi sintetice nu sunt bune conducătoare de electricitate, ceea ce conduce la formarea, pe suprafaţa lor şi pe pielea piciorului, a încărcării electrostatice care se menţine timp îndelungat şi care s-a constatat că provoacă în timp dereglări metabolice, perturbări ale sistemului circulator şi nervos şi chiar apariţia unor stări de oboseală.

Totuşi, există şi excepţii. Astfel, sistemul „AIR SILBER” [4] aduce ca noutate introducerea unui procedeu de eliminare a transpiraţiei şi a mirosului neplăcut din interiorul încălţămintei din PVC, prin aplicarea, în zona maleolelor şi a boltei piciorului, a unor vezicule poliuretanice, prevăzute cu un sistem special de deschidere, pentru eliminarea umidităţii şi transpiraţiei, şi de închidere perfectă pentru a nu permite intrarea apei şi altor produse umede în interior. În Figura 2 se poate vedea un model de cizmă pentru copii, fabricat la această firmă.

Figure 2. PVC boot – “AIR SILBER” system
Figura 2. Cizmă din PVC – sistemul „AIR SILBER”

If the shoe structure does not provide a normal microclimate, the humidity accumulated inside the shoe is not removed, giving the wearer the sensation of "wet foot", an overheating of the foot in warm season and its excessive cooling in the cold season, disturbing the functioning of the secretory glands and favoring the development of microorganisms that often cause dermatoses.

With foot health implications, these requirements highlight the action of shoes on the sense organs of the wearer. From this point of view, the shoe should have a nice touch, component parts and joining must provide a smooth surface ensuring safety for the child both during wearing and in intermediate stages (putting shoes on and taking them off). The inner surface of the shoe must meet increased requirements; there should not be any folds, irregularities, closing elements which can cause skin lesions [5].

Children's footwear must be manufactured of flexible, soft materials.

A very important role is that of linings and insole covers.

Anatomical insole cover and linings can be treated with titanium dioxide, a substance acting as a buffer against influenza viruses. Natural fibers in harmony with ceramic fibers, vegetable fiber materials impregnated with substances acting in accordance with foot sanogenesis, will be defining in fashion forecasts.

Synthetic materials are to be avoided as much as possible; even if they are good for immediate interest they will be harmful and indestructible (in nature) for a longer period.

Even so, sophisticated technologies manage to highlight cutting-edge solutions for linings used in both the footwear and apparel. These offer immediate and impeccable comfort for the human body, through the treatment they are subjected to.

The "AIRNET" system is a three-dimensional system applied in the material structure, which can be natural (Figure 3a) or polyester/polyamide (Figure 3b).

Dacă prin structurarea încălţămintei nu se asigură microclimatul normal, nu se îndepărtează umiditatea acumulată în spaţiul interior al încălţămintei, aceasta creează purtătorului senzaţia de „picior umed", o supraîncălzire a piciorului în sezonul cald şi răcirea lui excesivă în sezonul rece, perturbându-se funcţionarea glandelor secretoare şi favorizându-se dezvoltarea microorganismelor ce pot cauza frecvent dermatoze.

Cu implicaţii asupra stării de sănătate a piciorului, aceste cerinţe evidenţiază acţiunea încălţămintei asupra organelor de simţ ale purtătorului. Din acest punct de vedere, încălţămintea trebuie să aibă un tuşeu plăcut, reperele componente şi îmbinările lor să prezinte o suprafaţă netedă, asigurându-i copilului siguranţă atât în purtare, cât şi în etapele intermediare (încălţare, descălţare). Cerinţe sporite se pretind de la suprafaţa interioară a încălţămintei pe care nu trebuie să existe cute, neregularităţi, capete de elemente de prindere ce pot provoca leziunea tegumentelor [5].

Încălţămintea pentru copii trebuie să fie confecţionată din materiale flexibile, cu moliciune.

Un rol foarte important îl au căptuşelile şi acoperişul de branţ.

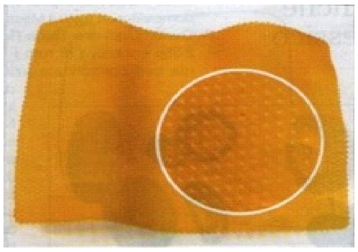
Căptuşelile şi acoperişul de branţ anatomic pot fi tratate cu dioxid de titan, substanţă care acţionează ca un tampon împotriva viruşilor gripali. Fibrele naturale în armonie cu cele ceramice, materialele din fibră vegetală impregnate cu substanţe care acţionează în concordanţă cu sanogeneza piciorului vor fi definitorii în prognozele modei.

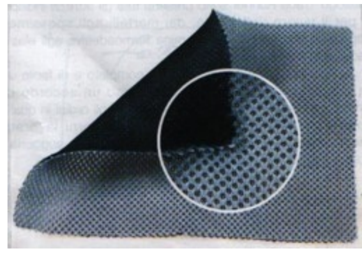
Se vor evita pe cât posibil materialele sintetice care, dacă sunt bune pentru interesul imediat, vor fi dăunătoare şi indestructibile (în natură) pe o perioadă mai lungă.

Chiar şi în aceste condiţii, tehnologiile sofisticate reuşesc să pună în evidenţă noi soluţii de avangardă, pentru căptuşelile folosite atât la încălţăminte, cât şi la îmbrăcăminte. Acestea oferă, prin tratamentul la care sunt supuse, un confort impecabil şi imediat corpului uman.

Sistemul „AIRNET" este un sistem tridimensional aplicat în structura materialului, care poate fi natural (Figura 3a) sau poliester/poliamidă (Figura 3b).

3a - natural material
3a - material natural





3b - polyester/polyamide
3b - poliester/poliamidă

Figure 3. “AIRNET” system – material structure
Figura 3. Sistemul „AIRNET” – structura materialului

Thus, loose, subtle and comfortable materials were developed, studied and used even by NASA, which help maintain a constant body temperature, air transfer and eliminate sweat and moisture.

In conclusion, in order to manufacture the upper ensemble of children's footwear, materials with sanogenetic characteristics will be selected, and for the lower ensemble, flexible anti-slipping materials.

Today, in the era of advanced technology, the footwear industry begins to meet increasingly better hygienic standards.

Materials, Accessories

A special emphasis is laid on ecologic materials, these being the strength of leather producers and textile workers alike.

Vegetable tanned leather holds the largest share in manufacturing products for children. There is a great variety, starting from sophisticated prints, pressing, overlapping with three-dimensional aspect, triforia, up to colours, from pastel to fluorescent ones.

Fabrics containing 90% natural fiber complete the great diversity of elements making up children's footwear.

Besides cotton and flax, present in all fabrics, new natural fibers have emerged, such as bamboo, palm, hemp and last but not least, sugar cane, which, processed, gives the material a pleasant appearance, both aesthetically and in terms of taste, especially for babies.

Accessories are present starting from the classic closing system with laces and Velcro, to the hi-tech ones of polyurethane avoiding rigidity and providing greater mobility while wearing. All these are produced in a great variety of colors that confer personality to footwear. Floral ornaments are also present, from the

Astfel, s-au dezvoltat materialele lejere, subtile şi confortabile, studiate şi utilizate chiar de cei de la NASA, care ajută la menţinerea unei temperaturi constante a corpului, la transferul de aer, la eliminarea transpiraţiei şi umidităţii.

Concluzionând, pentru confecţionarea ansamblului superior al încălţămintei de copii se vor selecţiona materiale cu caracteristici sanogenetice, iar pentru ansamblul inferior, materiale flexibile, antiderapante.

Astăzi, în epoca tehnicii avansate, industria încălţămintei începe să îndeplinească din ce în ce mai bine standardele igienice.

Materiale, accesorii

Un accent deosebit se pune pe materialele ecologice, acestea fiind punctul forte al producătorilor de piele şi al textiliştilor deopotrivă.

Pielea tăbăcită vegetal deţine ponderea cea mai mare în realizarea produselor pentru copii. Există o varietate foarte mare a acesteia, începând de la imprimeuri sofisticate, presaje, suprapuneri care dau impresia tridimensionalului, trafoare, până la culori, care încep cu cele pastelate şi se termină cu cele fluorescente.

Materialele textile cu un conţinut de peste 90% fibră naturală, întregesc marea diversitate a elementelor care compun încălţămintea pentru copii.

În afara bumbacului şi a inului, prezente în mai toate ţesăturile, au apărut fibre naturale inedite, cum ar fi cele din bambus, palmier, cânepă şi nu în cele din urmă, din trestie de zahăr, care, prin prelucrare, dă un aspect plăcut materialului, atât din punct de vedere estetic, cât şi gustativ, mai ales pentru bebeluşi.

Accesoriile îşi fac prezenţa începând de la clasicul sistem de închidere cu şiret şi velcro, la cele hi-tech din poliuretan care evită rigiditatea şi dau mobilitate mai mare în timpul purtării. Toate acestea sunt produse într-o varietate mare de culori care dau personalitate simplest to the most sophisticated ones, rhinestones, serigraphs and thermoadhesive ornaments.

Fashion, Suggestion, Style

Continuous dialogue between producers of leather, textiles, accessories and other components of children's footwear and hi-tech technology present the designer with the challenge of elaborating collections, with maximum attention and involvement, since it is about children making their first steps which will then develop their personality and good taste.

The designer's play can start with the wonderful world of cartoons, the so called "Cartoon Motion" [6], with prints of children's favorite heroes (Figure 4) and Barbie doll [6] (Figure 5).

încălţămintei. Nu lipsesc ornamentele florale, începând cu cele mai simple până la cele sofisticate, ştrasurile, serigrafiile şi ornamentele termocolante.

Modă, sugestie, stil

Dialogul neîntrerupt între producătorii de piele, textile, accesorii şi alte componente ale încălţămintei pentru copii, tehnologiile hi-tech, trimit designerului provocarea elaborării colecţiilor, cu un maxim de atenţie şi implicare, fiind vorba de cei care fac primii paşi, care apoi le dezvoltă personalitatea şi bunul gust.

Jocul designerului poate începe cu minunata lume a desenelor animate, aşa zisul „Cartoon Motion" [6], cu imprimeuri din lumea eroilor preferaţi (Figura 4) şi a păpuşii Barbie [6] (Figura 5).

Figure 4. "Cartoon Motion"
Figura 4. „Cartoon Motion"

Figure 5. Barbie
Figura 5. Barbie

"Visual Sport" [6] (Figure 6) is adapted particularly to motion and games for children, the footwear being very comfortable and has a rubber toe cap in the front of the sole, which protects the foot in rough contacts.

„Visual Sport" [6] (Figura 6) este adaptat în special mişcării şi jocurilor pentru copii, încălţămintea fiind foarte comodă şi prezintă în partea frontală a tălpii un bombeu din cauciuc, care protejează piciorul la contactele mai dure.

Figure 6. “Visual Sport”
Figura 6. „Visual Sport”

Superheroes of armed conflict, with the famous camouflage prints lead to the “Army Style” [6] (Figure 7), very much wanted by children aged 5-12 years and beyond.

Supereroii conflictelor armate, cu vestitele imprimeuri din zona camuflajului duc spre „Army Style” [6] (Figura 7), foarte mult dorit de copiii cu vârsta cuprinsă între 5 ani şi 12 ani şi nu numai.

Figure 7. “Army Style”
Figura 7. „Army Style”

Inspired from the grown-up world, from parties for special occasions, “Tea Party” [6] (Figure 8) rediscovers the eternal flat in vivacious, bright and personalized colours. Soft, elegant leathers coloured in shades of pink, blue, magenta, completed by coloured linings, enhance comfort, together with flexible soles and ankle straps.

Inspirat din lumea celor mari, vezi petrecerile cu anumite ocazii, „Tea Party” [6] (Figura 8) redescoperă eternul balerin în culori vivace, luminoase şi particulare. Piei moi, elegante, colorate în tonuri de roz, albastru, ciclam, întregite de căptuşeli colorate, sporesc confortul, împreună cu tălpile flexibile şi baretele în jurul gleznei.

Figure 8. “Tea Party”
Figura 8. „Tea Party”

An important theme is “Nautical” [6] (Figure 9), inspired from the cruise style, using a mixture of hi-tech and natural materials, flexibility and comfort appropriate for sports.

O temă importantă este „Nautical” [6] (Figura 9), inspirată din stilul croazieră, folosind un mixaj de materiale hi-tech şi naturale, flexibilitate şi confort care probează sportivitatea.

Figure 9. “Nautical”
Figura 9. „Nautical”

The eternal “Denim on Top” [6] (Figure 10) is the bridge between generations, remaining the most common and innovative theme.

Eternul „Denim on Top” [6] (Figura 10) face trecerea între generaţii, rămânând tema cea mai întâlnită şi plină de inovaţie.

Figure 10. “Denim on Top”
Figura 10. „Denim on Top”

For everything to culminate in the cancellation of barriers between generations, “Classic for Kids” collections [6] (Figure 11) are designed for children but inspired from adults, without disregarding age purpose and requirements. The English shoe, the nappa leather moccasin, manual stitches, waterproof leather, accessories make children feel grown-up.

Pentru ca totul să culmineze cu desfiinţarea barierelor între generaţii, colecţiile „Classic for Kids” [6] (Figura 11) sunt gândite pentru cei mici, dar cu un ochi la cei mari, fără a pierde din vedere sensul şi exigenţele vârstei. Pantoful englezesc, mocasinul din piei napate, cusăturile manuale, pieile rezistente la apă, accesoriile îi fac pe cei mici să se simtă mari.

Figure 11. “Classic for Kids”
Figura 11. „Classic for Kids”

CONCLUSIONS

In order for children's shoes to match their destination, they must meet requirements resulting from anatomic and physiologic features of children's bodies and of their feet primarily.

When manufacturing children's footwear, materials with sanogenetic features must be selected, ensuring an optimal microclimate in the foot, with implications on the health of the body in general.

It must be taken into account that in recent years the emphasis is rather on fashion, not just comfort. So children's footwear should be very comfortable and resistant but must also fit in the trend of the season.

For a designer, developing a collection for children is not an easy challenge.

Returning to the wonderful world of children, first steps, fairytales, comics, holidays, naïve games and sincerity evokes emotion and great professionalism.

The designer must know that fashion does not kill personality, it helps build it.

CONCLUZII

Pentru ca încălţămintea pentru copii să corespundă destinaţiei sale, ea trebuie să corespundă unor cerinţe care reies din particularităţile anatomo-fiziologice ale organismului copiilor, şi în primul rând, al piciorului lor.

La confecţionarea încălţămintei pentru copii se selectează materiale cu caracteristici sanogenetice care să asigure un microclimat optim la nivelul piciorului, având implicaţii asupra stării de sănătate a organismului în general.

Trebuie să se ţină cont şi de faptul că în ultimii ani se pune mult accentul şi pe modă, nu numai pe confort. Deci, încălţămintea destinată copiilor trebuie să fie foarte confortabilă şi rezistentă, dar trebuie să se încadreze şi în trendul sezonului.

Pentru un designer, elaborarea unei colecţii pentru copii este o mare provocare, deloc uşoară.

Întoarcerea în lumea minunată a celor mici, a primilor paşi, a basmelor, a benzilor desenate, a vacanţelor, a jocului naiv şi a sincerităţii creează emoţie şi o încărcătură profesională deosebită.

Designerul trebuie să ştie că moda nu omoară personalitatea, ci ajută la construirea ei.

REFERENCES

1. Roman, V., Bratulescu, V., Researching Sanogenetic Parameters of Footwear Influencing the Normal Functionality of the Human Body (in Romanian), **1992**, INCDTP, Division ICPI, Bucharest.
2. Karavana, H.A., Ocak, B., Gulumser, G., “Comparative Study of Foot Dimension between Young Males and Females in Turkey”, *Leather and Footwear Journal*, **2009**, 9(3), 175-183.
3. Roman, V., Establishing Design Elements Based on a Study of Foot Physiology and Biomechanics (in Romanian), **2001**, INCDTP, Division ICPI, Bucharest.
4. *Foto Shoe S.R.L. 20090*, January **2008**, Milan.
5. Roman, V., Berijan, G., Studies on the Physiological and Dimensional Evolution of the Growing Human Foot (in

Romanian), **1994**, INCDTP, Division ICPI, Bucharest.
6. *Ars Sutoria,* **2010**, 364, 155-177, Milan, Italy.

ANTIMICROBIAL TREATMENT ON TEXTILE SURFACES

TRATAMENTE ANTIMICROBIENE PE SUPRAFEŢE TEXTILE

Gianina BROASCA[1*], Daniela FARIMA[2]

[1]"Gh. Asachi" University of Iasi, Faculty of Textiles & Leather Engineering and Industrial Management, 53 Dimitrie Mangeron Avenue, 700050, Iasi, Romania, email: gbroasca@tex.tuiasi.ro

[2]"Gh. Asachi" University of Iasi, Faculty of Textiles & Leather Engineering and Industrial Management, 53 Dimitrie Mangeron Avenue, 700050, Iasi, Romania, email: d_farima@yahoo.com

ANTIMICROBIAL TREATMENT ON TEXTILE SURFACES

ABSTRACT. The paper presents the methods used in textile materials for antimicrobial treatment, factors influencing the quality of treatment with inorganic compounds. By using fibers with antimicrobial properties that eliminate the appearance of pathogenic bacteria, the personal and collective hygiene are improved. Therefore, new antimicrobial agents such as chitosan- and triclosan-based compounds, compounds based on quaternary ammonium salts, polymeric phosphonates, N-alamine compounds, which are deposited on the fiber during or after the process of spinning in rigorously controlled conditions. The active agent used in antimicrobial treatment may present itself in the form of microcapsules, microspheres, substances containing cyclic molecules. Depending on the product used and the method chosen for treatment, antimicrobial textiles may have the following characteristics: antimicrobial activity on a wide range of microorganisms, durability to wear and washing, lack of toxicity both for individuals and the environment.
KEY WORDS: antimicrobial treatments, microorganisms, textiles, active agents.

TRATAMENTE ANTIMICROBIENE PE SUPRAFEŢE TEXTILE

REZUMAT. Lucrarea prezintă cele mai utilizate metode de tratare antimicrobiană a materialelor textile, factorii de influenţă a calităţii tratării cu compuşi anorganici. Prin folosirea unor fibre cu proprietăţi antimicrobiene care elimină apariţia unor bacterii patogene, se îmbunătăţeşte igiena personală şi colectivă. În consecinţă, au apărut noi agenţi antimicrobieni, precum compuşii pe bază de chitosan, triclosan, compuşi pe bază de săruri cuaternare de amoniu, săruri polimerice fosfonice, compuşi pe bază de N-alamină, care se depun pe fibră în timpul sau după procesul de filare în condiţii riguros controlate. Modul de prezentare al agentului activ folosit în tratamentele antimicrobiene poate fi sub formă de microcapsule, microsfere, substanţe cu conţinut de molecule ciclice. În funcţie de produsul folosit şi de metoda aleasă pentru tratament, textilele antimicrobiene pot avea următoarele caracteristici: activitate antimicrobiană pe o gamă largă de microorganisme; durabilitate la purtare şi spălare; lipsă de toxicitate atât pentru individ, cât şi pentru mediu.
CUVINTE CHEIE: tratamente antimicrobiene, microorganisme, textile, agenţi activi.

LES TRAITEMENTS ANTIMICROBIENS SUR LES SURFACES TEXTILES

RÉSUMÉ. Cet article présente les méthodes les plus utilisées de traitement antimicrobien des matières textiles, les facteurs influençant la qualité du traitement avec des composés inorganiques. En utilisant les fibres aux propriétés antimicrobiennes qui éliminent la présence de bactéries pathogènes, on améliore l'hygiène personnelle et collective. Par conséquent, de nouveaux agents antimicrobiens sont apparus, tels que les composés à base de chitosan, triclosan, les composés à base de sels d'ammonium quaternaire, les sels polymériques phosphonyle, composés N-alanine, qui sont déposés sur la fibre pendant ou après la filature dans des conditions rigoureusement contrôlées. L'agent actif utilisé dans le traitement antimicrobien peut être sous forme de microcapsules, microsphères, substances contenant des molécules cycliques. Selon le produit utilisé et la méthode choisie pour le traitement, les textiles antimicrobiens peuvent avoir les caractéristiques suivantes: une activité antimicrobienne sur un large éventail de micro-organismes, durabilité à l'usure et à laver, l'absence de toxicité pour l'individu et pour l'environnement.
MOTS CLÉS: traitements antimicrobiens, micro-organismes, textiles, agents actifs.

INTRODUCTION

The use of antimicrobial fiber which reduces the danger of pathogenic bacteria leads to the development of better standards of hygiene in daily life. The increased interest in finding ways of creating new types of effective antimicrobial materials was determined by the fact that some antimicrobial agents are very irritating and toxic [1, 2].

INTRODUCERE

Folosirea unor fibre antimicrobiene care diminuează pericolul dezvoltării unor bacterii patogene conduce la îmbunătăţirea condiţiilor de igienă în viaţa cotidiană. Interesul crescut în găsirea de modalităţi pentru a crea noi tipuri de materiale antimicrobiene eficiente a fost determinat de faptul că unii agenţi antimicrobieni sunt extrem de iritanţi şi toxici [1, 2].

** Correspondence to: Gianina BROASCA, "Gh. Asachi" University of Iasi, Faculty of Textiles & Leather Engineering and Industrial Management, 53 Dimitrie Mangeron Avenue, 700050, Iasi, Romania, email: gbroasca@tex.tuiasi.ro*

The chemical treatments applied to textiles lead to antimicrobial effects with different ways of expression (Figure 1).

Prin tratamentele chimice aplicate textilelor se obţin efecte antimicrobiene cu diverse modalităţi de manifestare (Figura 1).

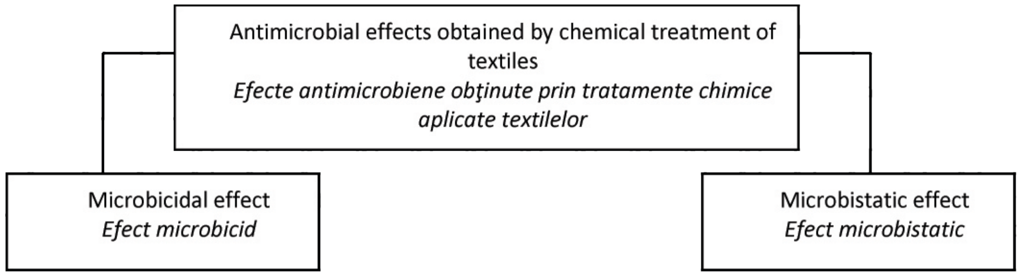


Figure 1. Antimicrobial effects obtained by chemical treatment of textiles
Figura 1. Efecte antimicrobiene obţinute prin tratamente chimice aplicate textilelor

The microbicidal effect is an irreversible effect, killing microorganisms (bactericidal, virulicidal, fungicide, sporicidal); the microbistatic effect is reversible, temporarily inhibiting multiplication (bacteriostatic, fungistatic) [3].

Efectul microbicid este efectul ireversibil, de omorâre a microorganismului (bactericid, virulicid, fungicid, sporicid); efectul microbistatic este efectul reversibil, de inhibare temporară a multiplicării (bacteriostatic, fungistatic) [3].

Mode of Action of Antimicrobial

A fabric with antimicrobial properties may act in two distinct ways (Figure 2).

Modul de acţiune a antimicrobienilor

Un material textil cu proprietăţi antimicrobiene poate acţiona în două moduri distincte (Figura 2).

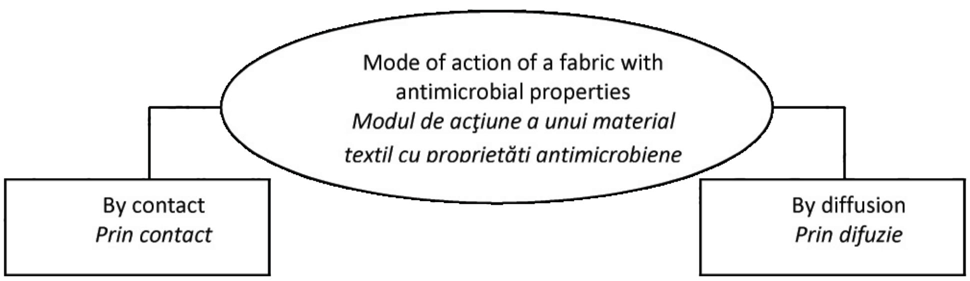


Figure 2. Mode of action of a fabric with antimicrobial properties
Figura 2. Modul de acţiune a unui material textil cu proprietăţi antimicrobiene

Contact: antimicrobial agent placed on the fiber does not disperse and, in order to obtain antimicrobial action, microorganisms must be in contact with the fiber. Diffusion: antimicrobial agent placed on the fiber surface disperses quicker or slower in the moist external environment, to come into contact with microorganisms and to stop their growth / development.

Prin contact: agentul antimicrobian plasat pe fibră nu se dispersează şi, pentru obţinerea acţiunii antimicrobiene, microorganismele trebuie să se afle în contact cu fibra. Prin difuzie: agentul antimicrobian plasat pe suprafaţa fibrei se dispersează mai repede sau mai încet în mediul extern umed, pentru a intra în contact cu microorganismele şi a le opri creşterea / dezvoltarea.

Presentation of Active Agent

The antimicrobial treatments that may be presented in various forms, as shown in Figure 3:

1. Microcapsules: the active agent forms a core surrounded by a barrier inert to diffusion;
2. Microspheres: active agent is dispersed or dissolved in an inert polymer;
3. Molecules with cyclic structure: the active agent is trapped inside of cyclic molecules (e.g., cyclodextrins) [4].

Modul de prezentare al agentului activ

În tratamentele antimicrobiene acesta poate fi prezentat sub diferite forme, după cum arată Figura 3:

1. Microcapsule: agentul activ formează un miez înconjurat de o barieră inertă la difuzie;
2. Microsfere: agentul activ este dispersat sau dizolvat într-un polimer inert;
3. Molecule cu structură ciclică: agentul activ este prins în interiorul unor molecule ciclice (de ex., ciclodextrinele) [4].

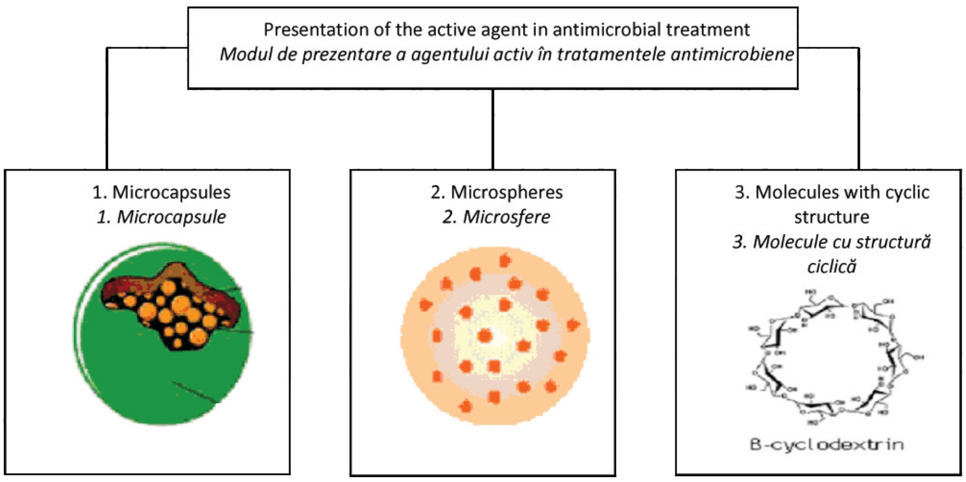


Figure 3. Presentation of the active agent in antimicrobial treatment
Figura 3. Modul de prezentare a agentului activ în tratamentele antimicrobiene

Action methods of antibacterial treatment can be active and passive [5].

Passive methods of antibacterial treatment have the purpose of providing a hostile area to microbiological activity development, and active methods are for direct interaction by a molecular attack on microorganisms.

The main features of antimicrobial products for the textile industry are given schematically in Figure 4.

Metodele de acţiune a tratamentului antibacterian pot fi active şi pasive [5].

Metodele pasive de tratament antibacterian sunt pentru a oferi o suprafaţă ostilă la dezvoltarea activităţii microbiologice, iar metodele active pentru interacţionarea directă printr-un atac molecular cu microorganismele.

Principalele caracteristici pe care trebuie să le aibă produsele antimicrobiene pentru industria textilă sunt specificate schematic în Figura 4.

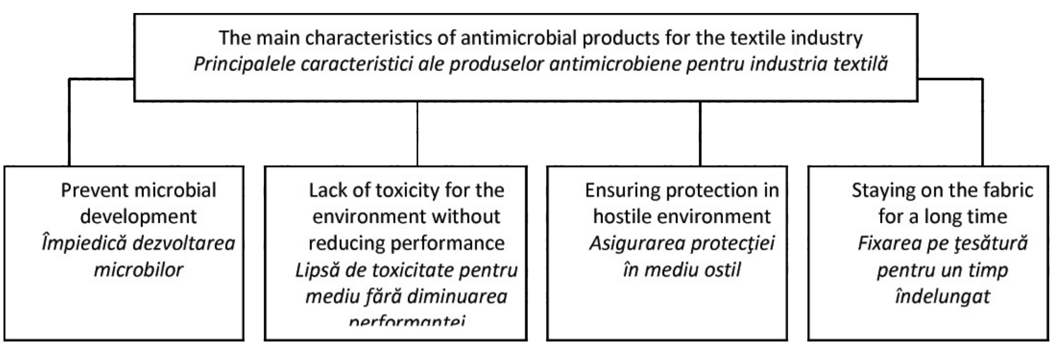


Figure 4. The main characteristics of antimicrobial products for the textile industry
Figura 4. Principalele caracteristici ale produselor antimicrobiene pentru industria textilă

The main advantages for the user of antimicrobial clothing are specified schematically in Figure 5.

Principalele avantaje pentru utilizatorul de îmbrăcăminte antimicrobiană sunt specificate schematic în Figura 5.

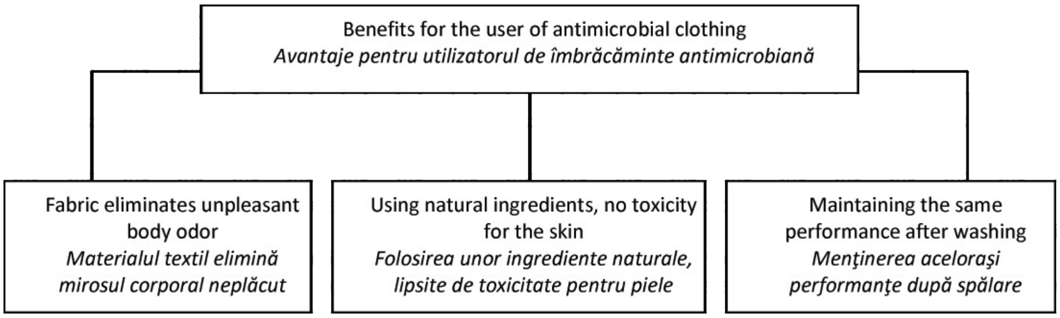


Figure 5. Benefits for the user of antimicrobial clothing
Figura 5. Avantaje pentru utilizatorul de îmbrăcăminte antimicrobiană

Antimicrobial Substances and Their Effect

Many antimicrobial agents used in the textile sector are known from food and cosmetics industry. A wide range of antimicrobial compounds are currently used, but differ in their mode of action.

Among inorganic antibacterial agents, silver and copper are well-known traditional antibacterial materials and metal oxides such as TiO_2, ZnO, and MgO were also known as antibacterial agents [6].

Silver is considered the most effective antibacterial agent because of its superior efficacy against a wide range of bacteria (Gram-positive and Gram-negative), mushrooms and fungi, with a proven ability to act against a large number of pathogens [7].

In some cases, the fabrics are treated with solutions of silver – silver ions – where they are more or less permanently fastened to the fabric structure.

Incorporation of antimicrobial agents in polymer compounds can be achieved by the methods listed in Figure 6.

Substanţe antimicrobiene şi efectul lor

Mulţi agenţi antimicrobieni folosiţi în industria textilă sunt cunoscuţi din sectorul produselor alimentare şi cosmetice. O gamă largă de compuşi antimicrobieni sunt actualmente folosiţi, dar diferă prin modul lor de acţiune.

Printre agenţii anorganici antibacterieni, argintul şi cuprul sunt materiale tradiţionale antibacteriene bine-cunoscute, iar oxizii metalici, cum ar fi TiO_2, ZnO, şi MgO, au fost de asemenea recunoscuţi ca agenţi antibacterieni [6].

Argintul este considerat agentul antibacterian cel mai eficient, datorită eficacităţii sale superioare împotriva unei game largi de bacterii (Gram pozitive şi Gram negative), ciuperci, şi fungi, cu o capacitate dovedită de a acţiona împotriva unui număr mare de agenţi patogeni [7].

În unele cazuri, ţesăturile sunt tratate cu soluţii de argint – ioni de argint – unde aceştia sunt legaţi mai mult sau mai puţin permanent la structura ţesăturii.

Încorporarea agenţilor antimicrobieni în compuşi polimerici poate fi realizată prin metodele enumerate in Figura 6.

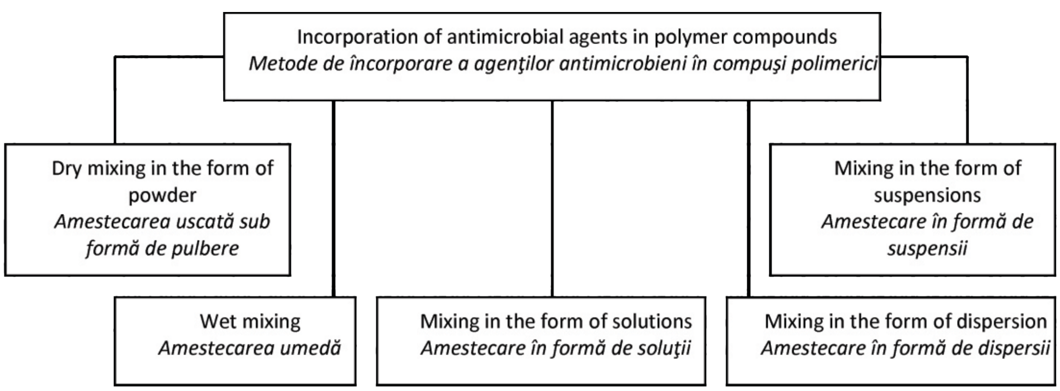


Figure 6. Incorporation of antimicrobial agents in polymer compounds
Figura 6. Metode de încorporare a agenţilor antimicrobieni în compuşi polimerici

When nano-silver contact with bacteria or fungi occurs, it will adversely affect microorganisms, inhibiting their multiplication or development, in which case the absence of these actions could lead to infection, odor, itching and sores.

Suspensions or powders of TiO_2 and ZnO doped with silver particles can be used in cosmetic products, having antimicrobial or regenerative effect [8].

Besides silver metal, there is another product based on silver salts with natural antimicrobial properties. Therefore, when applied on textiles, it acts on bacterial cell membrane, leading to the prevention of bacteria culture growth and reproduction of bacteria responsible for unpleasant odors, also providing a feeling of appropriate comfort. Measurements related to particle size and distribution show that it is outside the range of nano-particles [9].

Copper ions, as individual elements or molecular complex, have been used for centuries for disinfection. In the 50s copper was used in cotton fabrics for tents and tarpaulins to prevent growth of fungi. This treatment produces materials that are vulnerable to water exposure.

Cupron, an American company, has managed to develop a method by which copper is chemically attached on different natural or synthetic fibers [10].

A fabric containing copper wire offers resistance to microorganisms in a proportion of 99.9%. The main advantage of copper oxide wire is washing and oxidation stability.

Technologies developed by Cupron (applied on polyester, nylon, cotton and polypropylene fabric), provide protection against Gram-positive and Gram-negative bacteria, fungi, mites and mold.

Professor Kazuhito Hashimoto of Tokyo Center for Advanced Technologies points out that there are three characteristics of TiO_2: high photocatalytic efficiency, high stability and low production costs.

TiO_2 treatments include water, anti-bacterial, anti-static resistance and UV protection, flame resistance, improved durability, etc.

The combination of titanium dioxide and zinc oxide is also used as an antibacterial agent. It is considered that some of the oxygen in air or water becomes active oxygen by catalyzing with metal ions, thus dissolving organic substances to create a sterilizing effect [11].

Când are loc contactul nano-argintului cu bacterii sau ciuperci, acesta va afecta negativ microorganismele, inhibând multiplicarea sau creşterea acestora, caz în care, în lipsa acestor acţiuni ar putea conduce la infecţii, miros, prurit şi răni.

Suspensiile sau pulberile de TiO_2 sau ZnO dopate cu particule de argint se pot folosi în produsele cosmetice, având efect antimicrobian sau regenerativ [8].

În afara argintului aplicat sub formă de metal, există un alt produs pe bază de săruri de argint cu proprietăţi antimicrobiene naturale. Prin urmare, atunci când este aplicat pe materiale textile, acesta acţionează asupra membranei celulelor bacteriene, ceea ce duce la prevenirea dezvoltării culturilor bacteriene şi la împiedicarea reproducerii bacteriilor responsabile de apariţia mirosurilor neplăcute, oferind totodată o senzaţie de confort corespunzător. Măsurătorile privitoare la mărimea şi distribuţia particulelor arată că acesta se situează în afara gamei particulelor nano [9].

Ionii de cupru, elemente individuale sau în formă moleculară complexă, au fost folosiţi de secole pentru dezinfectare. În anii '50 cuprul a fost folosit în ţesăturile din bumbac pentru corturi şi prelate, pentru a împiedica dezvoltarea ciupercilor. Acest tip de tratament produce materiale care sunt vulnerabile la expunerea la apă.

Cupron, o companie americană, a reuşit să dezvolte o metodă prin care se ataşează chimic cuprul pe diferite fibre, naturale sau sintetice [10].

O ţesătură care conţine fire de cupru oferă o rezistenţă la microorganisme într-o proporţie de 99,9%. Principalul avantaj al firelor de oxid de cupru este stabilitatea la spălări şi oxidare.

Tehnologiile dezvoltate de Cupron (aplicate pe ţesături din poliester, nailon, bumbac şi polipropilenă), oferă protecţie împotriva bacteriilor Gram pozitive şi Gram negative, ciuperci, acarieni şi mucegai.

Despre dioxidul de titan TiO_2, profesorul Kazuhito Hashimoto de la Centrul de Tehnologii Avansate Tokyo atrage atenţia că există trei caracteristici: randament ridicat fotocatalitic, stabilitate mare şi costuri reduse de producţie.

Tratamentele cu TiO_2 includ rezistenţa la apă, anti-bacterii, anti-statică şi protecţie UV, rezistenţă la flacără, îmbunătăţirea durabilităţii etc.

Combinaţia de dioxid de titan şi oxid de zinc este de asemenea utilizată ca agent antibacterian. Se consideră că o parte din oxigenul din aer sau apă se transformă în oxigen activ, prin catalizarea cu ioni metalici, dizolvând astfel substanţe organice pentru crearea unui efect de sterilizare [11].

CONCLUSIONS

Initially, antimicrobial treatments were introduced to protect textiles from biological degradation, but more recently, a selection of these has been made that should be taken into account when using an antimicrobial treatment [8]:

- Adopting an antimicrobial technology with a proven history of use;
- Adopting a non-leak antimicrobial with no risk of crossing the skin barrier and creating adaptivity for resistant microorganisms;
- Adopting an antimicrobial technology that is registered with the EPA, EU and other regulatory agencies for certain products;
- A quality assurance program should be a key component of any process of implementation;
- Adopting an antimicrobial technology that has technical and marketing support.

Acknowledgement

This paper was written with the support of EURODOC “Doctoral Scholarships for Research Performance at European Level” project, financed by the European Social Found and Romanian Government.

CONCLUZII

Iniţial tratamentele antimicrobiene au fost introduse pentru a proteja textilele de degradare biologică, însă mai nou, s-a făcut o selecţie a acestora, de care ar trebui să se ţină cont atunci când se utilizează un tratament antimicrobian [8]:

- Adoptarea unei tehnologii antimicrobiene cu un istoric dovedit de utilizare;
- Adoptarea unui antimicrobian non-scurgere care nu prezintă riscul de trecere a barierei cutanate şi de a crea adaptivitate microorganismelor rezistente;
- Adoptarea unei tehnologii antimicrobiene care este înregistrată la EPA, UE, şi alte agenţii de reglementare pentru anumite produse;
- Un program de asigurare a calităţii ar trebui să fie o componentă cheie a oricărui proces de aplicare;
- Adoptarea unei tehnologii antimicrobiene care are tehnică şi sprijin de marketing.

Mulţumiri

Această lucrare a fost realizată cu suportul financiar al proiectului EURODOC „Burse doctorale pentru performanţă în cercetare la nivel european”, finanţat de către Fondul Social European şi Guvernul României.

REFERENCES

1. Coman, D., Oancea, S., Vrinceanu, N., “Biofunctionalization of Textile Materials by Antimicrobial Treatments”, *Rom. Biotechnol. Lett.*, **2010**, 15(1).
2. Stanciulescu, D., Biophotonic Clothes – A Chance for Human Health, Performantica Publishing House, Iasi, **2008**.
3. General Bacteriology (University of Medicine and Pharmacy Targu Mures) – course **2005**.
4. Intelligent Textile Structures – Application, Production & Testing, 12-13/5/**2005**, Thessaloniki, Greece.
5. http://tri-sis.ca/antimicrobial.html
6. *Proceedings of the National Conference III on Nanotechnology*, NANO **2009**, vol. 116.
7. http://www.laboratorios-argenol.com/plastii.htm
8. http://diligensscripturae.wordpress.com/2010/01/05/nanoparticule-si-modificari-genetice/
9. *Textile Industry*, **2009**, 60(4).
10. http://www.fibre2fashion.com/
11. http://www.aegisasia.com/Comparision-of-antimicrobials.html

CONSIDERATIONS ON THE PRODUCTION OF OIL TANNED DRESSED ASSORTMENT

CONSIDERAŢII PRIVIND PRODUCEREA SORTIMENTULUI ŞAMOA

Enrico TABELLINI[1], Domenico BARDIN[1], Gheorghe BOSTACA[2]

[1]S.C. MESI DANNY DAY S.R.L., Argeselu-Maracineni, Arges, Romania & MESI SPA Turin, Italy

[2]INCDTP – Division: Leather and Footwear Research Institute, Bucharest, Romania, email: icpi@icpi.ro

CONSIDERATIONS ON THE PRODUCTION OF OIL TANNED DRESSED ASSORTMENT

ABSTRACT. The paper provides a technical definition of the notion of oil tanned dressed skin, presents the area of use, characteristics of the assortment, raw material, as well as the technical conditions of producing it.

KEY WORDS: oil tanned dressed, fish oil, drum, operations structure.

CONSIDERAŢII PRIVIND PRODUCEREA SORTIMENTULUI ŞAMOA

REZUMAT. Articolul defineşte tehnic noţiunea de şamoa, prezintă domeniul de utilizare, caracteristicile sortimentului, materia primă, cât şi condiţiile tehnice de realizare ale acestuia.

CUVINTE CHEIE: piele şamoa, ulei de peşte, valc, structura operaţiunilor.

DES CONSIDÉRATIONS SUR LA PRODUCTION DES CUIRS CHAMOIS

RÉSUMÉ. L'article fournit une définition technique de la notion de cuir chamois ; il présent le domaine d'utilisation, les caractéristiques de l'assortiment, les matières premières, ainsi que les conditions techniques de son production.

MOTS CLÉS: cuir chamois, huile de poisson, foulon à tanner, structure des opérations.

ASSORTMENT DEFINITION

In technical terms, oil tanned dressed skin (Fr. chamoise; Germ. Samischgar) is leather which has been tanned with oxidable fish or marine animal oils.

USE

Oil tanned dressed skin is mainly used to wipe windshields, windows that had been previously washed. Thus, it retains water and dirt, without causing damage by abrasion. Retained water can be removed by squeezing. Impurities are removed by washing oil tanned dressed skin. This kind of assortment can be used for: lining for riding pants, gloves, shoes, clothes and filtration.

ASSORTMENT CHARACTERISTICS

Soft, porous leather, touch similar to fabric, supple, extensible, naturally colored in yellow, washable. Air permeability. Its permeability to water

DEFINIREA SORTIMENTULUI

În accepţiunea strictă, tehnică, pielea şamoa (fr. chamoise; germ. Samischgar; eng. oil tanned dressed) reprezintă pielea care a fost tăbăcită cu uleiuri oxidabile de peşte sau animale marine.

UTILIZARE

Pielea şamoa are drept principală utilizare ştergerea parbrizelor, geamurilor ce au fost în prealabil spălate. Ea reţine astfel apa, impurităţile, fără a provoca daune prin abraziune. Apa reţinută poate fi eliminată prin stoarcere. Impurităţile se înlătură prin spălarea pielii şamoa. Acest tip de sortiment mai poate fi folosit la: dubluri pantaloni călărie, mănuşi, încălţăminte, haine, filtrare.

CARACTERISTICILE SORTIMENTULUI

Piele moale, poroasă, tuşeu apropiat stofei, suplă, extensibilă, colorată natural în galben, lavabilă. Permeabilitate la aer. Permeabilitatea ei faţă de apă

**Correspondence to: Enrico Tabellini, MESI SPA, Via Alle Fabbriche, 85, 10072 Caselle Torinese (TO) – Italy, email: etabellini@mesi.it*

decreases as it swells with water. At first it permeates water, after swelling it is completely waterproof. Water absorption capacity reaches up to 600% of the dry weight of skin. Regarding the basic characteristics, the values are presented in Table 1.

scade pe măsură ce se umflă cu apă. La început permite trecerea apei, după umflare devenind complet impermeabilă pentru apă. Capacitatea de absorbţie a apei ajunge până la 600% din greutatea uscată a pielii. Privitor la caracteristicile de bază, valorile sunt prezentate în Tabelul 1.

Table 1: Basic characteristics of the assortment
Tabelul 1: Caracteristicile de bază ale sortimentului

Assortment characteristics *Caracteristicile sortimentului*	Values *Valori*
ash, % *cenuşă, %*	max. 5
pH	10
fats extractible with metal chloride, % *grăsimi extractibile cu clorură de metal, %*	10
water soluble, % *solubile în apă, %*	5
tensile strength, N/mm^2 *rezistenţă la tracţiune, N/mm^2*	15
elongation at break, % *alungire la rupere, %*	min. 100
shrinkage temperature, °C *temperatura de contracţie, °C*	70
apparent specific weight, g/cm^3 *greutate specifică aparentă, g/cm^3*	0.3-0.4
water absorption, % (Kubelka static method) *absorbţie apă, % (metoda statică Kubelka)*	> 300

RAW MATERIAL

The raw materials used are skins from various animals, as follows: game skins (stags, deer, mountain goats, reindeer, gazelles, antelopes), horses, cattle, buffaloes, pigs, rabbits, fur skins. The most acknowledged raw material is flesh split from sheep skins. As a basic characteristic of raw material, it must have a rare structure, without the papillary layer. The rare structure is usually provided by the type of animal it comes from, technological operations applied (liming,

MATERIA PRIMĂ

Drept materii prime sunt utilizate piei provenite de la diverse animale, astfel: piei vânat (cerbi, căprioare, capre de munte, reni, gazele, antilope), cai, bovine, bivoli, porci, iepuri, piei cu blană. Materia primă cea mai consacrată rămâne însă şpaltul de carne provenit de la piei ovine. Ca o caracteristică de baza a materiei prime, aceasta trebuie să aibă o structură rară, fără strat papilar. Structura rară este asigurată de regulă de felul animalului de la care provine, operaţiile bating) and the lack of papillary layer (except oil tanned dressed furskin) is provided by splitting or shaving for the purpose of separating or eliminating the papillary layer.

tehnologice practicate (cenuşărire, sămăluire) iar lipsa stratului papilar (excepţie, şamoa cu blană) de execuţia şpăltuirii sau egalizării în vederea separării sau eliminării stratului papilar.

CHARACTERISTICS OF OILS USED IN OIL TANNED DRESSED SKIN TANNING

Natural fatty matters from fish or other marine animals must have the characteristics presented in Table 2.

CARACTERISTICILE ULEIURILOR FOLOSITE LA TĂBĂCIREA ŞAMOA

Materiile grase naturale, de peşte sau alte animale marine trebuie să aibă caracteristicile prezentate în Tabelul 2.

Table 2: Oil characteristics
Tabelul 2: Caracteristicile uleiurilor

Oil characteristics *Caracteristicile uleiurilor*	Values *Valori*
iodine value *indice de iod*	120-160
acidity value *indice de aciditate*	14-35
saponification value *indice de saponificare*	180
viscosity *vâscozitate*	22
average molecular weight *greutate moleculară medie*	632
refractive index *indice de refracţie*	1.4788
density at 15^{0}C *densitate la 15°C*	0.925-0.930

Brown, clear oils are the best. The light coloured ones are less adapted, with the probability of being counterfeited by adding mineral oil, sunflower oil etc. It is recommended to avoid using oil contaminated with iron (from packaging), as these impurities generate iron soaps. The standard oil used is that of sturgeon liver. For the situation when synthetic products are used, Immergan A sulfochlorides (BASF) are recommended.

Uleiurile maronii, clare, sunt cele mai potrivite. Cele deschise la culoare sunt mai puţin adaptate, existând probabilitatea ca acestea să fie falsificate prin adăugare de ulei mineral, floarea soarelui etc. Se recomandă a se evita folosirea uleiurilor impurificate cu fier (din ambalaje), întrucât aceste impurităţi generează săpunurile de fier. Uleiul standard folosit este cel de ficat de morun. Pentru cazul când se folosesc produse de sinteză, sulfoclorurile de tipul Immerganului

The oil quality is also given by its oxidation speed. The quicker it oxidizes, the poorer the quality. The same thing happens if it oxidizes slowly.

OIL CONSUMPTION

For classic tanning, a quantity of 40-100% oil is used, in relation to pelt weight. When tanning is done using sulfochlorides, a quantity of approximately 15% of this product is necessary.

TANNING CHEMISTRY

Oil tanning is explained based upon various theories. One of these states that in the first stage of tanning, cyclic peroxides of fatty acids with many unsaturated links are formed, present in oils used for tanning. A part of these react with amino acids in the skin.

There are two more tanning effects that should be taken into account. One is generated by aldehydes, which form during the impregnation and successive heat drying, as a result of self-oxidation of fish oil and which subsequently reacts with the skin. Another one is caused by the formation of a thin film of polymerized fish oil. Polymerization occurs during self-oxidation. The film surrounds the skin fiber and remains in the skin after removing fish oil excess.

PROCESSING FLOW DIAGRAM

In the sequence of operations, the optimal variant of a technology flow of obtaining oil tanned dressed leather is presented in Figure 1.

A (BASF) sunt recomandate. Calitatea uleiului este dată şi de viteza de oxidare a acestuia. Cu cât se oxidează mai repede, calitatea este mai necorespunzătoare. Idem dacă se oxidează lent.

CONSUMUL DE ULEI

Pentru o tăbăcire clasică, se foloseşte între 40-100% ulei, raportat la greutatea pielii gelatină. Când tăbăcirea este realizată cu sulfocloruri este necesară o cantitate de cca. 15% din acest produs.

CHIMISMUL TĂBĂCIRII

Tăbăcirea cu ulei este explicată după diverse teorii. Una din acestea afirmă că în prima fază a tăbăcirii se formează peroxizi ciclici ai acizilor graşi cu multe legături nesaturate, prezenţi în uleiurile folosite la tăbăcire. O parte a acestora reacţionează cu aminoacizii pielii.

Mai sunt două efecte tăbăcitoare ce intră în calcul. Unul este generat de aldehide, care se formează în timpul impregnării şi uscărilor succesive la cald, ca rezultat al autooxidării uleiului de peşte şi care ulterior reacţionează cu pielea. Altul este cauzat de formarea unui film subţire de ulei de peşte polimerizat. Polimerizarea se produce în timpul autooxidării. Acest film înconjoară fibra pielii şi rămâne în piele după îndepărtarea excesului de ulei de peşte.

SCHEMA FLUXULUI DE PRELUCRARE

În succesiunea operaţiilor, varianta optimă a unui flux tehnologic de obţinere a unei piei şamoa este prezentată în Figura 1.

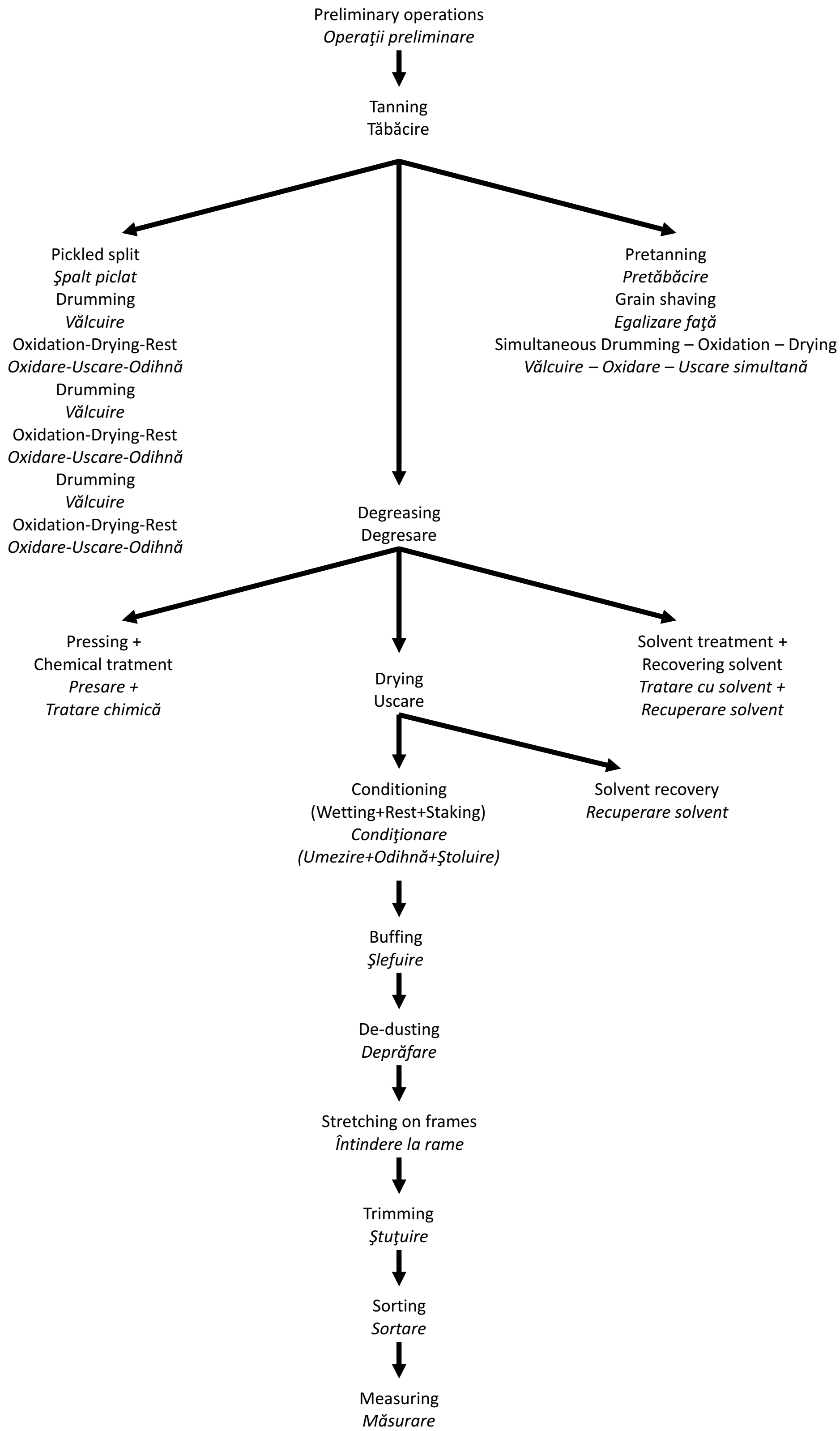


Figure 1. Technology flow diagram
Figura 1. Schema fluxului tehnologic

Drumming is done in order to open structure for the purpose of tanning.

Vălcuirea se practică pentru deschiderea structurii în vederea tăbăcirii.

PRELIMINARY OPERATIONS TO TANNING. STRUCTURE. CHARACTERISTICS

Due to assortment characteristics, operations preceding tanning have a sequence and a specificity determined by the assortment, presented below:

a. Liming. It must be intense to individualize fibers as well as possible;

b. Post-liming. It is done to supplement the lime action;

c. Deliming;

d. Bating. Optional. In case it is done, it will be intense for an additional relaxation of tissue (destruction of elastic fibers);

e. Pickling;

f. Splitting. It is done to separate flesh split for oil tanned dressed assortment.

For these operations, the following specifications are made:

► in the case an oil tanned dressed furskin is produced, the bating operation is excluded;

► if flesh split is not used as raw material, then the leather grain must be removed. This can be done after liming, by placing the skin, face up, in the fleshing machine; after bating, pretanned by shaving. For the last two cases, skins are drained and incompletely dried.

OPERAŢII PRELIMINARE TĂBĂCIRII. STRUCTURĂ. CARACTERISTICI

Datorită caracteristicilor sortimentului, operaţiile care preced tăbăcirea au o succesiune şi specificitate determinată de sortiment, fiind prezentate în cele ce urmează:

a. Cenuşărirea. Trebuie să fie intensă pentru a individualiza cât mai bine fibrele;

b. Post-cenuşărirea. Se execută în scopul suplimentării acţiunii cenuşarului;

c. Decalcificare;

d. Sămăluirea. Facultativă. În caz că se execută va fi intensă pentru o relaxare suplimentară a ţesutului (distrugerea fibrelor elastice);

e. Piclare;

f. Şpăltuirea. Se execută în scopul separării şpaltului de carne destinat sortimentului şamoa;

Pentru aceste operaţii se fac următoarele precizări:

► în cazul când se produce o piele şamoa cu blană, operaţia de sămăluire se exclude;

► dacă drept materie primă nu se foloseşte şpalt de carne, atunci trebuie îndepărtată faţa pielii. Aceasta se poate realiza după cenuşărire, prin introducerea pielii, cu faţa în sus, la maşina de şeruit; după sămăluire, pretăbăcire prin egalizare. Pentru ultimele două cazuri, pieile sunt stoarse şi zvântate.

MAIN PARAMETERS OF THE OIL TANNING PROCESS

Temperature

The higher the temperature, the more vigorously the fat combines with the skin. The temperature of 35-450C cannot be exceeded without risking a thermal degradation of collagen. At the same time, a lower temperature stops the oxidation process and reduces the tanning degree of skin.

pH

Tanning with fats can take place in an acid, neutral or weakly alkaline environment. In the weakly alkaline

PARAMETRII PRINCIPALI AI PROCESULUI DE TĂBĂCIRE CU ULEIURI

Temperatura

Cu cât creşte temperatura, cu atât se combină mai energic grăsimea cu pielea. Temperatura de 35-450C nu poate fi depăşită fără a risca o degradare termică a colagenului. Totodată, o temperatură mai scăzută frânează procesul de oxidare şi micşorează gradul de tăbăcire a pielii.

pH-ul

Tăbăcirea cu grăsimi se poate produce într-un mediu acid, neutru sau slab alcalin. În mediul slab environment, namely at pH = 7.5-8 oil tanned dressed leathers with the best characteristics are obtained.

Air humidity

It accelerates tanning as relative humidity increases, the presence of humidity is the condition to obtain an appropriate tanning degree.

Catalysts

In this case, heavy metal salts such as: Ni, Pb, Mn and particularly Co resinates, as well as Cu and ferrous sulphate salts accelerate oxidation processes of unsaturated fatty acids from fish oils and speed up the tanning process. The action of these catalysts is similar to siccatives used in linseed oil oxidation. Co resinate is used in proportion of 0.3-0.4% in relation to the weight of used fat, and Cu or Fe salts in proportion of 1-5%.

BASIC EQUIPMENT

To carry out tanning with fats, depending on the used methods, the following types of machines are used:

► slow tanning in which drumming alternates with static periods of fat oxidation. The following are used:

- drum with vertical mallets (Figure 2). Drumming effect is very vigorous.
- drum with hammers (Figure 3). Drumming effect is attenuated.

► quick tanning. For this type of tanning a heating drum and separation of condensed water are used (Figure 4).

alcalin, respectiv la pH = 7,5-8 se obţin piei şamoa cu cele mai bune caracteristici.

Umiditatea aerului

Accelerează tăbăcirea pe măsura creşterii umidităţii relative, prezenţa umidităţii fiind condiţia pentru obţinerea unui grad de tăbăcire corespunzător.

Catalizatori

În speţă, sărurile metalelor grele ca: rezinaţi de Ni, Pb, Mn şi în special de Co, cât şi sărurile de Cu şi sulfat feros accelerează procesele de oxidare ale acizilor graşi nesaturaţi din unturile de peşte şi grăbesc tăbăcirea. Acţiunea acestor catalizatori este analoagă sicativilor folosiţi la oxidarea uleiului de in. Rezinatul de Co se utilizează în proporţie de 0,3-0,4% faţă de greutatea grăsimii întrebuinţate, iar sărurile de Cu sau Fe în proporţie de 1-5%.

UTILAJUL DE BAZĂ

Pentru execuţia tăbăcirii cu grăsimi, în funcţie de metoda folosită se utilizează următoarele tipuri de utilaje:

► tăbăcire lentă în care vălcuirea alternează cu perioade statice de oxidare a grăsimii. Se folosesc:

- valc cu ciocane verticale (Figura 2). Efectul de vălcuire este foarte energic.
- valc cu ciocane cu cursă curbă (Figura 3). Efectul de vălcuire este atenuat.

► tăbăcire rapidă. Pentru acest tip de tăbăcire se foloseşte un butoi cu încălzire şi separarea apei condensate (Figura 4).

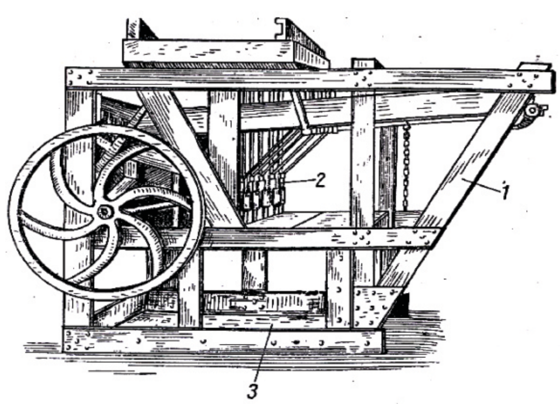


Figure 2. Drum with vertical mallets
Figura 2. Valc cu ciocane verticale
1. steel frame/batiu din oţel 2. mallets/ciocane din lemn 3. wooden tank/cadă din lemn

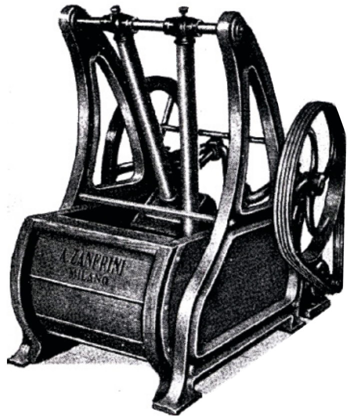


Figure 3. Drum with hammers
Figura 3. Valc cu ciocane cu cursă curbă

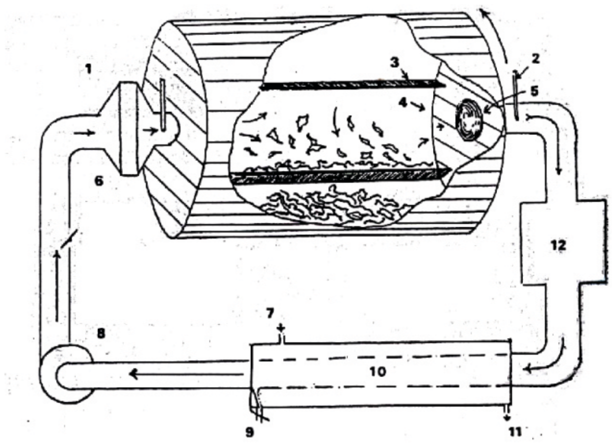


Figure 4. Drum
Figura 4. Butoi

1. Input temperature/Temperatura de intrare; 2. Output temperature/Temperatura de ieşire; 3. Stirring blades/Paleţi de agitare; 4. Mass of skin and oil/Masă de piele şi ulei; 5. Deflector; 6. Air heating/Încălzire aer; 7. Cooling water/Apă de răcire; 8. Fan/Ventilator; 9. Condensate output/Ieşire condensat; 10. Condenser/Condensator; 11. Water output/Ieşire apă; 12. Anti-dust filter/Filtru antipulbere.

TANNING CONTROL

The following elements can be used to control tanning:

▶ touch checking. A soft, fabric-like touch indicates an appropriate tanning;

▶ fingernail pressing. It leaves a white mark,

CONTROLUL TĂBĂCIRII

Drept elemente pentru controlul tăbăcirii se pot folosi:

▶ verificarea tuşeului. Un tuşeu mătăsos, tip stofă, indică o tăbăcire corespunzătoare;

▶ apăsarea cu unghia. Lasă o urmă albă, ceea ce which does not happen in the incompletely tanned leather;

► colour. Skin takes on a yellow colour; the more intense the tanning, the darker the colour.

Control is done by cutting a piece of skin which is washed in warm water, degreased using a solution of 2% soda ash and then dried. Dry, well-tanned leather is very supple.

OIL TANNED DRESSED SKIN CONSERVATION

Oil tanned dressed skins can be washed in 30-35°C water, with neutral soap, without removing the last remaining foam, which will dry on leather. Washing with water over 60°C leads to some skin shrinkage.

TECHNOLOGICAL SHEETS

Tanning Procedure Using Fish Oil in Classic Drum. Quick Variant

Raw material: Pickled split
Device: Drum
Pretanning:
200% saline solution, 7° Be
20 min, pH = 2
+ 1.5% glutaraldehyde 50%
30 min.
+ 2.0% sodium formate 1:10
given in 3 parts once every 15 min.
after an hour, float pH will be 3.5-3.7
+ 3.0% sodium bicarbonate 1:10 slowly given for two hours
Taken out. Drained
Tanning:
Tissue opened by dry drumming of split for 25-30 min
+ 25% fish oil
10-12 hours
Initial temperature will be 30°C
It gradually increases up to 45°C
Degreasing:
600% water 35°C
2% sodium carbonate
40 min

nu se întâmplă la pielea incomplet tăbăcită;

► culoarea. Pielea capătă o culoare galbenă, cu atât mai închisă cu cât tăbăcirea este mai intensă.

Controlul efectiv se realizează tăind o bucăţică de piele ce se spală cu apă călduţă, se degresează cu o soluţie de 2% sodă calcinată şi apoi se usucă. Pielea uscată, bine tăbăcită, este foarte suplă.

ÎNTREŢINEREA PIELII ŞAMOA

Pieile şamoa pot fi spălate în apă de 30-35°C, cu săpun neutru, fără a îndepărta ultima spumă, care astfel se va usca pe piele. Spălarea cu apă la temperatură de peste 60°C duce la o oarecare contracţie a pielii.

FIŞE TEHNOLOGICE

Procedeu de tăbăcire cu ulei de peşte la butoi clasic. Varianta rapidă

Materie primă: Şpalt piclat
Utilaj: Butoi
Pretăbăcire:
200% soluţie salină, 7° Be
20 min, pH = 2
+ 1,5% glutaraldehidă 50%
30 min.
+ 2,0% formiat de sodiu 1:10
dat în 3 rate la 15 min.
după o oră, pH-ul flotei va fi de 3,5-3,7
+ 3,0% bicarbonat de sodiu 1:10 dat în fir subţire timp de două ore
Scos. Stors
Tăbăcire:
Desfăcut ţesutul prin vălcuire la sec a şpaltului timp de 25-30 min
+ 25% ulei de peşte
10-12 ore
Temperatura iniţială va fi de 30°C
Gradual aceasta creşte până la 45°C
Degresare:
600% apă 35°C
2% carbonat de sodiu

Drained and washed with water at 30°C
10 min
Treatment is repeated 2-3 times. A non-ionic detergent may be added.
The degreasing variant presented may be replaced by degreasing with solvents, as follows:
100% perchlorethylene
10 min – Float drained and collected to recover solvent
150% perchlorethylene
15 min – Float drained and collected to recover solvent
Finally, skin is passed through a hot air flow to evaporate the entire solvent. Vapors are captured to recover solvent.

Tanning Procedure Using Sulfochlorides in Classic Drum

Raw material: Bated skin
Pretanning:
25% water 30°C
1% formalin, 30% in three parts, once every 10 minutes
120 min
After rotation time completion, pH is adjusted at 7 by adding a bicarbonate solution 1:10. Skins remain in the float overnight. The next day skins are drained and the grain is shaved.
Tanning:
After setting skins in the drum, they are dry drummed for 10 min to open tissue.
+ 15% Immergan A
1.5% sodium carbonate
480 min
In the stirring period, hot air can be blown.
Taken out
Drying: at 40°C
Storage: on the stack for 48-72 hours until skins have a neutral or weakly acid reaction
Degreasing:
1000% water at 40°C
1.5% surfactant
2.5% bicarbonate
60 min
Washing:
Water 35°C

40 min
Scurs şi spălat cu apă de 30°C
10 min
Tratamentul se repetă de 2-3 ori. Se poate adăuga şi un detergent neionic.
Varianta de degresare prezentată poate fi înlocuită de o degresare cu solvenţi după cum urmează:
100 % percloretilenă
10 min – Scurs şi colectat flota pentru recuperarea solventului
150% percloretilenă
15 min – Scurs şi colectat flota pentru recuperarea solventului
În final pielea este trecută într-un flux de aer cald pentru evaporarea întregului solvent. Vaporii se captează în vederea recuperării solventului.

Procedeu de tăbăcire cu sulfocloruri la butoi clasic

Materie primă: Piele sămăluită
Pretăbăcire:
25% apă 30°C
1% formol, 30% în trei porţii, la 10 minute distanţă fiecare
120 min
După încheierea timpului de rotire, se reglează pH-ul la valoarea de 7 prin adăugare în fir subţire a unei soluţii de bicarbonat 1:10. Pieile rămân în flotă peste noapte. A doua zi pieile se storc şi, eventual, se egalizează la faţă.
Tăbăcire:
După introducerea pieilor în butoi, acestea se vălcuiesc la sec timp de 10 min pentru deschiderea ţesutului.
+ 15% Immergan A
1,5% carbonat de sodiu
480 min
În perioada de agitare se poate sufla aer cald.
Scos
Uscat: la 40°C
Depozitat: în stivă 48-72 ore până când pieile prezintă reacţie neutră sau slab acidă
Degresare:
1000% apă de 40°C
1,5% tensioactivi
2,5% bicarbonat
60 min
Spălat:

30 min
Taken out. Dried.

Tanning Procedure Using Sulfochlorides and Fish Oil, in Classic Drum

Pretanning is done as in the procedure with sulfochlorides.
Tanning:
2% Immergan A
18% fish oil
0.1% sodium carbonate
480 min
The remaining operations are identical to those from tanning with sulfochlorides.

Slow Tanning Procedure

Raw material: Bated skins
Device: Drum
Fish oil consumption: 40-100%
Drumming: 3-4 hours
Drying: non-ventilated rooms, with high humidity
Stacked: non-ventilated rooms, with high humidity

By repeating listed operations, throughout approximately three weeks, a complete tanning is obtained, then degreasing is done by pressing and chemical treatment or other variants.

The method requires rooms fitted for this purpose. Thus, besides duration, space is also required. The long treatment period leads to financial immobilization.

CONCLUSIONS

The paper carries out an analysis of the main aspects that concur to successfully produce an oil tanned dressed skin assortment.

Apă 35°C
30 min
Scos. Uscat.

Procedeu de tăbăcire cu sulfocloruri şi ulei de peşte, în butoi clasic

Pretăbăcirea se execută ca la procedeul cu sulfocloruri.
Tăbăcire:
2% Immergan A
18% ulei de peşte
0,1% carbonat de sodiu
480 min
Restul operaţiilor decurg identic cu cele de la tăbăcirea cu sulfocloruri.

Procedeu de tăbăcire lentă

Materie primă: Piei sămăluite
Utilaj: Valc
Consum de ulei de peşte: 40-100%
Vălcuit: 3-4 ore
Uscat: încăperi neventilate, cu umiditate ridicată
Stivuit: încăperi neventilate, cu umiditate ridicată

Prin repetarea operaţiilor enumerate, de-a lungul a circa trei săptămâni, se obţine o tăbăcire completă, după care se efectuează degresarea prin presare şi tratare chimică sau alte variante.

Metoda cere camere amenajate. Deci, pe lângă durată se cere şi spaţiu. Perioada lungă de tratare duce la imobilizări financiare.

CONCLUZII

Lucrarea face o analiză a principalelor aspecte care concură la realizarea cu succes a unui sortiment de piele tip şamoa.

REFERENCES

1. Tazlaoanu, H., Salomon, L., Technology of fur and glove processing (in Romanian), Didactic and Pedagogic Publishing House, Bucharest, **1963**.
2. Sharphouse, J.H., Teoria e practica della moderna produzione di cuoio scamosciato, *Cuoio Pelli Mater. Concian.*, **1987**, Anno 63, No. 1, 56.

3. Martignone, G., Conceria pratica, L & B Turin, **1984**.
4. Constanza, G., Conciatore e pellicciaio, Ulrico Hoepli Publishing House, Milan, **1982**.
5. Boeru, C.I., Platon, F.C., Leather processing. Chemistry and Technology (in Romanian), Technical Publishing House, Bucharest, **1985**.
6. Minculescu, A., Iancu, C., Leather Technology (in Romanian), vol. 2, Didactic and Pedagogic Publishing House, Bucharest, **1963**.

SPAȚIUL EUROPEAN AL CERCEȚARII

BANI PENTRU CERCETARE ÎN PARTENERIAT ÎNTRE UNIVERSITĂŢI / INSTITUŢII DE CERCETARE ŞI ÎNTREPRINDERI

Op. 2.1.1 "Proiecte de cercetare în parteneriat între universităţi/instituţii de cercetare şi întreprinderi"
POSCCE: AP 2 "Cercetare, dezvoltare tehnologică şi inovare pentru competitivitate", DMI 2.1 "Proiecte de Cercetare - Dezvoltare în parteneriat între universităţi/institute de cercetare şi întreprinderi, în vederea obţinerii de rezultate aplicabile în economie"

Obiectivele programului

Această operaţiune are ca obiective:

- Încurajarea parteneriatului între universităţi/institute de cercetare-dezvoltare şi întreprinderi pentru intensificarea activităţilor de C-D în sprijinul întreprinderilor şi promovarea transferului tehnologic, în special în domenii ştiinţifice prioritare la nivel european sau de interes pentru România;

- Generarea de rezultate de interes economic şi stimularea transferului rezultatelor cercetării şi cunoştinţelor ştiinţifice în mediul economic;

- Ridicarea nivelului dezvoltării tehnologice în întreprinderi.

Operaţiunea îşi propune finanţarea unor parteneriate realizate între întreprinderi, care au nevoie de activitate de cercetare pentru susţinerea activităţilor cu caracter economic şi instituţii de cercetare care pot furniza serviciile de cercetare cerute de întreprinderi.

Solicitanţi eligibili

Solicitanţii sunt întreprinderi (IMM-uri sau întreprinderi mari) cu sau fără activitate de CD menţionată în statut, dar pentru care activitatea CD nu este activitate principală.

Activităţi eligibile

Operaţiunea va fi concentrată pe următoarele **cinci arii tematice prioritare**:

- Sănătate;
- Agricultură, siguranţă şi securitate alimentară;
- Energie;
- Mediu;
- Materiale, produse şi procese inovative.

Durata proiectelor este de maximum **24 luni**.

Condiţii de finanţare

Proiecte tip 1: Valoarea asistenţei financiare nerambursabile este de maximum 4.000.000 lei. Valoarea asistenţei financiare nerambursabile acordate nu poate depăşi la data semnării contractului de finanţare echivalentul în lei a 1 milion de euro. Valoarea minimă a asistenţei nerambursabile pentru un proiect de tip 1 este de 40.000 lei.

Proiecte tip 2: Asistenţa financiară nerambursabilă pe proiect este de maximum 750.000 lei. Pentru beneficiarii care îşi desfăşoară activitatea în sectorul transportului rutier valoarea totală a asistenţei financiare nerambursabile este de max. 380.000 lei. Valoarea minimă a asistenţei nerambursabile pentru un proiect de tip 2 este de 40.000 lei.

Termene limită

Competiţia lansată în anul 2010 este cu **depunere continuă**, până la epuizarea bugetului alocat.

Finanţator: Uniunea Europeană
Sursa: Autoritatea Naţională pentru Cercetare Ştiinţifică

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

PROIECTE ŞTIINŢIFICE FRANCO-ROMÂNE PENTRU ANUL 2010 – AMBASADA FRANŢEI ÎN ROMÂNIA

În cadrul acţiunii sale în sprijinul întăririi cooperării universitare şi ştiinţifice franco-române, Serviciul de Cooperare şi Acţiune Culturală al Ambasadei Franţei în România lansează un apel la transmiterea de proiecte pentru a susţine proiectele ştiinţifice franco-române inovatoare.

Acest apel la transmiterea de proiecte, destinat profesorilor universitari şi cercetătorilor ştiinţifici români şi francezi care doresc să organizeze, în parteneriat, o manifestare ştiinţifică (atelier, workshop, colocviu, conferinţă, simpozion), are următoarele obiective:

- de a favoriza dezvoltarea cooperărilor ştiinţifice specifice, structurate şi cu o mai mare vizibilitate;
- de a pune în valoare şi de a dinamiza cooperările deja existente;
- de a arăta cercetătorilor francezi calitatea echipamentelor şi a cercetării în România.

Sprijinul financiar acordat de Ambasada Franţei nu va putea depăşi 40% din costul total al proiectului şi se va limita la suma de 2.500 de euro.

Data limită pentru depunerea dosarelor este: **20 martie 2011**.

Mai multe informaţii:
http://www.ambafrance-ro.org

BURSE PENTRU CERCETĂTOARELE DIN ROMÂNIA

Programul "UNESCO L'Oréal Pentru femeile din ştiinţă”

Introducere

Tinerele cercetătoare din România se pot înscrie pentru bursele anuale private din cadrul ediţiei a doua a programului de burse naţionale UNESCO L'Oréal „Pentru femeile din ştiinţă”, lansat în cadrul Târgului Internaţional Gaudeamus.

Obiectivele programului

Pentru a îndeplini misiunea acestui program, Comisia Naţională a României pentru UNESCO şi compania L'Oréal România au încheiat un parteneriat strategic cu Academia Română şi Autoritatea Naţională pentru Cercetare Ştiinţifică (ANCS).

Solicitanţi eligibili

Ediţia a doua programului se desfăşoară în perioada noiembrie 2010 - iunie 2011 şi se adresează tinerelor cercetătoare, cu vârsta până în 35 de ani, incluse în sistemul doctoral / post-doctoral, în cadrul unei instituţii din ţara noastră.

Activităţi eligibile

Cercetătoarele premiate în acest program, derulat la nivel global, au un spaţiu de comunicare deschis, prin intermediul platformei www.agora.forwomeninscience.com.

Programul iniţiat de UNESCO şi Grupul L'Oréal se desfăşoară pe trei niveluri:

1. premiile internaţionale anuale, acordate la nivel internaţional, pentru 5 cercetătoare care au înregistrat rezultate remarcabile în domeniul cercetării (în valoare de 100.000 USD fiecare);

2. bursele internaţionale acordate unui număr de 15 cercetătoare, în fiecare an, în urma înregistrării cercetătoarelor în program şi selecţiei realizate de un juriu prestigios, format din laureaţi ai premiului Nobel;

3. bursele naţionale, prin care ţările în care Grupul L'Oréal îşi desfăşoară activitatea recompensează, la nivel de ţară, activitatea femeilor cercetător, în parteneriat cu UNESCO şi alte instituţii de prestigiu din ţara respectivă.

Condiţii de finanţare

La această ediţie se acordă două burse, în valoare totală de 20.000 EUR: una pentru domeniul Ştiinţele Vieţii şi una pentru Chimie, anul 2011 fiind Anul Internaţional al Chimiei.

Fiecare bursă, în valoare de 10.000 EUR, va fi atribuită de juriu în urma punctării dosarelor de înscriere şi va constitui sursa de finanţare pentru un proiect de cercetare derulat pe parcursul a zece luni în cadrul unui institut de cercetare din România.

Termene limită

Aplicaţiile de înscriere în program trebuie trimise până la data de **28 februarie 2011**.

Finanţator: UNESCO | L'Oréal
Sursa: ResponsabilitateSociala.ro

Mai multe informaţii:
http://www.cnr-unesco.ro/ro/index.php

CALENDARUL ORIENTATIV AL LANSĂRII OPERAŢIUNILOR DIN CADRUL POS CREŞTEREA COMPETITIVITĂŢII ECONOMICE ÎN 2010

Domenii majore de intervenţie / Operaţiuni	Data estimativă a lansării (Luna)	Observaţii
Axa 2 - Creşterea competitivităţii economice prin cercetare-dezvoltare şi inovare DMI 2.1 Cercetarea în parteneriat între universităţi/institute de cercetare şi întreprinderi în vederea obţinerii de rezultate aplicabile în economie		
Op. 2.1.1 - Proiecte de cercetare în parteneriat între universităţi/ instituţii de cercetare şi întreprinderi	**Apel lansat în 14 octombrie 2010**	Al doilea apel Depunere continuă
DMI 2.3 Accesul întreprinderilor la activităţi de cercetare-dezvoltare şi inovare		
Op. 2.3.1 - Sprijin pentru start-up-urile şi spin-off-urile inovative	**În derulare**	Depunere continuă
Op. 2.3.2 - Dezvoltarea infrastructurii de CD a întreprinderilor, cu crearea de noi locuri de muncă pentru CD	**Închis în 02.09.2010**	Al doilea apel
Op. 2.3.3 - Promovarea inovării în cadrul firmelor	**Noiembrie 2010**	Al doilea apel Depunere continuă
Axa Prioritară 3 - Tehnologia informaţiilor şi comunicaţiilor pentru sectoarele privat şi public 3.1. Susţinerea utilizării tehnologiei informaţiei		
Op. 3.1.1 Sprijinirea accesului la broadband şi la serviciile conexe.	**Noiembrie 2010**	Al doilea apel Depunere continuă
Op. 3.1.2 Sprijin pentru autorităţile administraţiei publice locale pentru realizarea reţelelor broadband şi a punctelor de acces public la internet în bandă largă (PAPI) în zonele de eşec al pieţei. Op. 3.1.3 Sprijin pentru IMM-uri pentru realizarea reţelelor broadband şi a punctelor de acces public la internet în bandă largă (PAPI) în zonele de eşec al pieţei.	**-**	Aceste operaţiuni vor face obiectul unor discuţii cu Comisia Europeană.
Op. 3.1.4 Susţinerea conectării unităţilor şcolare la internet prin conexiuni broadband.	**Noiembrie 2010**	
3.2. Dezvoltarea şi creşterea eficienţei serviciilor publice electronice moderne		
Op. 3.2.4 Susţinerea implementării de soluţii de e-sanatate şi asigurarea conexiunii la broadband, acolo unde este necesar.	**Apel închis în 29 octombrie 2010 - Central Noiembrie 2010 - Local**	Al doilea apel (întregul buget rămas disponibil)
3.3. Dezvoltarea e-economiei		
Op. 3.3.1 Suport pentru implementarea sistemelor informatice integrate şi a altor aplicaţii electronice pentru managementul afacerilor.	**Decembrie 2010**	Al doilea apel Depunere continuă
Op. 3.3.2 Suport pentru dezvoltarea sistemelor de comerţ electronic şi a altor soluţii electronice pentru afaceri.	**Decembrie 2010**	Al doilea apel Depunere continuă

Domenii majore de intervenţie / Operaţiuni	Data estimativă a lansării (Luna)	Observaţii
Axa Prioritară 4 - Creşterea eficienţei energetice şi a securităţii furnizării în contextul combaterii schimbărilor climatice **DMI 4.1. Energie eficientă şi durabilă (îmbunătăţirea eficienţei energetice şi dezvoltarea durabilă a sistemului energetic din punct de vedere al mediului)**		
A) Sprijinirea investiţiilor în instalaţii şi echipamente pentru întreprinderi din industrie, care să conducă la economii de energie, în scopul îmbunătăţirii eficienţei energetice	**În derulare**	Depunere continuă (4 ianuarie 2010 - 30 noiembrie 2010)
B) Sprijinirea investiţiilor în extinderea şi modernizarea reţelelor de transport al energiei electrice, gazelor naturale şi petrolului precum şi ale reţelelor de distribuţie a energiei electrice şi gazelor naturale, în scopul reducerii pierderilor în reţea şi realizării în condiţii de siguranţă şi continuitate a serviciilor de transport şi distribuţie – **partea de transport**	**În derulare Depunere continuă**	Listă de proiecte eligibile (de la Transelectrica şi Transgaz) Se aşteaptă confirmarea DG Competition cu privire la ajutorul de stat aplicabil
B) Sprijinirea investiţiilor în extinderea şi modernizarea reţelelor de transport al energiei electrice, gazelor naturale şi petrolului precum şi ale reţelelor de distribuţie a energiei electrice şi gazelor naturale, în scopul reducerii pierderilor în reţea şi realizării în condiţii de siguranţă şi continuitate a serviciilor de transport şi distribuţie – **partea de distribuţie**	**Închis în 20.08.2010**	Primul apel
C) Investiţii în instalaţii de desulfurare a gazelor de ardere, arzătoare cu NOx redus şi filtre pentru Instalaţiile Mari de Ardere din grupuri modernizate-retehnologizate	**În derulare Depunere continuă**	Apel continuu valabil în tot cursul anului 2009 a fost prelungit până la 31 decembrie 2010
DMI 4.3. Diversificarea reţelelor de interconectare în vederea creşterii securităţii furnizării energiei		
Sprijinirea investiţiilor pentru interconectarea reţelelor naţionale de transport al energiei electrice şi gazelor naturale cu reţelele europene	**În derulare Depunere continuă**	Listă de proiecte eligibile (de la Transelectrica şi Transgaz) Se aşteaptă confirmarea DG Competition cu privire la ajutorul de stat aplicabil

CALENDARUL ORIENTATIV AL LANSĂRII DE CERERI DE PROIECTE PENTRU PROGRAMUL OPERAŢIONAL SECTORIAL MEDIU ÎN 2010

Domenii majore de intervenţie	Data estimativă a lansării (Luna)	Observaţii
Axa prioritară 1 - Extinderea şi modernizarea sistemelor de apă şi apă uzată		
1.1. Extinderea şi modernizarea sistemelor de apă şi apă uzată	Depunere continuă	În derulare; se finanţează proiecte majore.

Domenii majore de intervenţie	Data estimativă a lansării (Luna)	Observaţii
Axa prioritară 2 - Dezvoltarea sistemelor de management integrat al deşeurilor şi reabilitarea siturilor contaminate istoric		
2.1.Dezvoltarea sistemelor integrate de management al deşeurilor şi extinderea infrastructurii de management al deşeurilor	Depunere continuă	În derulare; se finanţează proiecte majore.
2.2. Reabilitarea zonelor poluate istoric	Depunere continuă	Strategia privind managementul siturilor contaminate a fost aprobată, iar Strategia Naţională privind reabilitarea siturilor poluate istoric este în curs de aprobare. Cele 3 proiecte pilot au fost identificate şi pentru fiecare proiect s-a pregătit Aplicaţia de Finanţare (cu documentele suport) şi documentaţia de licitaţie. Versiunea revizuită a aplicaţiilor de finanţare şi a documentelor suport se află în analiză la AM, OI şi JASPERS.
Axa prioritară 3 - Reducerea poluării şi diminuarea efectelor schimbărilor climatice prin restructurarea şi reabilitarea sistemelor de încălzire urbană pentru atingerea ţintelor de eficienţă energetică în localităţile cele mai afectate de poluare		
3.1. Reabilitarea sistemelor urbane de încălzire în zonele fierbinţi (hot-spot)	Depunere continuă	S-au semnat Contracte de Finanţare pentru municipiile Iaşi şi Bacău. Se află în curs de semnare contractul de finanţare pentru municipiul Timişoara. Alte 4 aplicaţii au fost pregătite cu sprijin PHARE CES 2006 (Oradea, Râmnicu Vâlcea, Botoşani, Focşani). Se preconizează transmiterea a 4 aplicaţii la CE în trim. III 2010. Aceste proiecte sunt proiecte majore.
Axa prioritară 4 - Implementarea sistemelor adecvate de management pentru protecţia naturii		
4.1. Dezvoltarea infrastructurii şi a planurilor de management în vederea protejării biodiversităţii şi Natura 2000	**Noiembrie 2010** (a patra sesiune de proiecte)	S-a finalizat procesul de evaluare a propunerilor de proiecte transmise în cadrul sesiunii a-3-a de proiecte în care au fost depuse 61 proiecte. În etapele de admisibilitate, maturitate şi eligibilitate de la nivelul OI au fost respinse 8 proiecte. În urma reuniunilor Comitetului de Selecţie a Proiectelor din 31.03.2010, 15.04.2010, 05.05.2010, 13.05.2010, 25.05.2010, 09.06.2010, 29.06.2010, 27.07.2010 şi 07.09.2010 au fost aprobate 37 proiecte şi au fost respinse 16 proiecte. Se află în fază finală de analiză Ghidul solicitantului pentru sesiunea a 4 -a de proiecte care va fi lansată la începutul lunii noiembrie 2010. Termen limită: 31 ianuarie 2011.

Domenii majore de intervenţie	Data estimativă a lansării (Luna)	Observaţii
Axa prioritară 5 - Implementarea infrastructurii adecvate de prevenire a riscurilor naturale în zonele cele mai expuse la risc		
5.1. Protecţia împotriva inundaţiilor	Depunere continuă	Cu sprijin PHARE s-au pregătit 4 aplicaţii de finanţare privind implementarea infrastructurii adecvate de prevenire a riscurilor la inundaţii pentru bazinele: Prut-Bârlad, Siret, Trotuş şi Buzău. Aplicaţia pentru bazinul Prut-Bârlad este finalizată şi aprobată de AM. Întrucât prin proiect nu se face dovada disponibilităţii terenurilor aferente acestor lucrări de investiţii, aplicaţia nu se poate transmite la CE. În vederea deblocării situaţiei, ANAR are în curs de evaluare procedura de achiziţii publice pentru asistenţă tehnică privind achiziţia de terenuri. În prezent, la nivelul AM POS Mediu se analizează 10 aplicaţii de finanţare transmise de ANAR pentru finanţarea din această axă prioritară a hărţilor de hazard şi risc pentru conformarea cerinţelor noii directive privind reducerea riscului la inundaţii (abordare la nivel de bazin). Aplicaţiile de finanţare pentru celelalte 3 proiecte de investiţii (Siretul inferior, Trotuş şi Buzău) vor fi revizuite în această perioadă de programare.
5.2. Reducerea eroziunii costiere	Depunere continuă	S-a semnat Contractul de finanţare cu ANAR pentru proiectul „Asistenţă tehnică pentru pregătire de proiecte, Axa prioritară 5 – Implementarea structurii adecvate de prevenire a riscurilor naturale în zonele cele mai expuse la risc. Domeniul major de intervenţie 2 – Reducerea eroziunii costiere”.
Axa prioritară 6 - Asistenţă Tehnică		
6.1. Sprijin pentru managementul şi evaluarea POS	Depunere continuă	În derulare
6.2. Sprijin pentru informare şi publicitate	Depunere continuă	În derulare

CALENDARUL ORIENTATIV AL LANSĂRII DE CERERI DE PROIECTE PENTRU PROGRAMUL OPERAŢIONAL ASISTENŢĂ TEHNICĂ ÎN 2010

Domenii majore de intervenţie	Data estimativă a lansării (Luna)	Observaţii
Axa prioritară 1 - Sprijin pentru implementarea instrumentelor structurale şi coordonarea programelor		
1.1. Sprijin pentru managementul şi implementarea instrumentelor structurale	Depunere continuă	În derulare
1.2. Evaluare	Depunere continuă	În derulare
1.3. Formare orizontală în domeniul gestionării programelor/proiectelor	Depunere continuă	În derulare
1.4. Funcţionarea Autorităţii de Management pentru POAT, a ACIS, a Autorităţii de Certificare şi Plată şi a Autorităţii de Audit	Depunere continuă	În derulare
Axa Prioritară 2 – Dezvoltarea în continuare şi sprijin pentru funcţionarea Sistemului Unic de Management al Informaţiei		
2.1. Dezvoltarea şi mentenanţa SMIS şi a reţelei sale digitale	Depunere continuă	În derulare
2.2. Funcţionarea Unităţii Centrale SMIS şi a reţelei de coordonare	Depunere continuă	În derulare
2.3. Formarea utilizatorilor, distribuirea ghidurilor de proceduri şi a manualelor de utilizator, precum şi activităţi de informare privind SMIS	Depunere continuă	În derulare
2.4. Achiziţia de echipamente şi servicii TI&C	Depunere continuă	În derulare
Axa Prioritară 3 – Diseminarea informaţiei şi promovarea Instrumentelor Structurale		
3.1. Diseminarea informaţiilor generale şi derularea activităţilor de publicitate cu privire la instrumentele structurale alocate României	Depunere continuă	În derulare
3.2. Funcţionarea Centrului de Informare pentru Instrumentele Structurale	Depunere continuă	În derulare

ÎN SPRIJINUL IMM

BANI PENTRU REALIZAREA DE INVESTIŢII INIŢIALE ÎN TOATE SECTOARELE INDUSTRIALE ŞI ÎN SECTORUL ENERGETIC

Schema de ajutor de stat orizontal pentru dezvoltarea regională durabilă şi reducerea emisiilor

Introducere

Schema se înscrie în contextul integrării politicilor de mediu, în elaborarea şi aplicarea politicilor regionale şi energetice şi al fundamentării unei strategii de dezvoltare durabilă.

Prin această schemă se urmăreşte realizarea coeziunii economice şi sociale între România şi Uniunea Europeană şi îmbunătăţirea calităţii vieţii locuitorilor prin promovarea dezvoltării durabile şi a investiţiilor în regiunile din România.

Obiectivele programului

Obiectivele schemei:

Sprijinul financiar acordat operatorilor economici vizează realizarea de investiţii iniţiale în toate sectoarele industriale şi în sectorul energetic, cu privire la activităţile de consum, respectiv producere a energiei electrice şi termice, ceea ce va contribui la stimularea dezvoltării economice şi creşterea coeziunii sociale a regiunilor în care sunt implementate.

Se vizează reducerea intensităţii energetice primare cu 40% până în 2015 (faţă de 2001) şi reducerea emisiilor de poluanţi din aer (cu 30% până în anul 2015).

În plus, prin prezenta schemă se urmăreşte îndeplinirea următoarelor obiective orizontale:

a) crearea şi menţinerea de locuri de muncă;

b) încurajarea invenţiilor şi inovaţiilor în domeniul tehnologiilor de producere şi de consum al energiei electrice, precum şi achiziţionarea de echipamente specifice inovative;

c) limitarea efectului de seră cu efect asupra dezvoltării durabile.

Solicitanţi eligibili

Schema de ajutor de stat se adresează operatorilor economici care realizează investiţii iniţiale în oricare dintre cele opt regiuni de dezvoltare ale României, care activează în toate sectoarele industriale şi în sectorul producerii energiei electrice şi termice. Potenţialii beneficiari pot fi întreprinderi mari, mijlocii sau mici, inclusiv microîntreprinderile.

Condiţii de finanţare

Bugetul total estimat alocat al schemei este de 318.800.000 Euro, echivalent în lei, din care 287.300.000 Euro, echivalent în lei, reprezintă fonduri europene nerambursabile asigurate prin Fondul European de Dezvoltare Regională şi 31.500.000 Euro, echivalent în lei, reprezintă fonduri de cofinanţare publică asigurate de la bugetul de stat, prin bugetul Ministerului Economiei şi Finanţelor, şi este defalcat estimativ pe ani astfel:

- 2008 - 33,3 mil. Euro;
- 2009 - 48,8 mil. Euro;
- 2010 - 63,3 mil. Euro;
- 2011 - 65,9 mil. Euro;
- 2012 - 57,1 mil. Euro;
- 2013 - 50,4 mil. Euro.

Termene limită

Schema intră în vigoare la data publicării ei în Monitorul Oficial al României şi se aplică până la data de **31 decembrie 2013**.

Finanţator: Ministerul Economiei | Uniunea Europeană
Sursa: Ministerul Economiei şi Finanţelor

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

CALENDARUL ORIENTATIV AL LANSĂRII OPERAŢIUNILOR DIN CADRUL POS CREŞTEREA COMPETITIVITĂŢII ECONOMICE ÎN 2010 PENTRU IMM

Domenii majore de intervenţie / Operaţiuni	**Data estimativă a lansării (Luna)**	**Observaţii**
Axa prioritară 1 - Un sistem de producţie inovativ şi ecoeficient **DMI 1.1 Investiţii productive şi pregătirea pentru competiţia pe piaţă a întreprinderilor, în special a IMM**		
Op. 1.1.1 - Sprijin financiar în valoare de până la 1.075.000 lei acordat pentru investiţii în întreprinderile mici şi mijlocii	-	Al treilea apel – închis Buget iniţial epuizat Realocare aprobată de Comitetul de Monitorizare
Op. 1.1.1 - Sprijin financiar în valoare cuprinsă între 1.075.001 - 6.450.000 lei acordat pentru investiţii în întreprinderile mici şi mijlocii	-	(apel 2008; apel 2009) Buget iniţial epuizat Realocare aprobată de Comitetul de Monitorizare
Op. 1.1.1 - Sprijin pentru consolidarea şi modernizarea sectorului productiv prin investiţii tangibile şi intangibile pentru întreprinderi mari	-	(apel 2008; apel 2010) Buget iniţial epuizat Realocare aprobată de Comitetul de Monitorizare
Op. 1.1.2 - Sprijin pentru implementarea standardelor	**Noiembrie 2010**	Al treilea apel Depunere continuă
Op. 1.1.3 - Sprijin pentru accesul pe noi pieţe şi internaţionalizare	**Noiembrie 2010**	Al treilea apel Depunere continuă
DMI 1.2. Accesul IMM la finanţare	**În derulare – Fondul de participare JEREMIE**	
DMI 1.3 Dezvoltarea durabilă a antreprenoriatului		
Op. 1.3.1 - Dezvoltarea structurilor de sprijin al afacerilor (SSA) de interes naţional şi internaţional – poli de competitivitate		Achiziţie de servicii de consultanţă pentru definirea detaliilor operaţiunii
Op. 1.3.2 - Sprijin pentru consultanţă acordat întreprinderilor mici şi mijlocii	**Noiembrie 2010**	Al doilea apel Depunere continuă
Op. 1.3.3 - Sprijin pentru integrarea întreprinderilor în lanţurile de furnizori sau clustere		Corelare cu 1.3.1

EVENIMENȚE INȚERNE SI INȚERNAȚIONALE

2nd INTERNATIONAL LEATHER ENGINEERING CONGRESS

EGE UNIVERSITY ENGINEERING FACULTY
DEPARTMENT OF LEATHER ENGINEERING

THE 2ND INTERNATIONAL LEATHER ENGINEERING CONGRESS

"INNOVATIVE ASPECTS FOR LEATHER INDUSTRY" MAY 12-13, 2011, IZMIR, TURKEY

Ege University, Engineering Faculty, Department of Leather Engineering is organizing The 2nd International Leather Engineering Congress "Innovative Aspects for Leather Industry" on May 12-13, 2011, in Izmir, Turkey, in partnership with INCDTP – Division: Leather and Footwear Research Institute in Bucharest, Romania and Tomas Bata University in Zlin, Czech Republic.

The congress is structured on eight topics related to the leather field, as follows: Biomaterials and Materials, Composites, Environmental Management, Footwear, Functional Products, Innovative Technologies, Machinery and Quality Control. Papers are reviewed by an international scientific committee including specialists from 7 countries: Turkey, India, Romania, USA, Czech Republic, Hungary and Kenya.

The congress will take place at Hilton Hotel Izmir. Official languages of the congress are Turkish and English with simultaneous translation. For more information, go to www.iafli.com.

AL DOILEA CONGRES INTERNAŢIONAL AL INGINERIEI PIELII

„ASPECTE INOVATOARE PENTRU INDUSTRIA DE PIELĂRIE" 12-13 MAI 2011, IZMIR, TURCIA

Universitatea Ege, Facultatea de Inginerie, Departamentul de Ingineria Pielii organizează Al Doilea Congres Internaţional al Ingineriei Pielii „Aspecte Inovatoare pentru Industria de Pielărie" în perioada 12-13 mai 2011 în Izmir, Turcia, în parteneriat cu INCDTP – Sucursala Institutul de Cercetare Pielărie Încălţăminte din Bucureşti, România şi Universitatea Tomas Bata din Zlin, Republica Cehă.

Congresul este structurat pe opt teme din domeniul pielăriei, după cum urmează: Biomateriale şi materiale, Compozite, Management de mediu, Încălţăminte, Produse funcţionale, Tehnologii inovatoare, Maşini şi Controlul calităţii. Lucrările sunt evaluate de un comitet ştiinţific internaţional care cuprinde specialişti din 7 ţări: Turcia, India, România, SUA, Republica Cehă, Ungaria şi Kenya.

Congresul va avea loc la Hilton Hotel Izmir. Limbile oficiale ale congresului sunt limba turcă şi limba engleză, asigurându-se traducere simultană. Pentru mai multe informaţii, accesaţi www.iafli.com.

APARIȚII EDIȚORIALE

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

HETEROCOMPLECŞI METALICI TANANŢI PENTRU PRELUCRAREA ECOLOGICĂ A PIEILOR

ISBN 978-973-1716-28-2

Autor: Carmen Gaidău

Lucrarea „Heterocomplecşi metalici tananţi pentru prelucrarea ecologică a pieilor", este rodul unei activităţi de cercetare finalizate cu produse noi realizate la nivel pilot şi experimentate în tăbăcării cu efecte ecologice remarcabile privind reducerea poluării apelor reziduale cu crom. Rezultatele cercetărilor au fost citate în publicaţii de circulaţie internaţională referitoare la utilizarea fierului ca agent tanant.

În cele şapte capitole cartea parcurge drumul de la sinteza heterocomplecşilor de crom-fier, crom-fier-zirconiu şi crom-fier-aluminiu, la caracterizarea complexă, aplicarea la tăbăcirea şi retăbăcirea pieilor bovine, încheind cu efectele ecologice asupra mediului înconjurător. Originalitatea lucrării constă în explicarea proprietăţilor remarcabile de epuizare a cromului din apele reziduale, de pătrundere în structura pielii ca urmare a efectelor de anionizare induse prin heterocomplexare, de caracteristicile structurale determinate prin analiza instrumentală performantă: spectroscopie de IR pe domeniu apropiat, difracţie de raze X, spectroscopie Mössbauer, voltametrie ciclică, separare cromatografică pe schimbători de ioni etc.

Lucrarea se adresează specialiştilor din industria chimică, industria de pielărie, protecţia mediului, cercetătorilor şi studenţilor.

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

BREVEȚE DE INVENȚIE

Au fost acordate noi brevete ale cercetătorilor din INCDTP - Sucursala ICPI:
New patents have been granted to INCDTP – Division ICPI researchers:

METHOD OF TREATING RAW ANIMAL HIDES

PROCEDEU DE TRATARE A PIEILOR CRUDE DE ANIMALE

No./Nr. 123001

Authors/Autori: *Florin Platon, Viorica Deselnicu, Marian Crudu, Luminiţa Florica Albu*

The invention refers to a method of treating raw animal hides by pickling, pre-tanning and tanning using appropriate mineral, vegetal or synthetic agents. The method according to the invention consists in the fact that 4% amphoteric resorcinol derivative is added in the pickling float, for pre-tanning, in relation to pelt weight, obtained by condensation of 98% resorcinol concentration with 37% formaldehyde concentration, at a temperature of 60°C in the presence of ammonium chloride, in predefined molar reports, and then it is further processed as required by each skin type.

Invenţia se referă la un procedeu de tratare a pieilor crude de animale prin piclare, pretăbăcire şi tăbăcire cu agenţi minerali, vegetali sau sintetici adecvaţi. Procedeul conform invenţiei constă în aceea că la flota de piclu se adaugă, pentru pretăbăcire, 4% derivat de rezorcină amfoter, raportat la greutatea pielii gelatină, obţinut prin condensarea rezorcinei de concentraţie 98% cu aldehidă formică de concentraţie 37%, la o temperatură de 60°C, în prezenţă de clorură de amoniu, în rapoarte molare predefinite, după care se prelucrează în continuare, după cerinţele fiecărui tip de piele.


ROMÂNIA

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI

Brevet de invenție

Nr. 123001

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

Titular: INSTITUTUL NAŢIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU TEXTILE ŞI PIELĂRIE - SUCURSALA INSTITUTUL DE CERCETARE PIELĂRIE -ÎNCĂLŢĂMINTE, BUCUREŞTI, B, RO

Titlul invenţiei: PROCEDEU DE TRATARE A PIEILOR CRUDE DE ANIMALE

Inventatori: PLATON FLORIN, BUCUREŞTI, B, RO; DESELNICU VIORICA, BUCUREŞTI, B, RO; CRUDU MARIAN, BUCUREŞTI, B, RO; ALBU FLORICA LUMINIŢA, BUCUREŞTI, B, RO

Descrierea invenţiei, revendicările şi desenele la care se face referinţă în acestea, fac parte integrantă din prezentul brevet de invenţie.
Durata brevetului de invenţie este de 20 ani, cu începere de la data de 28.09.2007, cu condiţia plăţii taxelor anuale de menţinere în vigoare a brevetului.

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

Bucureşti, Data eliberării 30.06.2010

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENTII ŞI MĂRCI · ROMÂNIA ·

METHOD OF IDENTIFYING HARMFUL ELEMENTS IN RUBBER GOODS FOR THE FOOD AND TOYS INDUSTRIES

METODĂ DE IDENTIFICARE A ELEMENTELOR NOCIVE DIN PRODUSE DE CAUCIUC PENTRU DOMENIUL ALIMENTAR ŞI JUCĂRII

No./Nr. 123039

Authors/Autori: *Laurenţia Alexandrescu, Victoria Brătulescu, Veronica Bocu*

The invention refers to a method of identifying harmful elements in rubber goods for the food and toys industries, consisting in identifying Pb, As, Ba ions, nitrosamines, and phenol groups. The method according to the invention consists in the fact that rubber samples corresponding to the tested product are immersed in liquids simulating food environments, for 30 min...10 days, at a temperature of 40...100°C, test times and temperature corresponding to rubber use conditions; then, by means of known analyses, Pb, As and Ba ion migration in liquid is determined by mass spectrometry, and nitrosamine and phenol group content is determined by thin-layer chromatography.

Invenţia se referă la o metodă de identificare a elementelor nocive din produse de cauciuc pentru domeniul alimentar şi jucării pentru copii, ce constă în identificarea ionilor de Pb, As, Ba, nitrozamine şi grupări fenolice. Metoda conform invenţiei constă în aceea că se imersează epruvete din cauciuc corespunzător produsului testat, un timp de 30 min...10 zile, la o temperatură de 40...100°C, în lichide care simulează medii de alimente, timpii şi temperaturile de testare corespunzând condiţiilor de utilizare a cauciucului, după care se determină, prin analize cunoscute, conţinutul migrat în lichide de ioni de Pb, As şi Ba, prin spectrometrie de masă, iar conţinutul de nitrozamine şi grupări fenolice, prin cromatografie în strat subţire.


ROMÂNIA

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENŢII ŞI MĂRCI

Brevet de invenţie

Nr. 123039

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

Titular: INSTITUTUL NAŢIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU TEXTILE ŞI PIELĂRIE-, BUCUREŞTI, B, RO

Titlul invenţiei: METODĂ DE IDENTIFICARE A ELEMENTELOR NOCIVE DIN PRODUSE DE CAUCIUC PENTRU DOMENIUL ALIMENTAR ŞI JUCĂRII

Inventatori: ALEXANDRESCU LAURENŢIA, BUCUREŞTI, B, RO; BRĂTULESCU VICTORIA, BUCUREŞTI, B, RO; BOCU VERONICA, BUCUREŞTI, B, RO

Descrierea invenţiei, revendicările şi desenele la care se face referinţă în acestea, fac parte integrantă din prezentul brevet de invenţie.

Durata brevetului de invenţie este de 20 ani, cu începere de la data de 14.01.2004, cu condiţia plăţii taxelor anuale de menţinere în vigoare a brevetului.

Confirm cele de mai sus prin semnarea şi aplicarea sigiliului

Director General

Bucureşti, Data eliberării 30.07.2010

INFORMAȚII UȚILE

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. *S*hould 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, CERCETĂRII ŞI INOVĂRII DIN ROMÂNIA
AUTORITATEA NAŢIONALĂ PENTRU CERCETARE ŞTIINŢIFICĂ