REVISTA

DE PIELĂRIE ÎNCĂLŢĂMINTE

Leather and Footwear Journal

December/ Decembrie 2015
Volume / Volumul 15
Issue / Ediția 4

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

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

AIMS AND SCOPE

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

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

JOURNAL SPONSORSHIP

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

COPYRIGHT

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

ABSTRACTING AND INDEXING

REVISTA DE PIELARIE INCALTAMINTE is acknowledged in Romania by the National University Research Council (CNCSIS) in Category B+, and is indexed in Chemical Abstracts Service (CAS) Database, USA, CAB Database (CAB International, UK), Elsevier's Compendex and SCOPUS, EBSCO, CiteFactor and AcademicKeys.

SUBSCRIPTIONS

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

The subscription rates are 160 EURO for companies and 100 EUR for individual subscribers, and the rate for a single issue is 40 EUR. Subscriptions (include mailing costs) can be made at the editorial office, to the following address:

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

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

IBAN Code: RO25 RNCB 0074029208380005

Bank code: 300413024

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

CORRESPONDENCE

Editor in Chief – Dr. Viorica Deselnicu

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

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

Site: http://revistapielarieincaltaminte.ro

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

SCOP ŞI OBIECTIVE

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

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

SUPORT ŞI SPONSORIZARE

Revista este editată cu sprijinul Ministerul Educaţiei, Cercetării şi Inovării din România, Autoritatea Naţională pentru Cercetare Ştiinţifică. Mulţumim pentru suport Confederaţiei Asociaţiilor Naţionale ale Tăbăcarilor şi Confecţionerilor din Comunitatea Europeană – COTANCE, Belgia; Asociaţiei Producătorilor de Piele şi Blană din România, APPBR, România; Federaţiei Patronale a Textilelor, Confecţiilor şi Pielăriei – FEPAIUS, România.

COPYRIGHT

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

INDEXARE

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

ABONAMENTE

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

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

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

INCDTP – SUCURSALA INSTITUTUL DE CERCETĂRI PIELĂRIE ÎNCĂLŢĂMINTE

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

INCDTP – Sucursala Institutul de Cercetări Pielărie Încălţăminte

CUI 9342821

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

CORESPONDENŢĂ

Editor Şef – Dr. Viorica Deselnicu

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

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

Website: http://revistapielarieincaltaminte.ro

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

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

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

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

EDITORIAL ADVISORY BOARD

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

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

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

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

Prof. Dr. Todorka Gancheva VLADKOVA
University of Chemical Technology and Metallurgy,
Bld. Kliment Ohridsky 8, Sofia, 1756, Bulgaria
e-mail: tgv@uctm.edu

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

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

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

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

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

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

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

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

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

CONTENTS / CUPRINS / SOMMAIRE

	CONTENTS	CUPRINS	SOMMAIRE	
Yanping GAO, Shuang YANG, Xiaoyun JIAN, Lucreţia MIU, Carmen GAIDĂU, Wuyong CHEN	Effect of UV irradiation on vegetable tanned leather	Influenţa iradierii UV asupra pielii tăbăcite vegetal	L'effet de l'irradiation UV sur le cuir tanné végétal	219
Adrian-Bogdan HANCHEVICI, Sergiu-Adrian GUŢĂ	Parameters optimization of PID controllers for leather manufacturing process by using genetic algorithms	Optimizarea parametrilor regulatoarelor PID pentru procesul de fabricare a pielii utilizând algoritmi genetici	L'optimisation des paramètres de contrôleurs PID pour le procédé de fabrication du cuir en utilisant des algorithmes génétiques	229
Ting LI, Binqian LI, Wuyong CHEN, Jianxin WU, Bo XU, Jin ZHOU	Reliability analysis of Footscan plate system in measurement of plantar pressure of spastic diplegia children	Analiza fiabilităţii sistemului de scanare a piciorului la măsurarea presiunii plantare la copiii cu diplegie spastică	L'analyse de la fiabilité du système Footscan en mesurant la pression plantaire chez les enfants diplégiques spastiques	239
Georgeta PĂUNICĂ-PANEA, Mihaela Violeta GHICA, Ştefania MARIN, Ana-Maria ENE, Maria Minodora MARIN, Elena DĂNILĂ, Cornelia NIŢIPIR, Mădălina Georgiana ALBU, Ioan CRISTESCU	Collagen-albumin-gentamicin hydrogels usable for infected wound healing	Hidrogeluri pe bază de colagen-albumină-gentamicină utilizate pentru tratarea rănilor infectate	Des hydrogels à base de collagène-albumine-gentamicine utilisés pour traiter les plaies infectées	249
Keyong TANG, Wei TIAN, Fang WANG, Pengxiang JIA, Jinglong LIU, Mădălina Georgiana ALBU	Effect of ultrasound on the dry heat behaviors of cattlehide collagen fibers	Influenţa ultrasunetelor asupra comportamentului termic în stare uscată al fibrelor de colagen din pielea bovină	L'influence d'ultrasons sur le comportement thermique sec des fibres de collagène du cuir bovin	257
	European Research Area	Spaţiul european al cercetării	Espace Européen de la Recherche	273
	National and International Events	Evenimente interne şi internaţionale	Evénements nationaux et internationaux	279
	Editorial news	Apariţii editoriale	Nouvelles éditoriales	289
	Useful information	Informaţii utile	Informations utiles	290

EFFECT OF UV IRRADIATION ON VEGETABLE TANNED LEATHER

INFLUENŢA IRADIERII UV ASUPRA PIELII TĂBĂCITE VEGETAL

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

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

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

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

EFFECT OF UV IRRADIATION ON VEGETABLE TANNED LEATHER

ABSTRACT. This article aims at studying the influence of UV irradiation on vegetable tanned leather. Vegetable tanned leather was treated in QUV chamber (T = 50°C, irradiance = 1.77 W/mm^{2}nm, $ë_{UVA}$ = 340 nm) for 0, 30, 60, 90, 120 and 150 hours. Then, these samples were evaluated by different analytical methods to get a whole picture of the leather during the irradiation. Micro hot table (MHT), differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry (TG) were used to evaluate the influences of UV irradiation on thermal behaviors. Damages to mechanical properties were also analyzed by a standard method. Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and optical microscopy were used to investigate the changes of structural and histological properties during aging process. With the extension of aging time, thermal stability was gradually reduced to lower values, including shrinkage temperature, thermal denaturation temperature, associated enthalpy and temperature for maximum decomposition rate. In addition, mechanical properties such as tensile strength, tear strength and elongation at break also gradually decreased. The FT-IR results showed that, during the aging process, amide I and amide II band of the tanned collagen gradually shifted to lower numbers, indicating an increasingly serious damage to the structure of the peptide chain, that corresponds to obvious fibril breakages which are also detected through optical microscopy.

KEY WORDS: UV irradiation, vegetable tanned leather, aging

INFLUENŢA IRADIERII UV ASUPRA PIELII TĂBĂCITE VEGETAL

REZUMAT. Acest articol urmăreşte studiul influenţei iradierii UV asupra pielii tăbăcite vegetal. Pielea tăbăcită vegetal a fost tratată în camera QUV (T = 50°C, iradiere = 1,77 W/mm^{2}nm, $ë_{UVA}$ = 340 nm) timp de 0, 30, 60, 90, 120 şi 150 de ore. Apoi, aceste probe au fost evaluate prin diferite metode analitice pentru a obţine o imagine de ansamblu a pielii în timpul iradierii. S-au utilizat microplaca încălzită (MHT), calorimetria cu scanare diferenţială (DSC) şi termogravimetria (TG) pentru a evalua influenţele iradierii UV asupra comportamentului termic. Deteriorarea proprietăţilor mecanice a fost, de asemenea, analizată utilizând o metodă standard. S-au utilizat spectroscopia în infraroşu cu transformată Fourier (FT-IR) şi microscopia optică pentru a investiga modificările proprietăţilor structurale şi histologice în timpul procesului de îmbătrânire. Cu prelungirea timpului de îmbătrânire, stabilitatea termică a fost redusă treptat la valori mai mici, inclusiv temperatura de contracţie, temperatura de denaturare termică, entalpia asociată şi temperatura vitezei maxime de descompunere. În plus, proprietăţi mecanice precum rezistenţa la rupere, rezistenţa la sfâşiere şi alungirea la rupere au scăzut treptat. Rezultatele FT-IR au arătat că, în timpul procesului de îmbătrânire, benzile amidă I şi amidă II ale colagenului tăbăcit s-au deplasat treptat la numere de undă mai mici, indicând o deteriorare mai serioasă a structurii lanţului peptidic, ce corespunde unor ruperi evidente ale fibrilelor, detectate, de asemenea, prin microscopie optică.

CUVINTE CHEIE: iradiere UV, piele tăbăcită vegetal, îmbătrânire

L'EFFET DE L'IRRADIATION UV SUR LE CUIR TANNÉ VÉGÉTAL

RÉSUMÉ. Cet article vise à étudier l'influence de l'irradiation UV sur le cuir tanné végétal. Le cuir tanné végétal est traité dans la chambre QUV (T = 50°C, irradiance = 1,77 W/mm^{2}nm, $ë_{UVA}$ = 340 nm) pendant 0, 30, 60, 90, 120 et 150 heures. Ensuite, ces échantillons ont été évalués par différentes méthodes analytiques pour obtenir une vue d'ensemble du cuir au cours de l'irradiation. On a utilisé la micro plaque chauffante (MHT), la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et la thermogravimétrie (TG) pour évaluer les influences de l'irradiation UV sur le comportement thermique. La détérioration causée aux propriétés mécaniques a également été analysée en employant une méthode standard. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) et la microscopie optique ont été utilisées pour étudier les changements de propriétés structurelles et histologiques au cours du processus de vieillissement. Avec l'extension du temps de vieillissement, la stabilité thermique a été progressivement réduite à des valeurs inférieures, y compris la température de rétraction, la température de dénaturation thermique, l'enthalpie associée et la température pour le taux maximal de décomposition. En outre, les propriétés mécaniques telles que la résistance à la traction, résistance à la déchirure et l'allongement à la rupture ont été également diminués progressivement. Les résultats FT-IR ont montré que, au cours du processus de vieillissement, les bandes amide I et amide II de collagène tanné ont été progressivement déplacées vers les numéros inférieurs, ce qui indique une détérioration de plus en plus grave pour la structure de la chaîne peptidique, qui correspond à des ruptures évidentes de fibrilles, détectées aussi par la microscopie optique.

MOTS CLÉS: irradiation UV, cuir tanné végétal, vieillissement

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

INTRODUCTION

Vegetable tanned leather has been used in Europe and Asia throughout the ages starting from the Prehistoric Period up until the present time. Therefore, a large proportion of collagen-based cultural relics was made of vegetable tanned leather, such as ancient helmet, armor, belt, shoes etc. [1] These relics constitute an extremely valuable heritage, susceptible to environmental influences: changes of temperature and relative humidity, excessive light and air pollution [2, 3]. However, vegetable tanned leather heritage objects are often exposed to the solar irradiation environment so that UV will lead to the aging and damage of vegetable tanned leather.

In previous papers, the effect of temperature, relative humidity and UV irradiation on chrome-tanned leather and wet-white leather have been studied [4, 5]. It has been already demonstrated that UV irradiation may cause breakages in any positions of the peptides [6] and may change the viscosity and the optical rotation of collagen solution [7]. However, the studies of synthetic research techniques on the effect of UV irradiation on vegetable tanned leather are still rarely reported.

In this research, the GT-QUV/SE QUV chamber (GOTECH, China) was used to simulate the effect of UV irradiation on vegetable tanned leather. Vegetable tanned leather was treated in QUV chamber (T = 50°C, irradiance = 1.77 W/mm^{2}nm, λ_{UVA} = 340 nm) for 0, 30, 60, 90, 120 and 150 hours. Some analytical techniques were used to evaluate the changes of leather during the aging process: DSC, TG and MHT were used to evaluate the variation of their thermal behaviors; tensile strength, tear strength and elongation at break were analyzed to show the damages of mechanical properties; FT-IR and optical microscopy were used to investigate the changes of structural and histological properties [8-10].

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

INTRODUCERE

Pielea tăbăcită vegetal a fost folosită în Europa şi Asia de-a lungul timpului începând cu perioada preistorică şi până în prezent. Prin urmare, o mare parte din relicvele culturale pe bază de colagen, cum ar fi căşti, armuri, curele, încălţăminte etc., au fost făcute din piele tăbăcită vegetal [1]. Aceste relicve constituie un patrimoniu extrem de valoros şi sunt sensibile la influenţele mediului: schimbări de temperatură şi umiditate relativă, lumină excesivă şi poluarea aerului [2, 3]. Cu toate acestea, patrimoniul din piele tăbăcită vegetal este adesea expus radiaţiei solare, astfel radiaţiile UV duc la îmbătrânirea şi deteriorarea pielii tăbăcite vegetal.

În articolele anterioare s-a studiat efectul temperaturii, umidităţii relative şi iradierii UV asupra pielii tăbăcite în crom şi pielii wet-white [4, 5]. S-a demonstrat deja că iradierea UV poate provoca rupturi în orice poziţii ale peptidelor [6] şi poate modifica viscozitatea şi rotaţia optică a soluţiei de colagen [7]. Cu toate acestea, studiul tehnicilor de cercetare de sinteză cu privire la efectul iradierii UV asupra pielii tăbăcite vegetal sunt încă foarte rar raportate.

În acest studiu de cercetare s-a utilizat camera QUV GT-QUV/SE (GOTECH, China) pentru a simula efectul iradierii UV asupra pielii tăbăcite vegetal. Pielea tăbăcită vegetal a fost tratată în camera QUV (T = 50°C, iradiere = 1.77 W/mm^{2}nm, λ_{UVA} = 340 nm) timp de 0, 30, 60, 90, 120 şi 150 ore. S-au utilizat câteva tehnici analitice pentru a evalua modificările pielii în timpul procesului de îmbătrânire: s-au efectuat analizele DSC, TG şi MHT pentru a evalua variaţia comportamentului termic; rezistenţa la rupere, rezistenţa la sfâşiere şi alungirea la rupere au fost analizate pentru a evidenţia deteriorarea proprietăţilor mecanice; analiza FT-IR şi microscopia optică au fost folosite pentru a investiga modificările proprietăţilor structurale şi histologice [8-10].

Acest studiu îşi propune să ofere câteva referinţe valoroase pentru depozitarea pieilor tăbăcite vegetal şi a relicvelor culturale. Mai mult decât atât, poate constitui o bază pentru îmbunătăţirea metodelor de îmbătrânire a pielii.

EXPERIMENTAL

Materials

Goat leather was prepared by purely vegetable tanning mimosa (commercial tannin, min. 60% pure tannin) in drum. 20% vegetable tanning mimosa was used for 72 hours in the tanning process. Besides, 5% vegetable tanning mimosa and 8% natural type oil were used in the re-tanning process. Chemicals used for analysis were all research grade.

Sampling

In order to minimize the area differences from samples and increase the data reliability from tests, six large adjacent leather pieces (10 cm × 7 cm) were cut along the back bone and used for mechanical properties tests. Another six small adjacent pieces (3 cm × 2 cm) were also cut along the back bone and used for structural, histological and thermal behavior analysis.

Leather Aging Process

The vegetable tanned leather samples were treated in the QUV chamber (T = 50°C, irradiance = 1.20 W/m^{2}nm, λ_{UVA} = 340 m) for 0, 30, 60, 90, 120 and 150 hours. Treated samples were collected and kept in glass desiccators for 48 hours, then the samples were placed in a 65% RH desiccator one week for equilibrium.

Analytical Methodology

MHT Analysis

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

A sample (1-2 mg) of fibers from the corium part of the samples was divided into triplicates. Each sub-sample was washed with distilled water for 10 min, placed on a concave microscope slide and covered with distilled water and a microscope slip, with the prerequisite that more than two fibers should be

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Materiale

Pielea de capră a fost preparată printr-un procedeu de tăbăcire pur vegetală cu mimoză (tanin comercial, min. 60% tanin pur). În procesul de tăbăcire s-a utilizat 20% tanant vegetal mimoză timp de 72 de ore. În plus, în procesul de retăbăcire s-au utilizat 5% tanant vegetal mimoză şi 8% ulei natural. Toate produsele chimice utilizate pentru teste au fost de calitate analitică.

Prelevarea probelor

Pentru a minimiza diferenţele de suprafaţă ale probelor şi pentru a creşte fiabilitatea datelor rezultate în urma testelor, s-au tăiat şase bucăţi mari adiacente de piele (10 cm × 7 cm) de-a lungul şirei spinării şi s-au utilizat la încercări mecanice. S-au tăiat, de asemenea, încă şase bucăţi mici adiacente (3 cm × 2 cm) şirei spinării şi s-au utilizat la analizele structurale, histologice şi termice.

Procesul de îmbătrânire a pielii

Probele de piele tăbăcită vegetal au fost tratate în camera QUV (T = 50°C, iradiere = 1,20 W/m^{2}nm, λ_{UVA} = 340 m) timp de 0, 30, 60, 90, 120 şi 150 de ore. Probele tratate au fost colectate şi păstrate în desicatoare de sticlă timp de 48 ore, apoi probele au fost plasate într-un desicator cu 65% umiditate relativă timp de o săptămână pentru a ajunge la echilibru.

Metodologie analitică

Analiza MHT

Măsurătorile MHT au fost efectuate cu un echipament uşor de utilizat compus dintr-un stereomicroscop (SBM-20TF China) şi o microplacă încălzită A WT2000 (China) cuplată cu un procesor de temperatură şi un software propriu pentru reglarea temperaturii şi colectarea datelor. Mărirea utilizată a fost de 40x.

Un eşantion (1-2 mg) de fibre din partea cu dermă a probelor a fost împărţit în trei. Fiecare sub-eşantion a fost spălat cu apă distilată timp de 10 min, plasat pe lama concavă de microscop şi acoperit cu apă distilată şi o lamelă de acoperire, putându-se observa cu ochiul liber mai mult de două fibre. Lama a

observed in the sight. The slide was placed on the hot table and heated at a rate of 2°C min^{-1}. T_s was recorded when more than two fibers were shrunk simultaneously and continuously. The final results were the average of three tests [11].

DSC Analysis

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

TG Analysis

TG and DTG were simultaneously recorded with a NETZSCH TG 209 F1 thermogravimetric analyzer (Germany) from 40 to 800°C, at 10°C min^{-1} heating rate. Measurements were made in dry nitrogen flow (20 ml min^{-1}) using Al_2O_3 crucibles. Samples were analyzed in a dry condition after a few days' storage in a controlled environment (approximately 20°C and 65% RH). The sample masses were 3 to 5 mg.

Mechanical Properties

Prior to the analysis of mechanical properties, the leather samples were sampled and conditioned according to the standard method [12, 13]. Tensile strength, tear strength and elongation at break of the samples were measured using an AI-7000S universal testing machine (Gotech China) following the standard method [14, 15].

Optical Microscope Analysis

The samples were sliced into 12 µm pieces by freezing microtome (CM1950, Leica, German). After hematoxylin and eosin staining, the cross sections were observed by an optical microscope (SZX12 Olympus Optical Co., Ltd., Japan) at 40 times magnification to observe the changes of collagen fibres.

fost plasată pe microplacă şi s-a încălzit cu o viteză de 2°C min^{-1}. S-a înregistrat T_s atunci când s-au contractat mai mult de două fibre simultan şi continuu. Rezultatele finale au reprezentat media a trei încercări [11].

Analiza DSC

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

Analiza TG

Valorile TG şi DTG au fost înregistrate simultan cu un analizor termogravimetric NETZSCH TG 209 F1 (Germania) în intervalul 4-80°C, la viteza de încălzire de 10°C min^{-1}. Măsurătorile au fost efectuate în curent de azot anhidru (20 ml min^{-1}), folosind creuzete din Al_2O_3. Probele au fost analizate în stare uscată, după o depozitare de câteva zile într-un mediu controlat (aproximativ 20°C şi 65% RH). Masele probelor au fost de la 3 până la 5 mg.

Proprietăţi mecanice

Înainte de analiza proprietăţilor mecanice, probele de piele au fost eşantionate şi condiţionate utilizând metoda standard [12, 13]. Rezistenţa la rupere, rezistenţa la sfâşiere şi alungirea la rupere ale probelor au fost măsurate utilizând o maşină de testare universală AI-7000S (Gotech China) urmând metoda standard [14, 15].

Analiza prin microscopie optică

Probele au fost tăiate în bucăţi de 12 µm utilizând microtomul de congelare (CM1950, Leica, Germania). După coloraţia cu hematoxilină şi eozină, secţiunile au fost observate la un microscop optic (SZX12 Olympus Optical Co, Ltd., Japonia), la mărire de 40 de ori pentru a observa modificările fibrelor de colagen.

FT-IR Analysis

FTIR spectra in the 4000–400 cm^{-1} were recorded with a Nicolet 10 FT-IR spectrophotometer (American Thermo Scientific Corporation) equipped with a DLATGS detector and a KBr beam splitter. Samples were prepared by grinding about 1 mg leather with 100 mg KBr and pressing the mixture into very thin disks and were scanned for 32 times. The maximum resolution of measurements was 1 cm^{-1} [16].

Analiza FT-IR

Spectrele FTIR în regiunea 4000-400 cm^{-1} au fost înregistrate cu un spectrofotometru Nicolet 10 FT-IR (American Thermo Scientific Corporation) echipat cu un detector DLATGS şi un separator de fascicule KBr. Probele au fost preparate prin măcinarea a aproximativ 1 mg de piele cu 100 mg KBr şi presarea amestecului în discuri foarte subţiri, care au fost scanate de 32 de ori. Rezoluţia maximă a măsurătorilor a fost de 1 cm^{-1} [16].

RESULTS AND DISCUSSIONS

Shrinkage Temperature

REZULTATE ŞI DISCUŢII

Temperatura de contracţie

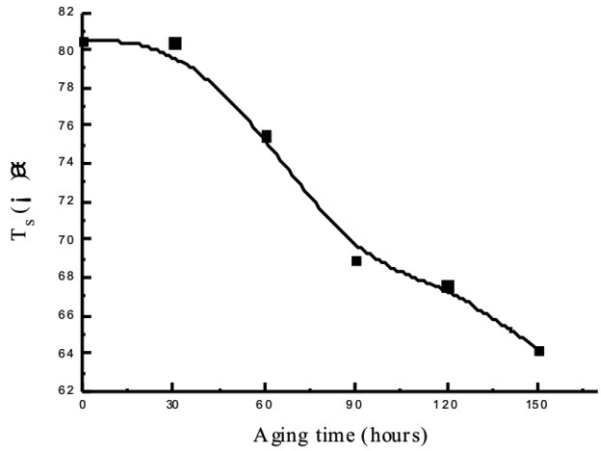


Figure 1. Shrinkage temperature of aged leather
Figura 1. Temperatura de contracţie a pielii îmbătrânite

Figure 1 shows the T_s of vegetable tanned leather as a function of aging days. The T_s firstly decreases slowly after aging 30 h, then drops sharply from 30 to 90 h, finally falls relatively smoothly from 90 to 150 h. The T_s of the sample is 80.5°C in the beginning and then reduces to 64.2°C after 150 h, the ΔT is 16.3°C. The shrinkage temperature of leather is a valuable indicator of the hydrothermal stability of collagen; the decreasing T_s represents the decreasing hydrothermal stability [11].

Figura 1 prezintă T_s a pielii tăbăcite vegetal pe parcursul perioadei de îmbătrânire. La început T_s scade încet după îmbătrânire timp de 30 h, apoi scade brusc de la 30 la 90 de ore, şi în cele din urmă scade fără întreruperi de la 90 la 150 h. T_s a probei este 80,5°C la început şi apoi scade la 64,2°C după 150 h, ΔT este 16,3°C. Temperatura de contracţie a pielii este un indicator valoros al stabilităţii hidrotermice a colagenului, T_s în scădere reprezentând scăderea stabilităţii hidrotermice [11].

DSC and TG Properties

Proprietăţi DSC şi TG

Table 1: DSC and TG properties of aged leather
Tabelul 1: Proprietăţile DSC şi TG ale pielii îmbătrânite

Sample *Probă*	T_d/°C	ΔT_d	$\Delta_d H$/J/kg	T_{max}/°C	ΔT_{max}
UV-0	91.7	0	234.0	328.2	0
UV-30	90.2	1.5	164.2	325.9	2.3
UV-60	87.2	4.5	161.4	322.5	5.7
UV-90	83.0	8.7	140.5	317.7	10.5
UV-120	83.6	8.1	144.6	315.3	12.9
UV-150	80.5	11.2	136.9	311.9	16.3

UV-0: control, UV-30: aging 30 hours, UV-60: aging 60 hours,
UV-90: aging 90 hours, UV-120: aging 120 hours, UV-150: aging 150 hours
UV-0: martor, UV-30: îmbătrânire 30 ore, UV-60: îmbătrânire 60 ore,
UV-90: îmbătrânire 90 ore, UV-120: îmbătrânire 120 ore, UV-150: îmbătrânire 150 ore

DSC analysis of samples allows evaluating the denaturation temperature (T_d) of the samples. $\Delta_d H$ is the peak area of the DSC curves and represents associated enthalpy during heating process. Both T_d and $\Delta_d H$ (Table 1) decrease with the aging time, T_d reduces from 91.7 to 80.5°C and $\Delta_d H$ drops from 234.0 to 136.9 J kg^{-1}. According to previous DSC studies, lower T_d and $\Delta_d H$ values reflect the decreased thermal stability of collagen caused by its progressive deterioration [17].

The temperature of the maximum speed of the process (T_{max}) was determined by DTG curve. As shown in Table 1, the results of the T_{max} decrease from 328.2 to 311.9°C and ΔT_{max} is 16.3°C during the aging process. The modification of leather structure after UV irradiation can reduce the decomposition temperature, and consequently reduce the thermal stability of the leather [18].

Analiza DSC a probelor permite evaluarea temperaturii de denaturare (T_d) a probelor. $\Delta_d H$ este zona de vârf a curbelor DSC şi reprezintă entalpia asociată în timpul procesului de încălzire. Atât T_d cât şi $\Delta_d H$ (Tabelul 1) scad odată cu timpul de îmbătrânire, T_d scade de la 91,7 la 80,5°C, iar $\Delta_d H$ scade de la 234,0 la 136,9 J kg^{-1}. Conform studiilor DSC anterioare, valorile mai mici ale T_d şi $\Delta_d H$ reflectă scăderea stabilităţii termice a colagenului, cauzată de o deteriorare progresivă a acestuia [17].

Temperatura vitezei maxime a procesului (T_{max}) a fost determinată prin curba DTG. Aşa cum se arată în Tabelul 1, valorile T_{max} scad de la 328,2 la 311,9°C, iar ΔT_{max} este 16,3°C în timpul procesului de îmbătrânire. Modificarea structurii pielii după iradierea UV poate scădea temperatura de descompunere, reducând astfel stabilitatea termică a pielii [18].

Mechanical Property

Results of tensile strength, tear strength and elongation at break, during the aging time are shown in Figures 2, 3 and 4. Both tensile strength and tear strength firstly rise slowly from 0 to 60 h, then drop sharply from 60 to 150 h. The elongation at break reduces sharply between 0 to 60 h and falls slowly from 60 to 150 h.

Proprietăţi mecanice

Rezultatele încercărilor de rezistenţă la rupere, rezistenţă la sfâşiere şi alungire la rupere în timpul îmbătrânirii sunt prezentate în Figurile 2, 3 şi 4. Atât rezistenţa la rupere, cât şi cea la tracţiune cresc iniţial încet de la 0 la 60 de ore, apoi scad brusc în intervalul 60-150 h. Alungirea la rupere scade brusc între 0 şi 60 de ore şi apoi încet în intervalul 60-150 h.

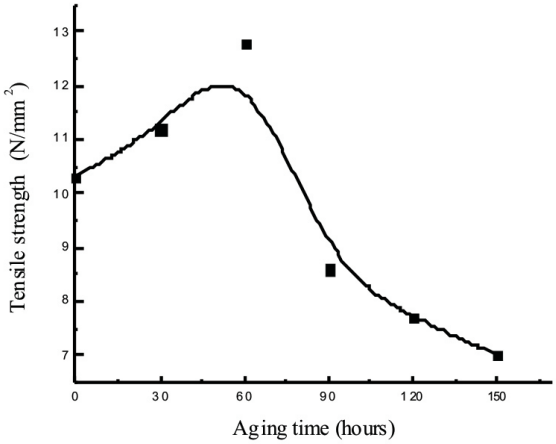


Figure 2. The tensile strength of aged leathers
Figura 2. Rezistenţa la rupere a pielii îmbătrânite

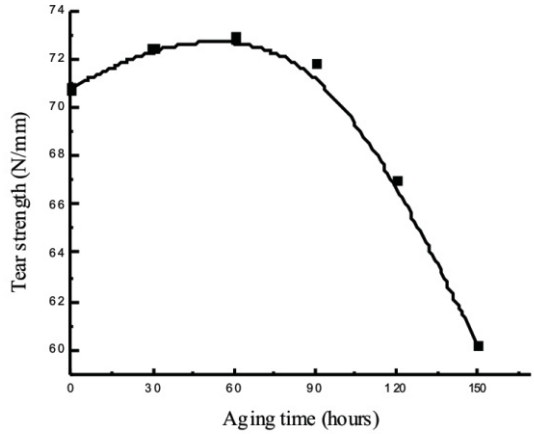


Figure 3. The tear strength of aged leathers
Figura 3. Rezistenţa la sfâşiere a pielii îmbătrânite

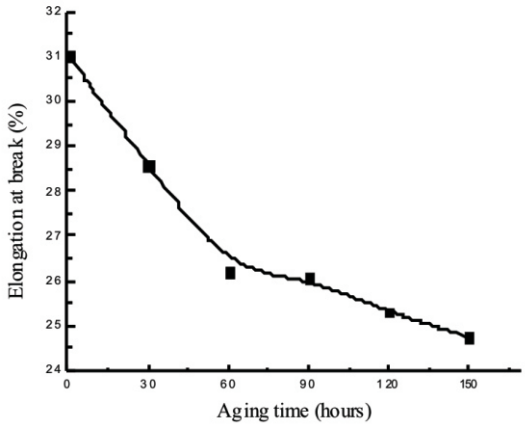


Figure 4. The elongation at break of aged leathers
Figura 4. Alungirea la rupere a pielii îmbătrânite

The decreasing thermal stability and the loss of mechanical properties of samples may be referred to the reduction of combination between collagen fibres and vegetable tannin which leads to partly detanning of samples because of the effect of UV irradiation. Moreover, during the aging process, collagen peptide chains may be ruptured randomly and lead to the destruction of the collagen fibers and the decrease of cross-linking degree, therefore the thermal stability and mechanical properties of the leather were reduced.

Stabilitatea termică în scădere şi pierderea proprietăţilor mecanice ale probelor pot indica reducerea combinaţiei dintre fibrele de colagen şi taninul vegetal care duce la detăbăcirea parţială a probelor din cauza efectului iradierii UV. Mai mult decât atât, în timpul procesului de îmbătrânire, lanţurile peptidice ale colagenului se pot rupe la întâmplare şi pot conduce la distrugerea fibrelor de colagen şi scăderea gradului de reticulare, prin urmare se reduc stabilitatea termică şi proprietăţile mecanice ale pielii.

Morphology and Structure

The decrease of thermal stability and mechanical properties of vegetable tanned leather may be explained by the changes of morphology and structure.

Morfologie şi structură

Scăderea stabilităţii termice şi a proprietăţilor mecanice ale pielii tăbăcite vegetal poate fi explicată prin modificările de morfologie şi structură.

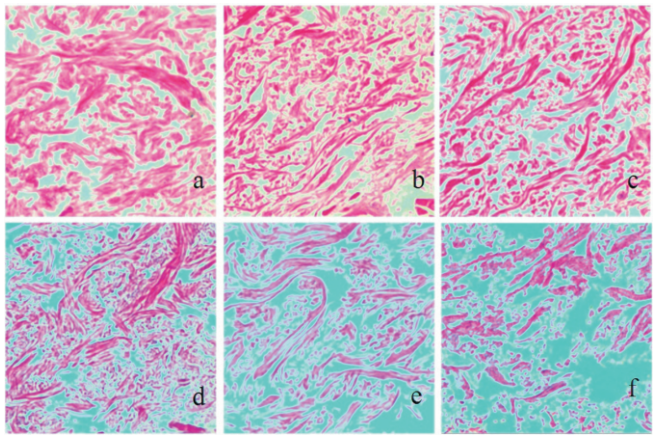


Figure 5. Optical micrographs of aged leather (at a magnification of 40×):
a) UV-0; b) UV-30; c) UV-60; d) UV-90; e) UV-120; f) UV-150
Figura 5. Micrografii optice ale pielii îmbătrânite (la mărire 40×):
a) UV-0; b) UV-30; c) UV-60; d) UV-90; e) UV-120; f) UV-150

Figure 5 shows the collagen fibers woven more and more loosely and the gaps among collagen fibres become bigger and bigger with the aging time (Figure 5b, c, d, e and f) compared with the matched samples (Figure 5a), indicating that the collagen fibers were greatly damaged with the impact of UV irradiation.

After the effect of UV irradiation, the structure of collagen fibres with peptide bonds had been severely changed and the changed structure of collagen could be evaluated with FT-IR.

Figura 5 arată fibrele de colagen întreţesute din ce în ce mai larg şi spaţiile dintre fibrele de colagen din ce în ce mai mari, pe parcursul îmbătrânirii (Figura 5b, c, d, e şi f), comparativ cu proba martor (Figura 5a), indicând faptul că fibrele de colagen s-au deteriorat foarte mult la impactul iradierii UV.

După efectul iradierii UV, structura fibrelor de colagen cu legăturile peptidice s-a schimbat drastic, structura modificată a colagenului putând fi evaluată prin FT-IR.

Table 2: The shift of Amide I and Amide II band of aged leather
Tabelul 2: Deplasarea benzilor amidă I şi amidă II ale pielii îmbătrânite

Sample *Probă*	Amide I (cm^{-1}) *Amidă I (cm^{-1})*	Δ Amide I (cm^{-1}) *Δ Amidă I (cm^{-1})*	Amide II (cm^{-1}) *Amidă II (cm^{-1})*	Δ Amide II (cm^{-1}) *Δ Amidă II (cm^{-1})*
UV-0	1661.99	0	1548.89	0
UV-30	1647.48	14.51	1541.99	6.9
UV-60	1654.34	7.65	1536.52	12.37
UV-90	1642.57	19.42	1525.43	23.46
UV-120	1637.38	24.61	1514.52	34.37
UV-150	1631.72	30.20	1459.48	89.41

The Table 2 represents the changes of amide I band (1650-1665 cm^{-1}) and amide II band (1530-1550 cm^{-1}) during UV treatment, the frequencies of two bands are shifted to the range of lower values and the shift of amide II band is greater. The Amide I band moves from 1661.99 to 1631.72 cm^{-1} and ΔAmide I is 30.20 cm^{-1}. The Amide II shifts from 1548.89 cm^{-1} to 1459.48 cm^{-1} and ΔAmide II is 89.41 cm^{-1}. These results suggest that the role of UV irradiation destroys the ordered structure of tanned collagen peptides and the main changes have taken place in the group of C=O and N-H [19].

Tabelul 2 prezintă modificările benzilor amidă I (1650-1665 cm^{-1}) şi amidă II (1530-1550 cm^{-1}) în timpul tratamentului UV; frecvenţele celor două benzi se deplasează în intervalul valorilor mai mici, iar deplasarea benzii amidă II este mai mare. Banda amidă I se deplasează de la 1661,99 la 1631,72 cm^{-1} şi Δamida I este la 30,20 cm^{-1}. Amida II trece de la 1548,89 cm^{-1} la 1459,48 cm^{-1}, iar Δamida II este la 89,41 cm^{-1}. Aceste rezultate sugerează că iradierea UV distruge structura ordonată a peptidelor din colagen şi principalele modificări au apărut la grupările C=O şi N-H [19].

CONCLUSION

The vegetable tanned leather was aged by UV irradiation and with the aging time, the thermal stability dropped obviously; the tensile strength, tear strength and elongation of the aged leather also decreased; the collagen fibers were damaged and the gaps of fibers were enlarged; the Amide I and Amide II band in the tanned collagen were shifted to lower wave numbers. In conclusion, the UV has a significant effect on vegetable tanned leather, leading to damaged morphology and changed structure. In other words, UV has a great impact on the vegetable tanned leather historical relics and products.

Acknowledgement

The authors wish to thank Doctoral Scientific Fund Project of the Ministry of Education (Item No. 20130181130009) and the Ministry of Science and Technology of China for the project of Co-operation in Science and Technology between Romania and China (item No. 2009DFA42850).

CONCLUZII

Pielea tăbăcită vegetal a fost îmbătrânită prin iradiere UV şi odată cu trecerea timpului, stabilitatea termică a scăzut în mod evident; rezistenţa la rupere, rezistenţa la sfâşiere şi alungirea la rupere ale pielii îmbătrânite au scăzut, de asemenea; fibrele de colagen s-au deteriorat şi spaţiile dintre fibre s-au extins; benzile amidă I şi amidă II din colagenul tăbăcit s-au deplasat spre numere de undă mai mici. În concluzie, UV are un efect semnificativ asupra pielii tăbăcite vegetal, ducând la deteriorarea morfologiei şi la modificarea structurii. Cu alte cuvinte, UV are un impact mare asupra relicvelor şi produselor din piele tăbăcită vegetal.

Mulţumiri

Autorii doresc să mulţumească Ministerului Educaţiei pentru sprijinul financiar acordat prin intermediul Proiectului de Finanţare a Cercetării Ştiinţifice în cadrul Doctoratelor (nr. 20130181130009) şi Ministerului Ştiinţei şi Tehnologiei din China pentru proiectul de cooperare în domeniul ştiinţei şi tehnologiei dintre România şi China (nr. 2009DFA42850).

REFERENCES

1. Falcao, L., Araujo, M.E.M., Tannins characterization in historic leathers by complementary analytical techniques ATR-FTIR, UV-Vis, and chemical tests, *J Cult Herit*, **2013**, 14, 6, 499-508.
2. Krupińska, B., Worobiec, A., Gatto Rotondo, G., Novakovi, V., Kontozova, V., Ro, C.U., Van Grieken, R., De Wael, K., Assessment of the air quality (NO_2, SO_2, O_3 and particulate matter) in the Plantin-Moretus Museum/Print Room in

Antwerp, Belgium, in different seasons of the year, *Microchem. J.*, **2012**, 102, 49-53.
3. Isik, N.O., Karavana, H.A., *Revista de Pielarie Incaltaminte* (*Leather and Footwear Journal*), **2010**, 10, 4, 25-32.
4. Bacardit, A., Jorba, M., Font Vallčs, J., Olle, L., Study of the effect of temperature, relative humidity and UV radiation on chrome-tanned leather ageing, *J. Am. Leather Chem. As.*, **2012**, 107, 6, 179-185.
5. Bacardit, A., Cobos, M., Font Vallčs, J., Jorge, J., Olle, L., Study of the effect of temperature, relative humidity and UV radiation on white-wet leather ageing, *J. Am. Leather Chem. As.*, **2010**, 105, 10, 334-341.
6. Miyata, T., Sohde, T., Rubin, A.L., Stenzil, K.H., Effect of ultraviolet irradiation on native and telopeptide-poor collagen, *Biochem. Biophys. Acta*, **1971**, 229, 672-680.
7. Miles, C.A., Sionkowska, A., Hulin, S.L., Identification of an intermediate state in helix-coil degradation of collagen by ultraviolet radiation, *J. Biol. Chem.*, **2000**, 275, 42, 33014-33020.
8. Carsote, C., Miu, L., Petroviciu, I., Creanga, D.M., Giurginca, M., Vetter, W., *Revista de Pielarie Incaltaminte* (*Leather and Footwear Journal*), **2012**, 12, 3, 183-192.
9. Gao, Y., Yang, S., Jian, X., J., Miu, L., Gaidau, C., Chen, W., *Revista de Pielarie Incaltaminte* (*Leather and Footwear Journal*), **2015**, 15, 2, 107-116.
10. Miu, L, Badea, E., Budrugeac, P., Giurginca, M., Laurora, C., Carsote, C., Della Gatta, G., *Revista de Pielarie Incaltaminte* (*Leather and Footwear Journal*), **2008**, 8, 1, 12-20.
11. Larsen, R., Vest, M., Nielsen, K., Determination of hydrothermal stability (Shrinkage temperature) of historical leather by the micro hot table technique, *J. Soc. Leath. Tech. Ch.*, **1995**, 77, 151-156.
12. IUP 2; Sampling. *J. Soc. Leath. Tech. Ch.*, **2000**, 84, 303-309.
13. IUP 3; Conditioning. *J. Soc. Leath. Tech. Ch.*, **1998**, 82, 199.
14. IUP 6; Measurement of tensile strength and percentage of elongation, *J. Soc. Leath. Tech. Ch.*, **2000**, 84, 317.
15. IUP 8; Measurement of tear load-double edge load, *J. Soc. Leath. Tech. Ch.*, **2000**, 84, 327.
16. Badea, E., Miu, L., Budrugeac, P., Giurginca, M., Masic, A., Badea, N., Della Gatta, G., Study of deterioration of historical parchments by various thermal analysis techniques complemented by SEM, FTIR, UV-VIS-NIR, and unilateral NMR investigations, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2008**, 91, 1, 17-27.
17. Budrugeac, P., Badea, E., Della Gatta, G., Miu, L., Comanescu, A., A DSC study of deterioration caused by environmental chemical pollutants to parchment, a collagen-based material, *Thermochim. Acta*, **2010**, 500, 51-62.
18. Marcilla, A., García, A.N., León, M., Martinez, P., Banon, E., Study of the influence of NaOH treatment on the pyrolysis of different leather tanned using thermogravimetric analysis and Py/GC-MS system, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **2011**, 92, 194-201.
19. Petibois, C., Gouspillou, G., Wehbe, K., Delage, J.P., Déléris, G., Analysis of type I and IV collagens by FT-IR spectroscopy and imaging for a molecular investigation of skeletal muscle connective tissue, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2006**, 386, 1961-1966.

Article received/Data primirii articolului: 21.05.2015
Accepted/Acceptat la data: 10.12.2015

PARAMETERS OPTIMIZATION OF PID CONTROLLERS FOR LEATHER MANUFACTURING PROCESS BY USING GENETIC ALGORITHMS

OPTIMIZAREA PARAMETRILOR REGULATOARELOR PID PENTRU PROCESUL DE FABRICARE A PIELII UTILIZÂND ALGORITMI GENETICI

Adrian-Bogdan HANCHEVICI[1, 2*], Sergiu-Adrian GUŢĂ[1]

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

[2]"Politehnica" University of Bucharest, Faculty of Automatic Control and Computers, Romania, email: adrian.hanchevici@upb.ro

PARAMETERS OPTIMIZATION OF PID CONTROLLERS FOR LEATHER MANUFACTURING PROCESS BY USING GENETIC ALGORITHMS

ABSTRACT. In this paper is proposed a control strategy for leather manufacturing process. This control strategy makes use of conventional PID control algorithms in combination with an evolutionary optimization technique, namely genetic algorithms. In order to find the parameters for the PID controllers, different performance indexes are provided to the genetic algorithms. In this study the proposed control strategy is used to control one process parameter, namely the pH value. Simulation results are presented. The results show performance improvement which proves that the proposed control strategy is able to make the closed-loop system behave as expected according to different given performance indexes.

KEY WORDS: PID, genetic algorithms, leather manufacturing process

OPTIMIZAREA PARAMETRILOR REGULATOARELOR PID PENTRU PROCESUL DE FABRICARE A PIELII UTILIZÂND ALGORITMI GENETICI

REZUMAT. În această lucrare se propune o strategie de control pentru procesul de fabricare a pielii. Această strategie de control utilizează algoritmi de control PID convenţionali în combinaţie cu o tehnică de optimizare evolutivă, şi anume algoritmi genetici. Pentru a determina parametrii pentru regulatoarele PID, algoritmilor genetici li se acordă diferiţi indici de performanţă. În acest studiu, strategia de control propusă este utilizată pentru a controla un parametru de proces, şi anume valoarea pH-ului. Sunt prezentate rezultatele de simulare. Rezultatele arată îmbunătăţirea performanţei, ceea ce demonstrează că strategia de control propusă este capabilă să inducă sistemului în buclă închisă un comportament dorit în funcţie de diferiţii indici de performanţă stabiliţi.

CUVINTE CHEIE: PID, algoritmi genetici, procesul de fabricare a pielii

L'OPTIMISATION DES PARAMÈTRES DE CONTRÔLEURS PID POUR LE PROCÉDÉ DE FABRICATION DU CUIR EN UTILISANT DES ALGORITHMES GÉNÉTIQUES

RÉSUMÉ. Cet article propose une stratégie de contrôle pour le processus de fabrication du cuir. Cette stratégie de contrôle utilise des algorithmes de contrôle PID classiques en combinaison avec la technique d'optimisation évolutive, à savoir les algorithmes génétiques. Pour déterminer les paramètres pour les contrôleurs PID, on fourni de différents indicateurs de performance aux algorithmes génétiques. Dans cette étude, la stratégie de contrôle proposée est utilisée pour contrôler un paramètre de processus, à savoir le pH. Les résultats de simulation sont présentés. Les résultats montrent une amélioration des performances, ce qui démontre que la stratégie proposée est capable de rendre le système de contrôle en boucle fermée se comporter comme prévu en fonction de divers indicateurs de performance établis.

MOTS-CLÉS: PID, algorithmes génétiques, processus de fabrication du cuir

INTRODUCTION

The PID controller is the most used and appreciated controller, being present in industrial applications for many years, proving its reliability in all this time. For SISO (single input single output) linear systems, the task of finding a suitable controller is fairly easy at the moment, given the extensive and solid grounds for PID controller design [1-3]. Given the fact that most plants are not quite linear and the controller design is made around an approximated model of the considered process, the notion and practice of tuning such controllers is widespread. When dealing with a

INTRODUCERE

Regulatorul PID este cel mai utilizat şi apreciat regulator (controler), fiind prezent în aplicaţii industriale de mulţi ani şi dovedindu-şi fiabilitatea în tot acest timp. Pentru sistemele liniare SISO (single input single output), sarcina de a găsi un regulator adecvat este destul de uşoară în acest moment, având în vedere experienţa extinsă şi solidă pentru proiectarea regulatoarelor PID [1-3]. Având în vedere faptul că cele mai multe procese nu sunt liniare şi proiectarea regulatorului se face în jurul unui model aproximativ al procesului analizat, noţiunea şi practica de ajustare a

* *Correspondence to: Adrian-Bogdan HANCHEVICI, "Politehnica"University of Bucharest, Faculty of Automatic Control and Computers, Romania, email: adrian.hanchevici@upb.ro*

SISO system, the task of further tuning PID controller in closed loop is not very demanding, while in the case of MIMO (multi input multi output) systems there is the necessity of tuning more parameters. Combining this notion with the varied classes of nonlinearities and uncertainties that may occur, in one form or another, in real plants, and also taking into account that sometimes these nonlinearities and uncertainties might make computing a suitable controller nearly impossible, it stands to reason that the task of design and tuning of PID controllers for MIMO systems requires a certain degree of automation. In this paper, the focus of such design and tuning is taken over by the development, testing and validation of a heuristic algorithm that will eventually find a desired set of controllers for a MIMO system.

In [4] was presented a control strategy for leather manufacturing processes affected by variant communication delays. The control strategy is for nonlinear SISO systems, based on a multi-agent control structure with fuzzy-logic supervisor. Modeling MIMO systems has been based on approximation and linearization, as found in [5] and [6]. Control strategies for MIMO systems employed over the years include a wide range of techniques, from intelligent control, such as hybrid fuzzy-logic-neural-network control strategies [7], to adaptive control, some ensuring global stability through control schemes based on linearization [8], others resorting to multirate sampling in order to resolve the different number of inputs and outputs issue [9], or even taking on fuzzy-adaptive-based control schemes [10].

In this paper the leather manufacturing process is used as a relevant example of a MIMO non-linear system.

The paper is organized as follows. The authors start by presenting the proposed control strategy using genetic algorithms. In the next section is presented the case study. Final section contains the conclusions and the directions for future research.

unor astfel de regulatoare sunt larg răspândite. Atunci când este vorba de un sistem SISO, sarcina de ajusta suplimentar regulatorul PID în buclă închisă nu necesită mult efort, în timp ce în cazul sistemelor MIMO (intrări multiple ieşiri multiple) există necesitatea de a ajusta mai mulţi parametri. Combinând această noţiune cu diferitele clase de neliniarităţi şi incertitudini care pot apărea, într-o formă sau alta, în procesele reale, şi având în vedere că uneori aceste neliniarităţi şi incertitudini ar putea face aproape imposibil calculul necesar unui regulator adecvat, este logic că sarcina de proiectare şi reglare a regulatoarelor PID pentru sistemele MIMO necesită un anumit grad de automatizare. În această lucrare, sarcina de proiectare şi reglare este preluată de dezvoltarea, testarea şi validarea unui algoritm euristic, care va găsi în cele din urmă un set dorit de regulatoare pentru un sistem MIMO.

În [4] se prezintă o strategie de control a proceselor de prelucrare a pieilor afectate de întârzierile de comunicaţii. S-a utilizat o structură de control pentru sistemele neliniare SISO bazată pe tehnologia multi-agent cu supervizare fuzzy-logic. Modelarea sistemelor MIMO se bazează pe aproximare şi liniarizare, după cum se specifică în [5] şi [6]. Strategiile de control pentru sistemele MIMO utilizate de-a lungul anilor includ o gamă largă de tehnici, de la controlul inteligent, cum ar fi strategiile hibride de control logică-fuzzy-reţea-neuronală [7], la controlul adaptiv, unele asigurând stabilitate la nivel global prin scheme de control bazate pe liniarizare [8], altele recurgând la eşantionări diferite pentru a rezolva problema numărului diferit de intrări şi ieşiri [9] sau chiar la sistemele de control fuzzy adaptive [10].

În această lucrare procesul de fabricare a pielii este folosit ca exemplu relevant al unui sistem neliniar MIMO.

Lucrarea este organizată după cum urmează. Autorii încep prin a prezenta strategia de control propusă folosind algoritmi genetici. În secţiunea următoare este prezentat studiul de caz. Secţiunea finală conţine concluziile şi direcţiile de cercetare viitoare.

PROPOSED CONTROL STRATEGY

General View of the Proposed Control Strategy

When considering the synthesis of control systems for MIMO processes, a valid approach is

STRATEGIA DE CONTROL PROPUSĂ

Privire generală asupra strategiei de control propuse

Pentru a face o sinteză a sistemelor de reglare (control) pentru procesele MIMO, o abordare valabilă

finding one or a set of controllers by means of heuristic optimization algorithms. This paper makes use of Genetic Algorithms in order to find the (sub) optimal tuning parameters for a set of conventional controllers for different parameters of a leather manufacturing process. The considered process is of MIMO (multi input – multi output) type, presenting a moderate level of complexity. The leather manufacturing process requires having the displacements on each controlled parameter. Simulation results showed that a set of manually tuned controllers for each displacement requires further tuning in order to obtain the specified performance criteria: eliminating any overshoot while trying to keep the response time relatively short. The tuning parameters are adjusted, in this paper, by means of GA optimization, while taking into account four different types of performance indexes: two general error minimization indexes, a settling time minimizing index and an overshoot eliminating index.

este aceea de a găsi un regulator sau un set de regulatoare prin algoritmi de optimizare euristici. Această lucrare utilizează algoritmi genetici pentru a găsi parametrii optimi de ajustare pentru o serie de regulatoare convenţionale pentru diferiţi parametri din cadrul unui proces de fabricare a pielii. Procesul considerat este de tip MIMO (multi input – multi output) şi prezintă un nivel moderat de complexitate. Procesul de fabricare a pielii necesită reglarea fiecărui parametru. Rezultatele simulării au arătat că un set de regulatoare proiectate pentru fiecare parametru necesită o acordare suplimentară pentru a obţine criteriile de performanţă specificate: eliminarea oricărui suprareglaj, în acelaşi timp încercându-se obţinerea unui timp de răspuns relativ scurt. În această lucrare, parametrii de acord sunt optimizaţi cu ajutorul algoritmilor genetici (GA), luând în considerare patru tipuri diferite de indici de performanţă: doi indici generali de minimizare erorii, un indice de minimizare a timpului tranzitoriu şi un indice de eliminare a suprareglajului.

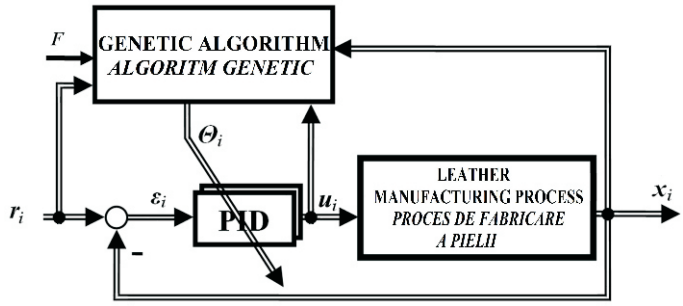


Figure 1. The proposed control strategy
Figura 1. Strategia de control propusă

The proposed control strategy makes use of a set of PID class controllers for the control of process parameters, as presented in Figure 1, where: x_i represents the controlled displacement variables, r_i are the setpoints, u_i are the control signals and Θ_i represent the sets of tuning parameters for each PID controller employed in the system. The performance index to be minimized is $F\varepsilon\{I_1, I_2, I_3, I_4\}$. These performance indexes are discussed at the end of this section. Figure 2 presents the simulated response for one manually tuned controller.

Strategia de control propusă utilizează o serie de regulatoare de clasă PID pentru controlul parametrilor de proces, aşa cum este prezentat în Figura 1, unde: x_i reprezintă parametrii reglaţi din cadrul procesului, r_i sunt valorile de referinţă, u_i sunt semnalele de comandă şi Θ_i reprezintă seturi de parametri de acord pentru fiecare regulator PID folosit în sistem. Indicele de performanţă care trebuie redus la minimum este $F\varepsilon\{I_1, I_2, I_3, I_4\}$. Aceşti indici de performanţă sunt discutaţi la sfârşitul acestei secţiuni. Figura 2 prezintă răspunsul simulat pentru un regulator ajustat manual.

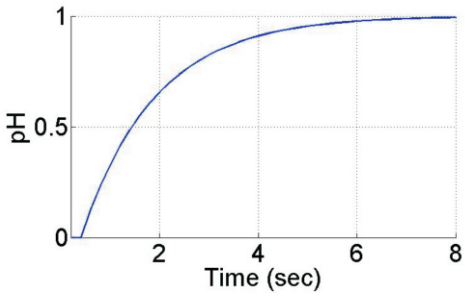


Figure 2. Simulated response
Figura 2. Răspuns simulat

The time response of each system can be considerably improved by fine-tuning the chosen PID controller. This task is a difficult one, given the interdependency of the controllers' parameters that require further adjustment.

Timpul de răspuns al fiecărui sistem poate fi îmbunătăţit considerabil prin reglajul fin al regulatorului PID ales. Această sarcină este una dificilă, având în vedere interdependenţa parametrilor regulatoarelor care necesită ajustare suplimentară.

Genetic Algorithms

Genetic algorithms (GAs) are based on a heuristic approach. As one of the most cited evolutionary optimization techniques in literature, GAs are suitable for a wide range of optimization problems, specifically those that deal with modeling uncertainties and gross approximations.

Based on the evolutionary survival-of-the-fittest concept, GAs code the problem's possible solutions into individuals. These form a population, for which an artificial evolution is performed, the advance of generations being obtained by means of natural selection.

The main steps of a GA are [11]:

- Population initialization;
- Fitness evaluation for initial population;
- While the termination condition is not met, for each generation:
- Selection of the new population;
- Recombination of individuals;
- Fitness evaluation for current population;

GAs perform searches on multiple directions in order to find the solution amongst a given population, by evaluation the fitness of each individual. The fitness is the result of an evaluation function modeling a desired objective. Its description is problem-specific, but its purpose is to eliminate unwanted solutions from the gene pool. The fitness function returns a minimization performance index which in turn will be used for the

Algoritmi genetici

Algoritmii genetici (GA) se bazează pe o abordare euristică. Fiind una dintre cele mai citate tehnici de optimizare evolutivă din literatură, GA sunt adecvaţi pentru o serie largă de probleme de optimizare, mai ales cei care se ocupă de incertitudini de modelare şi aproximări brute.

Pe baza conceptului evolutiv de supravieţuire a celui mai adaptat, GA codifică soluţiile posibile ale problemei în indivizi. Aceştia formează o populaţie, pentru care se face o evoluţie artificială, iar generaţiile apar ca rezultat al unei selecţii naturale.

Principalele etape ale unui GA sunt [11]:

- Iniţializarea populaţiei;
- Evaluarea conformităţii populaţiei iniţiale;
- Dacă nu este îndeplinită condiţia de finalizare, pentru fiecare generaţie:
- Selecţia unei noi populaţii;
- Recombinarea indivizilor;
- Evaluarea conformităţii populaţiei actuale;

GA efectuează căutări în direcţii multiple pentru a găsi soluţia într-o populaţie dată, prin evaluarea conformităţii fiecărui individ. Conformitatea este rezultatul unei funcţii de evaluare care modelează obiectivul dorit. Descrierea acesteia este specifică problemei, dar scopul său este de a elimina soluţii nedorite dintr-un fond genetic. Funcţia de conformitate are ca rezultat un indice de performanţă de reducere la minimum care, la rândul său, va fi utilizat

selection of the new generation. The lower the performance index, the higher the fitness of an individual (fitness=1/(performance index)), the closer it is to the solution. The performance index of the entire algorithm is given by the fitness of the best population, or, should the case be, by the fitness of the solution.

This paper tests three different selection functions for the evaluated population. The roulette wheel selection generates a roulette wheel in which each individual is represented according to its fitness, proportionally. The larger the fitness value, the more room it will have on the wheel. The selection occurs by generating a random number and counting the wheel sections. The individuals with greater fitness are more likely to be selected since they have a larger section of the roulette wheel assigned. The rank selection function makes use of a fitness-based sorted population list, from which the extremes are eliminated. The resulting population will then have greater chances to be selected. The method has a slower convergence than roulette wheel selection. The tournament selection procedure involves running several tournaments among a specified number of individuals chosen at random from the evaluated population. The winner of each tournament is considered to be the one with the best fitness value, and therefore is selected for recombination.

Performance Evaluation

By means of the GA evolutionary optimization technique, the parameters of the chosen PID controllers are fine-tuned in a simulated environment.

In [12] is presented a genetic algorithm control of a non-linear MIMO system. The main issue solved in this paper is finding a suitable set of controllers for the considered non-linear system. The results show performance improvement of the system's performances (settling time, steady stare error, overshoot) after implementing the GA offline module.

In [13] is developed a method which allows the controller designers to perform optimal tuning of PID controller using an adaptive hybrid particle swarm optimization algorithm, namely AHPSO.

In the current paper a set of four performance indexes is analyzed, each with its own advantages and disadvantages.

pentru selecţia unei noi generaţii. Cu cât este mai mic indicele de performanţă, cu atât mai mare este conformitatea unui individ (conformitate=1/(indice performanţă)) şi cu atât mai aproape este de soluţie. Indicele de performanţă al întregului algoritm este dat de conformitatea populaţiei optime sau, dacă este cazul, de conformitatea soluţiei.

În această lucrare se testează trei funcţii de selecţie diferite pentru populaţia evaluată. Selecţia generează o roată de ruletă în care fiecare individ este reprezentat proporţional în funcţie de conformitatea acestuia. Cu cât este mai mare valoarea conformităţii, cu atât mai mult spaţiu va avea pe roată. Selecţia are loc prin generarea unui număr aleator şi numărarea secţiunilor roţii. Indivizii cu conformitate mai mare au mai multe şanse de a fi selectaţi, deoarece li se atribuie o secţiune mai mare de roată. Funcţia de selecţie utilizează o listă a populaţiei sortate pe baza conformităţii, din care sunt eliminate extremele. Populaţia rezultată va avea apoi şanse mai mari să fie selectată. Metoda are o convergenţă mai lentă decât selecţia de tip roată de ruletă. Procedura de selecţie de tip competiţie implică efectuarea mai multor competiţii între un număr de indivizi aleşi la întâmplare din populaţia evaluată. Câştigătorul fiecărei competiţii este considerat a fi cel cu o valoare optimă a conformităţii şi, prin urmare, este selectat pentru recombinare.

Evaluarea performanţei

Prin tehnica optimizării evolutivă cu GA, parametrii regulatoarelor PID alese sunt reglaţi într-un mediu simulat.

În [12] se prezintă un algoritm genetic de control al unui sistem neliniar MIMO. Principala problemă rezolvată în această lucrare este găsirea unui set de regulatoare adecvate pentru sistemul neliniar luat în considerare. Rezultatele arată îmbunătăţirea performanţei sistemului (timp tranzitoriu, eroare staţionară, suprareglaj) după implementarea modulului GA offline.

În [13] se dezvoltă o metodă care le permite proiectanţilor să ajusteze optim regulatorul PID utilizând un algoritm de optimizare hibrid adaptiv cu roiuri de particule (AHPSO).

În această lucrare se analizează un set de patru indici de performanţă, fiecare cu propriile avantaje şi dezavantaje.

I_1: the ISE (Integral Square Error) performance index is a general error minimizing index, making use of the quadratic error values obtained at a step response simulation:

I_1: indicele de performanţă ISE (eroarea pătratică integrală) este un indice general de reducere la minimum, care utilizează valorile erorilor pătratice obţinute la simularea unui răspuns într-o etapă:

$$I_1 = \int_0^\infty \varepsilon^2(t)dt. \tag{1}$$

By using this performance index the penalization of positive and negative error values is achieved. ISE performance index is not very sensitive to parameter variations.

Utilizând acest indice de performanţă se realizează penalizarea valorilor de eroare pozitive şi negative. Indicele de performanţă ISE nu este foarte sensibil la variaţiile parametrilor.

I_2: the IAE (Integral Absolute Error) performance index is a general error minimizing index, making use of the absolute error values:

I_2: indicele de performanţă IAE (eroarea absolută integrală) este un indice general de reducere la minimum, care utilizează valori de eroare absolute:

$$I_2 = \int_0^\infty |\varepsilon(t)|\, dt. \tag{2}$$

IAE performance index has a better sensitivity than ISE. Also, this performance index requires fewer processor operations, as instead of computing the square of error, only a removal of the sign is performed in order to obtain the absolute values.

Indicele de performanţă IAE are o sensibilitate mai bună decât ISE. De asemenea, acest indice de performanţă necesită mai multe operaţii de procesare, deoarece în loc să calculeze pătratul erorii, se realizează doar o înlăturare a semnului pentru a obţine valorile absolute.

I_3: the ITAE (Integral of Time multiplied by the Absolute value of Error) is a very useful performance index, which penalizes long-term responses:

I_3: ITAE (integrala timpului înmulţită cu valoarea absolută a erorii) este un indice de performanţă foarte util, care penalizează răspunsurile pe termen lung:

$$I_3 = \int_0^\infty t\,|\varepsilon(t)|\, dt. \tag{3}$$

This performance index is more selective than ISE and IAE. ITAE performance index generally produces oscillations and overshoots lower than IAE and ISE. ITAE uses time values, which, for numeric systems, are subjected to processor clock communication delays.

Acest indice de performanţă este mai selectiv decât ISE şi IAE. Indicele de performanţă ITAE produce în general oscilaţii şi suprareglări mai mici decât IAE şi ISE. ITAE utilizează valori de timp, care, în cazul sistemelor numerice, sunt supuse întârzierilor de comunicare între procesor şi ceas.

I_4: the IEC (Integral of Error and Command) performance index makes use of the command values:

I_4: indicele de performanţă IEC (integrala eroare şi comandă) utilizează valorile de comandă:

$$I_4 = \int_0^\infty \left(\varepsilon^2(t) + \rho u^2(t)\right)dt, \tag{4}$$

where ρ is a strict positive command penalty factor.

unde ρ este un factor de penalizare a comenzii strict pozitiv.

By minimizing this performance index is provided, besides the desired evolution of the error, the desired transient response and a minimization of the command in accordance with actuator limitations. Also, IEC requires more computing capacity than the first three indexes and is subject to the choice of the penalty factor.

Prin reducere rezultă acest indice de performanţă, pe lângă evoluţia dorită a erorii, răspunsul tranzitoriu dorit şi o reducere la minimum a comenzii în conformitate cu limitările elementului de execuţie. De asemenea, IEC necesită o capacitate de calcul mai mare decât primii trei indici şi este supus alegerii factorului de penalizare.

CASE STUDY

For this study the control of one parameter was considered, namely the pH value. This SISO (Single Input Single Output) system is non-linear and it can be approximated by the rational s-transfer function:

STUDIU DE CAZ

În acest studiu s-a luat în considerare controlul unui singur parametru, şi anume valoarea pH-ului. Acest sistem SISO (Single Input Single Output) este neliniar şi poate fi aproximat prin funcţia raţională de transfer s:

$$H_P(s) = \frac{B(s)}{A(s)} = \frac{K_P}{T_P \cdot s + 1} \quad (5)$$

where K_P is the gain, and T_P represents the dynamics of the plant.

This case study presents the comparative results obtained using simulation setup. Making use of three different selection procedures, the proposed control architecture is tested. The performance criteria taken into account include settling time, overshoot and steady state error of the step response. Table 2 presents both simulation results for each of the cases considered in this paper.

For the manually tuned controller, whose simulated responses are presented in Figure 2, the following performances were obtained (Table 1):

unde K_P este factorul de amplificare, iar T_P reprezintă constanta de timp a procesului.

Acest studiu de caz prezintă rezultatele comparative obţinute utilizând un proces de simulare. Arhitectura de control propusă este testată utilizând trei proceduri de selecţie diferite. Criteriile de performanţă luate în considerare includ timpul tranzitoriu, suprareglajul şi eroarea staţionară ale răspunsului sistemului la intrare de tip treaptă. Tabelul 2 prezintă rezultatele ambelor simulări pentru fiecare dintre cazurile analizate în lucrare.

Pentru regulatorul acordat manual, ale cărui răspunsuri simulate sunt prezentate în Figura 2, s-au obţinut următoarele performanţe (Tabelul 1):

Table 1: Simulation performances for the manually tuned controller
Tabelul 1: Performanţele de simulare ale regulatorului ajustat manual

	Settling Time (s) *Timp tranzitoriu (s)*	Overshoot (%) *Suprareglaj (%)*	Steady State Error (%) *Eroare staţionară (%)*
ITP	6.2	0	0

Table 2: Simulation study analysis
Tabelul 2: Analiza studiului de simulare

	Settling Time (s) *Timp tranzitoriu (s)*				Overshoot (%) *Suprareglaj (%)*			
	I_1	I_2	I_3	I_4	I_1	I_2	I_3	I_4
AG10G RSF	3.0	4.0	4.2	3.2	0	0	0	0
AG20G RSF	3.2	3.6	3.6	3.4	0	0	0	0
AG25G RSF	3.8	4.2	3.4	4.0	0	0	0	0
AG50G RSF	3.6	3.2	2.8	3.2	0	0	0	0
AG25G RWSF	4.0	3.8	3.2	3.8	0	0	0	0
AG25G TSF	3.6	3.2	3.6	3.8	0	0	0	0

The cases analyzed in this paper are (Table 1, Table 2): ITP - the implicit tuning parameters are used; AG10G RSF - the tuning parameters are obtained by running a

Cazurile analizate în această lucrare sunt următoarele (Tabelul 1, Tabelul 2): ITP - s-au folosit parametrii de reglare impliciţi; AG10G RSF - parametrii de

10 generation AG with ranking selection; AG20G RSF - the tuning parameters are obtained by running a 20 generation AG with ranking selection; AG25G RSF - the tuning parameters are obtained by running a 25 generation AG with ranking selection; AG50G RSF - the tuning parameters are obtained by running a 50 generation AG with ranking selection; AG25G RWSF - the tuning parameters are obtained by running a 25 generation AG with roulette wheel selection; AG25G TSF - the tuning parameters are obtained by running a 25 generation AG with tournament selection. For all the cases presented in Table 2, the steady state error was 0.

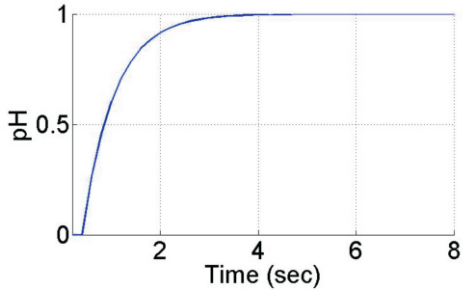


Figure 3. Simulated response of the best controller for the first performance index

Figura 3. Răspuns simulat al celui mai bun regulator pentru primul indice de performanţă

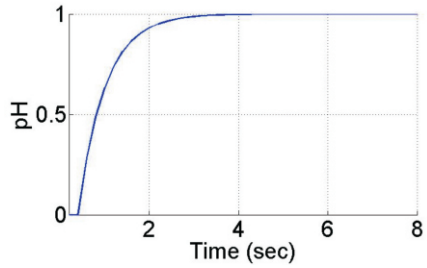


Figure 5. Simulated response of the best controller for the third performance index

Figura 5. Răspuns simulat al celui mai bun regulator pentru al treilea indice de performanţă

Figures 3, 4, 5, and 6 present the simulation responses for the best controllers out of all the analysed cases. Comparing these results with the implicit set of controllers found manually by a human operator (Figure 2), the decrease in settling time is significant for the system working with GA tuned controllers.

reglare sunt obţinuţi utilizând un GA de generaţia a 10-a cu selecţie de tip clasament; AG20G RSF - parametrii de reglare sunt obţinuţi utilizând un GA de generaţia a 20-a cu selecţie de tip clasament; AG25G RSF - parametrii de reglare sunt obţinuţi utilizând un GA de generaţia a 25-a cu selecţie de tip clasament; AG50G RSF - parametrii de reglare sunt obţinuţi utilizând un GA de generaţia a 50-a cu selecţie de tip clasament; AG25G RWSF - parametrii de reglare sunt obţinuţi utilizând un GA de generaţia a 25-a cu selecţie de tip roată de ruletă; AG25G TSF - parametrii de reglare sunt obţinuţi utilizând un GA de generaţia a 25-a cu selecţie de tip competiţie. Pentru toate cazurile prezentate în Tabelul 2, eroarea staţionară a fost 0.

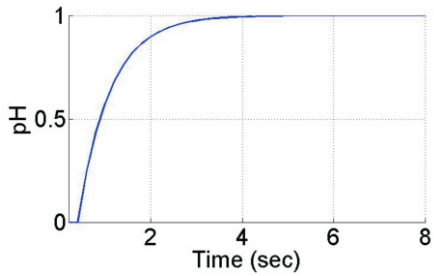


Figure 4. Simulated response of the best controller for the second performance index

Figura 4. Răspuns simulat al celui mai bun regulator pentru al doilea indice de performanţă

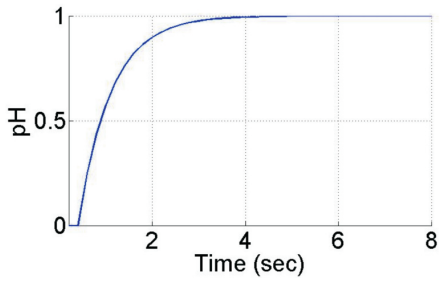


Figure 6. Simulated response of the best controller for the fourth performance index

Figura 6. Răspuns simulat al celui mai bun regulator pentru al patrulea indice de performanţă

Figurile 3, 4, 5 şi 6 prezintă răspunsurile simulate pentru cele mai bune regulatoare din toate cazurile analizate. Comparând aceste rezultate cu setul implicit de regulatoare găsit manual de un operator uman (Figura 2), scăderea timpului tranzitoriu este semnificativă pentru sistemul care utilizează regulatoare reglate cu GA.

CONCLUSIONS

This paper presented a genetic algorithm based control strategy for non-linear MIMO systems. The main issue solved in this paper is finding suitable parameters of PID controllers for the considered system by providing different performance indexes to the genetic algorithms. The control strategy was applied to leather manufacturing process. Simulation results show improvement in the system's performances after implementing the GA offline module. This proves that the proposed control strategy is able to make the closed-loop system behave as expected according to different given performance indexes. A major issue in this paper was the initialization procedure of the genetic algorithms which can influence the outcome of the optimization performed.

By analyzing the simulation and experimental results, the proposed control strategy proved to be better that the one proposed by [13]. With the proposed control strategy were obtained better results in terms of overshoot, while there cannot be made a comparison in terms of settling time because in both studies were considered different plants having different dynamics. In the presented study more performance indexes like ITAE, IEC were considered, and again, the proposed control strategy proved its efficiency.

The authors consider of major importance the further study of the genetic algorithm control module which can be enhanced by real-time optimization implementation in a distributed fully-online control system.

Acknowledgements

This work was supported by the European Fund for Regional Development and the Romanian Government in the framework of Sectoral Operational Programme under the project INNOVA-LEATHER: «Innovative technologies for leather sector increasing technological competitiveness by RDI, quality of life and environmental protection» – contract POS CCE-AXIS 2-O 2.1.2 no. 242/20.09.2010 ID 638 COD SMIS – CSNR 12579.

CONCLUZII

Această lucrare prezintă o strategie de control bazată pe un algoritm genetic pentru sisteme neliniare MIMO. Principala problemă rezolvată în lucrare este găsirea unor parametri adecvaţi ai regulatoare PID pentru sistemul studiat prin stabilirea unor diferiţi indici de performanţă pentru algoritmii genetici. Strategia de control a fost aplicată procesului de fabricare a pielii. Rezultatele simulării arată o îmbunătăţire a performanţei sistemului după implementarea modulului GA offline. Acest lucru demonstrează că strategia de control propusă are capacitatea de a induce sistemului în buclă închisă un comportament dorit în funcţie de diferiţii indici de performanţă stabiliţi. O problemă majoră a fost procedura de iniţializare a algoritmilor genetici, care poate influenţa rezultatul optimizării efectuate.

Analizând rezultatele experimentale şi ale simulării, strategia de control propusă s-a dovedit a fi mai bună decât cea propusă în [13]. Cu strategia de control propusă s-au obţinut rezultate mai bune în ceea ce priveşte suprareglajul, dar nu se poate face o comparaţie în ceea ce priveşte timpul tranzitoriu deoarece în ambele studii s-au analizat diferite fabrici cu dinamici diferite. În acest studiu s-au luat în considerare mai mulţi indici de performanţă, precum ITAE, IEC, şi din nou, strategia de control propusă şi-a dovedit eficienţa.

Autorii consideră de mare importanţă continuarea studierii modulului de control cu algoritmi genetici care poate fi îmbunătăţit prin implementarea unei optimizări în timp real într-un sistem de control distribuit integral online.

Mulţumiri

Această lucrare a fost finanţată de Fondul European pentru Dezvoltare Regională şi Guvernul român, în cadrul Programului Operaţional Sectorial, în cadrul proiectului INNOVA LEATHER: «Tehnologii inovative pentru sectorul de pielărie care să asigure creşterea competitivităţii prin CDI, calităţii vieţii şi protecţia mediului» - contract POS CCE-AXA 2-O 2.1.2 nr. 242/20.09.2010 ID 638 COD SMIS - CSNR 12579.

REFERENCES

1. Dumitrache, I., Automatic Tuning Engineering, Volume 1 (in Romanian), Politehnica Press, Romania, **2010**.
2. Dumitrache, I., Automatics, Volume 1 (in Romanian), Romanian Academy Press, Bucharest, Romania, **2010**.
3. Iserman, R., Digital Control Systems, Volume I, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, **1989**.
4. Hanchevici, A.B., Guţă, S.A., Supervised Multi-Agent Control of Leather Manufacturing Process by Using the Fuzzy Logic, *Revista de Pielarie Incaltaminte* (*Leather and Footwear Journal*), **2012**, 12, 2, 101-112.
5. Dobrowiecki, T., Schoukensb, J., Measuring a linear approximation to weakly nonlinear MIMO systems, *Automatica*, **2007**, 43, 1737–1751.
6. Ge, S.S., Tee, K.P., Approximation-based control of nonlinear MIMO time-delay systems, *Automatica*, **2007**, 43, 31–43.
7. Lin, J., Lian, R.-J., Hybrid fuzzy-logic and neural-network controller for MIMO systems, *Mechatronics*, **2009**, 19, 972 – 986.
8. Zhoua, Y., Wu, Y., Output feedback control for MIMO nonlinear systems using factorization, *Nonlinear Analysis*, **2008**, 68, 1362-1374.
9. Mizumoto, I., Chen, T., Ohdaira, S., Kumona, M., Iwaia, Z., Adaptive output feedback control of general MIMO systems using multirate sampling and its application to a cart-crane system, *Automatica*, **2007**, 43, 2077–2085.
10. Shaocheng, T., Changying, L., Yongming, L., Fuzzy adaptive observer backstepping control for MIMO nonlinear systems, *Fuzzy Set Syst*, **2009**, 160, 2755–2775.
11. Dumitrache, I., Buiu, C., Genetic Algorithms (in Romanian), Nemira, Cluj-Napoca, Romania, **1999**.
12. Patrascu, M., Hanchevici, A.B., Dumitrache, I., Tuning of PID Controllers for Non-Linear MIMO Systems Using Genetic Algorithms, Proceedings of the 18th IFAC Congress, Milano, Italy, **2011**, 12644-12649.
13. Markos, S., Kamal, H., Optimal Tuning of PID Controller using Adaptive Hybrid Particle Swarm Optimization Algorithm, *Int J Comput Commun*, **2012**, VII, 1, 101-114.

Article received/Data primirii articolului: 31.08.2015
Accepted/Acceptat la data: 27.11.2015

RELIABILITY ANALYSIS OF FOOTSCAN PLATE SYSTEM IN MEASUREMENT OF PLANTAR PRESSURE OF SPASTIC DIPLEGIA CHILDREN

ANALIZA FIABILITĂŢII SISTEMULUI DE SCANARE A PICIORULUI LA MĂSURAREA PRESIUNII PLANTARE LA COPIII CU DIPLEGIE SPASTICĂ

Ting LI[1], Binqian LI[1], Wuyong CHEN[1], Jianxin WU[2], Bo XU[1], Jin ZHOU[1,2*]

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

[2]Science Lab, Zhejiang Red Dragonfly Footwear Co., LTD., Zhejiang Province, Wenzhou 325100, P. R. China

RELIABILITY ANALYSIS OF FOOTSCAN PLATE SYSTEM IN MEASUREMENT OF PLANTAR PRESSURE OF SPASTIC DIPLEGIA CHILDREN

ABSTRACT. This study was aimed at evaluating the reliability of Footscan plate system when measuring pressure in spastic diplegia children (CP). Eighteen CP and 36 typical developed counterparts (TD) with similar age, height and weight were recruited and their plantar pressure was measured in at least five trials. Three-mask model was applied and plantar regions were divided into: forefoot, mid foot and hind foot, under which peak pressure (PP) (N/cm^2), relative pressure time integral (PTIrel) (%) and relative contact area (CArel) (%) were calculated. Coefficient of variance (CoV) and intra class coefficient (ICC) were explored for each variable and region. Our outcomes show that in terms of CP, with the increasing of test times, ICC of PP increased, while those of PTIrel and CArel were lowered; additionally, ICC of TD of each pressure variable successively improved. A similar tendency was found for CoV. Considering entire feet of CP and five measurements, reliability of CArel was the best in the three areas; whereas PP and PTIrel were demonstrated to be less reliable, except for the midfoot area. In contrast, reliabilities of TD were shown to be good for all pressure variables under all three regions. Overall, reliability of Footscan plate system in the study of CP was moderate in most variables and under most plantar regions. Thereby, by increasing the test times to no less than five, this protocol could be applied in the clinical and scientific investigation of CP children.

KEY WORDS: spastic diplegia children, plantar pressure, reliability, intra class coefficient, coefficient of variance

ANALIZA FIABILITĂŢII SISTEMULUI DE SCANARE A PICIORULUI LA MĂSURAREA PRESIUNII PLANTARE LA COPIII CU DIPLEGIE SPASTICĂ

REZUMAT. Acest studiu a avut ca scop evaluarea fiabilităţii sistemului Footscan la măsurarea presiunii la copii cu diplegie spastică (PC). S-au recrutat 18 subiecţi cu PC şi 36 de subiecţi cu dezvoltare normală (TD), cu vârstă, înălţime şi greutate similare şi s-a măsurat presiunea plantară de cel puţin cinci ori. S-a aplicat modelul cu trei zone de analiză şi regiunile plantare au fost împărţite astfel: antepicior, partea mediană şi retropicior, unde s-au calculat presiunea maximă (PP) (N/cm^2), integrala relativă presiune-timp (PTIrel) (%) şi zona de contact relativă (CArel) (%). S-au explorat coeficientul de variaţie (CoV) şi coeficientul intra-clasă (ICC) pentru fiecare variabilă şi regiune. Rezultatele noastre arată că, în ceea ce priveşte subiecţii cu PC, la mărirea numărului de măsurători, ICC al PP a crescut, în timp ce ICC al PTIrel şi CArel a scăzut; în plus, ICC s-a îmbunătăţit succesiv la subiecţii din grupa TD la fiecare variabilă de presiune. O tendinţă similară s-a constatat pentru CoV. La analiza piciorului întreg la subiecţii cu PC şi la efectuarea măsurătorilor de cinci ori, fiabilitatea CArel a fost cea mai bună în cele trei regiuni, iar PP şi PTIrel s-au dovedit a fi mai puţin fiabile, cu excepţia regiunii mediane a piciorului. În schimb, valorile fiabilităţii la grupa TD s-au dovedit a fi bune pentru toate variabilele de presiune în toate cele trei regiuni. În general, fiabilitatea sistemului Footscan la studierea subiecţilor cu PC a fost moderată pentru majoritatea variabilelor şi în majoritatea regiunilor plantare. Astfel, prin creşterea numărului de măsurători la nu mai puţin de cinci, acest protocol ar putea fi aplicat în investigaţia clinică şi ştiinţifică a copiilor cu PC.

CUVINTE CHEIE: copii cu diplegie spastică, presiune plantară, fiabilitate, coeficientul intra-clasă, coeficientul de variaţie

L'ANALYSE DE LA FIABILITÉ DU SYSTÈME FOOTSCAN EN MESURANT LA PRESSION PLANTAIRE CHEZ LES ENFANTS DIPLÉGIQUES SPASTIQUES

ABSTRAIT. Cette étude a eu le but d'évaluer la fiabilité du système Footscan en mesurant la pression chez les enfants diplégiques spastiques (CP). On a recruté dix-huit sujets avec CP et 36 sujets développés normalement (TD) avec l'âge, le poids et la taille similaires et on a mesuré leur pression plantaire d'au moins cinq essais. On a appliqué le modèle à trois régions d'analyse et les régions plantaires ont été divisées comme suit: avant-pied, médio-pied et arrière-pied, où on a calculé la pression maximale (PP) (N/cm^2), l'intégrale relative pression-temps (PTIrel) (%) et la zone de contact relative (CArel) (%). On a exploré le coefficient de variance (CoV) et le coefficient intra-classe (ICC) pour chaque variable et région. Nos résultats montrent que, en ce qui concerne les sujets avec CP, avec l'augmentation du nombre de mesures, l'ICC de PP est augmenté, tandis que l'ICC de PTIrel et CArel ont abaissé; en outre, l'ICC de chaque variable de pression chez le sujets TD est successivement amélioré. On a trouvé une tendance similaire pour CoV. En considérant le pied entier chez les sujets avec CP et en mesurant cinq fois, la fiabilité de CArel a été la meilleure dans les trois régions; tandis que le PP et PTIrel ont été moins fiables, sauf pour le médio-pied. D'autre part, la fiabilité chez le sujets TD a été bonne pour toutes les variables de pression dans les trois régions. Dans l'ensemble, la fiabilité du système Footscan dans l'étude de CP a été modérée dans la plupart des variables et dans la plupart des régions plantaires. Ainsi, en augmentant les mesures à pas moins de cinq, ce protocole pourrait être appliqué dans la recherche clinique et scientifique des enfants avec CP.

MOTS CLÉS: enfants diplégiques spastiques, pression plantaire, fiabilité, coefficient intra-classe, coefficient de variance

* *Correspondence to: Jin ZHOU, National Engineering Laboratory for Clean Technology of Leather Manufacture, Sichuan University; Chengdu 610065, P. R. China; e-mail: zj_scu@qq.com*

INTRODUCTION

Feet are the only part of the human body coming into contact with the ground and they transfer the ground reaction force to the bones and muscles of the lower and upper body, in order to generate enough moment and momentum to propulse the body moving forward [1]. Nowadays, the pressure plate system has been widely used in the study of foot biomechanics for plantar pressure measurement, in which ground vertical reaction forces were recorded [2, 3]. Since voluntary movement and irregular motion of children with cerebral palsy (CP) were commonly observed in their clinical inspection [4-7], those uncertainties might diminish the reliability and validity of outcomes of plantar pressure distribution of CP. Thereby effectiveness of Footscan plate system in measurement of plantar pressure of CP should be quantitatively evaluated.

Current literature shows that in terms of measuring healthy subjects, Novel and Tekscan plate system had been approved to be with a medium to good reliability and repeatability [1-3, 8]. Meanwhile, Low and Dixon [9] used Footscan insole system to measure and analyze the pressure distribution at fore and hind foot; then they confirmed that this insole system had a good repeatability. In addition, De Cock [10] also reported that Footscan plate system was a reliable protocol in the foot pressure acquisition. Moreover, Jin *et al.* [11-13] applied pressure plate for the study of the plantar pressure distribution of healthy children.

However, in terms of CP, the focus was set on the study of reliability of temporal-spatial protocols [6, 14, 15]. Further, only Jacques [16] studied the reliability of pressure measurement of typical developed children with foot deformity. But the foot deformities were only one of the factors affecting the gait stability, other abnormalities in terms of central nervous and muscular control were more critical. As a kind of CP, spastic diplegia (CP) influenced both lower limbs in terms of muscle control and coordination whilst walking, hence it was important to explore the features of CP in the issues of balance and mechanism of loading such as

INTRODUCERE

Picioarele reprezintă singura parte a corpului uman care intră în contact cu solul şi transferă forţa de reacţie a solului la oasele şi muşchii corpului inferior şi superior, pentru a genera suficient moment şi impuls de propulsie a corpului în mişcare [1]. În zilele noastre se utilizează pe scară largă placa de presiune pentru studiul biomecanicii piciorului prin măsurarea presiunii plantare, care înregistrează forţele de reacţiune verticale ale solului [2, 3]. Întrucât în inspecţia clinică s-au observat frecvent mişcările involuntare şi neregulate ale copiilor cu paralizie cerebrală (PC) [4-7], aceste incertitudini ar putea diminua credibilitatea şi validitatea rezultatelor de distribuţie a presiunii plantare la copiii cu PC. Prin urmare, trebuie să se evalueze cantitativ eficienţa sistemului Footscan la măsurarea presiunii plantare la copiii cu PC.

Studiile actuale au arătat că, în ceea ce priveşte măsurarea subiecţilor sănătoşi, sistemele cu placă de forţă de tip Novel şi Tekscan au fost aprobate, considerate cu fiabilitate şi repetabilitate medii spre bune [1-3, 8]. Low şi Dixon [9] au utilizat sistemul Footscan pentru a măsura şi analiza distribuţia presiunii la antepicior şi retropicior, confirmând că acest sistem a avut o repetabilitate bună. În plus, De Cock [10] a raportat, de asemenea, fiabilitatea protocolului sistemului Footscan la măsurarea presiunii piciorului. Mai mult, Jin şi colab. [11-13] au utilizat placa de presiune pentru studierea distribuţiei presiunii plantare la copii sănătoşi.

Cu toate acestea, în ceea ce priveşte PC, accentul s-a pus pe studiul fiabilităţii protocoalelor temporal-spaţiale [6, 14, 15]. Mai mult, doar Jacques [16] a studiat fiabilitatea de măsurare a presiunii la copii dezvoltaţi normal cu deformări la nivelul piciorului. Însă deformările picioarelor au reprezentat doar unul dintre factorii care afectează stabilitatea mersului, alte anormalităţi privind sistemul nervos central şi controlul muşchilor fiind mai critice. Ca un tip de PC, diplegia spastică (PC) influenţează ambele membre inferioare în ceea ce priveşte controlul muscular şi coordonarea în timpul mersului, prin urmare, a fost important să se exploreze caracteristicile PC în probleme de echilibru şi

the pressure distribution and gait cycle. Unfortunately, few studies were concerned with reliability of plantar pressure measurement of CP, and the lack of such basic information might hamper the explicit comprehension of the mechanism of loading for those subjects.

Thereby, our study was aimed at systemically evaluating the reliability of Footscan plate system in the pressure measurement of children with CP. According to literature, three hypotheses were proposed for CP: 1) as the number of tests increased, reliability of plantar pressure measurement would be improved gradually; 2) reliability would vary with the plantar regions, where pressure distribution at mid and forefoot would be more reliable than that at hindfoot; 3) reliability would vary with the pressure variables, where contact area would be better than peak pressure and pressure time integral.

MATERIALS AND METHODS

Subjects

Eighteen spastic diplegia children (CP) and 36 typical developed counterparts (TD) with similar age, height and weight were recruited. The inclusion criteria were shown below: (1) Gross Motor Function Classification System (GMFCS) level less than 3; (2) walking independently without support including orthopedic instrument; (3) cooperating in the whole test and completing all the measurements; (4) at least 5 trials being successfully recorded. Subjects' demographic information is given in Table 1. GMFCS was evaluated by an experienced clinician. The aims and methods of this test were first explained to patients' parents and a formal approval was obtained before the test. Furthermore, this study was approved by the ethics committee of university and the whole procedure followed the principles of Helsinki Declaration.

mecanism de încărcare, cum ar fi distribuţia presiunii şi ciclul de mers. Din păcate, s-au efectuat foarte puţine studii cu privire la fiabilitatea de măsurare a presiunii plantare la persoane cu PC, lipsa acestor informaţii de bază putând împiedica înţelegerea explicită a mecanismului de încărcare la aceşti subiecţi.

Astfel, studiul nostru a avut ca scop evaluarea sistemică a fiabilităţii sistemului Footscan la măsurarea presiunii piciorului la copiii cu PC. Conform literaturii, s-au propus trei ipoteze pentru PC: 1) pe măsură ce se măreşte numărul de teste, fiabilitatea măsurării presiunii plantare se îmbunătăţeşte treptat; 2) fiabilitatea variază în funcţie de regiunile plantare, distribuţia presiunii la antepicior şi în partea mediană a piciorului fiind mai fiabilă decât la retropicior; 3) fiabilitatea variază în funcţie de variabilele de presiune, zona de contact fiind mai bună decât presiunea maximă şi integrala timp-presiune.

MATERIALE ŞI METODE

Subiecţi

S-au recrutat optsprezece copii cu diplegie spastică (PC) şi 36 de subiecţi dezvoltaţi normal (TD), cu vârstă, înălţime şi greutate similare. Criteriile de includere sunt prezentate mai jos: (1) gradul de clasificare a funcţiei motorii grosiere (GMFCS) mai mic decât 3; (2) capacitatea de a merge în mod independent, fără sprijin, inclusiv fără instrumente ortopedice; (3) cooperarea pe tot parcursul testului şi finalizarea tuturor măsurătorilor; (4) înregistrarea cu succes a cel puţin 5 teste. Datele demografice ale subiecţilor sunt prezentate în Tabelul 1. GMFCS a fost evaluat de către un clinician cu experienţă. Obiectivele şi metodele acestui test au fost explicate în primul rând părinţilor pacienţilor şi s-a obţinut o aprobare oficială din partea acestora înainte de test. Mai mult decât atât, acest studiu a fost aprobat de către comitetul de etică al Universităţii şi toate procedurile au respectat principiile declaraţiei de la Helsinki.

Table 1: Demographic information of subjects
Tabelul 1: Date demografice ale subiecţilor

	TD	CP *PC*
N	36	18
Age *Vârstă*	6.4±2.4	6.6±3.0
Gender *Sex*	M=18 F=18	M=12 F=6
Height (m) *Înălţime (m)*	1.1±1.7	1.1±1.6
Weight (kg) *Greutate (kg)*	22.8±7.7	21.2±7.7
BMI *IMC*	16.8±2.4	17.0±3.5
GMFCS	None *Niciuna*	Level I = 4 *Nivelul I = 4* Level II = 8 *Nivelul II = 8* Level III = 6 *Nivelul III = 6*

Pressure Measurement

Children's plantar pressure was measured by Footscan pressure plate (one meter plate, RSscan Int., Belgium). The scanning frequency of this system is 250 Hz, pressure sensor density is 4/cm^2, and the range of measure is 0-200N/cm^2. A two-step initial protocol was performed by the children and they were guided walking with their selected speed through the pressure plate which was located in the middle of six-meter-long track [16]. The protocol of two-steps has been proved to effectively reduce the times of trial and at the same time to improve the repeatability of the gait [17]. Before the measurement, the system was calibrated; and then three to five minutes warm up was provided. At least five successful measurements for each side of foot were also required.

Măsurarea presiunii

Presiunea plantară a copiilor a fost măsurată utilizând placa de presiune Footscan (placă de un metru, RSscan Int., Belgia). Frecvenţa de scanare a acestui sistem este de 250 Hz, densitatea senzorului de presiune este de 4/cm^2, iar gama de măsurare este 0-200 N/cm^2. Copiii au urmat un protocol iniţial în două etape şi au fost îndrumaţi să meargă cu o viteză la alegere pe placa de presiune, care a fost poziţionată în mijlocul pistei de şase metri lungime [16]. Protocolul în două etape a redus efectiv durata procesului şi, în acelaşi timp, a îmbunătăţit repetabilitatea mersului [17]. Înainte de măsurare, sistemul a fost calibrat, apoi s-au alocat trei până la cinci minute de încălzire. De asemenea, a fost nevoie de cel puţin cinci măsurători reuşite pentru fiecare zonă a piciorului.

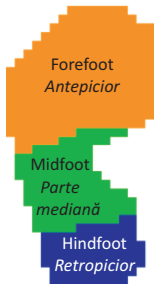


Figure 1. Three-mask model for plantar pressure analysis
Figura 1. Modelul cu trei zone pentru analiza presiunii plantare

Data Processing

Three-mask model was applied and plantar regions were redefined by software of the system: forefoot (including five toes and five metatarsals), mid foot and hind foot. Then parameters of peak pressure (PP) (N/cm^2), pressure time integral (PTI) (S*N/cm^2) and contact area (CA) (cm^2) were calculated under each area. In order to compare within the group, a normalization process was carried out for CA and PTI: Relative CA (CArel) = 100 × (CA (Xi)/ΣCA (Xi)); relative PTI (PTIrel) = 100 × (PTI (Xi)/ΣPTI (Xi)), where Xi indicates one of plantar regions.

Statistical Analysis

First of all, Q-Q Plot showed that all data tested followed the normal distribution; meanwhile results of independent T test confirmed that no significant differences existed, so data of both two feet were combined for analysis. Suggested by Hopkins, typical error and re-test reliability needed to be calculated, where the typical error needed to be normalized in order to compare within groups. Then the coefficient of variance (CoV) was calculated by dividing the typical error by mean value of the group. Test-retest reliability was evaluated by Intraclass correlation coefficient (ICC). The ICC's evaluation standard is that if ICC < 0.5, reliability is poor; if 0.5 < ICC < 0.75, reliability is medium; if ICC > 0.75, reliability is good. Reliabilities were calculated for three groups individually: three trials, four trials and five trials. All the statistical models were operated under the SPSS software with significant level of 0.05 and confidence interval of 95%.

RESULTS

In terms of CP, with the increase of test times, ICC of PP increased while those of PTIrel and CArel was lowered; in terms of TD, ICC of each pressure variable successively improved. A similar tendency was found for CoV (Figure 2).

In terms of entire feet of CP, outcomes of five measurements showed that ICC of CArel was the highest (ICC = 0.990, CoV = 9.4%,p = 0.000), then was the PP (ICC = 0.760, CoV = 48.9%, p = 0.000) and the PTIrel (ICC = 0.714, CoV = 44.5%, p = 0.000); whereas, CP also showed that with exception of ICC of CArel under each region was found to be higher than 0.8 (p =

Prelucrarea datelor

S-a aplicat modelul cu trei zone şi regiunile plantare au fost redefinite de software-ul sistemului: antepiciorul (inclusiv cele cinci degete şi cinci metatarsiene), zona mediană a piciorului şi retropiciorul. Apoi s-au calculat parametri precum presiunea maximă (PP) (N/cm^2), integrala timp-presiune (PTI) (S*N/cm^2) şi zona de contact (CA) (cm^2) în fiecare zonă. Pentru a face comparaţii în cadrul grupului, s-a efectuat o prelucrare de normalizare pentru CA şi PTI: CA relativă (CArel) = 100 × (CA (Xi)/ΣCA (Xi)); PTI relativă (PTIrel) = 100 x (PTI (Xi)/ΣPTI (Xi)), unde Xi indică una dintre regiunile plantare.

Analiza statistică

Mai întâi, reprezentarea grafică Q-Q a arătat că toate datele testate au urmat distribuţia normală; rezultatele testului t independent au confirmat că nu au existat diferenţe semnificative, astfel încât s-au combinat pentru analiză datele ambelor picioare. Potrivit lui Hopkins, a fost necesară calcularea erorii tipice şi a fiabilităţii retestării, unde eroarea tipică trebuia normalizată pentru a face comparaţii în cadrul grupurilor. Apoi s-a calculat coeficientul de variaţie (CoV) prin împărţirea erorii tipice la valoarea medie a grupului. Fiabilitatea testare-retestare a fost evaluată prin coeficientul de corelaţie intra-clasă (ICC). Standardul de evaluare a ICC indică faptul că la ICC < 0,5, fiabilitatea este slabă; la 0,5 < ICC < 0,75, fiabilitatea este medie; la ICC > 0.75, fiabilitatea este bună. Fiabilitatea a fost calculată individual pentru trei grupe: trei teste, patru teste şi cinci teste. Toate modelele statistice au fost prelucrate cu software-ul SPSS cu nivel de semnificaţie de 0,05 şi interval de încredere de 95%.

REZULTATE

La copiii cu PC, odată cu mărirea numărului de teste, ICC al PP a crescut în timp ce ICC al PTIrel şi CArel a scăzut; la copii cu TD, ICC al fiecărei variabile de presiune s-a îmbunătăţit succesiv. O tendinţă similară s-a constatat pentru CoV (Figura 2).

În ceea ce priveşte analiza piciorului întreg la copiii cu PC, rezultatele a cinci măsurători au arătat că ICC al CArel a avut valoarea cea mai mare (ICC = 0,990, CoV = 9,4%, p = 0,000), apoi au urmat PP (ICC = 0,760, CoV = 48,9%, p = 0,000) şi PTIrel (ICC = 0,714, CoV = 44,5%, p = 0,000); de asemenea, la copiii cu PC, cu excepţia faptului că ICC al CArel în fiecare regiune s-a

0.000), those of PP and PTIrel were proved to be forefoot < hindfoot < midfoot; meanwhile CoV of those two variables were higher than 50%, particularly under hindfoot area. Similar outcomes were observed at TD group, where reliability sequences were CArel (ICC = 0.994, CoV = 9.4%, p = 0.000) > PTIrel (ICC = 0.900, CoV = 23.3%, p = 0.000) > PP (ICC = 0.880, CoV = 23.9%, p = 0.000); besides, three pressure variables under each area were demonstrated to be good to excellent as well, and CoV values were also in a reasonable range (CoV < 30%) (Table 2).

Overall, reliability of CP was recorded to be moderate (ICC > 0.5, CoV < 50%, p = 0.000 for all parameters); further, those of TD were good to excellent (ICC > 0.8, CoV < 25%, p = 0.000 for all parameters).

dovedit a fi mai mare decât 0,8 (p = 0,000), secvenţa valorilor ICC la PP şi PTIrel a fost antepicior < retropicior < partea mediană; CoV al acestor două variabile a fost peste 50%, mai ales în zona retropiciorului. Rezultate similare au fost observate la grupa de copii TD, unde secvenţele de fiabilitate au fost CArel (ICC = 0,994, CoV = 9,4%, p = 0,000) > PTIrel (ICC = 0,900, CoV = 23,3%, p = 0,000) > PP (ICC = 0,880, CoV = 23,9%, p = 0,000); în plus, cele trei variabile de presiune în fiecare zonă au fost bune spre excelente, iar CoV a fost, de asemenea, într-un interval rezonabil (CoV < 30%) (Tabelul 2).

În general, fiabilitatea PC a fost moderată (ICC > 0,5, CoV < 50%, p = 0,000 pentru toţi parametrii); mai mult, valorile grupei TD au fost bune spre excelente (ICC > 0,8, CoV < 25%, p = 0,000 pentru toţi parametrii).

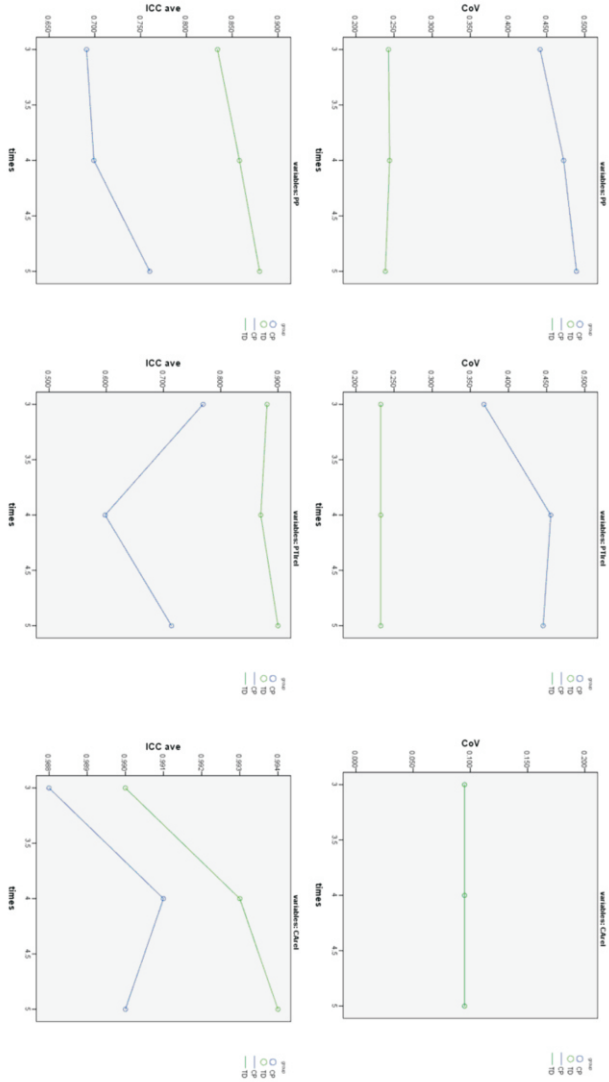


Figure 2. Changes of CoV and ICC in three, four, five measurements
Figura 2. Modificările CoV şi ICC în urma măsurătorilor efectuate de trei, patru şi cinci ori

Table 2: Reliability of pressure variables under each region of CP and TD based on five times test
Tabelul 2: Fiabilitatea variabilelor de presiune în fiecare regiune din grupele PC şi TD pe baza celor cinci măsurători

Variables *Variabile*	Group *Grupă*	Regions *Regiuni*	Mean *Medie*	Residual mean square *Media pătrată a reziduurilor*	CoV	ICC ave *ICC mediu*	Lower bound *Limită inferioară*	Upper bound *Limită superioară*	F test	sig
PP	CP	Forefoot *Antepicior*	3.204	1.267	35.1%	0.389	-0.168	0.728	1.638	0.068
PP	CP	Midfoot *Parte mediană*	3.12	1.467	38.8%	0.671	0.371	0.853	3.041	0.000**
PP	CP	Hindfoot *Retropicior*	4.637	7.063	57.3%	0.74	0.504	0.0884	3.853	0.000**
PTIrel	CP	Forefoot *Antepicior*	0.399	0.026	40.4%	0.526	0.092	0.788	2.108	0.012*
PTIrel	CP	Midfoot *Parte mediană*	0.318	0.013	35.9%	0.849	0.711	0.933	6.614	0.000**
PTIrel	CP	Hindfoot *Retropicior*	0.283	0.027	58.1%	0.593	0.222	0.819	2.458	0.003*
CArel	CP	Forefoot *Antepicior*	0.538	0.001	5.9%	0.854	0.721	0.935	6.867	0.000**
CArel	CP	Midfoot *Parte mediană*	0.312	0.002	14.3%	0.86	0.731	0.937	7.12	0.000**
CArel	CP	Hindfoot *Retropicior*	0.15	0.001	21.1%	0.868	0.747	0.941	7.551	0.000**
PP	TD	Forefoot *Antepicior*	4.038	0.383	15.3%	0.805	0.628	0.913	5.14	0.000**
PP	TD	Midfoot *Parte mediană*	4.287	0.483	16.2%	0.874	0.759	0.944	7.94	0.000**
PP	TD	Hindfoot *Retropicior*	5.659	2.825	29.7%	0.845	0.703	0.931	6.435	0.000**
PTIrel	TD	Forefoot *Antepicior*	0.405	0.007	20.7%	0.833	0.681	0.926	5.999	0.000**
PTIrel	TD	Midfoot *Parte mediană*	0.285	0.004	22.2%	0.867	0.746	0.941	7.52	0.000**
PTIrel	TD	Hindfoot *Retropicior*	0.31	0.007	27.0%	0.905	0.818	0.958	10.498	0.000**
CArel	TD	Forefoot *Antepicior*	0.575	0.000	0.0%	0.924	0.855	0.966	13.214	0.000**
CArel	TD	Midfoot *Parte mediană*	0.282	0.001	11.2%	0.862	0.736	0.938	7.242	0.000**
CArel	TD	Hindfoot *Retropicior*	0.143	0.001	22.1%	0.784	0.586	0.904	4.624	0.000**

*significant differences were lower than 0.05
**diferenţele semnificative au fost mai mici decât 0,05*
**significant differences were lower than 0.001
***diferenţele semnificative au fost mai mici decât 0,001*

DISCCUSION

In our study, 18 CP and 36 TD counterparts were recruited and their plantar pressure distribution was measured by Footscan plate system; then the reliability of pressure variables under each region was evaluated. Our outcomes show that at first, in terms of CP, with the increasing of test times, ICC of PP increased while those of PTIrel and CArel were lowered; in terms of TD, ICC of each pressure variable was successively improved; afterwards, in aspect of entire feet of CP and based on five times measurement, reliability of CArel was the best in the three areas; whereas PP and PTIrel were demonstrated to be less reliable and they were proved to be relatively repeatable at MF area. At last, reliability of TD group was shown to be good for all pressure variables under all three regions.

In terms of CP, Chen *et al.* [14] investigated the reliability of time-spatial parameters of 45 CP children (26 hemiplegia and 19 diplegia); their results demonstrated that ICC of each parameter were higher than 0.9, when five trials for hemiplegia and four trials for diplegia were measured. Anne Brit Sorsdahl [6] analyzed reliability of the electronic walkway in the application of gait pattern of CP children; they also showed that 70% parameters were recorded with good reliability. Another similar study concerning subjects with foot deformity, Jacques Riad *et al*. [16] summarized that although a good reliable outcome could be obtained for the subjects without motion limit, those with limited motion or CP children required more trials in order to obtain a more reliable outcome.

Regarding other pressure systems, Gurney [8] reported a study which measured plantar pressure of nine subjects over five successive days and their CoV and ICC showed that in the higher loading areas, such as forefoot and hindfoot area, pressure outcomes were reliable and repeatable; whereas, under the toe and mid foot, where lower loading was obtained, reliability and repeatability were inferior. This finding was confirmed with Zammit *et al.* [3]; additionally, Zammit *et al.* implied that as the hallux functioned as

DISCUŢII

În studiul nostru, s-au recrutat 18 subiecţi cu PC şi 36 subiecţi dezvoltaţi normal şi s-a măsurat distribuţia presiunii plantare utilizând sistemul Footscan; apoi s-a evaluat fiabilitatea variabilelor de presiune în fiecare regiune. Rezultatele noastre arată că la început, la subiecţii cu PC, la creşterea numărului de măsurători, ICC al PP a crescut, în timp ce ICC al PTIrel şi CArel a scăzut; la subiecţii dezvoltaţi normal, ICC pentru fiecare variabilă de presiune s-a îmbunătăţit succesiv; după aceea, în ceea ce priveşte analiza piciorului întreg la subiecţii cu PC în urma celor cinci măsurători, fiabilitatea CArel a fost cea mai bună în cele trei regiuni; PP şi PTIrel au fost mai puţin fiabile şi s-au dovedit a fi relativ repetabile în zona MF. În cele din urmă, fiabilitatea grupei TD s-a dovedit a fi bună pentru toate variabilele de presiune în toate cele trei regiuni.

În ceea ce priveşte subiecţii cu PC, Chen şi colab. [14] au investigat fiabilitatea parametrilor temporal-spaţiali la 45 de copii cu PC (26 cu hemiplegie şi 19 cu diplegie), iar rezultatele lor au demonstrat că valoarea ICC obţinută pentru fiecare parametru a fost mai mare decât 0,9, atunci când s-au efectuat cinci măsurători pentru hemiplegie şi patru măsurători pentru diplegie. Anne Brit Sorsdahl [6] a analizat fiabilitatea plăcii electronice la analiza tiparului de mers la copiii cu PC, raportând că 70% din parametri s-au înregistrat cu fiabilitate bună. Un alt studiu similar privind subiecţii cu deformări ale piciorului, Jacques Riad şi colab. [16] au relatat că, deşi s-ar putea obţine un rezultat de încredere pentru subiecţi fără limitări de mişcare, cei cu limitări de mişcare sau copiii cu PC necesită mai multe măsurători pentru a obţine rezultate mai fiabile.

În ceea ce priveşte alte sisteme de măsurare a presiunii, Gurney [8] a raportat un studiu în care a măsurat presiunea plantară a nouă subiecţi timp de cinci zile consecutive, iar valorile CoV şi ICC au arătat că, în zona cu încărcare mai mare, cum ar fi antepiciorul şi retropiciorul, rezultatele presiunii au fost fiabile şi repetabile; la degete şi în zona mediană s-a obţinut o încărcare mai mică, iar fiabilitatea şi repetabilitatea au fost inferioare. Această constatare a fost confirmată de Zammit şi colab. [3]; în plus, aceştia au sugerat că

pushing off, this area was received as a moderate CoV and ICC; Nevertheless, opposite outcomes were also reported in the study of Ramanathan, A.K. [1], whose finding showed that results of hallux area were unstable.

In our study, according to the outcomes of comparison within three, four, and five measurements, with the test trials increasing and exception of PTIrel, reliability of PP and CArel of CP increased. We suggested that as both the contact time and loading force were unstable, PTIrel was unreliable. Thereby our outcomes confirmed our first hypothesis, where reliability of two variables was found to increase upon increasing the test times. Further, our finding was also consistent with that of Chen *et al.*

Since gait pattern of CP varied for each subject, such as footflat and forefoot contact, some plantar areas did not participate in the gait cycle, three-mask model strategies were adopted and reliability of those areas were considered in our study. Our results indicated that the best reliable data were obtained for CArel in all three areas; while the reliability of PP and PTIrel under heel and forefoot were poor, this might be caused by the unstable gait patterns. Hence, our second and third hypotheses were partially confirmed.

At last, although ICC and CoV of CP varied with various regions, 44.4% ICC items were larger than 0.75, 33.3% of those were higher than 0.5, and 77.8% CoV items were lower than 50%, thereby, we suggested that Footscan pressure plate was reliable in the study of CP subjects in terms of plantar pressure distribution.

Although positive outcomes were obtained, limitations still existed and need to be comprehended with caution: 1) subjects were asked to walk with their own selected speed and the factor of speed was potentially correlated with PP and PTIrel; 2) a small sample strategy was adopted in this study and this might contribute to a larger vibration range of data.

halucele ar funcţiona ca mecanism de împingere, această regiune a avut valori moderate pentru CoV şi ICC. Cu toate acestea, rezultate opuse au fost raportate în studiul lui Ramanathan, A.K. [1], care a constatat că rezultatele zonei halucelui au fost instabile.

În studiul nostru, în conformitate cu rezultatele comparaţiei celor trei, patru şi cinci măsurători, la creşterea numărului de măsurători, cu excepţia PTIrel, fiabilitatea PP şi CArel la subiecţii cu PC a crescut. Noi am sugerat că, întrucât atât timpul de contact, cât şi forţa de încărcare au fost instabile, valorile PTIrel nu au fost fiabile. Astfel rezultatele noastre au confirmat prima ipoteză, în care fiabilitatea a două variabile a crescut cu mărirea numărului de măsurători. Mai mult, constatarea noastră a fost, de asemenea, în concordanţă cu aceea a lui Chen şi colab.

Întrucât tiparul de mers al subiecţilor cu PC a variat de la unul la altul, cum ar fi faza de sprijin şi contactul antepiciorului, şi unele zone plantare nu au participat la ciclul de mers, s-a adoptat modelul cu trei zone şi s-a studiat fiabilitatea acestor zone. Rezultatele noastre au indicat că cele mai bune date fiabile au fost obţinute pentru CArel în toate cele trei regiuni; în timp ce fiabilitatea PP şi PTIrel la călcâi şi antepicior a fost slabă, acest lucru putând fi cauzat de tiparul instabil al mersului. Prin urmare, a doua şi a treia noastră ipoteză au fost parţial confirmate.

În cele din urmă, deşi ICC şi CoV la subiecţii cu PC au variat în diverse regiuni, 44,4% din elementele ICC au fost mai mari decât 0,75, 33,3% dintre acestea au fost mai mari decât 0,5, şi 77,8% din elementele CoV au fost mai mici decât 50%; astfel, am sugerat că placa de presiune Footscan a fost de încredere în studiul subiecţilor cu PC în ceea ce priveşte distribuţia presiunii plantare.

Deşi s-au obţinut rezultate pozitive, au existat şi limitări şi acestea trebuie să fie luate în considerare cu precauţie: 1) subiecţii au fost rugaţi să meargă cu o viteză la alegere, iar factorul de viteză a fost corelat potenţial cu PP şi PTIrel; 2) în acest studiu s-a adoptat o strategie pentru un eşantion mic şi acest lucru ar putea contribui la mai mare variabilitate a datelor.

CONCLUSION

Overall, reliability of Footscan plate system in the study of CP patients was moderate in most variables and under most plantar regions. Thereby, by increasing the test times to no less than five, this protocol could be applied in the clinical and scientific investigation of CP children.

Acknowledgement

The authors appreciate all the children and their parents participating in this study; meanwhile we also acknowledge the financial support from the funding of national postdoctoral project (150620) and "Fund for Young Researchers" (2014SCU11029) of Sichuan University.

CONCLUZII

Per ansamblu, fiabilitatea sistemului Footscan la studierea pacienţilor cu PC a fost moderată în cazul majorităţii variabilelor şi în majoritatea regiunilor plantare. Astfel, prin creşterea numărului de testări la nu mai puţin de cinci, acest protocol ar putea fi aplicat în investigaţia clinică şi ştiinţifică a copiilor cu PC.

Mulţumiri

Autorii doresc să mulţumească tuturor copiilor şi părinţilor care au participat la acest studiu; în acelaşi timp ne exprimăm recunoştinţa pentru sprijinul financiar din cadrul proiectului naţional postdoctoral (150620) şi programului „Fonduri pentru cercetători tineri" (2014SCU11029) din cadrul Universităţii Sichuan.

REFERENCES

1. Ramanathan, A.K., Kiran, P., Arnold, G.P., Wang, W., Abboud, R.J., *Foot Ankle Surg*, **2010**, 16, 2, 70-73.
2. Maetzler, M., Bochdansky, T., Abboud, R.J., *Gait Posture*, **2010**, 32, 3, 391-394.
3. Zammit, G.V., Menz, H.B., Munteanu, S.E., *J Foot Ankle Res*, **2010**, 3, 11.
4. Jiong, Y., Nian, L., Qingsong, Z., *Chinese Journal of Practical Pediatrics*, **2007**, 22, 231-233.
5. Xiaofeng, J., Xueyan, H., *Chin J Rehabil Theory Pract*, **2009**, 15, 65-66.
6. Sorsdahl, A.B., *Gait Posture*, **2008**, 27, 43-50.
7. Hai, H., Anyan, Z., Dongfeng, H. et al., *Chinese Journal of Rehabilitation Medicine*, **2007**, 22, 44-47.
8. Gurney, J.K., Kersting, U.G. et al., *Gait Posture*, **2008**, 27, 706-709.
9. Low, D.C., *Gait Posture*, **2010**, 32, 664-666.
10. De Cock, A., Vanrenterghem, J., et al., *Gait Posture*, **2008**, 27, 669-675.
11. Zhou, J., Song, Y., Xu, B., Chen, W., *Revista de Pielarie Incaltaminte* (*Leather and Footwear Journal*), **2014**, 14, 3, 135-146.
12. Zhou, J., Zhang, Y., Chen, W., Xu, B., *Revista de Pielarie Incaltaminte* (*Leather and Footwear Journal*), **2014**, 14, 4, 205-214.
13. Zhou, J., Li, T., Xu, B., Chen, W., *Revista de Pielarie Incaltaminte* (*Leather and Footwear Journal*), **2015**, 15, 1, 3-14.
14. Longwei, C., Shuwei, L., Jue, W., Lei, S., *Chin J Sports Med*, **2012**, 31, 303-307.
15. Bus, S.A., *Clinical Biomechanics*, **2005**, 20, 892-899.
16. Jacques Riad, S.C., Henley, S., Miller, F., *Gait Posture*, **2006**, 24S, S98–S289.
17. Hopkins, W.G., *Sports Medicine*, **2000**, 30, 1-15.

Article received/Data primirii articolului: 08.07.2015
Accepted/Acceptat la data: 19.11.2015

COLLAGEN-ALBUMIN-GENTAMICIN HYDROGELS USABLE FOR INFECTED WOUND HEALING

HIDROGELURI PE BAZĂ DE COLAGEN-ALBUMINĂ-GENTAMICINĂ UTILIZATE PENTRU TRATAREA RĂNILOR INFECTATE

Georgeta PĂUNICĂ-PANEA[1,2], Mihaela Violeta GHICA[3], Ştefania MARIN[4], Ana-Maria ENE[5], Maria Minodora MARIN[4], Elena DĂNILĂ[4], Cornelia NIŢIPIR[1,6*], Mădălina Georgiana ALBU[4], Ioan CRISTESCU[1]

[1]Faculty of Medicine, "Carol Davila" University of Medicine and Pharmacy, Dionisie Lupu 37, 020022, Bucharest, Romania, paunica_laura@yahoo.com

[2]Surgery Department, "Sfântul Pantelimon" Emergency Clinical Hospital, 340-342 Șoseaua Pantelimon, 021659, Bucharest, Romania, paunica_laura@yahoo.com

[3]Department of Physical and Colloidal Chemistry, Faculty of Pharmacy, "Carol Davila", University of Medicine and Pharmacy 6, Traian Vuia Str., 020956, Bucharest, Romania, mihaelaghica@yahoo.com

[4]Collagen Department, Leather and Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu Str., 031215, Bucharest, Romania, icpi@icpi.ro

[5]Faculty of Applied Chemistry and Material Science, Politehnica University of Bucharest, 1-7 Polizu Str., 011061 Bucharest, Romania, anamariaene92@gmail.com

[6]Elias Emergency University Hospital, 17, Marasti, Blv. 011461, Bucharest, Romania, nitipir2003@yahoo.com

COLLAGEN-ALBUMIN-GENTAMICIN HYDROGELS USABLE FOR INFECTED WOUND HEALING

ABSTRACT. The aim of this study was to develop new hydrogels for infected wound treatment. The main components of hydrogels were two proteins, one fibrous (type I collagen in the form of gel) and one globular (albumin) in different ratios (10, 20 and 30%), and gentamicin was selected as an antibiotic drug model. The properties of the obtained hydrogels were estimated by rheological measurements and the corresponding lyophilized forms by water up-take capacity. The results showed that the promising hydrogels which can provide good absorbance and antimicrobial properties at the same time are the ones with maximum 20% albumin and 0.2% gentamicin and the *in vitro* tests are further recommended.
KEY WORDS: hydrogels, collagen, rheology, albumin

HIDROGELURI PE BAZĂ DE COLAGEN-ALBUMINĂ-GENTAMICINĂ UTILIZATE PENTRU TRATAREA RĂNILOR INFECTATE

REZUMAT. Scopul acestei lucrări a fost de a dezvolta noi hidrogeluri pentru tratamentul rănilor infectate. Componenţii principali ai hidrogelurilor au fost două proteine, una fibroasă (colagen de tip I sub formă de gel) şi una globulară (albumina) în proporţii diferite (10, 20 şi 30%) şi gentamicina a fost selectată ca model de antibiotic. Proprietăţile hidrogelurilor obţinute au fost determinate prin măsurători reologice, iar formele corespunzătoare liofilizate, prin capacitatea de absorbţie. Rezultatele au arătat că hidrogelurile cele mai promiţătoare care prezintă absorbţie bună şi în acelaşi timp proprietăţi antimicrobiene sunt cele cu maxim 20% albumină şi 0,2% gentamicină, iar testele *in vitro* sunt recomandate în continuare.
CUVINTE CHEIE: hidrogeluri, colagen, reologie, albumină

DES HYDROGELS À BASE DE COLLAGÈNE-ALBUMINE-GENTAMICINE UTILISÉS POUR TRAITER LES PLAIES INFECTÉES

RÉSUMÉ. Le but de cet article a été de développer de nouveaux hydrogels pour le traitement des plaies infectées. Deux protéines, l'une fibreuse (collagène de type I sous forme de gel) et l'une globulaire (albumine) dans des proportions différentes (10, 20 et 30%) ont été les principaux composants d'hydrogels et la gentamicine a été choisie comme un modèle d'antibiotique. Les propriétés des hydrogels obtenus ont été estimées par des mesures rhéologiques et les formes appropriées lyophilisées, par la capacité d'absorption. Les résultats ont montré que les hydrogels les plus prometteurs qui peuvent fournir une bonne absorption et également des propriétés antimicrobiennes sont ceux qui contiennent un maximum de 20% d'albumine et 0,2% gentamicine et les tests *in vitro* sont toujours recommandés.
MOTS-CLÉS: hydrogels, collagène, rhéologie, albumine

* *Correspondence to: Cornelia NIŢIPIR, Faculty of Medicine, "Carol Davila" University of Medicine and Pharmacy, Dionisie Lupu 37, 020022, Bucharest, Romania, nitipir2003@yahoo.com*

INTRODUCTION

Burn accidents have various sources (heat, chemicals, radiation, electricity, etc.) and are common painful injuries. In case of major injury or inadequate treatment over time the result can vary from permanent scars to death [1]. There are numerous types of dressings with different structures: membranes, scaffolds or hydrogels made from natural or synthetic materials. For a proper healing, the used materials must fulfill several conditions such as: maintaining local humidity, wound protection against infections, wound fluids and exudates absorption, elasticity, non-toxicity, biocompatibility and biodegradability [1].

Hydrogels are polymeric materials with tridimensional structure, moderate cross-linked rate and high hydrophilicity. Due to these characteristics, hydrogels can absorb a high amount of water, thus providing a moist environment for the wound and at the same time absorbing the wound exudates [2].

Depending on the materials used, hydrogels can be natural, synthetic or semi-synthetic. Recently, researchers developed hydrogels from natural polymers like sodium alginate [3], hyaluronic acid [4], chitosan [5], dextran [6], gelatin [7], collagen or albumin, as such, or in combination with other synthetic polymers such as PVA (polyvinylic alcohol) [8].

Collagen is the most common protein in human body. The one extracted from bovine tissue has the nearest structure to the human one [9]. Due to this similarity, devices made from this material present high biocompatibility and they are of great help for wound healing. It can be processed into many forms like fibers, gels, scaffolds, films and successfully used in tissue engineering [10]. Besides biocompatibility and biodegradability, collagen provides a pattern for cell attachment, migration and proliferation [11].

Albumin, the main protein of human plasma, is a hydrophilic protein that can be found mostly in blood vessels and corneal epithelium. It has the role to maintain osmotic pressure and by this typical feature tissue tolerance can be controlled [12]. Many studies showed that albumin is a proper

INTRODUCERE

Accidentele soldate cu arsuri provenite din diverse surse (căldură, chimicale, radiaţii, electricitate etc.) sunt cele mai comune şi dureroase leziuni. În cazul unor răni majore sau în cazul în care tratamentul de-a lungul timpului nu este cel adecvat, rezultatele pot varia de la cicatrici permanente la moarte [1]. Există numeroase tipuri de pansamente cu structuri diferite: membrane, matrici spongioase sau hidrogeluri, realizate fie din materiale naturale, fie sintetice. Pentru o vindecare propice, materialele utilizate trebuie să îndeplinească numeroase condiţii precum: menţinerea umidităţii locale, protecţia rănii împotriva infecţiilor, absorbţia fluidelor şi a exsudatelor, elasticitate, non-toxicitate, biocompatibilitate şi biodegradabilitate [1].

Hidrogelurile sunt materiale polimerice cu structură tridimensională, procent limitat de reticulare şi hidrofilie ridicată. Datorită acestor caracteristici, hidrogelurile pot absorbi o cantitate ridicată de apă, aşadar oferă rănii un mediu umed şi în acelaşi timp are capacitatea de a absorbi exsudatele produse de aceasta [2].

În funcţie de materialele utilizate, hidrogelurile pot fi naturale, sintetice sau semisintetice. Recent, cercetătorii au dezvoltat hidrogeluri din polimeri naturali precum alginatul de sodiu [3], acidul hialuronic [4], chitosanul [5], dextranul [6], gelatina [7], colagenul sau albumina, folosite ca atare sau în combinaţie cu alţi polimeri sintetici precum APV-ul (alcoolul polivinilic) [8].

Colagenul este cea mai întâlnită proteină din corpul uman. Cel extras din piele bovină are cea mai apropiată structură de cel uman [9]. Datorită acestei similitudini, dispozitivele realizate din acest tip de material prezintă biocompatibilitate ridicată şi sunt de un real ajutor în vindecarea rănilor. Colagenul poate fi procesat în numeroase forme: fibre, geluri, matrici spongioase, filme, şi pot fi utilizate cu succes în ingineria tisulară [10]. Pe lângă biocompatibilitate şi biodegradabilitate, colagenul reprezintă şi un model pentru ataşarea, migrarea şi diferenţierea celulelor [11].

Albumina, proteina principală din plasma umană, este o proteină hidrofilă ce se poate găsi predominant în vasele de sânge şi epiteliul corneal. Are rolul de a menţine presiunea osmotică şi prin această caracteristică se poate controla toleranţa tisulară [12]. Numeroase studii au demonstrat că albumina este un

carrier for fatty acid and it can bind oleic acid. Therefore it was used in dressing materials to transport oleic acid to the wound. This way, the human neutrophil elastase, a cationic protease present in high amount in the non-healing wound, is inhibited [13]. Albumin has been widely applied to the delivery of drugs such as nanoparticle albumin-bound (Nab) for the delivery of paclitaxel (Abraxane) in treating metastatic breast cancer, theranostic albumin nanoparticles physically loaded with an anticancer drug (doxorubicin) [14].

Over the years, gentamicin has been used to treat skin infection due to its action against aerobic gram-negative and gram-positive bacteria [15].

Thus, the purpose of this study was to design and characterize some hydrogels with potential use in infected wound dressings, based on collagen, albumin and gentamicin, and to characterize them by rheological and water uptake and enzymatic degradation measurements. The results of characterization showed us that hydrogels are promising materials and can be *in vitro* tested.

transportor corespunzător pentru acizii graşi şi poate lega acidul oleic. Aşadar, aceasta a fost utilizată în obţinerea pansamentelor pentru transportul acidului oleic către rană. Astfel este inhibată elastaza neutrofilă umană, o protează cationică prezentă în cantitate ridicată în rănile nevindecate [13]. Albumina a fost aplicată pe scară largă în eliberarea de medicamente precum nanoparticule de albumină (Nab), pentru eliberarea paclitaxelului (Abraxane) în tratarea cancerului la sân aflat în metastază, nanoparticule de albumină încărcate cu medicament anticancer (doxorubicină) utilizate în teranostică [14].

De-a lungul timpului, gentamicina a fost utilizată pentru a trata infecţiile tisulare datorită activităţii sale împotriva bacteriilor aerobe gram-negative şi gram-pozitive [15].

Astfel, scopul acestei lucrări a fost de a proiecta hidrogeluri cu utilizare potenţială ca pansamente pentru răni infectate, pe bază de colagen, albumină şi gentamicină, cu ajutorul măsurătorilor reologice şi absorbţiei de apă. Rezultatele caracterizărilor ne-au arătat că hidrogelurile sunt materiale promiţătoare ce pot fi testate *in vitro*.

MATERIALS AND METHODS

Materials

Type I fibrillar collagen gel (Coll) was extracted from calf hide with initial concentration of 2.46%, using technology currently available in Collagen Department of Division Leather and Footwear Research Institute [16]. Albumin (Alb) and glutaraldehyde (GA) were purchased from Merck (Germany), and gentamicin (Gen) from Fluka (USA).

Collagen Hydrogel Preparation

Collagen hydrogels were obtained by continuous stirring of gels adjusted at 1% and 7.3 pH, using 1M sodium hydroxide, gentamicin with 0.2% (w/v) and different concentrations of albumin (10, 20 and 30%), reported to dry collagen substance. Then, all the composite gels were crosslinked with a specific amount of glutaraldehyde (0.5% reported to collagen dry substance), cast in Petri dishes, kept at 4°C for 24 hours, resulting in hydrogels, named as shown in Table 1.

MATERIALE ŞI METODE

Materiale

Gelul de colagen fibrilar de tip I (Coll) a fost extras din piele de viţel cu concentraţie iniţială de 2,46%, utilizând tehnologia prezentă în Departamentul de Colagen din cadrul Institutului de Cercetări Pielărie Încălţăminte [16]. Albumina (Alb) şi glutaraldehida (GA) au fost achiziţionate de la Merck (Germania) şi gentamicina (Gen) de la Fluka (USA).

Prepararea hidrogelurilor colagenice

Hidrogelurile colagenice au fost obţinute prin amestecare continuă a gelurilor ajustate la concentraţie de 1% şi pH 7,3, utilizând hidroxid de sodiu 1M, a gentamicinei cu o concentraţie de 0,2% (w/v) şi diferite concentraţii de albumină (10, 20, 30%), raportate la substanţă uscată. Apoi, toate gelurile compozite au fost reticulate cu cantitatea specifică de glutaraldehidă (0,5% raportată la substanţă uscată de colagen), turnate în vase Petri, ţinute la o temperatură de 4°C timp de 24 de ore, rezultând hidrogeluri denumite aşa cum arată Tabelul 1.

Table 1: Collagen hydrogel composition
Tabelul 1: Compoziţia hidrogelurilor de colagen

Collagen hydrogels *Hidrogeluri colagenice*	Coll, %	Alb, %	Gen, %	GA, %
A1	1	-	-	0.5
A2	1	10	-	0.5
A3	1	20	-	0.5
A4	1	30	-	0.5
A5	1	-	0.2	0.5
A6	1	10	0.2	0.5
A7	1	20	0.2	0.5
A8	1	30	0.2	0.5

Rheological Studies

The flow properties of the designed hydrogels were determined with a rotational viscometer MultiVisc-Rheometer, Fungilab, equipped with standard spindle TR 9 and ultrathermostat ThermoHaake P5. The rheological measurements were carried out at 37°C±0.5°C. The operational conditions were detailed in our previous studies [17]. The viscosity of the hydrogels was evaluated as a function of shear rate and the corresponding curves were recorded. To quantify the rheological behaviour of hydrogels, the Power law model was applied (eq. 1):

Analize reologice

Proprietăţile de curgere ale hidrogelurilor proiectate au fost determinate cu un viscozimetru de rotaţie MultiVisc-Rheometer, Fungilab, echipat cu un ax standard TR 9 şi un ultratermostat ThermoHaake P5. Măsurătorile reologice au fost realizate la 37°C±0,5°C. Condiţiile de operare au fost detaliate în lucrările anterioare [17]. Viscozitatea hidrogelurilor a fost evaluată ca o funcţie a vitezei de forfecare şi curbele corespunzătoare au fost înregistrate. Pentru a cuantifica comportamentul reologic al hidrogelurilor, a fost aplicat modelul legii de tip putere (ec. 1):

$$\eta = m \cdot \dot{\gamma}^{-n} \quad (1)$$

where m and n are flow parameters correlated with the designed hydrogels composition and determined through the linearization of eq. (1) by double logarithmic method [18].

After rheological determinations the collagen gels were freeze-dried with Delta 2-24 LSC (Martin Christ, Germany) freeze-dryer, using the lyophilization program previously described [19] and collagen matrices were obtained. They were coded from P1 to P8 having the same composition as A1 ÷ A8 hydrogels.

unde m şi n sunt parametrii de curgere corelaţi cu compoziţia hidrogelurilor proiectate şi determinaţi prin liniarizarea ec. (1) prin metoda dublu logaritmică [18].

După determinările reologice, gelurile de colagen au fost liofilizate utilizând liofilizatorul Delta 2-24 LSC (Martin Christ, Germania), folosind programul de liofilizare prezentat anterior [19] şi au fost obţinute matrici colagenice. Acestea au fost notate de la P1 la P8 având aceeaşi compoziţie cu hidrogelurile A1 ÷ A8.

Water Uptake

Collagen matrices obtained by lyophilization were tested in terms of water absorption. They were firstly immersed in water at 36°C then withdrawn and weighed at fixed time intervals. The equation

Absorbţia de apă

Matricile colagenice obţinute în urma liofilizării au fost testate din punctul de vedere al absorbţiei de apă. Acestea au fost iniţial imersate în apă la 36°C apoi scoase şi cântărite la intervale de timp fixe. Ecuaţia

used (eq. 2) for water absorption determination was:

utilizată (ec. 2) pentru determinările de absorbţie de apă a fost:

$$\%\text{Water up-take} / \%\textit{Absorbţie apă} = (Wt - Wd)/ Wd \ (g/g) \quad (2)$$

where Wt is the weight of the swollen samples at immersion time t, and Wd denotes the weight of the dry samples. All the samples were studied in triplicate.

unde Wt este greutatea probei imersate la timpul t şi Wd este greutatea probei uscate. Toate probele au fost studiate în triplicat.

RESULTS AND DISCUSSION

The influence of formulation factors on the rheological behaviour of the tested hydrogels, plotted as viscosity versus shear rate, is shown in Figure 1a (series A1-A4) and Figure 1b (series A5-A8).

REZULTATE ŞI DISCUŢII

Influenţa factorilor de formulare asupra comportamentului reologic al hidrogelurilor testate, reprezentaţi grafic ca viscozitate în funcţie de viteza de forfecare, este prezentată în Figura 1a (probele A1-A4) şi Figura 1b (probele A5-A8).

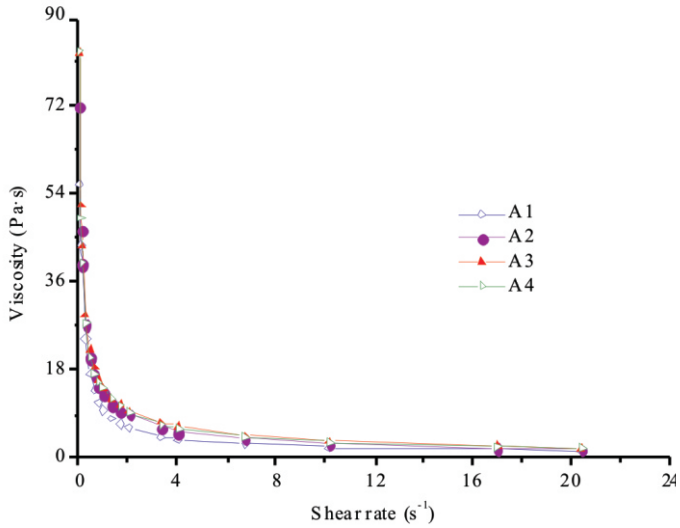


Figure 1a. Plots of viscosity as a function of shear rate for the collagen-albumin hydrogels (series A1-A4) evaluated at 37°C
Figura 1a. Graficul viscozităţii în funcţie de viteza de forfecare pentru hidrogelurile colagen-albumină (seriile A1-A4) evaluate la 37°C

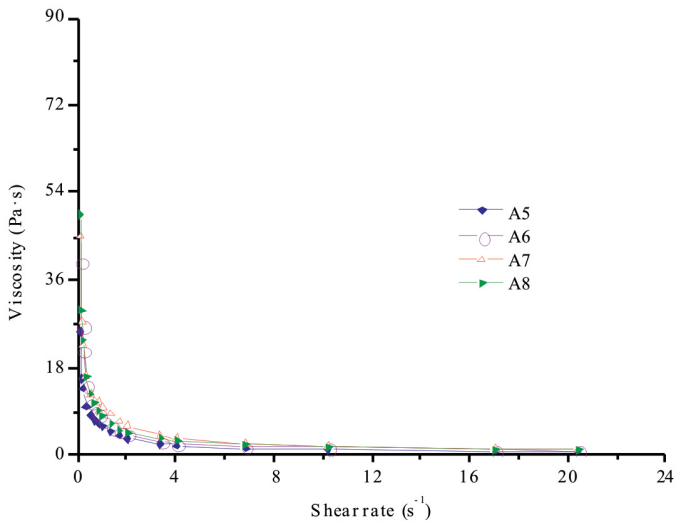


Figure 1b. Plots of viscosity as a function of shear rate for the collagen-albumin hydrogels with gentamicin (series A5-A8) evaluated at 37°C
Figura 1b. Graficul viscozităţii în funcţie de viteza de forfecare pentru hidrogelurile colagen-albumină cu gentamicină (seriile A5-A8) evaluate la 37°C

As it can been seen in Figure 1 a-b similar flow profiles were recorded for all hydrogels without (A1-A4) and with gentamicin (A5-A8), the viscosity decreasing with shear stress increase. This behaviour leads to pseudoplastic properties of the samples which facilitate the formulations flow and consequently their suitable manipulation [20].

Aşa cum se poate observa în Figura 1 a-b, au fost înregistrate profiluri de curgere similare pentru toate hidrogelurile fără (A1-A4) şi cu gentamicină (A5-A8), viscozitatea scăzând cu creşterea tensiunii de forfecare. Acest comportament duce la proprietăţi pseudoplastice ale probelor care facilitează curgerea formulărilor şi, în consecinţă, manipularea adecvată a acestora [20].

The Power law equation applied to rheological data led to flow parameters, m and n, mentioned in Materials and Methods section, and listed in Table 2. The coefficient value determinations, ranging between 0.9828 and 0.9967, indicate that this rheological model fitted well the experimental data.

Ecuaţia legii de tip putere aplicată datelor reologice a dus la parametrii de curgere m şi n, menţionaţi în secţiunea Materiale şi metode şi listaţi în Tabelul 1. Determinările valorilor coeficienţilor, variind între 0,9828 şi 0,9967, indică faptul că acest model reologic se potriveşte cu datele experimentale.

Table 2: Power law model fitting parameters and the corresponding coefficients value determinations for collagen hydrogels analyzed at 37°C

Tabelul 2: Parametrii de fitare ai modelului legii de tip putere şi determinările valorilor coeficienţilor corespunzători pentru hidrogelurile colagenice analizate la 37°C

Hydrogel *Hidrogel*	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8
m	10.921	12.812	13.605	12.483	5.162	6.676	8.357	7.121
n	0.732	0.738	0.767	0.799	0.667	0.769	0.703	0.823
R^2	0.9914	0.9964	0.9939	0.9866	0.9917	0.9967	0.9828	0.9904

From Table 2 it can be noticed that the presence of albumin in hydrogel formulations (A1-A4) leads to a higher m value (associated with the viscosity recorded for the shear rate of 1·s-1) [18, 21, 22] than the one corresponding to the sample without albumin (A1). For both hydrogel series, A1-A4 and A5-A8, the highest m value was obtained for a concentration of 20% albumin, about 1.25 and 1.62 times higher in comparison with the reference collagen hydrogels A1 and A5.

The addition of gentamicin in formulations (A5-A8) leads to a marked decrease of m parameter, between 38.5-52.8%.

The water up-take studies showed that all the matrices were very absorbent, even from the first minutes and this property is influenced both by albumin and gentamicin contents. In Figure 2 are presented the water up-take for samples with albumin and gentamicin compared with the control one.

Din Tabelul 2 se poate observa că prezenţa albuminei în compoziţia hidrogelurilor (A1-A4) conduce la o valoare m (asociată cu viscozitatea înregistrată pentru viteza de forfecare de 1·s-1) [18, 21, 22] mai mare decât cea corespunzătoare probelor fără albumină (A1). Pentru ambele serii de hidrogeluri, A1-A4 şi A5-A8, cea mai mare valoare a lui m a fost obţinută la o concentraţie de albumină de 20%, de 1,25 şi 1,62 de ori mai mare în comparaţie cu hidrogelul de referinţă din colagen A1 şi A5.

Adăugarea gentamicinei în compoziţie (A5-A8) duce la o scădere accentuată a parametrului m, între 38,5-52,8%.

Studiile de absorbţie de apă au arătat că toate matricile au fost foarte absorbante, chiar din primele minute şi această proprietate este influenţată atât de conţinutul de albumină, cât şi de gentamicină. În Figura 2 sunt prezentate absorbţiile de apă pentru probele cu albumină şi gentamicină comparate cu proba de referinţă.

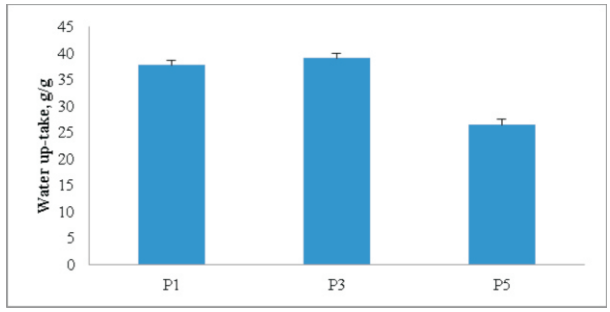


Figure 2. The water up-take for matrices: P1 (control), P3 (collagen with albumin) and P5 (collagen with gentamicin)

Figura 2. Absorbţia de apă pentru matricile: P1 (martor), P3 (colagen cu albumină) şi P5 (colagen cu gentamicină)

As we can see in Figure 2, the albumin, being a globular protein, increased the hydrophilicity of matrices, meanwhile the gentamicin which is an aminoglycoside, crosslinked the collagen, obtaining more dense structures.

As Figure 3 showed, among the samples with albumin and gentamicin, the maximum water absorption is for sample P7, with 20% albumin and 0.2% gentamicin.

Aşa cum putem observa în Figura 2, albumina, fiind o proteină globulară, creşte hidrofilicitatea matricilor, în timp ce gentamicina, care este un aminoglicozid reticulat de colagen, duce la obţinerea unei structuri mai dense.

Aşa cum prezintă Figura 3, dintre probele cu albumină şi gentamicină, capacitatea maximă de absorbţie o prezintă proba P7, cu 20% albumină şi 0,2% gentamicină.

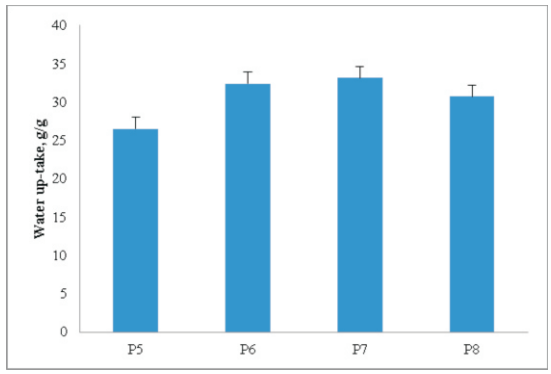


Figure 3. The water up-take for Series 2 of matrices
Figura 3. Absorbţia de apă pentru matricile din seria 2

This behavior showed that an amount higher than 20% albumin is not as efficient and could make the hydrogel unstable.

Acest comportament arată că o cantitate mai mare de 20% de albumină nu este eficientă şi poate duce la instabilitatea hidrogelului.

CONCLUSIONS

Collagen-albumin hydrogels with and without gentamicin were prepared and characterized by rheological analysis and water uptake. The results showed that high amount of albumin results in high viscosity and gentamicin content decreases the viscosity. The rheological analysis was in correlation with water up-take and showed that the maximum amount of albumin is 20% reported to collagen (dry substance) in order to obtain a stable and hydrophilic composition. Based on these results the obtained hydrogels are promising to be used in infected wound healing.

Acknowledgement

Authors acknowledge financial support from the UEFISCDI through PN II 155/2014 project: acronym

CONCLUZII

Hidrogelurile din colagen-albumină cu şi fără gentamicină au fost obţinute şi caracterizate prin analiză reologică şi absorbţie de apă. Rezultatele ilustrează că o cantitate mai mare de albumină duce la creşterea viscozităţii şi cantitatea de gentamicină duce la scăderea viscozităţii. Rezultatele analizei reologice au fost în corelaţie cu absorbţia de apă şi au arătat că, pentru a obţine o compoziţie stabilă şi hidrofilă, valoarea maximă de albumină este de 20% raportată la colagen (substanţă uscată). Pe baza acestor rezultate, hidrogelurile obţinute sunt promiţătoare pentru vindecarea rănilor infectate.

Mulţumiri

Autorii recunosc suportul financiar din partea UEFISCDI prin proiectul PN II 155/2014, acronim

GREENVET. This work received financial support through the project entitled "CERO - Career Profile Romanian Researcher", grant no. POSDRU/159/1.5/S/135760, co-financed by the European Social Fund for Sectoral Operational Programme Human Resources Development 2007-2013.

GREENVET. Acest articol a primit suport financiar prin proiectul intitulat "CERO - Career Profile Romanian Researcher" grant nr. POSDRU/159/1.5/S/135760, cofinanţat de Programul Operaţional Sectorial Dezvoltarea Resurselor Umane 2007-2013.

REFERENCES

1. Elbadawy, A.K., Xin, C., Mohamed, S.M.E., El-Refaie, S.K., *Arab. J. Chem.*, **2015**, 8, 1, 1–14.
2. Gan, L.L., Nong, L.P., *Chem. Bioeng.*, **2010**, 27, 9, 33-35.
3. Singer, A.J., Clark, R.A., *N. Engl. J. Med.*, **1999**, 341, 738–746.
4. Toole, B.P., *Nat. Rev. Cancer*, **2004**, 4, 7, 528–539.
5. Fan, M., Hu, Q., Shen, K., *Carbohyd. Polym.*, **2009**, 76, 1, 66–71.
6. Kamoun, E.A., Menzel, H., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2010**, 117, 3128–3138.
7. Pereda, M., Ponce, A.G., Marcovich, N.E., Ruseckaite, R.A., Martucci, J.F., *Food Hydrocolloids*, **2011**, 25, 5, 1372–1381.
8. Kenawy, E., Kamoun, E.A., Mohy Eldin, M.S., El-Meligy, M.A., *Arab. J. Chem.*, **2014**, 7, 372–380.
9. Albu, M.G., Titorescu, I., Ghica, M.V., Collagen-based drug delivery systems for tissue engineering in "Biomaterials Applications for Nanomedicine", Intech Open Acces Publisher, Pignatello, R. (ed.), Rijeka, **2011**, 339.
10. Akturk, O., Tezcaner, A., Bilgili, H., Deveci, M.S., Gecit, M.R., Keskin D., *J. Biosci. Bioeng.*, **2011**, 112, 3, 279–288.
11. Sai, K.P., Babu, M., *Burns*, **2000**, 26, 54–62.
12. Shinji, I., Hiromi, S., Yuko, M.B., Masutaka, F., Takao, T., Takeo, N., Junko, S., Katsunori, F., Masahiro, T., Keiko, T., Yoshiki, M., *Am. J. Clin. Nutr.*, **2011**, 30, 738-745.
13. Edwards, J.V., Howley, P., Davis, R., Mashchak, A., Goheen, S.C., *Int. J. Pharm.*, **2007**, 340, 42–51.
14. Zhu, X., Anquillare, L.B.E., Farokhzad, O.C., Shi J., Polymer- and Protein-Based Nanotechnologies for Cancer Theranostics, in Cancer Theranostics, X. Chen and S. Wong (Eds.), Academic Press, Oxford, **2014**, 419-436.
15. Hwang, M.R., Kim, J.O, Lee, J.H., Kim, Y.I., Kim, J.H., Chang, S.W., Jin, S.G., Kim, J.A., Lyoo, W.S., Han, S.S., Ku, S.K., Yong, C.S., Choi, H.G., *A. A. P. S. J.*, **2010**, 11, 3, 1092-1103.
16. Albu, M.G., Collagen gels and matrices for biomedical applications, Lambert Academic Publishing, Saarbrücken, **2011**, 23-24.
17. Ghica, M.V., Albu, M.G., Dinu-Pîrvu, C., Moisescu, Ş., *Rev. Chim.*, **2012**, 63, 9, 929-935.
18. Ghica, M.V., Albu, M.G., Coară, G., Dinu-Pîrvu, C., The influence of crosslinking agent on kinetic release and rheological behaviour of some collagen-niflumic acid hydrogels, Proceedings of the ICAMS 2012 - 4th International Conference on Advanced Materials and Systems (ICAMS), Bucharest, September 27-29, **2012**, 267-272.
19. Marin, S., Marin, M.M., Ene, A-M., Türker, İ.K., Chelaru, C., Albu, M.G., Ghica, M.V., Collagen-doxycycline spongious forms for infected tissues treatment, Proceedings of ICAMS 2014 – 5th International Conference on Advanced Materials and Systems, **2014**, 249-254.
20. Orţan, A., Dinu-Pîrvu, C., Ghica, M.V., Popescu, L.M., Ioniţă, L., *Rom. Biotech. Lett.*, Suppl., **2011**, 16, 1, 47-54.
21. Albu, M.G., Ghica, M.V., Tang, K., Liu, J., Coara, GH., *Revista de Pielarie Incaltaminte* (*Leather and Footwear Journal*), **2012**, 12, 3, 193-200.
22. Albu, M.G., Ficai, A., Lungu, A., *Revista de Pielarie Incaltaminte* (*Leather and Footwear Journal*), **2010**, 10, 3, 39-50.

Article received/Data primirii articolului: 30.11.2015
Accepted/Acceptat la data: 15.12.2015

EFFECT OF ULTRASOUND ON THE DRY HEAT BEHAVIORS OF CATTLEHIDE COLLAGEN FIBERS

INFLUENŢA ULTRASUNETELOR ASUPRA COMPORTAMENTULUI TERMIC ÎN STARE USCATĂ AL FIBRELOR DE COLAGEN DIN PIELEA BOVINĂ

Keyong TANG[1*], Wei TIAN[1], Fang WANG[1], Pengxiang JIA[1], Jinglong LIU[1], Mădălina Georgiana ALBU[2]

[1]College of Materials Science & Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China

[2]INCDTP - Division Leather and Footwear Research Institute, Collagen Department, 93 Ion Minulescu St., 031215, Bucharest, Romania

EFFECT OF ULTRASOUND ON THE DRY HEAT BEHAVIORS OF CATTLEHIDE COLLAGEN FIBERS

ABSTRACT. In this paper, the dry heat behaviors of different cattlehide collagen fiber samples with and without power ultrasound process are studied, and such instruments as Thermal Platform Microscope, Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermogravimetry (TG) are employed in the study. It is indicated that the dry heat behavior of the samples is slightly decreased because of the power ultrasound process. The reason why it is the case may be that part of the crystalline structure in the samples is destroyed by the power ultrasound process.

KEY WORDS: ultrasound, dry heat behavior, cattlehide collagen fibers, tanning, retanning

INFLUENŢA ULTRASUNETELOR ASUPRA COMPORTAMENTULUI TERMIC ÎN STARE USCATĂ AL FIBRELOR DE COLAGEN DIN PIELEA BOVINĂ

ABSTRACT. În această lucrare s-a studiat comportamentul termic în stare uscată al diferitelor probe de fibre de colagen din piele bovină cu şi fără tratament cu ultrasunete, utilizând instrumente precum microscopul cu platformă termică, calorimetria cu scanare diferenţială (DSC) şi termogravimetria (TG). Rezultatele arată că comportamentul termic în stare uscată al probelor scade uşor datorită tratamentului cu ultrasunete. Motivul este acela că o parte din structura cristalină a probelor este distrusă prin tratamentul cu ultrasunete.

CUVINTE CHEIE: ultrasunete, comportament termic în stare uscată, fibre de colagen din piele bovină, tăbăcire, retăbăcire

L'INFLUENCE D'ULTRASONS SUR LE COMPORTEMENT THERMIQUE SEC DES FIBRES DE COLLAGÈNE DU CUIR BOVIN

RÉSUMÉ. Dans cet article on a étudié le comportement thermique sec de différents échantillons de fibres de collagène du cuir bovin avec et sans traitement par ultrasons, en utilisant des instruments tels que le microscope à plate-forme thermique, la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et la thermogravimétrie (TG). Les résultats ont indiqué que le comportement thermique sec des échantillons est légèrement diminué à cause du traitement par ultrasons. La raison est qu'une partie de la structure cristalline des échantillons est détruite par le traitement par ultrasons.

MOTS CLÉS: ultrasons, comportement thermique sec, fibres de collagène du cuir bovin, tannage, retannage

INTRODUCTION

It has been more than one hundred years since people began using power ultrasound. Ultrasound, an efficient and green technology, has been widely used in mechanics, metallurgy, chemistry, biology, medicine and many other fields.

After the Second World War, the action of power ultrasound in leather-making (modification of collagen fibers) has been recognized gradually. The chemical action of power ultrasound comes from cavitation. It is well known that cavitation may lead to such effects as librations, decentralization, emulsification, and so on. Free radicals may even be generated by the power ultrasound process [1]. Because many liquid-processing and surface penetrations are involved in leather-making, the cavitation and additional effects of

INTRODUCERE

Au trecut mai mult de o sută de ani de când oamenii au început să folosească ultrasunetele. Tehnologie eficientă şi ecologică, ultrasunetele au fost utilizate pe scară largă în mecanică, metalurgie, chimie, biologie, medicină şi multe alte domenii.

După al Doilea Război Mondial, a fost recunoscută treptat acţiunea ultrasunetelor în procesul de fabricare a pielii (modificarea fibrelor de colagen). Acţiunea chimică a ultrasunetelor vine de la cavitaţie. Sunt bine cunoscute efectele cavitaţiei, cum ar fi oscilaţia, descentralizarea, emulsionarea, şi multe altele. Procesul cu ultrasunete poate genera chiar radicali liberi [1]. Întrucât fabricarea pielii presupune procese de prelucrare cu lichide şi penetrarea suprafeţei, cavitaţia şi efectele suplimentare ale ultrasunetelor pot

* *Correspondence to: Keyong TANG, College of Materials Science & Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China. email: keyongtangzzu@yahoo.com*

power ultrasound may accelerate the process of wet manufacture to different degrees [2, 3]. There are many studies on the application of power ultrasound in such fields as soaking, degreasing, de-hairing, liming, tanning, dyeing, fatliquoring, and even in the sewage sludge treatment of leather-making. Power ultrasound may do well with the dissolution of protein and fat, and will not induce obvious changes in cattlehide collagen fibers [3].

Ultrasound may evidently destroy the fat tissues, and even may make pellicle break off from hypoderm. Power ultrasound has a good effect on degreasing, which could eliminate most part of the fat in pig skins. Its effect is better than that without ultrasound. There are many studies on the application of ultrasound in the process of tanning, most of which are in the fields of vegetable tanning, chrome tanning, and synthetic tanning. The results indicated that ultrasound has an assistant effect on tanning, which may shorten the tanning period, and accelerate the penetration process. The ultrasound frequencies used in the studies were from audibility to million of Hertz. In the recent years, some studies are reported on the application of power ultrasound on glutaraldehyde tanning, chrome tanning and titanium tanning. These studies focus on the effect of power ultrasound on the physical properties of leathers.

About the influence of ultrasound on the structure and dry heat behaviors of collagen fibers, few studies may be found. These studies show that ultrasound does not modify the collagen fibers, neither in pre-tanning process nor in tanning. Little change may take place in the hydrothermal stability of the leathers [4-7]. As to the influence of power ultrasound on the dry heat behaviors of cattlehide collagen fibers, no reports may be found at all. In this paper, on the basis of our previous study [8-11], the dry heat behaviors of both chrome tanned cattlehide collagen fibers and retanned samples with and without power ultrasound process are studied. Such instruments as Thermal Platform Microscope, Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermogravimetry (TG) are employed in the study. It is indicated that the dry heat behavior of the samples is slightly decreased because of the power ultrasound process. The reason why it is the case may be that part of the crystalline structure in the samples is destroyed by power ultrasound process.

accelera procesul de prelucrare umedă în diferite grade [2-3]. Există multe studii cu privire la aplicarea ultrasunetelor în operaţiuni precum înmuierea, degresarea, îndepărtarea părului, cenuşărirea, tăbăcirea, vopsirea, ungerea pielii, şi chiar şi în tratarea nămolului rezultat în urma fabricării pielii. Ultrasunetele pot avea efecte pozitive asupra dizolvării proteinelor şi grăsimilor, şi nu induc modificări evidente în structura fibrelor de colagen din piele bovină [3].

În mod evident, ultrasunetele pot distruge ţesuturile adipoase, şi chiar pot duce la ruperea peliculei din hipodermă. Ultrasunetele au un efect pozitiv asupra degresării, putând elimina cea mai mare parte a grăsimii din pieile de porc. Efectul său este preferabil unui proces fără tratare cu ultrasunete. Există multe studii cu privire la aplicarea ultrasunetelor în procesul de tăbăcire, majoritatea la tăbăcirea vegetală, în crom şi sintetică. Rezultatele au indicat că ultrasunetele ajută la tăbăcire, reducând timpul de tăbăcire şi accelerând procesul de penetrare. Frecvenţele ultrasunetelor folosite în studii au fost de la pragul de audibilitate la milioane de Hz. În ultimii ani, unele studii au raportat aplicarea ultrasunetelor la tăbăcirea cu glutaraldehidă, tăbăcirea în crom şi tăbăcirea cu titan. Aceste studii se concentrează asupra efectului ultrasunetelor asupra proprietăţilor fizice ale pielii.

Există puţine studii despre influenţa ultrasunetelor asupra structurii fibrelor de colagen şi asupra comportamentului termic în stare uscată al acestora. Aceste studii arată că ultrasunetele nu modifică fibrele de colagen, nici în procesul de pre-tăbăcire, nici în cel de tăbăcire. Pot avea loc mici modificări în stabilitatea hidrotermică a pieilor [4-7]. În ceea ce priveşte influenţa ultrasunetelor asupra comportamentului termic în stare uscată al fibrelor de colagen din piele bovină, nu există deloc rapoarte. În această lucrare, pe baza studiului nostru anterior [8-11], se studiază comportamentul termic în stare uscată al fibrelor de colagen din pielea bovină tăbăcită cu crom şi retăbăcită, cu şi fără tratare cu ultrasunete. În studiu se utilizează instrumente precum microscopul cu platformă termică, calorimetria diferenţială de baleiaj (DSC) şi termogravimetria (TG). Se constată o scădere uşoară a comportamentului termic în stare uscată al probelor datorată procesului de tratare cu ultrasunete. Motivul poate fi faptul că o parte din structura cristalină a probelor este distrusă prin acţiunea ultrasunetelor.

EXPERIMENTAL

Main Materials and Apparatus

Sodium chloride, analytically pure, and sodium hydroxide, chemically pure, were made by Shanghai Chemical Reagent Co., Ltd. Silver nitrate made by Shanghai Silica Gel Factory, is analytically pure. Glutaraldehyde solution (25%), which is biochemical reagent, was made by Shanghai Chemical Reagents Co., Ltd. Sodium carbonate, which is analytically pure, was made by Tianjin Sitong Chemical plant. Chrome tanned liquor reduced by glucose, whose basicity was 38%, was prepared in our laboratory. Un-tanned cattlehide collagen fibers were prepared according to reference [9]. Chemically pure, Analytically pure, and Biochemical reagent are different grades of national reagent purity standards of P. R. China. Ultrasonic generator is made by Kunshan ultrasonic apparatus Co. Ltd. PHS-2A pH measurement instrument was made by Leici Instrument Plant, Shanghai, China. TG209 thermal analyzer was made by NETZSCH, Germany.

Procedures

Preparation of Untanned Cattlehide Collagen Fibers

Sample without Ultrasound Process

See the reference [9].

Sample with Ultrasound Process

0.5 grams of untanned cattlehide collagen fibers are put into a beaker which contains 20 g distilled water. The beaker was put into the ultrasonic generator. It was ensured that the liquid level in the beaker was lower than that of ultrasonic generator. And then, the samples were processed with ultrasound (25 kHz) for an hour at room temperature. After being bathed and filtrated, the samples were put into a desiccator with silica gel in it for more than two weeks until the weight of the sample did not change anymore. This means that the moisture content in the sample reached a stable level. The samples were ready for subsequent study.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Materiale şi aparate utilizate

Clorura de sodiu, de calitate analitică pură, şi hidroxidul de sodiu chimic pur au fost fabricate de Shanghai Chemical Reagents Co., Ltd. Azotatul de argint fabricat Shanghai Silica Gel Factory este de calitate analitică pură. Soluţia de glutaraldehidă (25%), reactiv biochimic, a fost fabricată de Shanghai Chemical Reagents Co., Ltd. Carbonatul de sodiu, de calitate analitică pură, a fost fabricat de Tianjin Sitong Chemical Plant. Soluţia de crom redusă cu glucoză, cu bazicitate de 38%, a fost preparată în laboratorul nostru. Fibrele de colagen din piele bovină netăbăcită au fost preparate în conformitate cu referinţa [9]. Chimic pur, analitic pur, şi reactiv biochimic reprezintă diferite grade de puritate a reactivilor conform standardelor naţionale ale R.P. China. Generatorul de ultrasunete este fabricat de Kunshan Co. Ltd. Instrumentul de măsurare a pH-ului PHS-2A a fost fabricat de Leici Instrument Plant, Shanghai, China. Analizorul termic TG209 a fost fabricat de NETZSCH, Germania.

Proceduri

Prepararea fibrelor de colagen din piei bovine netăbăcite

Proba fără tratament cu ultrasunete

A se vedea referinţa [9].

Proba tratată cu ultrasunete

S-au pus 0,5 g fibre de colagen din piele bovină netăbăcită într-un pahar cu 20 g apă distilată. S-a pus paharul în generatorul de ultrasunete. S-a asigurat ca nivelul de lichid din pahar să fie mai mic decât cel al generatorului de ultrasunete. Apoi, probele au fost tratate cu ultrasunete (25 kHz) timp de o oră la temperatura camerei. După spălare şi filtrare, probele au fost puse într-un desicator cu gel de silice timp de peste două săptămâni, până ce greutatea probelor a rămas constantă. Aceasta înseamnă că conţinutul de umiditate al probei a ajuns la un nivel stabil. Probele au fost gata pentru studiu ulterior.

Preparation of Chrome Tanned Cattlehide Collagen Fibers

Sample without Ultrasound Process

The processed technology was according to reference [9].

Samples Tanned with Tanning Liquors Being Ultrasound Processed before

The chrome tanning liquor was processed in the ultrasound generator with the frequency of 25 kHz for an hour. And then, the processed chrome tanning liquor was used in the tanning of cattlehide collagen fibers according to reference [9].

Ultrasound Process before Basification of the Tanning Process

The process was according to relevant reference [9] except that, in the tanning process, the concentration were 2 g/L, 5g /L and 10 g/L (calculated as Cr_2O_3), respectively, and samples were processed with ultrasound at the beginning of tanning for an hour. The frequency was 25 kHz and 20 kHz, respectively.

Ultrasound Process at Basification of the Tanning Process

The process was according to reference [9] except that, at the basification, the mixture was processed with ultrasound, whose frequency was 25kHz, for an hour.

Preparation of Chrome Retanned Cattlehide Collagen Fibers

Chrome Retanning without Ultrasound Process

0.5 grams of cattlehide chrome tanning collagen fibers were processed in solution, which contained 4.8 grams of sodium chloride, 60 milliliters of distilled water, and 10 grams of chrome tanning liquor reduced by glucose per liter (calculated as Cr_2O_3) for four hours. In the normal temperature, the pH of the mixture was adjusted with 0.01 M of sodium hydroxide to 4.0. Sufficient shaking was needed occasionally. After being taken out and filtered, the filtered cake (cattlehide

Prepararea fibrelor de colagen din piei bovine tăbăcite cu crom

Proba fără tratament cu ultrasunete

Tehnologia de prelucrare a fost în conformitate cu referinţa [9].

Probele tăbăcite cu soluţii tanante tratate anterior cu ultrasunete

Soluţia de tăbăcire cu crom a fost prelucrată în generatorul de ultrasunete cu frecvenţa de 25 kHz timp de o oră. Apoi, soluţia de tăbăcire cu crom s-a utilizat la tăbăcirea fibrelor de colagen din piele bovină conform referinţei [9].

Procesul de tratare cu ultrasunete înainte de bazificarea din cadrul procesului de tăbăcire

Procesul a fost în conformitate cu referinţa [9] cu excepţia faptului că, în procesul de tăbăcire, concentraţia a fost de 2g/l, 5g/l, respectiv 10g/l (calculate ca Cr_2O_3) şi probele au fost tratate cu ultrasunete la începutul tăbăcirii timp de o oră. Frecvenţa a fost de 25kHz, respectiv 20kHz.

Procesul de tratare cu ultrasunete la bazificarea din cadrul procesului de tăbăcire

Procedeul s-a desfăşurat în conformitate cu referinţa [9] cu excepţia faptului că, la bazificare, amestecul a fost tratat cu ultrasunete, cu o frecvenţă de 25 kHz, timp de o oră.

Prepararea fibrelor de colagen din piei bovine retăbăcite cu crom

Retăbăcirea cu crom fără procesul de tratare cu ultrasunete

S-au prelucrat 0,5 g fibre de colagen din piele bovină tăbăcită cu crom în soluţie cu conţinut de 4,8 g clorură de sodiu, 60 ml apă distilată şi 10 g soluţie de tăbăcire cu crom redus cu glucoză per litru (calculat ca Cr_2O_3) timp de patru ore. La temperatură normală, pH-ul amestecului a fost ajustat cu 0,01 M hidroxid de sodiu până la 4,0. Din când în când a fost nevoie de agitare. După ce a fost scoasă şi filtrată, turta (fibre de colagen

collagen fibers) was purged with distilled water, until precipitation could not be observed when dropping a solution of 0.05 gram silver nitrate per liter into the washed water. The filtered sample was put in a desiccator with silica gel in it for more than two weeks until its weight did not change any more. This means that the moisture content in the sample did not change anymore at all. The sample was ready for subsequent study.

Chrome Retanning with Ultrasound Process before Basification

The technology was according to relevant reference [9] except that the mixture was processed by a ultrasound of 25 kHz at 40°C before basification for an hour.

Chrome Retanning with Ultrasound Process at Basification

The technology was according to relevant reference [9] except that the mixture was processed by a ultrasound of 25 kHz at 40°C at basification for an hour.

Preparation of Glutaraldehyde Retanned Cattlehide Collagen Fibers

Glutaraldehyde Retanning without Ultrasound Process

The processed technology was according to relevant reference [9].

Glutaraldehyde Retanning with Ultrasound Process at the Beginning of the Retanning

The processed technology was according to relevant reference [9] except that the mixture was processed by a ultrasound of 25kHz at 40°C for an hour at the beginning of the retanning.

Glutaraldehyde Retanning with Ultrasound Process at the End of the Retanning

The processed technology was according to relevant reference [9] except that the mixture was processed by a ultrasound of 25kHz at 40°C for an hour at the end of the retanning.

din piele bovină) a fost curăţată cu apă distilată, până ce nu s-a mai putut observa precipitarea după turnarea unei soluţii de 0,05 g azotat de argint la litru în apa de spălat. Proba filtrată a fost pusă într-un desicator cu gel de silice timp de peste două săptămâni până ce greutatea acesteia a rămas constantă. Aceasta înseamnă că conţinutul de umiditate al probei a ajuns la un nivel stabil. Proba a fost gata pentru studiu ulterior.

Retăbăcirea cu crom şi tratarea cu ultrasunete înainte de bazificare

Tehnologia a fost în conformitate cu referinţa [9], cu excepţia faptului că amestecul a fost tratat cu ultrasunete la frecvenţa de 25 kHz, la 40°C, înainte de bazificare, timp de o oră.

Retăbăcirea cu crom şi tratarea cu ultrasunete la bazificare

Tehnologia a fost în conformitate cu referinţa [9], cu excepţia faptului că amestecul a fost tratat cu ultrasunete la frecvenţa de 25 kHz, la 40°C, înainte de bazificare, timp de o oră.

Prepararea fibrelor de colagen din piei bovine retăbăcite cu glutaraldehidă

Retăbăcirea cu glutaraldehidă fără tratare cu ultrasunete

Tehnologia de prelucrare a fost în conformitate cu referinţa [9].

Retăbăcirea cu glutaraldehidă şi tratarea cu ultrasunete la începutul retăbăcirii

Tehnologia a fost în conformitate cu referinţa [9], cu excepţia faptului că amestecul a fost tratat cu ultrasunete la frecvenţa de 25 kHz, la 40°C, înainte de bazificare, timp de o oră, la începutul retăbăcirii.

Retăbăcirea cu glutaraldehidă şi tratarea cu ultrasunete la finalul retăbăcirii

Tehnologia a fost în conformitate cu referinţa [9], cu excepţia faptului că amestecul a fost tratat cu ultrasunete la frecvenţa de 25 kHz, la 40°C, înainte de bazificare, timp de o oră, la finalul retăbăcirii.

Determination of the Dry Heat Shrinkage of the Samples

The dry heat shrinkage behaviors of the samples were determined according to reference [11].

Thermo-gravimetric (TG) and Differential Scanning Calorimetry (DSC) Analysis

The Thermo-gravimetric (TG) and Differential Scanning Calorimetry (DSC) analysis were conducted according to reference [9].

RESULTS AND DISCUSSION

Effect of Ultrasound on Untanned Cattlehide Collagen Fibers

The dry heat shrinkage behaviors, Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermogravimetry (TG) curves of cattlehide collagen fibers with and without power ultrasound process are shown in Figures 1, 2 and 3, respectively.

From Figure 1, compared with the cattlehide collagen fibers without ultrasound process, the shrinkage beginning temperature of ultrasound processed samples slightly decreases, but the sharp shrinkage temperature is almost invariable. From Figure 2, after being processed by ultrasound, the melting temperature of the sample decreases from 221°C to 219°C. The DSC curve of samples being ultrasound processed is lower than that of the sample without being ultrasound processed. The reason may be that, by processing under ultrasound condition, part of the crystalline structure in the collagen fibers is destroyed. And, as a result, less energy is needed to destroy the whole crystalline structure when the shrinkage takes place. From Figure 3, for thermal degradation taking place, the initial degradation temperature is the same. But the thermal degradation of cattlehide collagen fibers with a power ultrasound processed history is easier than that of the sample without power ultrasound processed history. Another evidence for the contention that part of the crystalline structure may be destroyed by ultrasound process is provided.

Determinarea comportamentului termic la contracţie al probelor

Comportamentul termic de contracţie în stare uscată al probelor a fost determinat conform referinţei [11].

Analiza termogravimetrică (TG) şi calorimetria diferenţială de baleiaj (DSC)

Analiza termogravimetrică (TG) şi calorimetria diferenţială de baleiaj (DSC) s-au efectuat în conformitate cu referinţa [9].

REZULTATE ŞI DISCUŢII

Influenţa ultrasunetelor asupra fibrelor de colagen din piele bovină netăbăcită

În Figurile 1, 2, respectiv 3 sunt prezentate comportamentul termic la contracţie în stare uscată, curbele rezultate în urma calorimetriei de scanare diferenţială (DSC) şi analizei termogravimetrice (TG) a fibrelor de colagen din piele bovină cu şi fără tratare cu ultrasunete.

Figura 1 arată că, în comparaţie cu fibrele de colagen din piele bovină fără tratare cu ultrasunete, temperatura de contracţie iniţială a probelor tratate cu ultrasunete scade uşor, dar apoi rămâne aproape invariabilă. Din Figura 2 reiese că, după tratamentul cu ultrasunete, temperatura de topire a probei scade de la 221°C la 219°C. Curba DSC a probelor tratate cu ultrasunete este mai mică decât cea a probei fără tratare cu ultrasunete. Motivul poate fi faptul că, prin tratarea cu ultrasunete, o parte din structura cristalină a fibrelor de colagen este distrusă. Prin urmare, este necesară mai puţină energie pentru a distruge întreaga structură cristalină când are loc contracţia. Figura 3 arată că, la degradarea termică, temperatura iniţială de degradare este aceeaşi. Însă degradarea termică a fibrelor de colagen din piele bovină tratate anterior cu ultrasunete are loc mai uşor decât cea a probei fără tratament cu ultrasunete. Aceasta este o altă dovadă pentru afirmaţia că o parte din structura cristalină poate fi distrusă printr-un proces de tratare cu ultrasunete.

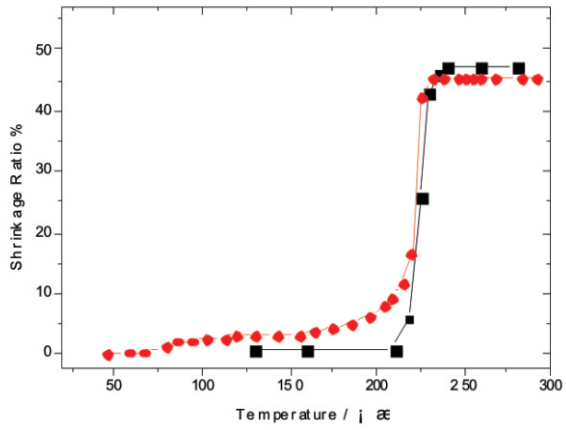


Figure 1. Dry heat shrinkage behaviors of untanned samples: —■— untanned sample without ultrasound, —●— untanned sample processed by ultrasound
Figura 1. Comportamentul termic la contracţie în stare uscată al probelor netăbăcite: —■— probă netăbăcită fără tratare cu ultrasunete, —●— probă netăbăcită tratată cu ultrasunete

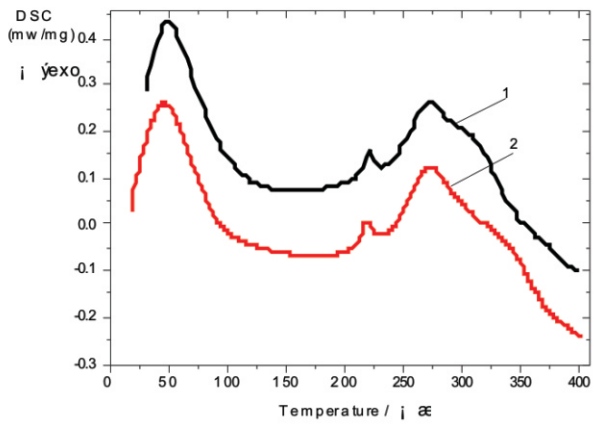


Figure 2. DSC curves of untanned samples: 1 - untanned sample without power ultrasound, 2 - untanned sample processed by power ultrasound
Figura 2. Curbele DSC ale probelor netăbăcite: 1 - probă netăbăcită fără tratare cu ultrasunete, 2 - probă netăbăcită tratată cu ultrasunete

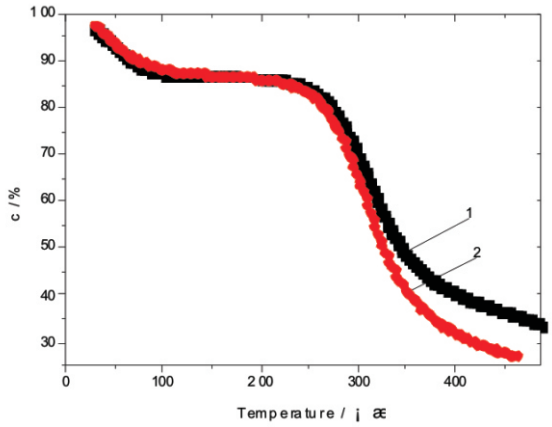


Figure 3. TG curves of untanned samples: 1 - untanned sample without power ultrasound, 2 - untanned sample processed by power ultrasound
Figura 3. Curbele TG ale probelor netăbăcite: 1 - probă netăbăcită fără tratare cu ultrasunete, 2 - probă netăbăcită tratată cu ultrasunete

Effect of Ultrasound on Chrome Tanning

Tanning with Chrome Liquors Processed by Ultrasound before

The dry heat shrinkage curves of cattlehide collagen fibers tanned by chrome tanning liquors with and without ultrasound process history are shown in Figure 4.

Influenţa ultrasunetelor asupra tăbăcirii cu crom

Tăbăcirea cu soluţie de crom a probelor tratate anterior cu ultrasunete

Curbele de contracţie termică în stare uscată a fibrelor de colagen din piele bovină tăbăcite cu soluţie pe bază de crom, cu sau fără tratare cu ultrasunete, sunt prezentate în Figura 4.

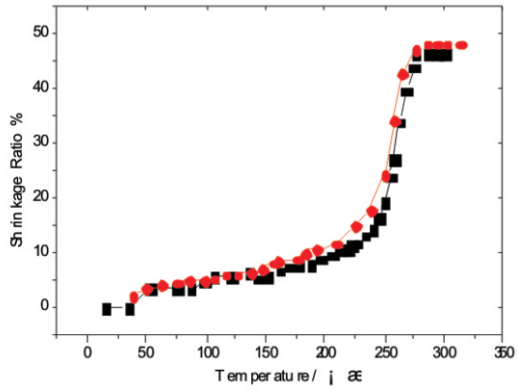


Figure 4. Dry heat shrinkage behaviors of samples tanned with Chrome liquors:
—■— without ultrasound process history, —●— with ultrasound process history
Figura 4. Comportamentul termic la contracţie în stare uscată al probelor tăbăcite cu soluţie de crom:
—■— fără tratare cu ultrasunete, —●— tratate cu ultrasunete

From Figure 4, it may be found that, for all the samples studied here, the initial shrinkage temperatures are almost the same, and the sharp shrinkage temperature of the sample tanned by chrome tanning liquor without ultrasound process history is higher than that of the rest. In short, the dry heat resistance of the sample tanned by chrome tanning liquor without ultrasound process history is better than that of the sample with an ultrasound process history. The component of the tanning liquor is rather complex. Because of the ultrasound process, the component in the chrome tanning liquor is changed. The tanning function is changed as a result.

Ultrasound Process before Basification of Chrome Tanning

The shrinkage behaviors, DSC, and TG curves of chrome tanned samples with and without power ultrasound process before basification of chrome tanning are shown in Figures 5, 6 and 7, respectively. The chrome content in the chrome tanning liquors here was 5 g/L (calculated as Cr_2O_3).

Din Figura 4 se poate constata că, pentru toate probele studiate aici, temperaturile iniţiale de contracţie sunt aproape la fel, iar temperatura de contracţie a probei tăbăcite cu soluţie pe bază de crom fără tratament cu ultrasunete este mai mare decât a celorlalte probe. Pe scurt, rezistenţa la căldură a probei tăbăcite cu crom, fără tratament cu ultrasunete este mai bună decât cea a probei tratate cu ultrasunete. Componentele soluţiei de tăbăcire sunt destul de complexe. Din cauza procesului tratare cu ultrasunete, componentele soluţiei de tăbăcire cu crom se modifică. Prin urmare, se modifică şi funcţia de tăbăcire.

Procesul de tratare cu ultrasunete înainte de bazificarea din cadrul procesului de tăbăcire cu crom

Comportamentul la contracţie şi curbele DSC şi TG ale probelor tăbăcite cu crom cu şi fără tratament cu ultrasunete înainte de bazificare sunt prezentate în Figurile 5, 6 şi 7. Conţinutul de crom din soluţia de tăbăcire a fost de 5 g/l (calculat ca Cr_2O_3).

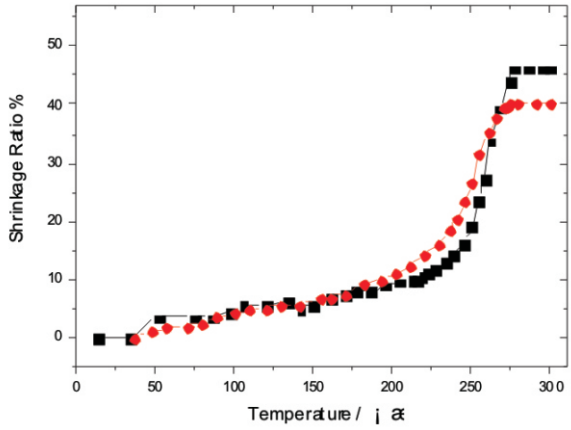


Figure 5. Dry heat shrinkage behaviors of chrome tanned samples: —■—chrome tanned sample without power ultrasound, —●—chrome tanned sample processed by power ultrasound

Figura 5. Comportamentul termic la contracţie în stare uscată al probelor tăbăcite cu crom: —■— probă tăbăcită cu crom fără tratare cu ultrasunete, —●— probă tăbăcită cu crom tratată cu ultrasunete

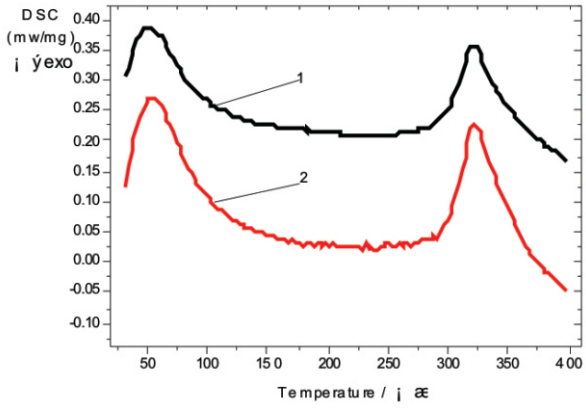


Figure 6. DSC curves of chrome tanned samples: 1 - chrome tanned sample without power ultrasound, 2 - chrome tanned sample processed by power ultrasound

Figura 6. Curbele DSC ale probelor tăbăcite cu crom: 1 - probă tăbăcită cu crom fără tratare cu ultrasunete, 2 - probă tăbăcită cu crom tratată cu ultrasunete

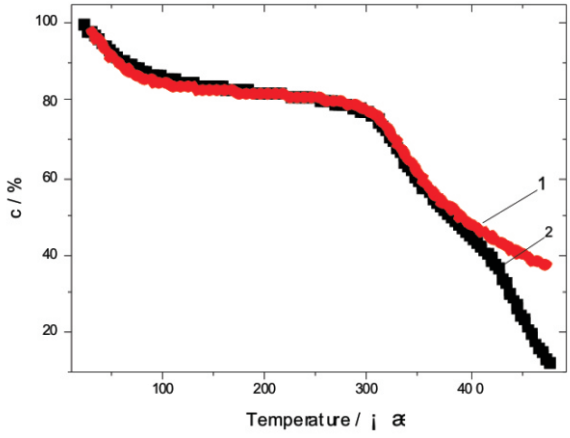


Figure 7. TG curves of chrome tanned samples: 1 - chrome tanned sample processed by power ultrasound, 2 - chrome tanned sample without power ultrasound

Figura 7. Curbele TG ale probelor tăbăcite cu crom: 1 - probă tăbăcită cu crom tratată cu ultrasunete, 2 - probă tăbăcită cu crom fără tratare cu ultrasunete

From Figure 5, it may be found that the two curves are almost similar. It shows that, before the basification of chrome tanning, power ultrasound has little influence on the dry heat shrinkage behaviors of the samples. From Figure 6, it may be found that, for both samples, the dry heat shrinkage decalescence cannot be observed, and the thermal degradation parts in the

Din Figura 5 se poate constata că cele două curbe sunt aproape similare. Acest lucru arată că, înainte de bazificare, tratamentul cu ultrasunete are o influenţă redusă asupra comportamentului probelor la contracţie termică în stare uscată. Figura 6 arată că, în cazul ambelor probe, nu se poate observa decalescenţa la contracţie în stare uscată, iar degradarea termică

curves of the two samples are almost similar. The DSC curve of chrome tanned sample with ultrasound process before basification is lower than that of the chrome tanned sample without ultrasound process. The reason why it is the case may be that, by ultrasound process, the crystalline structure in the sample is partly destroyed. And, as a result, less energy is needed to destroy the whole crystalline structure in the cattlehide collagen fibers. In Figure 7, the two curves are almost the same except at the last part. In the last part of the curves, the thermal degradation of chrome tanned sample without power ultrasound process is faster and the degradation is more complete. It means that the degradation reaction is made more difficult by the process of ultrasound.

Some research studies [5-6] demonstrated that ultrasound process before basification of chrome tanning process may increase the penetration of chrome tanning complexes. There may be two reasons about the effect. Firstly, the cavitation of ultrasound may have some separating effect on the collagen fibers and tanning complexes, which may do well to the uniform distribution of tanning complexes in the collagen fibers. As a result, the leathers are tanned well. So ultrasound may do well with the tanning process. Secondly, ultrasound might increase the temperature of the tanning liquors, which might improve the coordination of chrome complexes with collagen molecules. Ultrasound process before basification of chrome tanning process did well to both the penetration of the chrome complexes and the combination of the tanning agents with the collagen fibers. After this process, the chrome content in the leathers was increased and the hydrothermal shrinkage temperature also improved. However, in this research, the dry heat shrinkage behaviors of the both samples are almost the same. It may be that, when the amount of chrome tanning agents combined with the collagen fibers reaches a definite degree, the dry heat shrinkage temperature reaches its maximum value. Once the amount of tanning agents used in the tanning process is increased again, there will be no more chrome complexes combined with the collagen fibers and no obvious increase may be found in dry heat shrinkage of the samples as a result.

The dry heat shrinkage curves of cattlehide collagen fibers processed with different ultrasound

indicată de curbele celor două probe este aproape similară. Curba DSC a probei tăbăcite în crom tratată cu ultrasunete înainte de bazificare este mai mică decât cea a probei tăbăcite în crom fără tratare cu ultrasunete. Motivul pentru aceasta este că, prin tratamentul cu ultrasunete, structura cristalină a probei este parţial distrusă. Prin urmare, este necesară mai puţină energie pentru a distruge întreaga structură cristalină a fibrelor de colagen din piele bovină. În Figura 7, cele două curbe sunt aproape identice cu excepţia ultimei părţi. În ultima parte a curbelor, degradarea termică a probei tăbăcite în crom fără tratare cu ultrasunete este mai rapidă şi mai completă. Aceasta înseamnă că reacţia de degradare este îngreunată de tratamentul cu ultrasunete.

Unele cercetări [5-6] au demonstrat că tratamentul cu ultrasunete înainte de bazificare poate creşte gradul de penetrare a complecşilor tananţi pe bază de crom. Pot exista două motive pentru acest efect. În primul rând, cavitaţia ultrasunetelor poate avea un efect de separare asupra fibrelor de colagen şi complecşilor tananţi, care poate facilita distribuţia uniformă a complecşilor tananţi în fibrele de colagen. Ca urmare, pieile sunt tăbăcite bine. Aşadar, ultrasunetele au un efect pozitiv asupra procesului de tăbăcire. În al doilea rând, ultrasunetele ar putea creşte temperatura soluţiei de tăbăcire, ceea ce ar putea îmbunătăţi coordonarea complecşilor de crom cu moleculele de colagen. Tratamentul cu ultrasunete înainte de bazificare a avut un efect pozitiv atât asupra pătrunderii complecşilor de crom, cât şi combinaţiei dintre agenţii tananţi şi fibrele de colagen. După acest proces, conţinutul de crom al pieilor a crescut, iar temperatura de contracţie hidrotermică s-a îmbunătăţit. Cu toate acestea, în acest studiu, comportamentul la contracţie termică în stare uscată al ambelor probe este aproape identic. Este posibil ca, atunci când cantitatea de agenţi tananţi cu crom în combinaţie cu fibrele de colagen a atins un grad final, temperatura de contracţie să fi atins valoarea maximă. Odată ce cantitatea de agenţi tananţi utilizată în procesul de tăbăcire creşte din nou, nu vor mai exista complecşi de crom combinaţi cu fibrele de colagen şi, prin urmare, nu se va mai constata nicio creştere evidentă a temperaturii de contracţie a probelor.

Curbele de contracţie termică a fibrelor de colagen din piele bovină tratate cu ultrasunete de

frequencies before basification of chrome tanning process are shown in Figure 8.

frecvenţe diferite înainte de bazificare sunt prezentate în Figura 8.

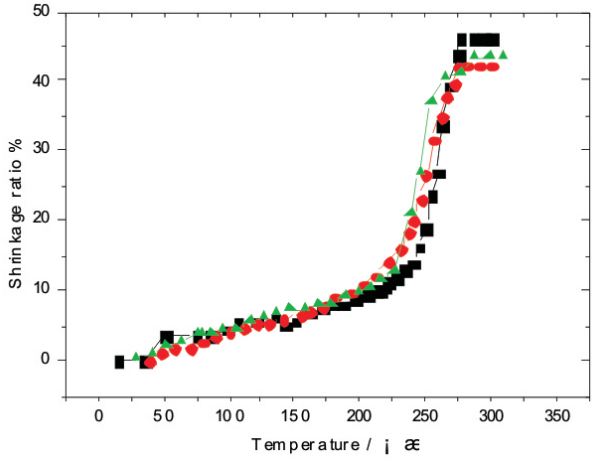


Figure 8. Dry heat shrinkage behaviors of chrome tanned samples: —■— chrome tanned sample without power ultrasound, —●— chrome tanned sample processed by power ultrasound (25 kHz), —▲— chrome tanned sample processed by power ultrasound (20 kHz)

Figura 8. Comportamentul termic la contracţie în stare uscată al probelor tăbăcite cu crom: —■— probă tăbăcită cu crom fără tratare cu ultrasunete, —●— probă tăbăcită cu crom tratată cu ultrasunete (25 kHz), —▲— probă tăbăcită cu crom tratată cu ultrasunete (20 kHz)

From Figure 8, it may be found that the dry heat shrinkage behaviors of cattlehide collagen fibers are all moved forward because of ultrasound process. The frequency of the ultrasound affects the dry heat shrinkage behaviors slightly, whether the frequency is 20 kHz or 25 kHz. Compared with sample without ultrasound process, their initial shrinkage temperature are almost the same. It could be seen from Figure 8 that the sharp shrinkage temperature reduced because of ultrasound process. And the dry heat shrinkage curves of the sample processed with different ultrasound frequencies are similar, which demonstrates that the frequency of ultrasound has little influence on the chrome retanning effect.

The dry heat shrinkage curves of chrome tanned cattlehide collagen fibers with and without ultrasound process before basification are shown in Figures 9, 10 and 11, respectively. The chrome content in the tanning liquors are 2 g/L, 5 g/L and 10 g/L, respectively (calculated as Cr_2O_3).

From these figures, it can be found that, for all the samples processed by ultrasound, the dry heat behaviors decrease because of ultrasound process before basification. It demonstrates that the ultrasound process decreases the dry heat resistance of

Figura 8 arată accelerarea comportamentului termic la contracţie al fibrelor de colagen din piele bovină, datorită tratamentului cu ultrasunete. Frecvenţa ultrasunetelor afectează uşor comportamentul la contracţie, indiferent dacă frecvenţa este 20 kHz sau 25 kHz. Comparativ cu proba fără tratare cu ultrasunete, temperatura de contracţie iniţială a probelor este aproape identică. Se poate observa din Figura 8 că temperatura de contracţie scade datorită procesului de tratare cu ultrasunete. Şi curbele de contracţie termică ale probelor prelucrate cu ultrasunete la frecvenţe diferite sunt similare, ceea ce demonstrează că frecvenţa ultrasunetelor are o influenţă redusă asupra efectului de retăbăcire în crom.

Curbele de contracţie termică ale fibrelor de colagen din piele bovină tăbăcite în crom cu şi fără tratament cu ultrasunete înainte de bazificare sunt prezentate în Figurile 9, 10 şi 11. Conţinutul de crom în soluţiile tanante este de 2 g/l, 5 g/l, respectiv 10 g/l (calculat ca Cr_2O_3).

Din aceste figuri se poate constata că, pentru toate probele tratate cu ultrasunete, comportamentul termic scade din cauza tratamentului cu ultrasunete înainte de bazificare. Se demonstrează că tratamentul cu ultrasunete reduce rezistenţa la căldură a fibrelor de

cattlehide collagen fibers. It can also be found that, when the chrome content in the tanning liquor is 2 g/L and 10 g/L, both the initial shrinkage temperature and sharp shrinkage temperatures decrease greatly. In the case that chrome content is 5 g/L, however, no obvious decrease in shrinkage temperature may be found. As to the shrinkage ratios, they decrease when the chrome content in the chrome liquors is 2 g/L and 5 g/L. In the case of 10 g/L, the shrinkage ratio increases. The reason for this is still unknown and further studies about it are being done.

colagen din piele bovină. Se poate constata, de asemenea, că atunci când conţinutul de crom din soluţia tanantă este de 2 g/l şi 10 g/l, atât temperatura de contracţie iniţială, cât şi cea ulterioară scad foarte mult. În cazul în care conţinutul de crom este de 5 g/l, nu se poate constata nicio scădere evidentă a temperaturii de contracţie. În ceea ce priveşte gradul de contracţie, acesta scade atunci când conţinutul de crom din soluţiile cromate este de 2 g/l şi 5 g/l. La un conţinut de 10 g/l, gradul de contracţie creşte. Cauza este încă necunoscută şi se efectuează studii suplimentare în această privinţă.

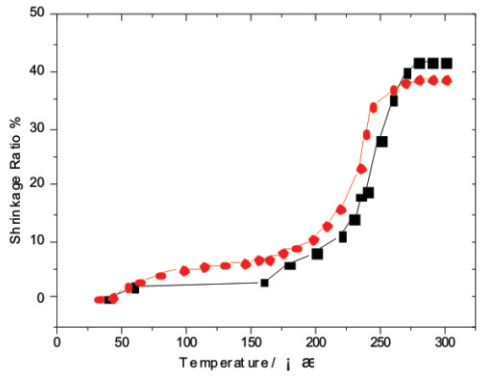


Figure 9. Dry heat shrinkage behaviors of chrome tanned (2 g/L) samples: —■—traditional chrome tanned sample (2 g/L), —●— chrome tanned sample (2 g/L) processed by power ultrasound
Figura 9. Comportamentul termic la contracţie în stare uscată al probelor tăbăcite cu crom (2 g/l): —■— probă tăbăcită cu crom, metodă convenţională (2 g/l), —●— probă tăbăcită cu crom (2 g/l) tratată cu ultrasunete

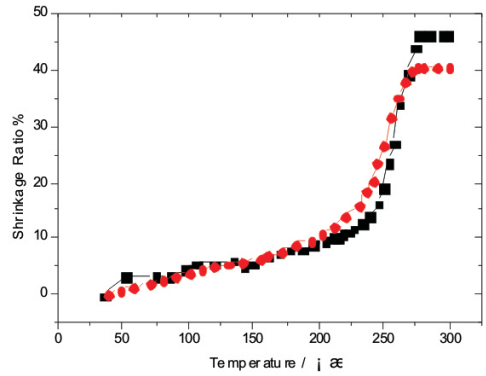


Figure 10. Dry heat shrinkage behaviors of chrome tanned (5 g/L) samples: —■— traditional chrome tanned sample (5 g/L), —●— chrome tanned sample (5 g/L) processed by power ultrasound
Figura 10. Comportamentul termic la contracţie în stare uscată al probelor tăbăcite cu crom (5 g/l): —■— probă tăbăcită cu crom, metodă convenţională (5 g/l), —●— probă tăbăcită cu crom (5 g/l) tratată cu ultrasunete

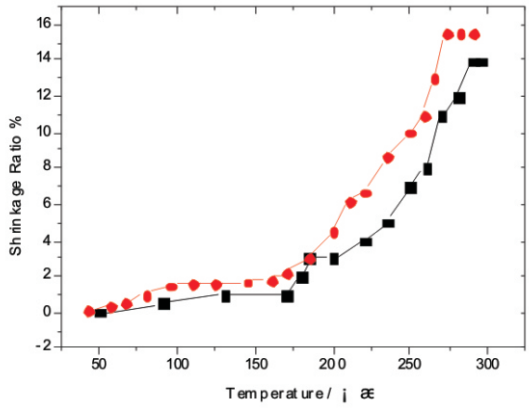


Figure 11. Dry heat shrinkage behaviors of chrome tanned (10 g/L) samples: —■—traditional chrome tanned sample (10 g/L), —●—chrome tanned sample (10 g/L) processed by power ultrasound
Figura 11. Comportamentul termic la contracţie în stare uscată al probelor tăbăcite cu crom (10 g/l): —■— probă tăbăcită cu crom, metodă convenţională (10 g/l), —●— probă tăbăcită cu crom (10 g/l) tratată cu ultrasunete

Ultrasound Process at Basification of Chrome Tanning

The dry heat shrinkage curves of samples without ultrasound process, with ultrasound process before basification and with ultrasound process at the basification of chrome tanning process are shown in Figure 12. The chrome content in the chrome tanning liquors was 5 g/L (calculated as Cr_2O_3).

Procesul cu ultrasunete la bazificarea din cadrul procesului de tăbăcire cu crom

Curbele de contracţie termică ale probelor, fără tratare cu ultrasunete, tratate cu ultrasunete înainte de bazificare şi la bazificarea din cadrul operaţiunii de tăbăcire cu crom sunt prezentate în Figura 12. Conţinutul de crom din soluţiile de tăbăcire a fost de 5 g/l (calculat ca Cr_2O_3).

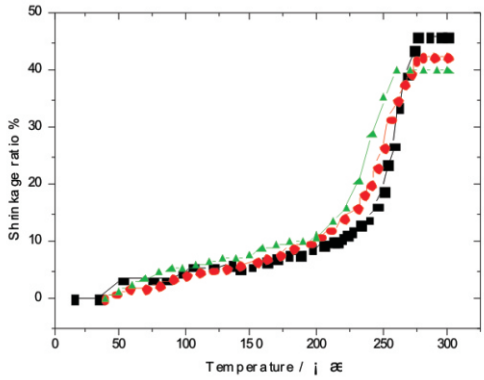


Figure 12. Dry heat shrinkage behaviors of chrome tanned samples: —■—chrome tanned sample without power ultrasound, —●—chrome tanned sample processed by ultrasound before basification, —▲—chrome tanned sample processed by ultrasound at basification

Figura 12. Comportamentul termic la contracţie în stare uscată al probelor tăbăcite cu crom: —■— probă tăbăcită cu crom fără tratare cu ultrasunete, —●— probă tăbăcită cu crom tratată cu ultrasunete înainte de bazificare, —▲— probă tăbăcită cu crom tratată cu ultrasunete la bazificare

From Figure 12, it may be found that both the initial shrinkage temperature and the sharp shrinkage temperature are decreased because of ultrasound. It can be concluded that ultrasound process both before basification and at the basification of chrome tanning may reduce the dry heat shrinkage behaviors of collagen fibers. Compared with the sample processed by ultrasound before basification, the decrease is more obvious in the case of the sample processed by ultrasound at basification. The reason may be that, at the basification, the main reaction is the combination of the chrome complexes with the collagen chains. Ultrasound possesses the ability of separation, which may have some bad influence on the combination of the chrome complexes with the collagen chains. And as a result, the amount of chrome that tanned leather is decreased and the shrinkage temperature of the sample is decreased.

Din Figura 12 se poate constata că atât temperatura de contracţie iniţială, cât şi cea ulterioară scad din cauza ultrasunetelor. Se poate concluziona că tratamentul cu ultrasunete atât înainte de bazificare, cât şi la bazificare poate reduce comportamentul termic la contracţie al fibrelor de colagen. Comparativ cu proba tratată cu ultrasunete înainte de bazificare, scăderea este mai evidentă în cazul probei tratate cu ultrasunete la bazificare. Motivul poate fi faptul că, la bazificare, reacţia principală este combinaţia complecşilor de crom cu lanţurile de colagen. Ultrasunetele au capacitatea de separare, care poate avea o influenţă nefastă asupra combinaţiei dintre complecşii de crom şi lanţurile de colagen. Ca urmare, scade cantitatea de crom din pieile tăbăcite, şi scade şi temperatura de contracţie a probei.

Effect of Ultrasound on Chrome Retanning

The dry heat shrinkage curves of chrome retanned cattlehide collagen fibers with and without ultrasound process are shown in Figure 13.

Influenţa ultrasunetelor asupra retăbăcirii cu crom

Curbele de contracţie termică ale fibrelor de colagen din piele bovină retăbăcite cu crom, fără tratament cu ultrasunete, sunt prezentate în Figura 13.

From Figure 13, it can be seen that, in the case of the sample without ultrasound process, the dry heat shrinkage begins at a lower temperature and ends at a higher temperature. There is no sharp shrinkage, and the shrinkage range is rather wide. In the cases of samples processed by ultrasound, no matter if the ultrasound process is before basification or at basification, the shrinkage temperature ranges are rather narrow. The reason may be that ultrasound process results in the more uniform distribution of chrome complexes in the samples and the congregation structure in the samples becomes uniform. Some bigger crystalline regions turn into smaller ones. The two curves are almost the same, which means that the function of ultrasound process before basification and at basification is almost the same.

Din Figura 13 se poate observa că, în cazul probei fără tratament cu ultrasunete, contracţia termică începe la o temperatură mai scăzută şi se încheie la o temperatură mai ridicată. Nu are loc nicio contracţie bruscă, iar gama de contracţie este destul de largă. În cazul probelor prelucrate prin ultrasunete, indiferent dacă tratamentul cu ultrasunete are loc înainte de bazificare sau la bazificare, intervalele temperaturii de contracţie sunt destul de înguste. Motivul poate fi faptul că tratamentul cu ultrasunete duce la o distribuţie mai uniformă a complecşilor de crom în probe, iar structura probelor devine uniformă. Unele regiuni cristaline mai mari se transformă în regiuni mai mici. Faptul că cele două curbe sunt aproape identice înseamnă că funcţia tratamentului cu ultrasunete înainte de bazificare şi la bazificare este aproape identică.

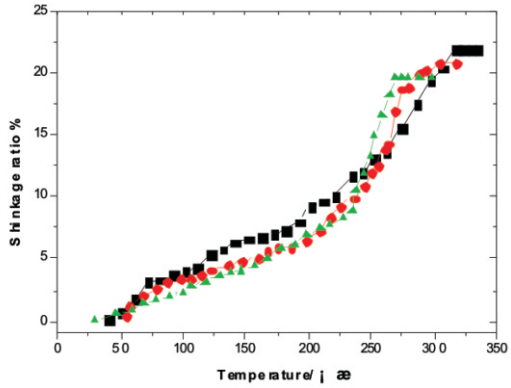


Figure 13. Dry heat shrinkage behaviors of chrome re-tanned hide collagen fibers: —■—chrome re-tanned sample without power ultrasound process, —●—chrome re-tanned sample processed by power ultrasound before basification, —▲—chrome re-tanned sample processed by power ultrasound at basification

Figura 13. Comportamentul termic la contracţie în stare uscată al fibrelor de colagen din pielea retăbăcită cu crom: —■— probă retăbăcită cu crom fără tratare cu ultrasunete, —●— probă retăbăcită cu crom tratată cu ultrasunete înainte de bazificare, —▲— probă retăbăcită cu crom tratată cu ultrasunete la bazificare

Effect of Ultrasound on Glutaraldehyde Retanning

The dry heat shrinkage curves of glutaraldehyde retanned cattlehide collagen fibers with and without ultrasound process are shown in Figure 14.

Influenţa ultrasunetelor asupra retăbăcirii cu glutaraldehidă

Curbele de contracţie termică ale fibrelor de colagen din piele bovină retăbăcite cu glutaraldehidă, fără tratament cu ultrasunete, sunt prezentate în Figura 14.

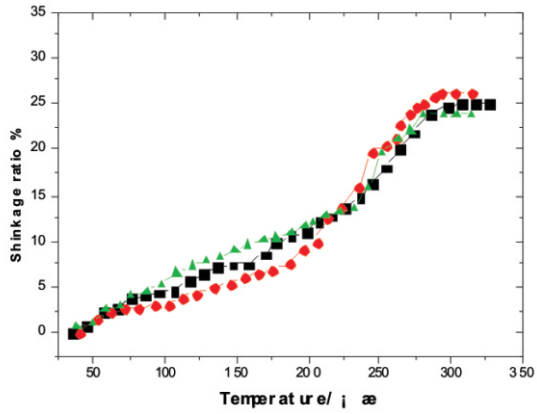


Figure 14. Dry heat shrinkage behaviors glutaraldehyde re-tanned cattlehide collagen fibers: —■—glutaraldehyde re-tanned sample without ultrasound, —●—glutaraldehyde re-tanned sample processed by ultrasound at the beginning of retanning, —▲—glutaraldehyde re-tanned sample processed by ultrasound at the end of retanning
Figura 14. Comportamentul termic la contracţie în stare uscată al fibrelor de colagen din pielea bovină retăbăcită cu glutaraldehidă: —■— probă retăbăcită cu glutaraldehidă fără tratare cu ultrasunete, —●— probă retăbăcită cu glutaraldehidă tratată cu ultrasunete la începutul retăbăcirii, —▲— probă retăbăcită cu glutaraldehidă tratată cu ultrasunete la finalul retăbăcirii

Compared with the glutaraldehyde retanned sample without ultrasound process, in the case of using ultrasound process at the beginning of glutaraldehyde retanning, the initial shrinkage temperature is increased. On the contrary, in the case of the sample with ultrasound process at the end of glutaraldehyde retanning, the initial shrinkage temperature is decreased.

For the sample without ultrasound process, there is no sharp shrinkage, and the shrinkage range is wide. In cases of samples processed by ultrasound, whether at the beginning or at the end of glutaraldehyde retanning, the shrinkage temperature ranges of the samples are narrow. The reason may be that ultrasound process results in more uniform distribution of glutaraldehyde in the samples and the congregation structure in the samples becomes uniform. Some bigger crystalline regions turn into smaller ones.

With the effects of ultrasound process on chrome retanning being considered, it may be deduced that, in the process of retanning, the structure of collagen fibers is more uniform because of ultrasound process.

Comparativ cu proba retăbăcită cu glutaraldehidă fără tratament cu ultrasunete, la proba tratată cu ultrasunete la începutul retăbăcirii cu glutaraldehidă temperatura de contracţie iniţială creşte. Dimpotrivă, în cazul probei tratate cu ultrasunete la finalul operaţiunii de retăbăcire cu glutaraldehidă, temperatura de contracţie iniţială scade.

În cazul probei fără tratament cu ultrasunete, nu are loc nicio contracţie bruscă, iar gama de contracţie este largă. În cazul probelor tratate cu ultrasunete, fie la începutul, fie la sfârşitul operaţiunii de retăbăcire cu glutaraldehidă, gamele temperaturii de contracţie a probelor sunt înguste. Motivul poate fi faptul că tratamentul cu ultrasunete duce la o distribuţie mai uniformă a glutaraldehidei în probe, iar structura probelor devine uniformă. Unele regiuni cristaline mai mari se transformă în regiuni mai mici.

Luând în considerare efectele tratamentului cu ultrasunete asupra retăbăcirii cu crom, se poate deduce că, în procesul de retăbăcire, structura fibrelor de colagen este mai uniformă datorită tratamentului cu ultrasunete.

CONCLUSIONS

The dry heat shrinkage behaviors of untanned cattlehide fibers are decreased because of ultrasound

CONCLUZII

Comportamentul termic la contracţie al fibrelor de colagen din piele bovină netăbăcită a scăzut din cauza

process. It may be that part of the crystalline region is destroyed by ultrasound process.

The dry heat shrinkage behaviors of chrome tanned cattlehide collagen fibers are decreased by ultrasound process, no matter if the ultrasound process is conducted before or at basification. When the ultrasound process is before basification, little difference may be found in the influence of ultrasound frequency on the tanning effect. Compared with the traditional chrome tanning, ultrasound process at the chrome tanning may decrease the dry heat shrinkage behaviors of cattlehide collagen fibers.

In the retanning process, ultrasound process may make the structure of the samples more uniform.

Acknowledgement

The financial supports from the National Natural Science Foundation Commission of China (No. 51373158) and the Sci-Tech. Innovation Talent Foundation of Henan Province (No. 144200510018) are gratefully acknowledged. The authors are grateful to the entire staff of the Laboratory of Leather Chemistry and Engineering, Zhengzhou University.

tratamentului cu ultrasunete. Este posibil ca o parte a regiunilor cristaline să fi fost distrusă prin tratamentul cu ultrasunete.

Comportamentul termic la contracţie al fibrelor de colagen din piele bovină tăbăcită în crom a scăzut în urma tratamentului cu ultrasunete, indiferent dacă acesta a avut loc înainte de bazificare sau la bazificare. Atunci când tratamentul cu ultrasunete a avut loc înainte de bazificare, s-a constatat o mică diferenţă în influenţa frecvenţei ultrasunetelor asupra efectului de tăbăcire. În comparaţie cu tăbăcirea în crom tradiţională, tratamentul cu ultrasunete la tăbăcirea cu crom poate reduce comportamentul termic la contracţie al fibrelor de colagen din piele bovină.

În procesul de retăbăcire, tratamentul cu ultrasunete poate duce la uniformizarea structurii probelor.

Mulţumiri

Autorii mulţumesc pentru sprijin financiar Comisiei Naţionale pentru Ştiinţe Naturale din China (nr. 51373158) şi Fundaţiei pentru Talent şi Inovare Ştiinţifică şi Tehnică din provincia Henan (nr. 144200510018). Autorii mulţumesc personalului din Laboratorul de Chimia şi Ingineria Pielii din cadrul Universităţii Zhengzhou.

REFERENCES

1. Feng, R., Li, H., Sound Chemistry and Application, Anhui Science and Technology Publishing House, China, **1992**.
2. Yu, F., Xu, Z., Ji, J., Application of Ultrasound in Chemical Industry, *Chemical Industry Times*, **2000**, 14, 7, 1-4.
3. Sivakumar, V., Rao, P.G., Application of Power Ultrasound in Leather Processing: an Eco-friendly Approach, *J Clean Prod*, **2001**, 9, 25-33.
4. Sun, D., Han, J., Shi, B., Effects of Ultrasound on Skin, *China Leather*, **2003**, 32, 9, 1-7.
5. Peng, B., Sun, D., Shi, B., Chrome Tanning Under Power Ultrasound, *Leather Science and Engineering*, **2004**, 14, 4, 7-12.
6. Xie, J.P., Ding, J.F., Mason, T.J., The Application of Power Ultrasound in Leather. Dyeing, Fatliquoring and Tanning, XXIV IULTCS Congress, London, **1997**, 584-599.
7. Pei, B., Sun, D., Chen, Y., Shi, B., Influence of powder ultrasound on titanium tanning, *China Leather*, **2004**, 33, 7, 5-9.
8. Liu, J., Tang, K., Yang, L., Wang, F., Cao, J., Study on the Dry Heat Resistance of Hide and Leather, *China Leather*, **2001**, 30, 17, 19-21.
9. Tang, K., Wang, F., Liu, J., Liu, J., Wang, Q., Preliminary Studies on the Thermal Degradation Kinetics of Cattlehide Collagen Fibers, *J Am Leather Chem As*, **2004**, 99, 10, 401-408.
10. Tang, K., Liu, J., Liu, J., Factors influencing the dry heat shrinkage behaviors of leathers, *Journal of Shaanxi University of Science & Technology*, **2004**, 22, 3, 63-66.
11. Tang, K., Liu, J., Wang, F., Cao, J., Dry heat resistance of hide and leather, *J Am Leather Chem As*, **2003**, 98, 5, 168-172.

Article received/Data primirii articolului: 29.09.2015
Accepted/Acceptat la data: 14.12.2015

SPAȚIUL EUROPEAN AL CERCETĂRII

APELURI CLUSTERE 2015-2016

În cadrul clusterelor Eureka se organizează apeluri de proiecte „Eureka-Cluster" conform calendarului stabilit la nivelul consorţiului. Evaluarea propunerilor de proiecte depuse în competiţie se realizează potrivit procedurilor comunicate în pagina web dedicată fiecărui apel.

Participarea în cadrul clusterelor Eureka este deschisă tuturor statelor membre sau asociate EUREKA indiferent dacă fac sau nu parte din rândul statelor iniţiatoare sau care şi-au exprimat suportul la constituirea clusterului.

Clusterul Eureka acordă proiectelor selectate o recomandare sub forma unui certificat (label) cu valabilitate limitată, care certifică candidatura în obţinerea finanţării naţionale din partea ţărilor participante. Proiectele ce implică parteneri din România pot beneficia de finanţare la nivel naţional prin condiţiile impuse în Pachetul de informaţii EUREKA.

Mai multe informaţii: http://uefiscdi.gov.ro/articole/4231/Apeluri-clustere-2015.html

APEL CHIST-ERA 2015

A fost deschis cel de-al 6-lea apel în cadrul proiectului **CHIST-ERA (European Coordinated Research on Long-term Challenges in Information and Communication Sciences and Technologies ERANET)** pentru propuneri de proiecte în următoarele două domenii:

- **User-Centric Security, Privacy and Trust in the Internet of Things (SPTIoT)**
- **Terahertz Band for Next-Generation Mobile Communication Systems (TMCS)**

România va susţine participarea cercetătorilor în ambele tematici de cercetare, prin Unitatea Executivă pentru Finanţarea Învăţământului Superior, a Cercetării, Dezvoltării şi Inovării (UEFISCDI).

Consorţiul Chist-ERA a creat un instrument de finanţare comună pentru susţinerea grupurilor internaţionale de cercetare care se angajează în cercetarea pe termen lung în domeniul tehnologiilor informaţiei şi comunicaţiilor, prin realizarea de proiecte colaborative multidisciplinare cu un înalt grad inovativ. Prin acest instrument, organizaţiile de finanţare implicate sprijină şi se alătură agendei Uniunii Europene "Tehnologii viitoare şi emergente (FET)".

Instituţiile care aplică pentru finanţare trebuie să fie eligibile conform regulilor naţionale de finanţare ale ţărilor din care fac parte. Grupurile multidisciplinare de cercetare, ce alcătuiesc consorţiul proiectului, pot cuprinde **minim 3 parteneri din cel puţin 3 ţări distincte participante la apel. De asemenea, se va urmări ca partenerii dintr-o singură ţară participantă la consorţiu să nu depăşească 60% din finanţarea pe proiectul respectiv.**

Modalitate de aplicare

Propunerile se depun doar în format electronic de către coordonatorul de consorţiu, prin sistemul **ESS – Electronic Submission System** găzduit de site-ul proiectului: http://www.chistera.eu/call-2015-announcement şi care va fi disponibil începând cu luna decembrie.

Propunerile se pot depune până **cel târziu 13 ianuarie 2016 (17:00 CET)**. Informaţii complete despre acest apel (ţări partenere, beneficiari eligibili, cerinţe pentru aplicanţi, procedură de evaluare, raportare, reguli de eligibilitate ale ţărilor participante la call) sunt disponibile la adresa de web: http://www.chistera.eu/call-2015-announcement.

Bugetul României aprobat pentru acest call este de **300.000 euro pentru ambele tematici**. Propunerile de proiecte acceptate la finanţare (echipa din România) vor fi contractate cu respectarea regulilor PN III (Planul Naţional

de Cercetare, Dezvoltare şi Inovare 2014-2020). Durata unui proiect poate fi de 24 sau 36 de luni.

Mai multe informaţii: http://www.chistera.eu/call-2015-announcement

APEL 7 - ERA-IB-2 2015

ERA-IB-2 are plăcerea de a anunţa lansarea celui de-al şaptelea apel transnaţional pentru proiecte multilaterale de cercetare în domeniul Biotehnologiilor Industriale (2 nov 2015). Acest apel este organizat în colaborare cu ERASynBio şi ERA-MBT.

Prin combinarea celor trei forţe ale ERA-NET-urilor în acest apel, mai multe fonduri vor fi disponibile, iar acoperirea geografică este extinsă. Scopul principal al apelului este de a genera activităţi europene comune de cercetare şi dezvoltare în domeniul biotehnologiei industriale adresându-se biotehnologiilor şi biologiei sintetice.

Tematicile apelului

Cu acest apel comun, ERA-IB-2 ERASynBio şi ERA-MBT doresc să promoveze integrarea diferitelor etape ale întregului lanţ de valori în conceptul "Biotehnologii industriale pentru Europa: o abordare integrată". Finanţarea este disponibilă pentru proiecte inovative, relevante pentru biotehnologii industriale pe următoarele teme:

- Conversia subproduselor industriale şi a biomasei în produse cu valoare adăugată;
- Sisteme originale de procese noi, durabile (enzime, micro-organisme şi sisteme de biosinteză acelulare naturale sau de origine sintetică). Aceasta include biosisteme ortogonale, abordări minimale genomice şi protocelulare;
- Compuşi prin înţelegerea căilor de inginerie metabolică, incluzând abordări ale biologiei sintetice;
- Dezvoltarea, intensificarea şi/sau integrarea proceselor în procese industriale existente (în aval şi amonte, proiectare proces, scalabilitate);
- Biomateriale;
- Dezvoltarea de platforme chimice, inclusiv bio-monomeri, oligomeri şi polimeri, produse farmaceutice, ingrediente funcţionale pentru produse alimentare/furaje.

Procedura de aplicare

Proiectele comune trebuie să aibă un minim de trei şi un maxim de opt participanţi din cel puţin trei ţări partenere diferite ERA-IB-2, ERASynBio şi/sau ERA-MTB. Participarea unui partener industrial în consorţiu este recomandată, dar nu obligatorie.

Depunerea proiectelor va avea loc într-o singură etapă. Depunerea proiectului se realizează utilizând platforma de depunere dedicată apelului curent - https://www.submission-era-ib.eu/home.

Termenul limită de depunere a propunerilor de proiecte este 1 februarie 2016 (13:00 CET).

Proiectele se aşteaptă să înceapă la sfârşitul anului 2016.

Bugetul alocat de România pentru această competiţie: 500.000 Euro.

Mai multe informaţii: http://uefiscdi.gov.ro/articole/4235/Apel-7--ERA-IB-2-2015.html

APEL EURONANOMED II ERA NET – 2016

S-a lansat al 7-lea apel transnaţional, în cadrul proiectului EuroNanoMed II ERA NET, pentru cercetarea europeană comună privind aspectele legate de nanomedicină – aplicaţie nanotehnologie pentru sănătate. Nanomedicina este un domeniu în creştere rapidă, cu un mare potenţial de îmbunătăţire a soluţiilor de diagnosticare şi terapie pentru numeroase maladii.

Termenul limită pentru depunerea proiectelor este 11 februarie 2016 ora 17:00 (CET).

Al 7-lea apel EuroNanoMed II ERA NET este finanţat de către agenţii de finanţare din 13 ţări europene partenere în consorţiul proiectului. Apelul este deschis pentru propuneri inovatoare de cercetare transnaţionale axate pe nanomedicină, descrise mai jos în cele trei teme:

- Medicina regenerativă;
- Diagnostic;
- Sisteme cu eliberare ţintă.

Mai multe informaţii: http://uefiscdi.gov.ro/articole/4278/Apel-EuroNanoMed-II-ERA-NET--2016.html

APEL ENSUF 2016

A fost deschis apelul transnaţional pentru propuneri de proiecte în parteneriat internaţional, în cadrul proiectului ENSUF – ERA-NET Cofund Smart Urban Futures (ENSUF).

Se vor finanţa proiecte pe următoarele teme:

- Concepte şi strategii pentru transformarea şi creşterea urbană inteligentă;
- Noua dinamică a serviciilor publice;
- Comunităţi urbane inclusive, vibrante şi accesibile.

Apelul este finanţat atât de programul Horizon 2020, cât şi din fondurile naţionale ale celor 18 ţări participante. Instituţiile care aplică pentru finanţare trebuie să fie eligibile conform regulilor naţionale de finanţare ale ţărilor din care fac parte. Pot participa parteneri de tipul: companii (IMM-uri, întreprinderi mari), organizaţii de cercetare (institute de cercetare, universităţi etc.).

Mai multe informaţii: http://uefiscdi.gov.ro/articole/4287/Apel-ENSUF-2016.html

APEL MARINE BIOTECHNOLOGY ERA-NET 2016

În cadrul proiectului Marine Biotechnology ERA-NET a fost lansat al 2-lea apel transnaţional pentru propuneri de proiecte în domeniul biotehnologiei marine **'Bioactive molecules from the marine environment – Biodiscovery'**.

Scopul principal al apelului este de a stimula activităţi europene comune de cercetare, dezvoltare şi inovare în domeniul biotehnologiei marine.

Echipele de cercetare care aplică pentru finanţare se supun criteriilor de eligibilitate naţionale, specifice ţărilor din care fac parte. Finanţarea va fi acordată pentru o perioadă maximă de trei ani, în conformitate cu reglementările naţionale.

Termenul limită pentru depunerea propunerilor de proiecte este 16 martie 2016 (15:00 CET).

Mai multe informaţii: http://uefiscdi.gov.ro/articole/4282/Apel-Marine-biotechnology-ERA-NET-2016.html

APEL E-RARE 2016

În cadrul proiectului E-RARE 3 a fost lansat al 8-lea apel transnaţional pentru propuneri de proiecte în domeniul bolilor rare 'Clinical research for new therapeutic uses of already existing molecules (repurposing) in rare diseases'.

Scopul apelului este acela de a da posibilitatea oamenilor de ştiinţă din diferite ţări să dezvolte colaborări eficiente în proiecte comune de cercetare interdisciplinară, bazate pe complementaritate şi schimb de expertiză, cu clară abordare pentru cercetarea transnaţională. Proiectele trebuie sa aibă ca tematică un grup de boli rare sau o singură boală rară (conform definiţiei europene - boală ce afectează nu mai mult de 5 din 10.000 de persoane din Comunitatea Europeană, statele asociate şi Canada).

Echipele de cercetare care aplică pentru finanţare se supun criteriilor de eligibilitate naţionale, specifice ţărilor din care fac parte. Pot participa echipe de cercetare din organizaţii de cercetare (universităţi, institute de cercetare etc.) şi întreprinderi. Vor fi finanţate doar proiecte transnaţionale.

Fiecare consorţiu trebuie să cuprindă cel puţin 3, dar nu mai mult de 6 grupuri de cercetare eligibile din minim 3 ţări participante la apel. Într-o propunere de proiect nu pot participa mai mult de 2 grupuri de cercetare eligibile din aceeaşi ţară.

Aplicanţii sunt încurajaţi să includă parteneri din ţările est-europene participante (Letonia, Polonia, România, Turcia, Ungaria), situaţie în care numărul maxim de grupuri de cercetare implicate într-un consorţiu poate ajunge până la 8.

Echipele de cercetare din ţări care nu participă la apel pot participa în proiecte dacă îşi asigură finanţarea din venituri proprii.

Depunerea propunerilor de proiecte se va face în două etape cu pre-înregistrare începând cu luna ianuarie 2016 la: https://www.pt-it.de/ptoutline/application/erare16. Termenul limită pentru depunerea pre-propunerilor de proiecte este **01 februarie 2016**, iar termenul limită pentru depunerea propunerilor de proiecte este **03 martie 2016**.

Mai multe informaţii: http://uefiscdi.gov.ro/articole/4281/Apel-E-RARE-3-2016.html

APEL ÎN PREGĂTIRE FLAG-ERA

În luna februarie 2016 se va lansa cel de-al doilea apel comun transnaţional (JTC), în cadrul proiectului FLAG-ERA.

Scopul acestui pre-anunţ este de a facilita demararea construirii consorţiilor şi elaborarea propunerilor de proiecte de către persoanele interesate să participe în acest apel.

Proiectul FLAG-ERA reuneşte organizaţii naţionale şi regionale de finanţare, având ca scop sprijinirea programelor şi conceptelor de tip Flagship pentru dezvoltarea viitoarelor tehnologii emergente (FET-Future Emerging Technologies). FLAG - ERA reuneşte cele mai multe organizaţii de finanţare din Europa, fie direct, fie în calitate de partener asociat şi încurajează cooperarea internaţională cu organizaţii de finanţare din afara Europei.

În procesul de selecţie a celor două proiecte de cercetare de avangardă, ”Graphene” şi „Human Brain Project”, au fost preselectate, din 21 de propuneri şi patru alte proiecte pilot, denumite pe scurt «Piloţi» : FuturICT, Guardian Angels, IT Future of Medecine şi Robot Companions. Deşi aceste patru proiecte nu au fost selectate în faza finală, ele au identificat tematici în care modelul de Flagship poate aduce mai multă valoare adăugată, fapt pentru care s-au bucurat de un interes considerabil în multe tari din Uniunea Europeană. Din acest motiv, după primul apel transnaţional dedicat celor două Flagship-uri, cel de-al doilea apel de proiecte este construit pe viziunea identificată de cele patru Flagship-uri pilot.

Tematici

Principalele tematici ale apelului sunt:

- **ICT for Social Sciences**

- **High-Efficiency Sensor Networks**
- **Digital Medicine for Cancer;**
- **Cooperative Robots**

Durata

Proiectele pot fi finanţate pe o perioadă de **36 de luni**, funcţie de reglementările individuale ale organizaţiilor de finanţare.

Eligibilitatea consorţiilor

Fiecare consorţiu care va depune o propunere de proiect trebuie să specifice tematica selectată. Bugetul solicitat nu trebuie să depăşească bugetul alocat tematicii respective. Deoarece se doreşte ca în cadrul fiecărei tematici să se finanţeze mai mult de un proiect, este încurajată cea mai bună utilizare a bugetului şi implicarea de parteneri din toate organizaţiile care finanţează apelul. Consorţiile pot include membrii care au participat în proiectele pilot sau care nu au participat în aceste proiecte. Se recomandă participarea în consorţiu a cel puţin unui membru din cadrul fiecărei organizaţii care finanţează tematica respectivă. Un partener poate participa în mai multe propuneri de proiect.

Modalitatea de aplicare

Există **o singură etapă** pentru depunerea propunerilor de proiecte. Un document comun de propunere (în limba engleză, maximum 40 pagini, în format PDF) va fi pregătit de către partenerii fiecărui consorţiu, urmând a fi depus electronic de către persoana desemnată drept coordonatorul proiectului. Termenul limită până la care propunerile de proiecte trebuie depuse în format electronic prin sistemul de depunere online (http://submission.flagera.eu/) va fi anunţat în perioada următoare.

Mai multe informaţii: http://uefiscdi.gov.ro/articole/4273/Apel-in-pregatire-FLAG-ERA.html

APEL MANUNET II 2016

A fost lansat apelul transnaţional pentru propuneri de proiecte în parteneriat internaţional, în cadrul proiectului ERA-NET "MANUFACTURING RESEARCH – MANUNET II".

Apelul pentru propuneri de proiecte MANUNET II este direcţionat către proiecte transnaţionale de cercetare şi dezvoltare orientate spre procese de fabricaţie cu aplicaţii şi risc ridicat.

Propunerile de proiecte trebuie să demonstreze:

- Orientarea către piaţă;
- Aplicarea şi utilizarea practică a tehnologiilor de fabricaţie;
- Expertiza partenerilor din propuneri în domeniile de competenţă declarate;
- Valoarea adăugată prin cooperare transnaţională;
- Scara de impact şi poziţionare în piaţă a solicitanţilor;
- Gradul ridicat de inovare şi risc ştiinţific şi tehnic.

Apelul MANUNET 2016 include toate domeniile din procesele de fabricaţie, structurate în următoarele topici:

- Tehnologii de inginerie bazată pe cunoaştere, tehnologiile informaţiei şi comunicaţiilor pentru fabricaţie (robotică industrială, inginerie asistată de calculator şi proiectare, fabricaţia automatizată, managementul duratei de viaţă a produsului etc.);
- Tehnologii de fabricaţie pentru aplicaţii energetice şi de mediu, inclusiv utilizarea eficientă a resurselor şi reciclarea;

- Tehnologii de fabricaţie adaptive, inclusiv procese de îndepărtare, aderare, adăugare, formare, consolidare, asamblare;
- Materiale noi pentru industria prelucrătoare (aliaje, lubrifianţi, acoperiri, fibre textile, construcţii, compozite, izolare, etc.);
- Noi metode, componente şi sisteme de fabricaţie (dezvoltarea de demonstratoare, dispozitive şi echipamente, sisteme logistice, etc.);
- Alte tehnologii / produse legate de domeniul industriei prelucrătoare.

Regiunile/ţările participante în apelul Manunet 2016 vor fi confirmate până la sfârşitul anului 2015.

Apelul este finanţat din fondurile naţionale ale ţărilor participante care sprijină participarea în proiecte comune de cercetare. Instituţiile care aplică pentru finanţare trebuie să fie eligibile conform regulilor naţionale de finanţare ale ţărilor din care fac parte. Pot participa parteneri de tipul: **companii (IMM-uri, întreprinderi mari), organizaţii de cercetare (institute de cercetare, universităţi etc.)**.

Proiectele vor fi finanţate pe o perioadă de maxim 3 ani.

Termenul limită pentru trimiterea pre-propunerilor este 17 martie 2016, ora 17:00 (CET).

Termenul limită pentru trimiterea propunerilor finale este 28 iunie 2016, ora 17:00 (CET).

Mai multe informaţii: http://uefiscdi.gov.ro/articole/4280/Apel-MANUNET-II-2016.html

EVENIMENTE INTERNE ŞI INTERNAȚIONALE

THE 6TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON ADVANCED SYSTEMS AND MATERIALS (ICAMS 2016) OCTOBER 20TH-22ND, 2016, BUCHAREST, ROMANIA

A 6-A CONFERINŢĂ INTERNAŢIONALĂ A MATERIALELOR ŞI SISTEMELOR AVANSATE (ICAMS 2016) 20-22 OCTOMBRIE 2016, BUCUREŞTI, ROMÂNIA

The National Research and Development Institute for Textiles and Leather (INCDTP) Leather and Footwear Research Institute (ICPI) Bucharest, Romania announces **The 6th International Conference on Advanced Materials and Systems ICAMS 2016** - to be held in Bucharest, Romania, on **October 20-22, 2016**.

The aim of the Conference is to bring together researchers, scientists, engineers, experts and policy makers from all over the world to exchange and share their experiences, new ideas, and research results on important issues related to novel materials and systems in science and technology in the 21st century, and to provide a good opportunity for networking for all these groups.

The attendees will discuss issues of smart and functional materials and biomaterials, systems and technologies, including new processing methods, and innovative applications. Special attention will be given to quality management and competitiveness on the global market and the impact on the environment and cultural heritage.

The abstract and paper submission deadlines, as well as the venue and program of the Conference will be announced shortly on the ICAMS 2016 website.

More information: http://icams.ro

Institutul Naţional de Cercetare-Dezvoltare pentru Textile şi Pielărie (INCDTP), Sucursala Institutul de Cercetări Pielărie şi Încălţăminte (ICPI) din Bucureşti, România anunţă **A Şasea Conferinţă Internaţională a Materialelor şi Sistemelor Avansate - ICAMS 2016** - care va avea loc la **Bucureşti, România**, în perioada **20-22 octombrie 2016**.

Obiectivul conferinţei este de a reuni cercetători, oameni de ştiinţă, ingineri, experţi şi factori de decizie din întreaga lume pentru a-şi împărtăşi experienţa, ideile novatoare şi rezultatele cercetărilor ce vizează probleme importante legate de noi materiale şi sisteme în domeniul ştiinţei şi tehnologiei în secolul 21, oferind, de asemenea, oportunităţi de networking pentru categoriile menţionate.

Participanţii vor discuta probleme legate de materiale şi biomateriale inteligente şi funcţionale, sisteme şi tehnologii, inclusiv noi metode de prelucrare şi aplicaţii inovatoare. O atenţie deosebită de va acorda managementului calităţii şi competitivităţii pe piaţa mondială, precum şi impactului asupra mediului şi patrimoniului cultural.

Termenele limită pentru trimiterea rezumatelor şi lucrărilor, precum şi locul de desfăşurare şi programul Conferinţei vor fi anunţate în curând pe site-ul ICAMS 2016.

Mai multe informaţii: http://icams.ro

SIMAC TANNING TECH FEBRUARY 23RD-25TH, 2016, MILAN, ITALY

SIMAC TANNING TECH 23-25 FEBRUARIE 2016, MILANO, ITALIA

Simac Tanning Tech – the international exhibition of machinery and technology for the footwear, leather-goods and tanning industry – prepares to welcome

Simac Tanning Tech - expoziţia internaţională de maşini şi tehnologii pentru industria de încălţăminte, pielărie şi marochinărie - se pregăteşte să primească

operators from all over the world for three days of meetings and business opportunities in Milan, Italy, from 23 to 25 February 2016, concurrently with Lineapelle.

Once again this year visitors will be able to see the most important technologies in the world for the footwear, leather goods and tanning industries with their own eyes, exhibited by top manufacturers from Argentina, Belgium, Brazil, China, France, Germany, Greece, Holland, Japan, India, Iran, Italy, Mexico, Portugal, Romania, Spain, Sweden, Switzerland, Taiwan, the United Kingdom and Turkey.

More information: http://www.simactanningtech.it

vizitatori din întreaga lume timp de trei zile de întâlniri şi oportunităţi de afaceri în Milano, Italia, în perioada 23-25 februarie 2016, concomitent cu Lineapelle.

Şi în acest an vizitatorii vor putea vedea cele mai importante tehnologii din lume pentru industria de încălţăminte, pielărie şi marochinărie, expuse de către producătorii de vârf din Argentina, Belgia, Brazilia, China, Franţa, Germania, Grecia, Olanda, Japonia, India, Iran, Italia, Mexic, Portugalia, România, Spania, Suedia, Elveţia, Taiwan, Marea Britanie şi Turcia.

Mai multe informaţii: http://www.simactanningtech.it

WORLD CONGRESS ON LIVING POLYMERIZATIONS AND POLYMERS (LPP16)
MAY 29TH - JUNE 3RD, 2016, BUDAPEST, HUNGARY

CONGRESUL MONDIAL AL POLIMERILOR ŞI POLIMERIZĂRII VII (LPP16)
29 MAI - 3 IUNIE 2016, BUDAPESTA, UNGARIA

The LPP16 World Congress aims to bring together scientists, technologists, producers and end-users and provide an exceptional opportunity for a forum and networking in all related areas of all kinds of living polymerizations and polymers made thereby.

The congress topics will include but not limited to the following subject areas: new living polymerizations, kinetics and mechanism of living polymerizations, synthesis of new polymer architectures, new materials, functional polymers, analysis, physics and material science of living polymers, structure-property relations, polymeric biomaterials and drug carriers, living polymerization technologies and processes, products by living polymerizations etc. Abstracts for oral and/or poster presentations are highly welcomed in any of these fields.

Deadlines

Abstract submission and early registration: 29 March, 2016

Late registration: 5 May, 2016

More information: http://aki.ttk.mta.hu/polychem/lpp16

Congresul Mondial LPP16 îşi propune să reunească oameni de ştiinţă, tehnologi, producători şi utilizatori şi să ofere o ocazie excepţională de a schimba idei şi de a dezvolta relaţii profesionale în domeniile legate de toate tipurile de polimerizare vie şi polimeri realizaţi prin acest procedeu.

Temele congresului includ următoarele domenii de activitate: noi polimerizării vii, cinetica şi mecanismul polimerizărilor vii, sinteza unor noi arhitecturi de polimeri, materiale noi, polimeri funcţionali, analiza, fizica şi ştiinţa materialelor din polimeri vii, relaţii de tip structură-proprietăţi, biomateriale polimerice şi purtători de medicamente, tehnologii şi procese de polimerizare vie, produse realizate prin polimerizare vie etc. Rezumatele prezentărilor orale şi/sau posterelor sunt binevenite în oricare dintre aceste domenii.

Termene-limită

Trimiterea rezumatelor şi înregistrarea timpurie: 29 martie 2016

Înregistrare târzie: 5 mai 2016

Mai multe informaţii: http://aki.ttk.mta.hu/polychem/lpp16

RE(ACT) CONGRESS 2016
MARCH 9TH-12TH, 2016, BARCELONA, SPAIN

CONGRESUL RE(ACT) 2016
9-12 MARTIE 2016, BARCELONA, SPANIA

The 3rd international congress on research of rare and orphan diseases will be held at the Crowne Plaza Barcelona – Fira Center in Barcelona, Spain, from 9th to 12th of March 2016, a superb setting for stimulating learning, exchanges and networking. This congress is jointly organized by the Blackswan Foundation and E-Rare (project partner UEFISCDI).

The conference sessions will explore issues and cutting-edge technologies that affect many adult and pediatric conditions. The following topics are to be discussed:

- Drug repositioning and personalized medicine
- NGS and undiagnosed rare diseases
- Pathophysiology
- Bringing treatments to the clinic
- Neurological diseases
- Patients and research

More information: http://www.react-congress.org

Al treilea congres internaţional de cercetare a bolilor rare şi orfane va avea loc la Crowne Plaza Barcelona - Fira Center din Barcelona, Spania, între 9 şi 12 martie 2016 într-un un decor superb pentru stimularea învăţării, schimburilor şi dezvoltarea relaţiilor profesionale. Acest congres este organizat în comun de către Fundaţia Blackswan şi E-Rare (partener proiect UEFISCDI).

Sesiunile conferinţei vor explora probleme şi tehnologii de vârf cu privire la afecţiuni rare ale adulţilor şi copiilor. Următoarele subiecte vor fi discutate:

- Repoziţionarea medicamentelor şi medicamente personalizate
- NGS şi bolil rare nediagnosticate
- Fiziopatologie
- Aducerea tratamentelor la clinică
- Boli neurologice
- Pacienţi şi cercetare

Mai multe informaţii: http://www.react-congress.org

THE 2ND SOUTH EAST EUROPEAN CONFERENCE ON SUSTAINABLE DEVELOPMENT OF ENERGY, WATER AND ENVIRONMENT SYSTEMS (SDEWES SEE2016)
JUNE 15TH-18TH, 2016, PIRAN, SLOVENIA

A DOUA CONFERINŢĂ DIN EUROPA DE SUD-EST A DEZVOLTĂRII DURABILE A SISTEMELOR DE ApĂ, ENERGIE ŞI MEDIU (SDEWES SEE2016)
15-18 IUNIE 2016, PIRAN, SLOVENIA

The main challenge for South East Europe (SEE) economies is to commit to, and sustain the implementation of long-term reforms aimed at increasing competitiveness and promoting sustainable, inclusive and balanced development, as well as better integration between the EU Member States, candidate and potential candidate countries

Principala provocare pentru economiile din Europa de Sud-Est (ESE) este să se angajeze şi să susţină punerea în aplicare a unor reforme pe termen lung, care vizează creşterea competitivităţii şi promovarea dezvoltării durabile, dezvoltarea incluziunii şi echilibrului, precum şi o mai bună integrare între statele membre ale UE, ţările candidate şi posibile

and neighbouring countries. An adequate response to this challenge will certainly require using the best available scientific knowledge and constant re-evaluation of the development process in light of the scientific findings. Therefore, it will be essential to enhance the scientific understanding, improve the long-term scientific assessments, strengthen the scientific capacities and ensure that the sciences are responsive to the emerging needs.

Along this line, a regional series of biannual Sustainable Development of Energy Water and Environment Systems (SDEWES) conferences have been initiated to provide a venue for the researchers from the SEE region, but also for world-wide researchers and specialists and those interested in learning about the sustainability of development, to present research progress and to discuss the state of the art, the future directions and priorities in the various areas of sustainable development and regional integration.

The 2nd SDEWES SEE Conference will be held in the beautiful Slovenian coastal cities Piran and Portorož.

Deadlines

Abstract deadline: February 29, 2016
Full fee for conference papers: May 20, 2016
Conference full paper: May 30, 2016

More information: http://www.piran2016.sdewes.org

candidate şi ţările vecine. Un răspuns adecvat la această provocare va necesita cu siguranţă utilizarea celor mai bune cunoştinţe ştiinţifice disponibile şi re-evaluarea constantă a procesului de dezvoltare în lumina concluziilor ştiinţifice. Prin urmare, va fi esenţială creşterea înţelegerii ştiinţifice, îmbunătăţirea evaluărilor ştiinţifice pe termen lung, consolidarea capacităţilor ştiinţifice şi asigurarea că ştiinţele sunt receptive la nevoile emergente.

În acest sens, s-a iniţiat o serie regională de conferinţe bianuale de dezvoltare durabilă a sistemelor de apă, energie şi mediu (SDEWES) pentru a oferi un loc de întâlnire cercetătorilor din regiunea ESE, dar şi pentru cercetătorii şi specialiştii din întreaga lume şi cei interesaţi de procesul de învăţare cu privire la sustenabilitatea dezvoltării, pentru a prezenta progresul cercetării şi pentru a discuta stadiul actual al tehnologiei, viitoare direcţii şi priorităţi în diferite domenii ale dezvoltării durabile şi ale integrării regionale.

A 2-a Conferinţă SDEWES va avea loc în frumoasele oraşe slovene Piran şi Portorož.

Termene-limită

Termen limită pentru trimiterea rezumatului: 29 februarie 2016
Taxa integrală pentru conferinţă: 20 mai 2016
Trimiterea lucrărilor *in extenso*: 30 mai 2016

Mai multe informaţii: http://www.piran2016.sdewes.org

THE FIRST INTERNATIONAL CONFERENCE ON RADIOANALYTICAL AND NUCLEAR CHEMISTRY (RANC-2016) APRIL 10TH-15TH, 2016, BUDAPEST, HUNGARY

PRIMA CONFERINŢĂ INTERNAŢIONALĂ A CHIMIEI RADIOANALITICE ŞI NUCLEARE (RANC-2016) 10-15 APRILIE 2016, BUDAPESTA, UNGARIA

The Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry (JRNC) launched a new conference series called "Radioanalytical and Nuclear Chemistry (RANC)"

The Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry (JRNC) a lansat o nouă serie de conferinţe numită „Chimie Radioanalitică şi Nucleară (RANC)",

that will take place on April 10th-15th 2016 in Budapest, Hungary.

Topics of the Conference

1. Analytical methods and detection techniques
2. Environment
3. Effects of radiation, radiation chemistry
4. Radiolabeled compounds and radiopharmaceuticals
5. Actinide chemistry, super-heavy elements
6. Nuclear industry
7. Separation, speciation
8. Radionuclides
9. Instrumentation and methodology

Important Deadlines

Abstract submission deadline for ORAL presentation: December 01, 2015

Abstract submission deadline for POSTER presentation: February 01, 2016

Early-bird registration deadline: January 31, 2016

More information: http://www.jrnc-ranc.com/index.php/conference

care va avea loc între 10 şi 15 aprilie 2016 în Budapesta, Ungaria.

Subiecte ale conferinţei

1. Metode de analiză şi tehnici de detectare
2. Mediu
3. Efectele radiaţiilor, chimia radiaţiilor
4. Compuşi radiomarcaţi şi radiofarmaceutice
5. Chimia actinidelor, elemente super-grele
6. Industria nucleară
7. Separarea, speciaţia
8. Radionuclizii
9. Instrumente şi metodologie

Termene limită importante

Data limită de trimitere a rezumatului pentru prezentarea ORALĂ: 1 decembrie 2015

Data limită de trimitere a rezumatului pentru prezentarea POSTER: 1 februarie 2016

Termenul limită de înregistrare timpurie: 31 ianuarie 2016

Mai multe informaţii: http://www.jrnc-ranc.com/index.php/conference

THE 19TH EDITION OF THE INTERNATIONAL CONFERENCE ON COMPOSITE STRUCTURES (ICCS19) SEPTEMBER 5TH-9TH, 2016, PORTO, PORTUGAL

A 19-A EDIŢIE A CONFERINŢEI INTERNAŢIONALE A STRUCTURILOR COMPOZITE (ICCS19) 5-9 SEPTEMBRIE 2016, PORTO, PORTUGALIA

This event is one of the largest and longest conferences on composite materials and structures, chaired by Antonio J. M. Ferreira, Professor of Mechanical Engineering, at the University of Porto, Portugal.

Deadline for submission of abstracts: 31 January 2016.

More information: http://events.mercatura.pt/iccs19

Această conferinţă este una dintre cele mai mari şi mai longevive referitoare la materiale compozite şi structuri, condusă de Antonio J. M. Ferreira, profesor de inginerie mecanică la Universitatea din Porto, Portugalia.

Data limită de trimitere a rezumatelor: 31 ianuarie 2016.

Mai multe informaţii: http://events.mercatura.pt/iccs19

THE 10TH CONFERENCE ON ORGANIC RESOURCES AND BIOLOGICAL WASTE TREATMENT (ORBIT) MAY 25TH-28TH, 2016, HERAKLION, CRETE, GREECE

A 10-A CONFERINŢĂ A RESURSELOR ORGANICE ŞI TRATĂRII DEŞEURILOR BIOLOGICE (ORBIT) 25-28 MAI, HERAKLION, CRETA, GRECIA

Harokopio University together with Technological Education Institute of Crete organise the International Conference ORBIT 2016 "Circular Economy and Organic Waste Management", under the auspices of the European Compost Network.

Following the tradition of its predecessors, the 10th ORBIT Conference will tackle all aspects of management and recovery of organic residues – from waste prevention and decoupling organic waste generation to beneficial recycling of compost and digestate into soil and energy recovery as methane and hydrogen. The "traditional" themes of composting and anaerobic digestion – processes, technologies, product quality, and the role of organic matter in combating desertification – remain the core topics. In addition to them, ORBIT 2016 will tackle issues related to sustainable resource management in context with waste, efficient separate collection of organic waste, the impact of economic crisis on waste generation and management. To go further and to realize the potential of a circular economy, we have introduced new issues, such as smart cities biowaste applications and novel products from composts, the need to develop collaborations between disciplines, which were not used to interact with one another.

A particular focus will be on the food waste generation, prevention and management issue, highlighting the geographical aspects of it. The practices to tackle with it need to be adapted to meet specific regional conditions.

Important Dates

Abstract Submission Period Extended – New Deadline 31st of January 2016

Universitatea Harokopio împreună cu Institutul de Educaţie tehnologică din Creta organizează Conferinţa Internaţională ORBIT 2016 cu tema „Economie circulară şi gestionarea deşeurilor organice", sub auspiciile Reţelei Europene de Compost.

Urmând tradiţia ediţiilor precedente, a 10-a Conferinţă ORBIT va aborda toate aspectele legate de management şi de recuperare a reziduurilor organice - de la prevenirea generării deşeurilor şi decuplarea generării de deşeuri organice până la reciclarea benefică a compostului şi a digestatului în sol şi valorificarea energetică sub formă de metan şi hidrogen. Temele „tradiţionale" de compostare şi digestie anaerobă - procese, tehnologii, calitatea produselor, precum şi rolul materiei organice în combaterea deşertificării - rămân subiecte de bază. Pe lângă acestea, ORBIT 2016 va aborda aspecte legate de gestionarea durabilă a resurselor în contextul deşeurilor, colectarea separată eficientă a deşeurilor organice, impactul crizei economice asupra generării şi gestionării deşeurilor. Pentru a merge mai departe şi de a realiza potenţialul unei economii circulare, s-au introdus aspecte noi, cum ar fi aplicaţii ale biorezidurilor pentru oraşe inteligente şi produse noi din compost, necesitatea de a dezvolta colaborări între discipline care nu interacţionează de obicei.

O atenţie deosebită va fi acordată problemei generării, prevenirii şi gestionării deşeurilor alimentare, subliniind aspectele geografice ale acesteia. În acest sens, practicile de abordare trebuie să fie adaptate pentru a îndeplini condiţiile regionale specifice.

Date importante

Trimiterea rezumatelor, termen extins: 31 ianuarie 2016

Notification of Acceptance: 31st of January 2016
Early registration deadline: 29th of February 2016
Full Paper Submission: 31st of March 2016

More information: http://www.orbit2016.gr

Notificarea de acceptare: 31 ianuarie 2016
Înregistrare timpurie: 29 februarie 2016
Trimiterea lucrării *in extenso*: 31 martie 2016

Mai multe informaţii: http://www.orbit2016.gr

THE 3RD INTERNATIONAL CONGRESS ON WATER, WASTE AND ENERGY MANAGEMENT (EWWM) JULY 18TH-20TH, 2016, ROME, ITALY

AL 3-LEA CONGRES INTERNAŢIONAL AL GESTIONĂRII APEI, DEŞEURILOR ŞI ENERGIEI (EWWM) 18-20 IULIE 2016, ROMA, ITALIA

The 3rd International Congress on Water, Waste and Energy Management (EWWM) is organized by academics and researchers belonging to different scientific areas of the C3i/Polytechnic Institute of Portalegre (Portugal) and the University of Extremadura (Spain) with the technical support of ScienceKnow Conferences.

The event has the objective of creating an international forum for academics, researchers and scientists from worldwide to discuss worldwide results and proposals regarding to the soundest issues related Water, Waste and Energy.

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

Deadlines

Abstracts sending: March 31st 2016
Acceptance notification: April 15th 2016
Early bird registration: May 3rd 2016

More information:
http://www.waterwaste.skconferences.com

Al 3-lea Congres Internaţional privind gestionarea apei, deşeurilor şi energiei (EWWM) este organizat de cadre universitare şi cercetători din diferite domenii ştiinţifice din C3i / Institutul Politehnic Portalegre (Portugalia) şi Universitatea din Extremadura (Spania), cu sprijinul tehnic al ScienceKnow Conferences.

Evenimentul are ca obiectiv crearea unui forum internaţional pentru cercetători, academicieni şi oameni de ştiinţă din străinătate, pentru a discuta rezultatele obţinute la nivel mondial şi propunerile privind problemele legate de apă, deşeuri şi energie.

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

Termene-limită

Trimiterea rezumatelor: 31 martie 2016
Notificarea de acceptare: 15 aprilie 2016
Înregistrare timpurie: 3 mai 2016

Mai multe informaţii:
http://www.waterwaste.skconferences.com

THE 2ND INTERNATIONAL CONGRESS ON GREEN CHEMISTRY AND SUSTAINABLE ENGINEERING
JULY 20TH-22ND, 2016, ROME, ITALY

AL 2-LEA CONGRES INTERNAŢIONAL PRIVIND CHIMIA VERDE ŞI INGINERIA DURABILĂ
20-22 IULIE 2016, ROMA, ITALIA

The 2nd International Congress Green Chemistry and Sustainable Engineering is organized by academics and researchers belonging to different scientific areas of the C3i/Polytechnic Institute of Portalegre (Portugal) and the University of Extremadura (Spain) with the technical support of ScienceKnow Conferences.

The event has the objective of creating an international forum for academics, researchers and scientists from worldwide to discuss worldwide results and proposals regarding to the soundest issues related to Green Chemistry and Sustainable Engineering.

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

Deadlines

Abstracts sending: March 31st 2016
Acceptance notification: April 15th 2016
Early bird registration: May 3rd 2016

More information:
http://www.greenchemistry.skconferences.com

Al 2-lea Congres Internaţional privind chimia verde şi ingineria durabilă este organizat de cadre universitare şi cercetători din diferite domenii ştiinţifice din C3i / Institutul Politehnic Portalegre (Portugalia) şi Universitatea din Extremadura (Spania), cu sprijinul tehnic al ScienceKnow Conferences.

Evenimentul are ca obiectiv crearea unui forum internaţional pentru cercetători, academicieni şi oameni de ştiinţă din străinătate, pentru a discuta rezultatele obţinute la nivel mondial şi propunerile privind problemele legate dechimia verde şi ingineria durabilă.

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

Termene-limită

Trimiterea rezumatelor: 31 martie 2016
Notificarea de acceptare: 15 aprilie 2016
Înregistrare timpurie: 3 mai 2016

Mai multe informaţii:
http://www.greenchemistry.skconferences.com

THE 16TH INTERNATIONAL MULTIDISCIPLINARY SCIENTIFIC GEOCONFERENCE AND EXPO - SGEM 2016
JUNE 28TH - JULY 07TH, 2016, ALBENA RESORT, BULGARIA

A 16-A GEOCONFERINŢĂ ŞTIINŢIFICĂ INTERNAŢIONALĂ MULTIDISCIPLINARĂ ŞI EXPOZIŢIE - SGEM 2016
28 IUNIE - 7 IULIE, ALBENA, BULGARIA

The International Multidisciplinary Scientific GeoConferences SGEM bring together researchers, educators and practitioners representing research and educational institutions, companies, government

GeoConferinţa Ştiinţifică Internaţională Multidisciplinară SGEM reuneşte cercetători, profesori şi practicieni reprezentanţi ai instituţiilor de cercetare şi educaţionale, ai companiilor, agenţiilor guvernamentale

agencies and consulting organizations from all over the world to exchange ideas, to define the research priorities in the fields of geosciences. Our overall objective is to propose potential solutions of problems related to the global changes, to contribute to the integration of environmental consideration into the decision-making process - hoping to ensure that present consumption will not compromise the ability of future generations to meet their own needs.

Deadlines

Abstract Submissions: 10 March 2016
Full Paper Submissions: 01 May 2016

More information: http://www.sgem.org

şi organizaţiilor de consultanţă din întreaga lume pentru a face schimb de idei, a defini prioritătile de cercetare în domeniile ştiinţelor pământului. Obiectivul nostru general este de a propune posibile soluţii ale problemelor legate de schimbările globale, de a contribui la integrarea mediului în procesul de luare a deciziilor - în speranţa de a ne asigura că nivelul de consum din prezent nu va compromite capacitatea generaţiilor viitoare de a-şi satisface propriile nevoi.

Termene-limită

Trimiterea rezumatelor: 10 martie 2016
Trimiterea lucrărilor: 1 mai 2016

Mai multe informaţii: http://www.sgem.org

THE 5TH FREIBERG LEATHER DAYS CONGRESS
JUNE 15TH-16TH, 2016, FREIBERG, GERMANY

AL 5-LEA CONGRES „ZILELE PIELĂRIEI”
15-16 IUNIE 2016, FREIBERG, GERMANIA

The 5th Freiberg Leather Days is organised by the Research Institute of Leather and Plastic Sheeting - FILK, Germany and will take place on June 15th-16th 2016 in Freiberg, Germany, in conjunction with the 2016 COTANCE Assembly General and Council meeting. Registration for the congress is open until June 1st, 2016.

More information: http://www.filkfreiberg.de/1/news/conferences/5th-freiberg-leather-days-june-15-and-16-2016

Al 5-lea congres „Zilele pielăriei” este organizat de Institutul de Cercetare pentru Pielărie şi Material Plastic - FILK, Germania şi va avea loc în perioada 15-16 iunie 2016 în Freiberg, Germania, în colaborare cu Adunarea Generală şi Şedinţa de Consiliu COTANCE 2016. Înregistrarea pentru participare la congres este deschisă până la 1 iunie 2016.

Mai multe informaţii: http://www.filkfreiberg.de/1/news/conferences/5th-freiberg-leather-days-june-15-and-16-2016

FILTECH 2016
OCTOBER 11TH-13TH, 2016, COLOGNE, GERMANY

FILTECH 2016
11-13 OCTOMBRIE 2016, KÖLN, GERMANIA

FILTECH is the largest and most important filtration event world-wide. This Exhibition is a must for

FILTECH este cel mai mare şi cel mai important eveniment în domeniul filtrării la nivel mondial. Această

all those concerned with designing, improving, purchasing, selling or researching filtration and separation equipment and services. FILTECH is the international platform and solution provider for all industries covering every market segment.

FILTECH 2016 will be held on 11-13 October in Cologne, Germany. Abstracts for presentation at the FILTECH 2016 Conference can be submitted until February 24, 2016.

More information: http://www.filtech.de

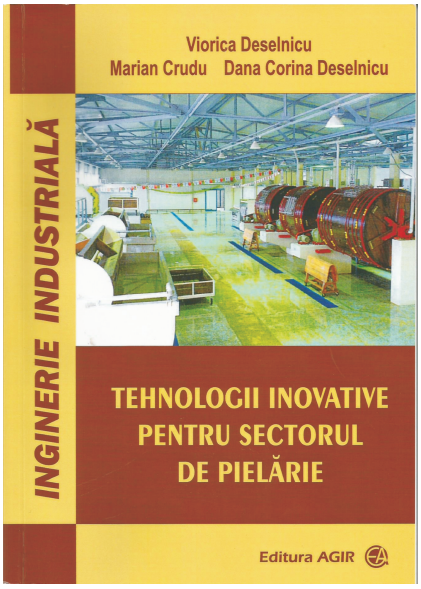
expoziţie este o necesitate pentru toţi cei preocupaţi de proiectarea, îmbunătăţirea, cumpărarea, vânzarea sau cercetarea echipamentelor şi serviciilor de filtrare. FILTECH este platforma internaţională şi furnizorul de soluţii pentru toate industriile, acoperind fiecare segment de piaţă.

FILTECH 2016 va avea loc în perioada 11-13 octombrie la Köln, Germania. Rezumatele prezentărilor pentru conferinţa FILTECH 2016 pot fi trimise până la data de 24 februarie 2016.

Mai multe informaţii: http://www.filtech.de

APARIȚII EDIȚORIALE

Au apărut noi lucrări relevante pentru domeniul pielărie-încălţăminte:



TEHNOLOGII INOVATIVE PENTRU SECTORUL DE PIELĂRIE

Editura AGIR, Bucureşti, 2015
ISBN 978-973-720-584-1

Autori: Viorica Deselnicu, Marian Crudu, Dana Corina Deselnicu

Lucrarea contribuie la dezvoltarea cunoştinţelor în domeniul prelucrării pieilor, prin elaborarea unor noi concepte de obţinere a unor agenţi de tăbăcire fără crom şi evaluarea impactului noilor tehnologii asupra mediului. Lucrarea se aliniază Strategiei 2020 a Uniunii Europene privind creşterea inteligentă, durabilă şi favorabilă incluziunii, prin contribuţii la crearea „low-carbon economy“ până în 2050, prin reducerea emisiilor gazelor de seră cu 30-35% în sectorul de pielărie, ca parte a eforturilor globale de acţiune împotriva schimbărilor climatice, şi promovarea unei creşteri sustenabile a locurilor de muncă.

INOVARE ŞI COMPETITIVITATE ÎN SECTORUL DE PIELĂRIE

Editura AGIR, Bucureşti, 2015
ISBN 978-973-720-556-8

Autori: Dana Corina Deselnicu (editor)

Rolul acestei cărţi este de a prezenta aspecte inovative pentru îmbunătăţirea competitivităţii sectorului de pielărie-încălţăminte din România. Cartea prezintă de o manieră integrativă diferite abordări, care îşi propun să contribuie la dezvoltarea şi validarea unui sistem durabil de producţie, la relansarea sectorului industrial şi la recâştigarea competitivităţii şi a pieţelor pierdute, urmărind alinierea la obiectivele stabilite pentru industria europeană de către Comisia Europeană şi Agenda 2020.

Cartea se adresează specialiştilor în domeniu, cercetătorilor, managerilor companiilor care activează în acest important sector industrial şi, nu în ultimul rând, studenţilor de la facultăţile tehnica, interesaţi de dinamica acestui sector.

Lucrările pot fi consultate la Biblioteca Institutului de Cercetări Pielărie Încălţăminte, str. Ion Minulescu nr. 93, sector 3 Bucureşti, sau pot fi achiziţionate la aceeaşi adresă.

INFORMAȚII UTILE

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

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

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

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

METHODS FOR SPECIFIC DEFORMATIONS
METODE PENTRU DEFORMATII SPECIFICE

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

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

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

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

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

ELECTROCHEMICAL METHODS
METODE ELECTROCHIMICE

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

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

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

VOLUMETRIC METHODS
METODE VOLUMETRICE

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

GAS-LIQUID CHROMATOGRAPHY
CROMATOGRAFIE ÎN FAZA LICHIDA ŞI GAZOASA

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

SPECTROMETRIC (INFRARED) METHODS
METODE SPECTROMETRICE (INFRAROSU)

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

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

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

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

VOLUMETRIC METHODS
METODE VOLUMETRICE

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

LEATHER TESTS
ÎNCERCARI PENTRU PIELE

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

RUBBER TESTS
ÎNCERCĂRI PENTRU CAUCIUC

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

INSTRUCTIONS TO AUTHORS

Presentation of papers

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

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

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

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

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

Keywords. Authors should give 3-5 keywords.

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

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

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

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

Acknowledgements. Should be as short as possible.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

INSTRUCŢIUNI PENTRU AUTORI

Prezentarea lucrărilor

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Mulţumiri. Vor fi cât mai scurte posibil.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Dr. Viorica DESELNICU *Editor şef*

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

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

INCDTP - SUCURSALA INSTITUTUL DE CERCETĂRI PIELĂRIE ÎNCĂLȚĂMINTE

ISSN 1583-4433

LUCRARE EDITATĂ CU SPRIJINUL AUTORITĂŢII NAŢIONALE PENTRU CERCETARE ŞTIINŢIFICĂ ŞI INOVARE