

REVISTA

DE PIELĂRIE ÎNCĂLȚĂMINTE
Leather and Footwear Journal

September / Septembrie 2016
Volume / Volumul 16
Issue / Ediția 3

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



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

AIMS AND SCOPE

REVISTA DE PIELARIE INCALTAMINTE 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 Lucrețiu Pătrășcanu 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 ȘI OBIECTIVE

REVISTA DE PIELARIE INCALTAMINTE are ca scop prezentarea celor mai actuale contribuții și inițiative în știință și tehnologie din România și Europa de Sud-Est. Revista publică lucrări de cercetare originale, cu caracter experimental și teoretic, urmate de informații științifice, tehnice, economice și statistice, informații despre conferințe, congrese, simpozioane, cu scopul stimulării diseminării rezultatelor științifice.

REVISTA DE PIELARIE INCALTAMINTE abordează domenii cheie privind noile sisteme și tehnologii aplicate în sectoarele pielărie, încălțăminte și bunuri de consum din cauciuc; biomateriale, dispozitive medicale pe bază de collagen, biochimia collagenului; medii; inovare; patrimoniul cultural din piele și pergament; management și marketing, asigurarea calității; aplicații IT în aceste sectoare, și alte domenii conexe.

SUPPORT ȘI SPONSORIZARE

Revista este editată cu sprijinul Ministerul Educației, Cercetării și Inovării din România, Autoritatea Națională pentru Cercetare Științifică. Mulțumim pentru suport Confederației Asociațiilor Naționale ale Tăbăcarilor și Confeccionerilor din Comunitatea Europeană – COTANCE, Belgia; Asociației Producătorilor de Piele și Blănă din România, APPBR, România; Federației Patronale a Textilelor, Confeccionierilor și Pielăriei – FEPAIUS, România.

COPYRIGHT

INCDTP – SUCURSALA INSTITUTUL DE CERCETĂRI PIELĂRIE ÎNCĂLTĂMINTE, Str. Ion Minulescu nr. 93, cod poștal 031215, sector 3, București.

INDEXARE

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

ABONAMENTE

REVISTA DE PIELARIE INCALTAMINTE (ISSN 1583-4433) apare trimestrial, fiind publicată de către Institutul Național de Cercetare - Dezvoltare Pentru Textile și Pielărie (INCDTP) – Sucursala Institutul de Cercetare Pielărie - Încălțăminte (ICPI) București, România.

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

Abonamentele (inclusiv cheltuieli de expediție) se pot încheia la redacție, pe adresa:

INCDTP – SUCURSALA INSTITUTUL DE CERCETĂRI PIELĂRIE ÎNCĂLTĂMINTE

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

INCDTP – Sucursala Institutul de Cercetări Pielărie Încălțăminte
CUI 9342821

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

CORRESPONDENȚĂ

Editor Șef – Dr. Viorica Deselnicu

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

Editura CERTEX – București, Str. Lucrețiu Pătrășcanu 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 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: rektorat@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 Șos. 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., Iași, 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., Iași, Romania
Tel.: +40 232 21 23 22; Fax: +40 232-21 16 67
e-mail: amihai@tex.tuiasi.ro

Assoc. Prof. Dr. Dana Corina DESELNICU

University "Politehnica" of Bucharest
1-7 Polizu, sector 1, 011061, Bucharest, Romania
Tel./Fax: + 4021-402 91 00
e-mail: d_deselnicu@yahoo.com

CONTENTS**CUPRINS****SOMMAIRE**

Ciprian CHELARU Gabriela MACOVESCU Marian CRUDU Dana GURĂU	Validation of method for identifying aromatic amines from dyed leather	Validarea metodei de identificare a aminelor aromatice din pieile vopsite	La validation d'une méthode pour identifier les amines aromatiques dans le cuir teint	183
Ying SONG Haojun FAN Bo XU Sijia REN Jianxin Wu Jin ZHOU	Influence of treads groove, hardness and contaminants on the slip resistance of outsole of high-heeled shoes	Influența canelurilor, durității și contaminanților asupra rezistenței la alunecare a tălpilei pantofilor cu toc înalt	L'influence des rainures, de la dureté et des contaminants sur la résistance au glissement des semelles de chaussures à talons hauts	199
Dmitry SHALBUEV Yulia KALASHNIKOVA Sergey POLOMOSHNIKH Elena LEONOVA	Investigation of chrome-greasing diffusion into the sheepskin structure	Investigarea difuziei agentului de ungere și cromare în structura pielii de oaie cu blană	L'investigation de la diffusion de l'agent lubrifiant et de chromage dans la structure de la fourrure de mouton	211
Wehandaka PANCAPALAGA	Product of batik ikat motif on leather in Sumbersekar, Dau Malang, Indonesia	Vopsirea pielii cu motive batik ikat în Sumbersekar, Dau Malang, Indonezia	La teinture du cuir aux motifs batik ikat dans Sumbersekar, Dau Malang, Indonésie	229
Shiyang YAN Linshan ZHANG Xiaoyun LI Ruoyi LI Nan ZHOU Xiaoyue CAI Luming YANG	Foot pressure characteristics of Chinese overweight and obese children during gait	Caracteristicile presiunii plantare în timpul mersului la copiii supraponderali și obezi din China	Les caractéristiques de la pression plantaire chez les enfants chinois en surpoids et obèses pendant la marche	237
	National and International Events	Evenimente interne și internaționale	Événements nationaux et internationaux	253
	Useful information	Informații utile	Informations utiles	

VALIDATION OF METHOD FOR IDENTIFYING AROMATIC AMINES FROM DYED LEATHER

VALIDAREA METODEI DE IDENTIFICARE A AMINELOR AROMATICE DIN PIEILE VOPSITE

Ciprian CHELARU*, Gabriela MACOVESCU, Marian CRUDU, Dana GURĂU

INCDTP - Division: Leather and Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu, Bucharest, Romania, icpi@icpi.ro

VALIDATION OF METHOD FOR IDENTIFYING AROMATIC AMINES FROM DYED LEATHER

ABSTRACT. The use of chemicals to obtain semi-processed leather must be consistent with the environmental laws and regulations, which requires evaluation of toxicity in leather goods intended for consumption. The paper proposes to implement and validate an instrumental analytical method to determine azo dyes in leather. The presence of azo dyes was determined on a total of three restricted aromatic amines (4-aminobiphenyl, benzidine, 5-nitro-*o*-toluidine), which can be found as a result of the split of dyes used in leather dyeing. Validation parameters of gas chromatographic method were: accuracy (trueness and reliability), precision, sensitivity, limit of detection, limit of quantification, working range, linearity.

KEY WORDS: method validation, azo dyes, leather, benzidine, 4-aminobiphenyl, 5-nitro-*o*-toluidine

VALIDAREA METODEI DE IDENTIFICARE A AMINELOR AROMATICE DIN PIEILE VOPSITE

REZUMAT. Utilizarea substanțelor chimice la obținerea semifabricatelor din piele trebuie să fie în concordanță cu legislația și normele de protecție a mediului ceea ce impune evaluarea toxicității produselor din piele destinate consumului. Lucrarea își propune implementarea unei metode analitice instrumentale pentru determinarea coloranților azoici din piele și validarea acesteia. Controlul prezenței coloranților azoici s-a efectuat pe un număr de trei amine aromatice interzise (4-aminobifenil, benzidină, 5-nitro-*o*-toluidină) ce pot fi regăsite ca urmare a scindării coloranților utilizați la vopsirea pieilor. Parametrii de validare ai metodei gaz-cromatografice au fost exactitatea (justețea și fidelitatea), precizia, sensibilitatea, limita de detecție, limita de cuantificare, domeniul de lucru, liniaritate.

CUVINTE CHEIE: validare metodă, coloranți azoici, piele, benzidină, 4-aminobifenil, 5-nitro-*o*-toluidină

LA VALIDATION D'UNE MÉTHODE POUR IDENTIFIER LES AMINES AROMATIQUES DANS LE CUIR TEINT

RÉSUMÉ. L'utilisation de produits chimiques pour obtenir le cuir semi-fini doit être conforme aux lois et règlements pour l'environnement, qui nécessite l'évaluation de la toxicité des produits en cuir pour la consommation. L'article propose la mise en œuvre et la validation d'une méthode d'analyse instrumentale pour la détermination des colorants azoïques dans le cuir. La présence de colorants azoïques a été vérifiée sur un total de trois amines aromatiques interdites (l' amino-4-biphényle, la benzidine, la 5-nitro-*o*-toluidine), qui peuvent être trouvées à la suite de la division des colorants utilisés dans la teinture du cuir. Les paramètres de validation de la méthode de chromatographie en phase gazeuse ont été : l'exactitude (justesse et fidélité), la précision, la sensibilité, la limite de détection, la limite de quantification, la plage de travail, la linéarité.

MOTS-CLÉS : validation de la méthode, colorants azoïques, cuir, benzidine, amino-4-biphényle, 5-nitro-*o*-toluidine

INTRODUCTION

The leather industry is facing increasingly stricter and complex legal constraints and issues related to environmental protection.

The new concept of innocuousness: "the quality of not being harmful" increasingly gains interest from the consumer, who wants to make sure that the product is free of chemicals (synthetic or natural) that might be hazardous for health.

The most toxic products, mutagens, carcinogens (Eurachem Guide, 1998) were the first to have alarmed European Union and imposed publication of several directives that prohibit or limit the use of these chemicals (Directive 99/51/EC on pentachlorophenol, Directive 2002/61/EC banning azo dyes, Directive 2009/563/EC on eco-labelling footwear, Directive 2010/75/EU on industrial emissions in tanneries, REACH).

Regulation (CE) no. 552/2009 of 22 June 2009 amended Regulation (CE) No. 1907/2006 of the

* Correspondence to: Ciprian CHELARU, INCDTP - Division: Leather and Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu, Bucharest, Romania, icpi@icpi.ro

INTRODUCERE

Industria de pielărie se confruntă cu probleme de protecție a mediului și constrângeri legislative tot mai stricte și mai complexe.

Noul concept de inocuitate: „calitatea de a nu fi dăunător” câștigă tot mai mult interes din partea consumatorului, acesta dorind să se asigure că produsul nu conține substanțe chimice (sintetice sau naturale) care ar putea avea un efect dăunător asupra sănătății.

Cele mai toxice produse, agenții mutageni, cancerigeni, au fost primele care au alarmat Uniunea Europeană și au impus publicarea mai multor directive care interzic sau limitează utilizarea acestor substanțe chimice (Directiva 99/51/CE privind pentaclorfenolul, Directiva 2002/61/CE privind interzicerea coloranților azoici, Directiva 2009/563/CE privind eticheta ecologică a încălțămintei, Directiva 2010/75/EU privind emisiile industriale în tăbăcării și REACH).

Regulamentul (CE) NR.552/2009 al Comisiei din 22 iunie 2009 a modificat Regulamentul (CE) nr. 1907/2006 al Parlamentului European și al Consiliului privind înregistrarea, evaluarea, autorizarea și restricționarea substanțelor chimice (REACH) fiind

European Parliament and of the Council concerning the Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals (REACH), compulsory for all 27 EU countries. Commission Decision 2009/563/CE from 9 July 2009 establishing the ecological criteria for the grant of Community Eco-label for footwear made a uniform regulation possible in the EU.

The leather manufacturer becomes increasingly aware of the importance of environmental protection, which he is both dependent on and responsible for [1-12]. Attention to hazardous chemicals falls within the concept of sustainable development, environmental protection is reconsidered, toxicity of products for consumers is examined [13-15].

Azo dyes decompose to form aromatic amines, benzidine derivatives, under reductive conditions. EU Regulation 552/2009 prohibits a number of 22 aromatic amines, to which two more were added since 2015. These 24 amines are known or potential carcinogens. EU Regulation provides the test method for each type of substrate and defines the detection limit of 30 mg/kg for each amine that may be found in leather.

Products that may contain azo dyes are garments, footwear, textiles or leather, toys and toys which include textile or leather, bedding, towels, hairpieces, wigs, hats, nappies and other sanitary items, sleeping bags, gloves, handbags, purses/wallets, yarn and fabrics intended for use by the final consumer.

Among the prohibited aromatic amines are the following:

Benzidine

Along with other aromatic amines (e.g. 2-naphthylamine), benzidine – Figure 1 – was withdrawn from industry service due to its high carcinogenic potential.

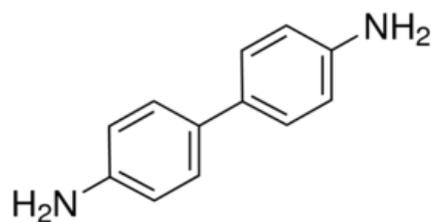


Figure 1. Benzidine structure [4]
Figura 1. Structura benzidinei [4]

Benzidine production was declared illegal in the United Kingdom in 2002, and its control was taken over by COSHH (Control of Substances Hazardous to Health Regulations 2002) [16].

Since 2002, the EU prohibited the use of azo dyes containing at least one azo link, which may lead, by reduction, to compounds of aromatic amines class whose concentration exceeds 30 ppm and are potentially carcinogenic, mutagenic or teratogenic.

obligatoriu pentru toate cele 27 de țări ale UE. Decizia Comisiei 2009/563/CE din 9 iulie 2009 de stabilire a criteriilor ecologice de acordare a etichetei ecologice comunitare pentru încălțăminte a făcut ca în UE să existe o reglementare unitară.

Producătorul de piei devine tot mai conștient de importanța protecției mediului înconjurător, de care este, în același timp, dependent și responsabil [1-12]. Atenția acordată substanțelor chimice periculoase se încadrează în conceptul de dezvoltare durabilă, se reconsideră protecția mediului, se evaluează toxicitatea produselor pentru consumatori [13-15].

Coloranții azoici se descompun în condiții reductive cu formarea aminelor aromatice, derivate din benzidină. Regulamentul 552/2009 al UE interzice un număr de 22 de amine aromatice, iar din 2015 fiind adăugate încă 2. Aceste 24 de amine sunt cunoscute a fi agenți cancerigeni sau potențial cancerigeni. Regulamentul UE prevede metoda de testare pentru fiecare tip de substrat și definește limita de detecție de 30 mg/kg pentru fiecare amină posibil a fi găsită în piele, fiind și limita admisă.

Produsele ce pot conține coloranți azoici pot fi articole de îmbrăcăminte, încălțăminte, produse textile sau piele, jucării și jucării care includ textile sau piele, lenjerie de pat, prosoape, meșe, peruci, pălării, scutece și alte obiecte sanitare, saci de dormit, mănuși, genți, poșete/portofele, fire și țesături destinate utilizării de către consumatorul final.

Printre aminele aromatice interzise în utilizare sunt:

Benzidina

Împreună cu alte amine aromatice (de ex: 2-naftilamina), benzidina – Figura 1 – a fost retrasă din utilizare în industrie datorită potențialului cancerigen ridicat.

Producerea benzidinei a fost declarată ilegală în Marea Britanie în anul 2002, iar controlul acesteia a fost preluat de către COSHH (Control of Substances Hazardous to Health Regulations, 2002) [16].

Încă din anul 2002 UE interzice utilizarea coloranților azoici ce conțin cel puțin o legătură azo, care, prin reducere, pot conduce la compuși din clasa aminelor aromatice a căror concentrație depășește 30 ppm și au potențial cancerigen, mutagen sau teratogen.

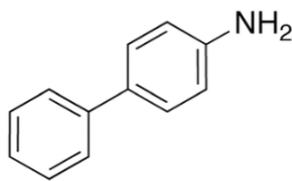
4-aminobiphenyl**4-aminobifenil**

Figure 2. 4-aminobiphenyl structure [2]
 Figura 2. Structura aminei 4-aminobifenil [2]

Amine 4-aminobiphenyl – Figure 2 – is an aromatic compound that influences the degradation of the main genetic material – DNA. Laboratory analyses confirmed the growth of skin cancer in the presence of amine 4-aminobiphenyl [17].

Amina 4-aminobifenil – Figura 2 – este un compus aromatic ce influențează degradarea materialului genetic de bază – ADN-ul. Analizele de laborator au confirmat apariția cancerului de piele în prezența aminei 4-aminobifenil [17].

5-nitro-*o*-toluidine

5-nitro-*o*-toluidine is part of nitro-toluidines class, whose chemical structure is shown in Figure 3.

5-nitro-*o*-toluidina

5-nitro-*o*-toluidina face parte din grupul nitro-toluidinelor, a căror structură chimică este prezentată în Figura 3.

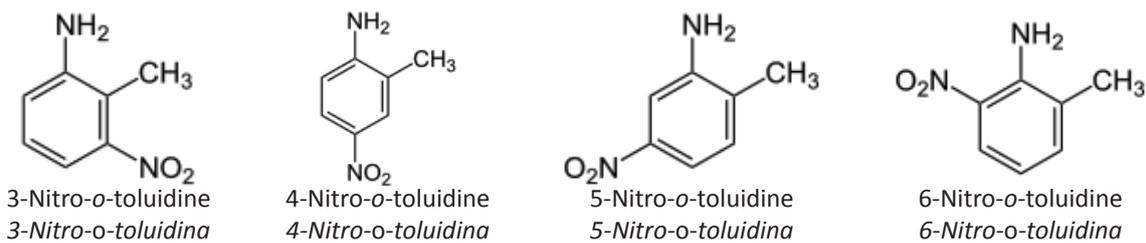


Figure 3. Nitro-toluidine structure
 Figura 3. Structura nitro-toluidinelor

5-nitro-*o*-toluidine is a compound included in the composition of the pigments used in dyeing the leather industry. Latest studies on products dyed with such pigments identified adverse health effects caused by the presence of 5-nitro-*o*-toluidine that causes eye irritation, interference with oxygen transport by blood. High amine concentrations can lead to breathing problems, dizziness and even death.

5-nitro-*o*-toluidina este un compus ce intră în compoziția pigmentilor utilizați la vopsirea produselor din industria de pielărie. Ultimele studii efectuate pe produse vopsite cu astfel de pigmenți au identificat efecte negative asupra sănătății cauzate de prezența 5-nitro-*o*-toluidinei prin producerea de iritații la nivelul ochilor, interferența asupra transportului oxigenului de către sânge. Concentrații mari ale aminei pot duce la probleme de respirație, stări de amețeală și chiar moarte.

The substance has carcinogenic potential; studies on rats show that it favors liver cancer development.

Substanța are potențial cancerigen, studiile efectuate pe șobolani demonstrează faptul că este favorizată apariția cancerului la ficat.

Given the importance of the presence of these amines in leather products, the paper aims at implementing an instrumental analytical method for the determination of aromatic amines in the finished leather.

Având în vedere importanța prezenței în produsele din piele a acestor amine, lucrarea își propune implementarea unei metode analitice instrumentale pentru determinarea aminelor aromatice în pielea finită.

In order to characterize/confirm the content of aromatic amines derived from azo dyes present in dyed leather, gas chromatography method was used and validated with the most accurate and reproducible results regarding the compounds analyzed, consistent with the environmental requirements of leather products.

În vederea caracterizării/confirmării conținutului de amine aromatice derivate din colorații azoici prezenți în pieile vopsite, s-a utilizat metoda gaz-cromatografică și s-a validat cu rezultate cât mai corecte în ceea ce privește compoziții analizate, reproductibile, în concordanță cu cerințele ecologice ale produselor din piele.

MATERIALS AND METHOD

Materials

Bovine leather dyed in the laboratory using azo dyes were analysed, prepared according to standard EN ISO 17234-1:2015.

Reagents:

- methanol;
- t-butyl methyl ether;
- sodium dithionite, minimum purity 87%;
- aqueous solution of sodium dithionite, 200 mg/ml, prepared daily;
- n-hexane;
- amines
- methanolic sodium hydroxide 20% (m/v), 20 g of NaOH dissolved in 100 ml of methanol;
- distilled water – grade 3 according to SR EN ISO 3696:2002 - Water used for analytical laboratories. Specifications and methods of analysis.
- standard solution for amine process control: 30 µg amine/ml methanol freshly prepared from the standard solution.

Equipment

- Gas chromatograph coupled with mass spectrometer (DSQ II - Focus GC) - Thermo Scientific - used for separation and identification of aromatic compounds.
 - Capillary column: TR 5MS: 5% phenyl – 95% dimethylpolixiloxane, length: 60 m, diameter: 0.32 mm, film thickness: 0.25 µm
 - Flame ionization detector
 - Split/split less injector
- Ultrasonic bath with thermostat - Elmasonic S 15 H - used for processing the analyzed samples
- Rotary evaporator LABOROTA eco 4000 - Heidolph - used for concentration of aromatic amine solutions to be analyzed by GC-MS;

Method

The standard used is EN ISO 17234-1:2015: Chemical tests for the determination of certain azo colorants in dyed leathers - Part 1 - Determination of certain aromatic amines derived from azo colorants. Parameters included in the methodology for the validation of chromatographic method are:

- exactness (trueness and precision);
- accuracy;
- sensitivity;
- detection limit;
- quantification limit;
- scope of work;
- linearity.

MATERIALE ŞI METODE

Materiale

S-au analizat piei bovine vopsite în laborator cu coloranți azoici, ce au fost pregătite conform standardului SR EN ISO 17234-1:2015.

Reactivi:

- metanol;
- t-butyl metil eter;
- ditionit de sodiu, puritate minimă 87%;
- soluție apoasă de ditionit de sodiu, 200 mg/ml;
- n-hexan;
- amine (4-aminobifenil, benzidină, 5-nitro-*o*-toluidină)
- hidroxid de sodiu metanolic 20% (m/v), 20 g NaOH dizolvat în 100 ml metanol;
- apă distilată – grad 3 conform SR EN ISO 3696:2002.
- soluție standard pentru controlul procesului aminei: 30 µg amină/ml metanol preparată proaspăt din soluția standard.

Aparatura

- Gaz cromatograf cuplat cu spectrometru de masă (DSQ II – Focus GC) – Thermo Scientific – utilizare pentru separarea și identificarea compușilor aromatici
 - coloana capilară: TR 5MS: 5% fenil – 95% dimetilpolixiloxan, lungime: 60 m, diametru interior: 0,32 mm, grosimea filmului: 0,25 µm
 - detector cu ionizare în flacără
 - injector Split/Split less
- Baie cu ultrasunete prevăzută cu termostat – Elmasonic S 15 H – utilizată pentru prelucrarea intermediară a probelor analizate
- Rotavapor LABOROTA 4000 eco – Heidolph – utilizat la concentrarea soluțiilor aminelor aromatice ce urmează a fi analizate prin tehnica GC-MS;

Descrierea metodei

Standardul ce a stat la baza metodei analitice este „SR EN ISO 17234-1:2015 – Piele. Analize chimice pentru determinarea anumitor coloranți azoici din pieile vopsite – Partea 1 – Determinarea anumitor amine aromatice derivate din coloranții azoici”, parametrii incluși în metodologia de validare a metodei cromatografice fiind:

- Exactitatea (justețea și fidelitatea);
- Precizia;
- Sensibilitatea;
- Limita de detecție;
- Limita de cuantificare;
- Domeniul de lucru;
- Liniaritatea.

EXPERIMENTAL

The studies were performed on laboratory bovine hides which have been dyed with known concentrations of amine (4-aminobiphenyl, benzidine, 5-nitro-*o*-toluidine). A total of 10 specimens were made of each individual leather sample treated with one of three amines. For each specimen, the steps described in SR EN ISO 17234-1: 2015 - "Skin. Chemical analysis for the determination of certain azo colorants in dyed leathers - Part 1 - Determination of certain aromatic amines derived from azo colorations were followed, namely:

- reductive cleavage with sodium dithionite solution for 30 minutes at 70°C ± 2°C;
- liquid-liquid extraction with t-butyl methyl ether to the column of Kieselgel;
- concentration of the extract obtained in a vacuum rotary evaporator at 50°C;
- taking the residue with methanol;
- injecting the solution into GC-MS.

4-aminobiphenyl Determination and Method Validation

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Studiile au fost efectuate pe piei bovine vopsite ce au fost obținute experimental în laborator, cu concentrații cunoscute ale aminelor luate în studiu (4-aminobifenil, benzidină, 5-nitro-*o*-toluidină). S-a realizat un număr de 10 epruvete din fiecare eșantion de piele tratată individual cu câte una dintre cele trei amine. Pentru fiecare epruvetă s-au urmat pașii descriși în standardul SR EN ISO 17234-1:2015 – „Piele. Analize chimice pentru determinarea anumitor coloranți azoici din pieile vopsite – Partea 1 – Determinarea anumitor amine aromatice derivate din coloranții azoici” respectiv:

- Scindare reductivă cu soluție de ditionit de sodiu timp de 30 min la temperatura de 70°C±2°C;
- Extracție lichid-lichid cu t-butyl metil eter cu trecere prin coloana de Kieselgur;
- Concentrarea extractului obținut într-un rotavapor cu vid la temperatura de 50°C;
- Preluarea reziduului cu metanol;
- Injectarea soluției în GC-MS.

Determinarea 4-aminobifenilului și validarea metodei

Table 1: Initial data of 4-aminobiphenyl

Tabelul 1: Date inițiale 4-aminobifenil

Concentration <i>Concentrație</i>	50 µg/ml
Compound <i>Compus</i>	4-aminobiphenyl <i>4-aminobifenil</i>
Number of analyses <i>Număr de analize</i>	10

Table 2: Results obtained from 4-aminobiphenyl analysis

Tabelul 2: Rezultate obținute din analiza 4-aminobifenilului

Y_i Integrated mass units Y_i <i>unități de masă integrate</i>	X_i (det., in µg/ml) X_i <i>(det., în µg/ml)</i>	Y_i Integrated mass units Y_i <i>unități de masă integrate</i>	X_i (det., in µg/ml) X_i <i>(det., în µg/ml)</i>
135771170	56.93	118236753	51.85
126862003	54.35	119284318	52.15
138820772	57.81	120794081	52.59
122394756	53.05	114240328	50.69
121889868	52.90	116439710	51.32

Table 3: Interpretation of results
 Tabelul 3: Interpretarea rezultatelor

Accuracy Exactitatea	Range Domeniu	Value Valoare
$Accuracy / Exactitate \% = \frac{X_{mediu}}{\mu} 100$	90-110%	106.73
$Bias \% = \frac{X_{mediu} - \mu}{\mu} 100$	-	6.73 %
Reliability Fidelitatea	Range Domeniu	Value Valoare
$CV (RSD) \% = \frac{s}{X_{mediu}} \times 100$	2-20%	4.39%
Repeatability Repetabilitatea		
$r = 2.8 \times s_r$		6.57 µg/ml

Table 4: Sensitivity
 Tabelul 4: Sensibilitatea

Y_i Integrated mass units Y_i unități de masă integrate	X_i (det., in µg/ml) X_i (det., în µg/ml)
28744397	25
107173802	50
285953275	100

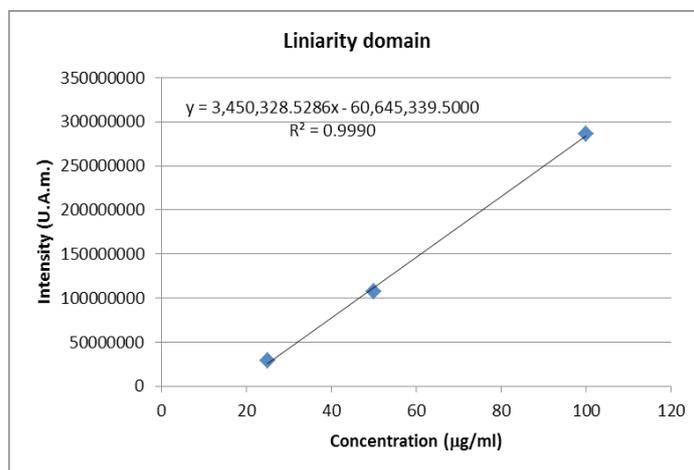


Figure 4. Linearity domain of 4-aminobiphenyl
 Figura 4. Domeniu de liniaritate 4-aminobifenil

Linear regression equation function is of the form:

$y = 3450328,586x - 60645339,50$
 b= slope calibration
 $b = 3450328,586 \text{ area units} \times \mu\text{g}^{-1}$
 $R^2 = 0,9990$

Ecuatia funcției de regresie liniară este de forma:

$y = 3450328,586x - 60645339,50$
 b = panta curbei de etalonare
 $b = 3450328,586 \text{ unități arie} \times \mu\text{g}^{-1}$
 $R^2 = 0,9990$

Table 5: Values of limit of detection, limit of quantification and working range

Tabelul 5: Valorile limitei de detecție, limitei de cuantificare și domeniului de lucru

	Formula <i>Formula</i>	Value <i>Valoare</i>
Limit of detection <i>Limita de detecție</i>	LoD = 3 s	0.1447 $\mu\text{g/ml}$
Limit of quantification <i>Limita de cuantificare</i>	LoQ = 10 s	0.0482 $\mu\text{g/ml}$
Working range <i>Domeniul de lucru</i>		
Lower limit <i>Limita inferioară</i>		LI = 25 $\mu\text{g/ml}$
Upper limit <i>Limita superioară</i>		LS = 100 $\mu\text{g/ml}$

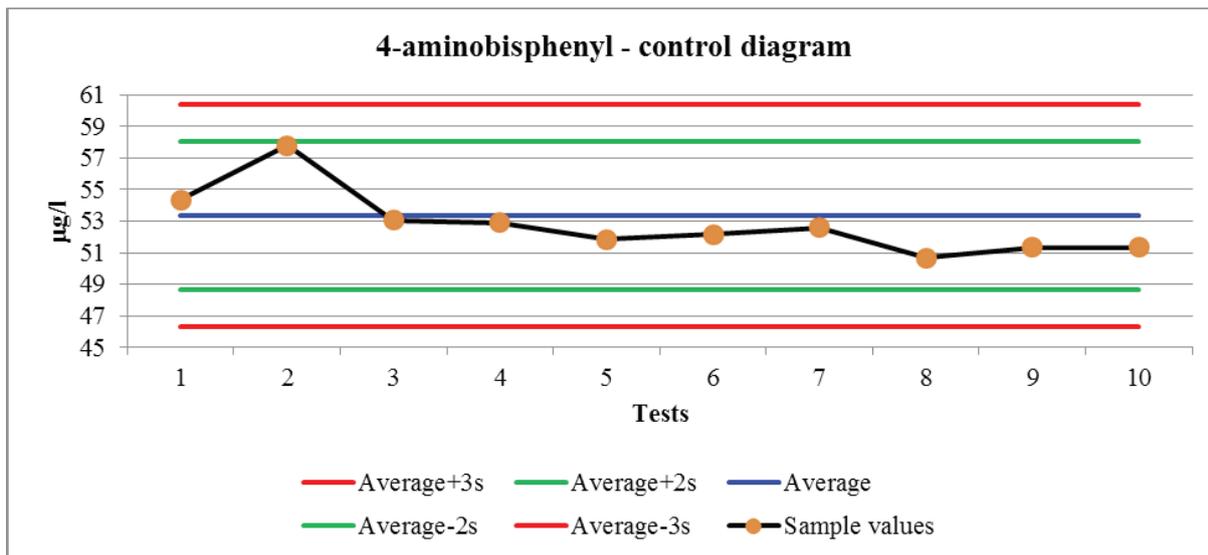


Figure 5. 4-aminobisphenyl control diagram
 Figura 5. Diagrama de control 4-aminobisfenil

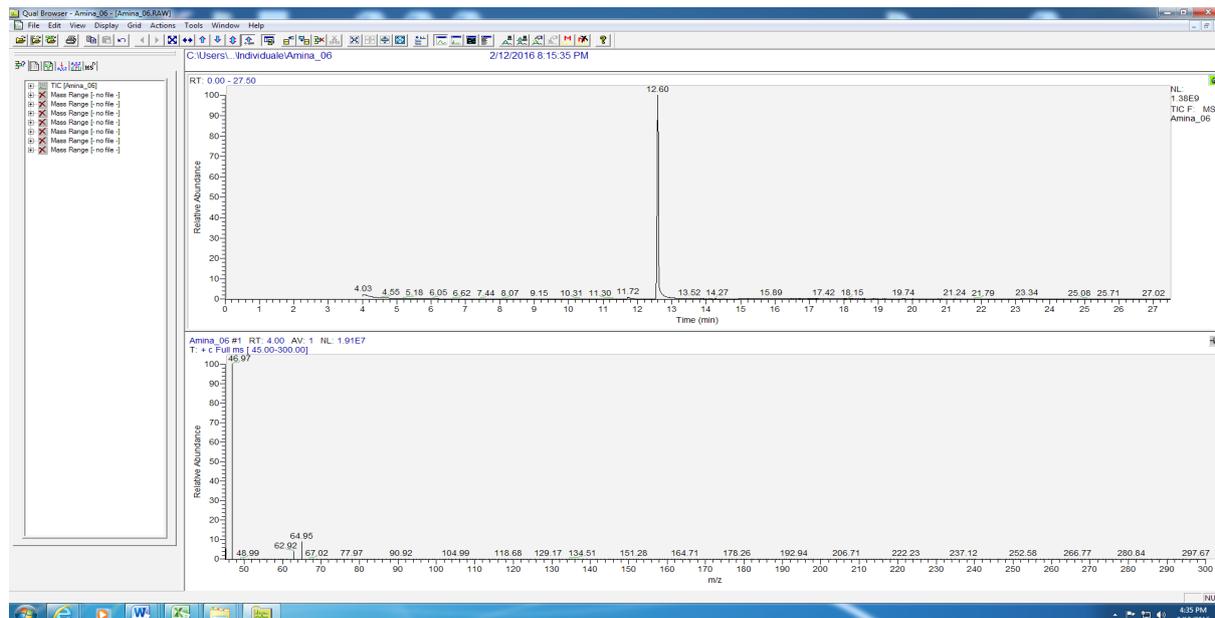


Figure 6. 4-aminobisphenyl GC-MS chromatogram
 Figura 6. Cromatograma GC-MS pentru 4-aminobisfenil

Benzidine Determination and Method Validation

Determinarea benzidinei și validarea metodei

Table 6: Initial data of benzidine

Table 6: Date inițiale benzidină

Concentration <i>Concentrație</i>	50 µg/ml
Compound <i>Compus</i>	Benzidine <i>Benzidină</i>
Number of analyses <i>Număr de analize</i>	8

Table 7: Results obtained from benzidine analysis

Table 7: Rezultate obținute din analiza benzidinei

Y_i Integrated mass units <i>Y_i</i> <i>unități de masă integrate</i>	X_i (det., in µg/ml) <i>X_i</i> <i>(det., în µg/ml)</i>	Y_i Integrated mass units <i>Y_i</i> <i>unități de masă integrate</i>	X_i (det., in µg/ml) <i>X_i</i> <i>(det., în µg/ml)</i>
18907936	52.45	20498313	54.76
18015238	51.16	18314791	51.59
18300144	51.57	18135322	51.33
20753972	55.13	15793059	47.93

Table 8: Interpretation of results

Tabelul 8: Interpretarea rezultatelor

Accuracy <i>Exactitatea</i>	Range <i>Domeniu</i>	Value <i>Valoare</i>
Accuracy / <i>Exactitate</i> % = $\frac{X_{mediu}}{\mu} = 100$	90-110%	103.98
Bias % = $\frac{X_{mediu} - \mu}{\mu} \times 100$	-	3.98 %
Reliability <i>Fidelitatea</i>	Range <i>Domeniu</i>	Value <i>Valoare</i>
CV (RSD) % = $\frac{s}{X_{mediu}} \times 100$	2-20%	4.34
Repeatability <i>Repetabilitatea</i>		
$r = 2.8 \times s_r$		5.43 µg/ml

Table 9: Sensitivity

Tabelul 9: Sensibilitatea

Y_i Integrated mass units Y_i <i>unități de masă integrate</i>	X_i (det., in µg/ml) X_i <i>(det., în µg/ml)</i>
28744397	25
107173802	50
285953275	100
1121860955	200

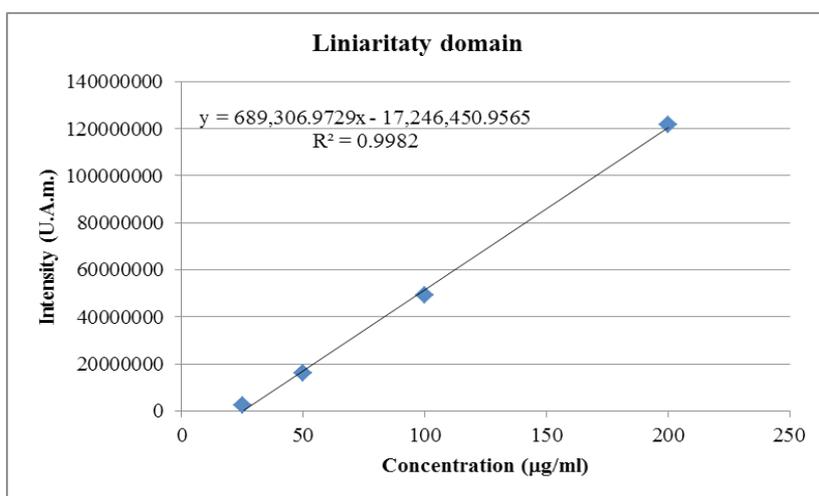


Figure 7. Benzidine linearity domain

Figura 7. Domeniu de liniaritate benzidină

Linear regression equation function is of the form:

$$y = 689306,9729x - 17246450,9565$$

b= slope calibration
 b = 689306,9729 area units x μg^{-1}
 R2 = 0,9982

Ecuția funcției de regresie liniară este de forma:

$$y = 689306,9729x - 17246450,9565$$

b= panta curbei de etalonare
 b = 689306,9729 unități arie x μg^{-1}
 R2 = 0,9982

Table 10: Values of limit of detection, limit of quantification and working range

Tabelul 10: Valorile limitei de detecție, limitei de cuantificare și domeniului de lucru

	Formula <i>Formula</i>	Value <i>Valoare</i>
Limit of detection <i>Limita de detecție</i>	LoD = 3 s	0.4616 $\mu\text{g}/\text{ml}$
Limit of quantification <i>Limita de cuantificare</i>	LoQ = 10 s	1.5387 $\mu\text{g}/\text{ml}$
Working range <i>Domeniul de lucru</i>		
Lower limit <i>Limita inferioară</i>		LI = 25 $\mu\text{g}/\text{ml}$
Upper limit <i>Limita superioară</i>		LS = 200 $\mu\text{g}/\text{ml}$

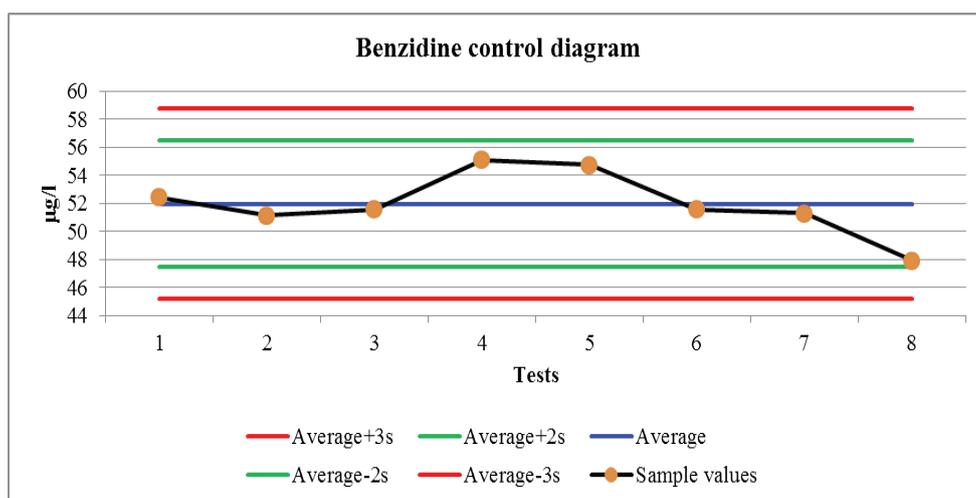


Figure 8. Benzidine control diagram

Figura 8. Diagrama de control benzidina

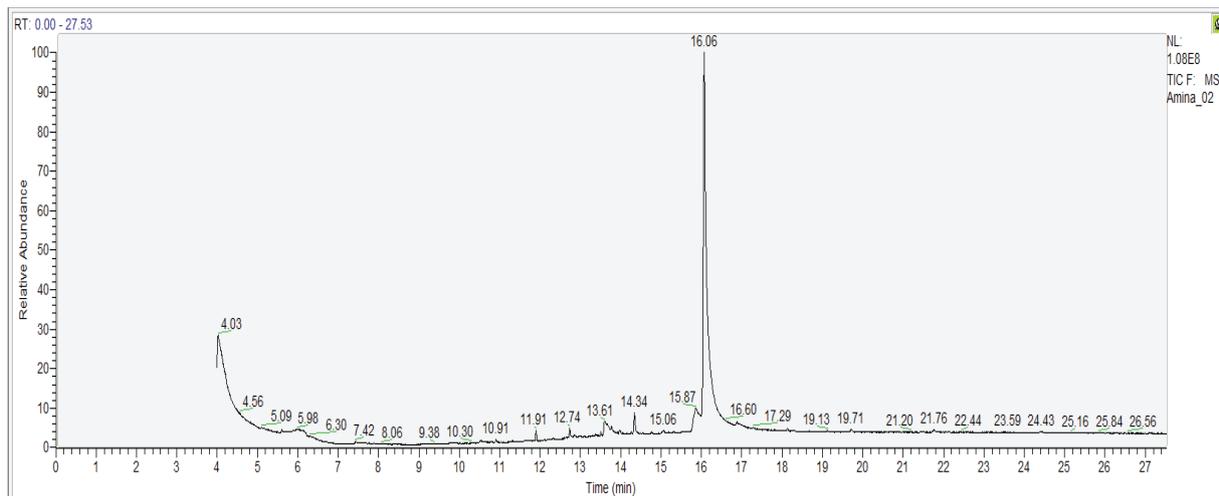


Figure 9. Benzidine GC-MS chromatogram

Figura 9. Cromatograma GC-MS pentru benzidină

5-nitro-*o*-toluidine Determination and Method Validation

Determinarea 5-nitro-*o*-toluidinei și validarea metodei

Table 11: Initial data of 5-nitro-*o*-toluidine

Tabelul 11: Date inițiale 5-nitro-*o*-toluidină

Concentration <i>Concentrație</i>	50 µg/ml
Compound <i>Compus</i>	5-nitro- <i>o</i> -toluidine <i>5-nitro-<i>o</i>-toluidină</i>
Number of analyses <i>Număr de analize</i>	10

Table 12: Results obtained from 5-nitro-*o*-toluidine analysis

Tabelul 12: Rezultate obținute din analiza 5-nitro-*o*-toluidinei

Y_i Integrated mass units Y_i <i>unități de masă integrate</i>	X_i (det., in µg/ml) X_i <i>(det., în µg/ml)</i>	Y_i Integrated mass units Y_i <i>unități de masă integrate</i>	X_i (det., in µg/ml) X_i <i>(det., în µg/ml)</i>
1572098500	52.45	139261807	51.59
1497543548	51.16	1377947260	51.33
1569498199	51.57	1285159747	47.93
1492700267	55.13	1302565826	61.00
1466693430	54.76	1258529985	56.48

Table 13: Interpretation of results

Tabelul 13: Interpretarea rezultatelor

Accuracy <i>Exactitatea</i>	Range <i>Domeniu</i>	Value <i>Valoare</i>
Accuracy / <i>Exactitate</i> % $\frac{X_{mediu}}{\mu} = 100$	90-110%	106.68
Bias % $\frac{X_{mediu} - \mu}{\mu} = 100$	-	6.68 %
Reliability <i>Fidelitatea</i>	Range <i>Domeniu</i>	Value <i>Valoare</i>
CV (RSD) % = $\frac{S}{X_{mediu}} \times 100$	2-20%	6.81
Repeatability <i>Repetabilitatea</i>		
$r = 2.8 \times s_r$		10.17 µg/ml

Table 14: Sensitivity

Tabelul 14: Sensibilitatea

Y_i Integrated mass units Y_i <i>unități de masă integrate</i>	X_i (det., in µg/ml) X_i (det., în µg/ml)
57831736	25
229164260	50
559559916	100
1745104501	200

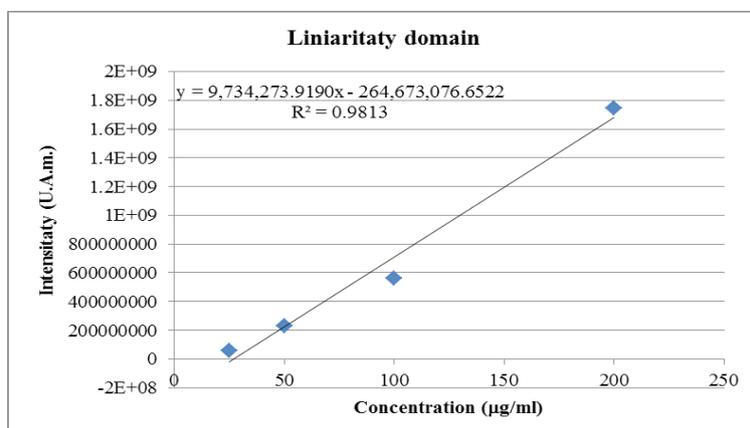


Figure 10. 5-nitro-*o*-toluidine linearity domain
Figura 10. Domeniu de liniaritate 5-nitro-*o*-toluidină

Linear regression equation function is of the form:

$$y = 9734273,9190x - 264673076,6522$$

b= slope calibration

$$b = 9734273,9190 \text{ area units} \times \mu\text{g}^{-1}$$

$$R^2 = 0,9813$$

Ecuția funcției de regresie liniară este de forma:

$$y = 9734273,9190x - 264673076,6522$$

b= panta curbei de etalonare

$$b = 9734273,9190 \text{ unități arie} \times \mu\text{g}^{-1}$$

$$R^2 = 0,9813$$

Table 15: Values of limit of detection, limit of quantification and working range

Tabelul 15: Valorile limitei de detecție, limitei de cuantificare și domeniului de lucru

	Formula <i>Formula</i>	Value <i>Valoare</i>
Limit of detection <i>Limita de detecție</i>	LoD = 3 s	3.9114 μg/ml
Limit of quantification <i>Limita de cuantificare</i>	LoQ = 10 s	13.038 μg/ml
Working range <i>Domeniul de lucru</i>		
Lower limit <i>Limita inferioară</i>		LI = 25 μg/ml
Upper limit <i>Limita superioară</i>		LS = 200 μg/ml

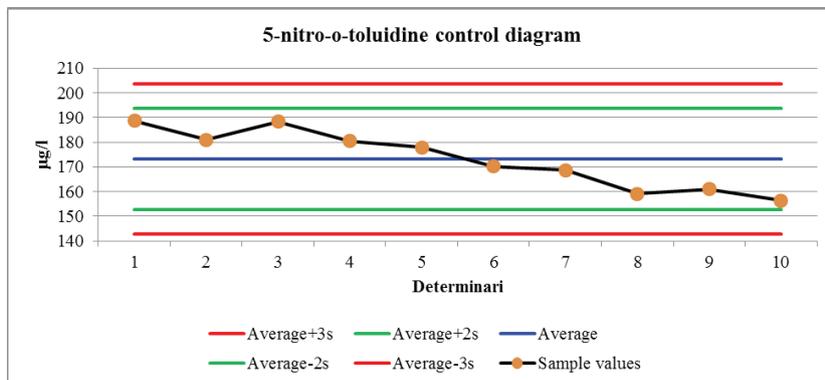


Figure 11. 5-nitro-o-toluidine control diagram
Figura 11. Diagrama de control 5-nitro-o-toluidină

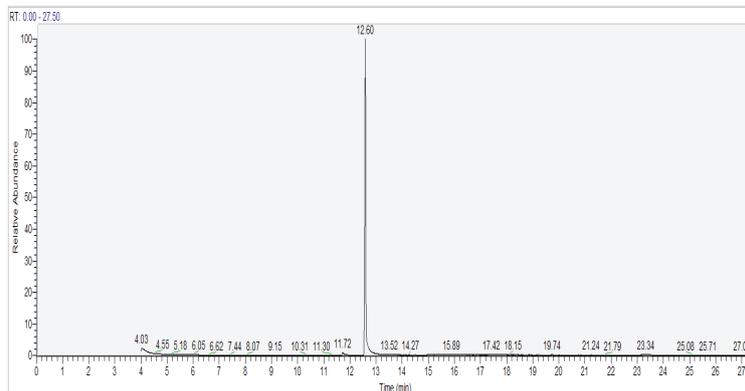


Figure 12. 5-nitro-o-toluidine GC-MS chromatogram
Figura 12. Cromatograma GC-MS pentru 5-nitro-o-toluidină

CONCLUSIONS

This paper presents the implementation of a gas chromatographic instrumental method for determining aryl amines and its validation.

The official leather testing method is established by EN ISO 17234-1:2015: "Leather -- Chemical tests for the determination of certain azo colorants in dyed leathers -- Part 1: Determination of certain aromatic amines derived from azo colorants".

The calculation of performance parameters for the studied method leads to the following conclusions:

- linearity range of the method is between 12-200 µg/ml, where the correlation coefficient was in the range of 0.9857-0.9990. For good linearity, the correlation coefficient that characterizes the regression must be between 0.980 and 1;
- detection limit of the amines ranges from 0.46 µg/ml to 4.4 µg/ml;
- the limit of quantification of the amines ranges from 1.53 µg/ml to 14.8 µg/ml;
- the accuracy is between 86.61% and 106.75% and represents the approximation of the actual value and the value found in the sample. For a gas chromatographic method, the accuracy performance must be within 85-110%;

The validated analytical method for the determination of aromatic amines in leather meets all the conditions required to be used and applied for the stated purposes.

It has been shown that this method can be used as it is repetitive and reproducible.

Acknowledgment

This study was funded by ANCSI in the 2016-2017 national research program, project code PN 16 34 04 03, contract no. 26/14.03.2016.

CONCLUZII

Lucrarea prezintă implementarea unei metode instrumentale gaz-cromatografice pentru determinarea aril aminelor și validarea acesteia.

Metoda de testare oficială pentru piele este stabilită prin standardul EN ISO 17234-1:2015: „Analize chimice pentru determinarea anumitor coloranți azoici din pieile vopsite – Partea 1 – Determinarea anumitor amine aromatice derivate din coloranții azoici”.

Din calculul parametrilor de performanță ai metodei studiate reies următoarele concluzii:

- Domeniul de liniaritate al metodei este cuprins între 12 – 200 µg/ml interval în care valoarea coeficientului de corelație a fost cuprins în intervalul 0,9857 – 0,9990. Pentru o bună liniaritate, coeficientul de corelație ce caracterizează dreapta de regresie trebuie să fie cuprins între 0,980 și 1;
- Limita de detecție a aminelor variază între 0,46 µg/ml și 4,4 µg/ml;
- Limita de cuantificare a aminelor variază între 1,53 µg/ml și 14,8 µg/ml;
- Exactitatea metodei este cuprinsă între 86,61% și 106,75% și reprezintă apropierea dintre valoarea reală și valoarea găsită în proba de analizat. Pentru o metodă gaz cromatografică, performanța pentru exactitate trebuie să fie cuprinsă între 85-110%;

Metoda analitică validată pentru determinarea conținutului de amine aromatice din piele îndeplinește toate condițiile necesare pentru a fi folosită și aplicată în scopurile propuse.

S-a demonstrat că această metodă poate fi folosită deoarece prezintă repetitivitate și reproductibilitate.

Mulțumiri

Acest studiu a fost finanțat de ANCSI în cadrul programului nucleu 2016-2017, cod proiect PN 16 34 04 03, contract 26/14.03.2016.

REFERENCES

1. Deselnicu, D.C., Vasilescu, A.M., Purcarea, A.A., Militaru, G., Sustainable consumption and production in the footwear sector, *Revista de Pielărie Încălțăminte (Leather and Footwear Journal)*, **2014**, 14, 3, 159-180.
2. Deselnicu, V., Deselnicu, D.C., Vasilescu, A.M., Purcarea, A.A., Militaru, G., EU Policy for Sustainable Consumption and Production – EU Ecolabel for footwear, Proceedings of the 5th International Conference on Advanced Materials and Systems - ICAMS 2014, 23-25 October **2014**, Bucharest, 641-646.
3. Deselnicu, D.C., Crudu, M., Ioannidis, I., Brugnoli, F., Environmental aspects for leather from a life-cycle perspective. Part I: Methodology, Proceedings of the 5th International Conference on Advanced Materials and Systems - ICAMS 2014, 23-25 October **2014**, Bucharest, 415-420.
4. Deselnicu, D.C., Crudu, M., Ioannidis, I., Brugnoli, F., Environmental aspects for leather from a life-cycle perspective. Part II: Impact assessment, Proceedings of the 5th International Conference on Advanced Materials and Systems - ICAMS 2014, 23-25 October **2014**, Bucharest, 421-426.
5. Albu, L., Popescu, M., Deselnicu, V., Albu, E., Zainescu, G., Study and practice on alternative eco-friendly process for leather manufacture, Proceedings of the 3rd International Conference on Advanced Materials and Systems - ICAMS 2010, 16-18 September **2010**, 471-476.
6. Crudu, M., Deselnicu, V., Mutlu, M.M., Gulumser, G., Bitlisi, B.O., Basaran, O., Adiguzel Zengin, A.C., New tanning agents based on titanium and zirconium, Proceedings of the 3rd International Conference on Advanced Materials and Systems - ICAMS 2010, 16-18 September **2010**, 27-32.
7. Deselnicu, V., Arca, E., Badea, N., Maier, S.S., Deselnicu, D.C., Alternative process for tanning leather, *Revista de Pielărie Încălțăminte (Leather and Footwear Journal)*, **2008**, 8, 4, 25-34.
8. Albu, L., Deselnicu, V., Miriciu, M., BAT theory and practical reality in Romanian tanneries, Proceedings of the 5th International Conference in Management of Technological Change, book 1, **2007**, 11-20.
9. Crudu, M., Deselnicu, V., Ioannidis, I., Crudu, A., New wet white tanning Agents and Technologies, Proceedings of the 4th International Conference on Advanced Materials and Systems - ICAMS 2012, 27-29 September **2012**, 27-34.
10. Deselnicu, V., Crudu, M., Ioannidis, I., Deselnicu, D.C., Synthetic organic tanning system, Proceedings of the 4th International Conference on Advanced Materials and Systems - ICAMS 2012, 27-29 September **2012**, 41-48.
11. Zăinescu, G., Albu, L., Deselnicu, D., Constantinescu, R.R., Vasilescu, A.M., Nichita, P., Sirbu, C., A new concept of complex valorization of leather wastes, *Mase Plastice*, **2014**, 51, 1, 90-93.
12. Deselnicu, D.C., Ioannidis, I., Emerging market for FOC-leather articles: A real need or just marketing edge, Proceedings of the 4th International Conference on Advanced Materials and Systems - ICAMS 2012, 27-29 September **2012**, 35-40.
13. Constantinescu, R.R., Deselnicu, V., Crudu, M., Macovescu, G., Albu, L., Comparative Study Regarding Leather Biodegradability, *Revista de Pielărie Încălțăminte (Leather and Footwear Journal)*, **2015**, 15, 2, 73-84.

14. Deselnicu, V., Crudu, M., Zăinescu, G., Albu, M.G., Deselnicu, D.C., Guță, S.A., Ioannidis, I., Gurău, D., Alexandrescu, L., Constantinescu, R.R., Chirilă, C., Macovescu, G., Bostaca, G., Innovative Materials and Technologies for Sustainable Production în Leather and Footwear Sector, *Revista de Pielărie Încălțăminte (Leather and Footwear Journal)*, **2014**, 14, 3, 147-158.
15. Brugnoli, F., Gonzalez-Quijano, G., Albu, L., The First Social & Environmental Report of the European Leather Industry, *Revista de Pielărie Încălțăminte (Leather and Footwear Journal)*, **2013**, 13, 1, 21-48.
16. <https://en.wikipedia.org/wiki/Benzidine>.
17. <https://en.wikipedia.org/wiki/4-Aminobiphenyl>.

Article received/Data primirii articolului: 09.06.2016

Accepted/Acceptat la data: 18.07.2016

INFLUENCE OF TREADS GROOVE, HARDNESS AND CONTAMINANTS ON THE SLIP RESISTANCE OF OUTSOLE OF HIGH-HEELED SHOES

INFLUENȚA CANELURILOR, DURITĂȚII ȘI CONTAMINANȚILOR ASUPRA REZISTENȚEI LA ALUNECARE A TĂLPILOR PANTOFILOR CU TOC ÎNALT

Ying SONG^{1,2}, Haojun FAN^{1,2}, Bo XU^{1,2}, Sijia REN¹, Jianxin Wu³, Jin ZHOU^{1,3*}

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

²Key Laboratory for Leather Chemistry and Engineering of the Education Ministry, Chengdu 610065, P.R. China

³Science Lab, Zhejiang Red Dragonfly Footwear Co., Ltd., Wenzhou 325105, P.R. China

INFLUENCE OF TREADS GROOVE, HARDNESS AND CONTAMINANTS ON THE SLIP RESISTANCE OF OUTSOLE OF HIGH-HEELED SHOES

ABSTRACT. The aim of this study was to explore the interaction effects of hardness (75A, 80A, 90A), structures of tread groove (spacing, width, depth and orientation) and contaminants (dry, wet and vegetable oil) on coefficient of friction (COF) of TPU outsole of high-heeled shoe, by application the SATRA whole shoe tester with normalized ceramic tile. Results of univariate analysis show that (1) in the dry condition, orientation of tread groove was the main factor impacting the COF of TPU outsole; (2) 'Orientation * contaminant', 'Hardness * contaminant' and 'Orientation * hardness * contaminant' had significant interaction impact on COF; (3) COF at the hardness of 80A was lower than that of 70A and 90A in the dry condition; while, those in the wet and oil conditions were controversial. Overall, variables of hardness, contaminant and orientation of tread groove were main influence factors in terms of slip resistance.

KEY WORDS: coefficient of friction; hardness; contaminants; tread groove

INFLUENȚA CANELURILOR, DURITĂȚII ȘI CONTAMINANȚILOR ASUPRA REZISTENȚEI LA ALUNECARE A TĂLPILOR PANTOFILOR CU TOC ÎNALT

REZUMAT. Scopul acestui studiu a fost acela de a explora efectele interacțiunii dintre duritate (75A, 80A, 90A), structura canelurilor tălpilor (distanță, lățime, adâncime și orientare) și contaminanți (uscat, cu apă și cu ulei vegetal) asupra coeficientului de frecare (COF) al tălpilor din TPU la pantofii cu toc înalt, utilizând dispozitivul SATRA pentru testarea întregului pantof cu plăci ceramice normalizate. Rezultatele analizei univariate arată că: (1), în stare uscată, orientarea canelurilor a reprezentat principalul factor care a influențat COF al tălpilor din TPU; (2) combinațiile „Orientare * contaminant”, „Duritate * contaminant” și „Orientare * duritate * contaminant” au avut un impact semnificativ asupra COF; (3) COF la duritatea 80A a fost mai mic decât în cazul durităților 70A și 90A în stare uscată, iar valorile obținute în condiții de contaminare cu apă și cu ulei au fost controversate. În general, duritatea, contaminanții și orientarea canelurilor au reprezentat principalii factori care influențează rezistența la alunecare.

CUVINTE CHEIE: coeficient de frecare; duritate; contaminanți; canelură

L'INFLUENCE DES RAINURES, DE LA DURETÉ ET DES CONTAMINANTS SUR LA RÉSISTANCE AU GLISSEMENT DES SEMELLES DE CHAUSSURES À TALONS HAUTS

RÉSUMÉ. Le but de cette étude a été d'étudier les effets de l'interaction de la dureté (75A, 80A, 90A), de la structure de rainures (distance, largeur, profondeur et orientation) et des contaminants (sec, humide et huile végétale) sur le coefficient de frottement (COF) des semelles de TPU de chaussures à talon haut, par l'application du testeur de la chaussure entière SATRA aux carreaux de céramique normalisés. Les résultats de l'analyse univariée montrent que : (1) à l'état sec, l'orientation des rainures a été le principal facteur impactant le COF des semelles de TPU ; (2) les combinaisons "Orientation * contaminant", "Dureté * contaminant" et "Orientation * dureté * contaminant" ont eu un impact significatif sur le COF ; (3) COF pour la dureté 80A a été inférieur à la dureté 70A et 90A à l'état sec, et les valeurs obtenues dans des conditions de contamination de l'eau et de l'huile ont été controversées. Généralement, la dureté, les contaminants et l'orientation des rainures ont été les principaux facteurs qui influencent la résistance au glissement.

MOTS CLÉS: coefficient de frottement, dureté, contaminants, rainure

* 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

Incidences such as slip and fall are common in both workplaces and leisure activities [1]. It was reported [2] that in the UK, 20% of injury accidents were on account of the slip; while, those happened in the US were 20% in family, 18% in public places and 17% in industry [3]. Non-slip could be defined as the ability of a material to overcome the slip [4] and it is quantified by the coefficient of friction (COF). The higher COF, the better slip resistance. Since outsole is the only shoe part in contact with the ground, it is critical to explore the correlation between the characteristics of outsole and the COF, so as to build a guidance of safety while designing the outsole.

Key parameters of outsole can be summarized in the aspects of materials, structure of tread groove and hardness, where the structure of tread groove was represented with beveled edge, microscopic and macroscopic roughness, width, depth, orientation and contact area [1, 5-10]. Moreover, external environment, including pavement materials and contaminants, was a potential factor contributing to the accident of slip.

In current literature, correlations between the characteristics of outsole and the COF were studied. Gronqvist [11] assessed the slip resistance on contaminated floors using new and used safety shoes with rectangular, waveform, and triangular sole tread patterns and he suggested that reasonable design of tread groove was an effective approach in the dispersion of contaminants, by which potential ability of outsole in terms of slip resistance was promoted [9, 12-14]. Research of Leclercq *et al.* [12] showed that patterns of tread significantly affected the COF on the dry and contaminated conditions. Further, Tisserand [13] pointed out that treaded sole achieved a higher COF than that of smooth one on a dry smooth floor while loading hydrodynamic pressure; his finding also suggested that the tread groove on the sole should be long enough to drain liquids away from the maximum pressure areas under foot. Strandberg [15] also indicated that the texture and pattern on the sole should allow contaminants flow between their cavities and away from the contact surfaces to speed up the squeeze-film process. Li *et al.* [1, 7-8] discussed

INTRODUCERE

Accidentele legate de alunecare și cădere sunt comune la locurile de muncă și în activitățile de petrecere a timpului liber [1]. S-a raportat [2] că în Marea Britanie 20% din accidente au avut loc din cauza alunecării; în timp ce, în SUA, 20% din accidente au avut loc în familie, 18% în locuri publice și 17% în industrie [3]. Antideraparea poate fi definită ca fiind capacitatea unui material de a preveni alunecarea [4] și este cuantificată prin coeficientul de frecare (COF). Cu cât este mai mare COF, cu atât mai bună este rezistența la alunecare. Întrucât talpa exterioară este singura componentă a pantofului care vine în contact cu solul, este esențial să se analizeze corelația dintre caracteristicile tălpii și COF, în vederea elaborării unor linii directoare cu privire la siguranță la proiectarea tălpii.

Parametrii cheie ai tălpii cuprind materialele, structura canelurilor și duritatea, iar structura canelurilor a fost caracterizată prin marginea teșită, asperități microscopice și macroscopice, lățime, adâncime, orientare și zona de contact [1, 5-10]. Mai mult decât atât, mediul extern, inclusiv materialele de pavaj și contaminanții, reprezintă un potențial factor care contribuie la alunecare.

În literatura actuală există studii ale corelațiilor dintre caracteristicile tălpii și COF. Gronqvist [11] a evaluat rezistența la alunecare pe pardoseli contaminate, utilizând încălțăminte de protecție nouă și folosită, cu caneluri dreptunghiulare, în formă de undă și triunghiulare și a sugerat că designul adecvat al canelurilor de pe suprafața tălpilor este o abordare eficientă în dispersia contaminanților, promovând capacitatea potențială a tălpii exterioare de a mări rezistența la alunecare [9, 12-14]. Cercetările lui Leclercq și colab. [12] au arătat că modelul canelurilor a afectat în mod semnificativ COF în condiții uscate și contaminate. În plus, Tisserand [13] a subliniat faptul că talpa cu caneluri a atins o valoare COF mai mare decât cea netedă pe o podea netedă și uscată în condiții de presiune hidrodinamică; constatările lui au sugerat, de asemenea, că canelurile tălpii trebuie să fie suficient de lungi pentru a permite scurgerea lichidelor din zonele de presiune maximă ale piciorului. Strandberg [15] a indicat, de asemenea, faptul că textura și modelul tălpii trebuie să permită scurgerea

the influence of structures of tread groove on available friction. They first modified the grooves into four widths (3, 6, 9, and 12 mm), five depths (1 to 5 mm in 1 mm increments) and three orientations (parallel, perpendicular and oblique to direction of motion); then they contrasted the variations of COF on three floor surfaces (vinyl, terrazzo and steel) with contaminants of water, detergent and oily, respectively.

However, limitations existed in the current studies: (1) materials used in the above were mainly rubber, which is known as a material with nature of good slip resistance; but ability of slip resistance in soling materials such as thermoplastic polyurethanes (TPU) which was largely applied in the shoemaking industry was not obtained; (2) interaction effects within width, depth, spacing between two grooves and orientation were not systematically assessed in terms of whole shoe test; (3) varied hardness and their abilities in slip resistance were not considered in the current knowledge; (4) high-heeled shoes is in nature of fashion and artistic and it is popular in the female population. However, defects such as the less contact area between shoe and ground and increasing instability as heel heighted [16] contributed to a high probability of slip and fall. Unfortunately, rare studies assessed the COF of soling of high-heeled shoe.

Therefore, our study aimed to explore the interaction effects of hardness (75A, 80A, 90A), structures of tread groove (spacing, width, depth and orientation) and contaminants (dry, wet and vegetable oil) on COF of TPU outsole of high-heeled shoe, by application the SATRA STM 603 whole shoe tester with normalized ceramic tile. Two hypotheses were assumed: (1) impacts of structures of tread groove on the COF were significant; (2) hardness was an important variable determining the COF of TPU soling.

METHOD

Experimental Environment

This study was conducted in the laboratory with the temperature and relative humidity of 20.0°C and 60% RH, respectively.

contaminanților dintre cavitățile tălpii și departe de suprafețele de contact pentru a accelera procesul de expulzare a fluidului. Li și colab. [1, 7-8] au discutat despre influența structurilor canelurilor asupra frecării existente. Aceștia au modificat mai întâi canelurile, obținând patru lățimi (3, 6, 9 și 12 mm), cinci adâncimi (de la 1 până la 5 mm în trepte de 1 mm) și trei orientări (paralelă, perpendiculară și oblică pe direcția de mișcare); apoi au comparat variațiile COF pe trei suprafețe de podea (vinil, terrazzo și oțel), utilizând contaminanți precum apa, detergentul și uleiul.

Cu toate acestea, au existat limitări în studiile actuale: (1) materialele utilizate în studiile de mai sus au constat în principal din cauciuc, cunoscut ca material cu rezistență bună la alunecare, dar nu s-a studiat rezistența la alunecare a altor materiale pentru tălpi, cum ar fi poliuretani termoplastici (TPU), aplicați pe scară largă în industria încălțămintei; (2) efectele interacțiunii dintre lățime, adâncime, distanța dintre două caneluri și orientare nu au fost evaluate în mod sistematic, testând pantoful în ansamblu; (3) nu s-a luat în considerare duritatea variabilă și contribuția acesteia la rezistența la alunecare; (4) pantofii cu toc înalt sunt la modă și sunt foarte îndrăgiți de populația de sex feminin. Cu toate acestea, caracteristici precum zona de contact mai mică dintre pantof și sol și creșterea instabilității pe măsură ce crește înălțimea tocului [16] au contribuit la o probabilitate mare de alunecare și cădere. Din păcate, foarte puține studii au evaluat COF al tălpii pantofilor cu toc înalt.

Prin urmare, studiul nostru a avut ca scop explorarea efectelor interacțiunii dintre duritate (75A, 80A, 90A), structura canelurilor (distanță, lățime, adâncime și orientare) și contaminanți (uscat, cu apă și cu ulei vegetal) asupra COF al tălpii din TPU la pantofii cu toc înalt, utilizând dispozitivul SATRA STM 603 pentru a testa pantoful întreg cu plăci ceramice normalizate. S-au emis două ipoteze: (1) impactul structurii canelurilor asupra COF este semnificativ; (2) duritatea este o variabilă importantă care determină COF al tălpii din TPU.

METODĂ

Mediul experimental

Acest studiu a fost efectuat în laborator, în condiții de temperatură de 20,0°C și umiditate relativă de 60% RH.

Devices and Settings

The COF between the soles and the floors was measured by SATRA STM 603 whole shoe tester with normalized ceramic tile. It uses a stationary high-heeled shoe last with a pneumatically driven 400 N normal load. The floor slides underneath the shoe at a constant velocity and a force transducer measures the shear force during foot slide. The hardness of TPU were measured using the LX-A, measuring range: 0~100 HA, head-trip: 2.5 mm, size of pressing head: \varnothing 0.79 mm, dimension: 115*60*25 mm. Available friction testing followed the guidelines established in EN ISO 13287 [17] and the similar ASTM F2913 [18].

Shoes for Testing

In this study, three kinds of hardness (75A, 80A, 90A), four orientations of tread groove changing in width, depth or spacing (orientation relative to motion: parallel (D1), oblique (D2), perpendicular (D3) and cross-shaped (D4); width: 2 mm (width-2), 4 mm (width-4), 6 mm (width-6), 8 mm (width-8), 11 mm (width-11), 17 mm (width-17); depth: 1 mm (depth-1), 2 mm (depth-2) and 3 mm (depth-3); spacing between grooves: 1 mm (space-1), 2 mm (space-2), 4 mm (space-4) and 6 mm (space-6), all the types were made into shoes with 75 mm heel height. Definitions of orientations of tread groove were shown in the Figure 1.

Aparatură și setări

COF dintre talpă și sol a fost măsurat cu dispozitivul SATRA STM 603 cu placă ceramică normalizată. Acesta folosește un pantof staționar cu toc înalt cu o sarcină normală de 400 N acționată pneumatic. Podeaua alunecă sub pantof la o viteză constantă, iar forța de forfecare în momentul alunecării este măsurată cu un traductor de forță. Duritatea TPU a fost măsurată utilizând dispozitivul LX-A, domeniul de măsurare: 0~100 HA, adâncime penetrare: 2,5 mm, dimensiunea capului de presare: \varnothing 0,79 mm, dimensiune: 115*60*25 mm. Testarea frecării existente a urmat liniile directoare stabilite în EN ISO 13287 [17] și în standardul similar ASTM F2913 [18].

Încălțăminte de testat

În acest studiu, s-au realizat pantofi cu toc înalt de 75 mm, utilizând trei tipuri de duritate (75A, 80A, 90A), patru orientări ale canelurilor cu diferite lățimi, adâncimi sau spațieri (orientare în raport cu direcția de mișcare: paralelă (D1), oblică (D2), perpendiculară (D3) și în formă de cruce (D4); lățime: 2 mm (*width-2*), 4 mm (*width-4*), 6 mm (*width-6*), 8 mm (*width-8*), 11 mm (*width-11*), 17 mm (*width-17*); adâncime: 1 mm (*depth-1*), 2 mm (*depth-2*) și 3 mm (*depth-3*); distanța dintre caneluri: 1 mm (*space-1*), 2 mm (*space-2*), 4 mm (*space-4*) și 6 mm (*space-6*). Orientările canelurilor sunt prezentate în Figura 1.

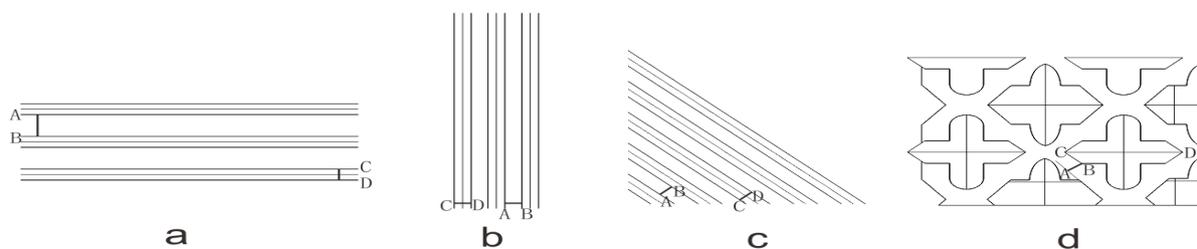


Figure 1. The definition of structures of tread groove (a: parallel orientation; b: perpendicular orientation; c: oblique orientation; d: cross-shaped orientation; AB section: the spacing between grooves; CD section: width)

Figura 1. Definirea structurilor canelurilor (a: orientare paralelă; b: orientare perpendiculară; c: orientare oblică; d: orientare în formă de cruce; secțiune AB: spațiul dintre caneluri; secțiune CD: lățimea canelurilor)

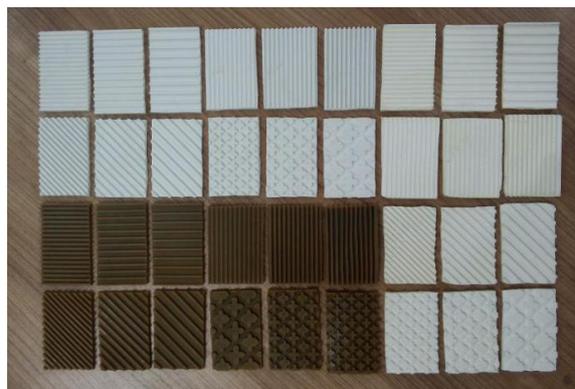


Figure 2. Different structures of tread groove used in the tests and the experimented shoe
 Figura 2. Diferite structuri ale canelurilor folosite în cadrul experimentelor și încălțăminte testată

Contaminant Conditions

There were three contaminant conditions tested in the experiment: dry, wet and oil. In the wet condition, water was applied and replenished on the footwear pad striking area during repeated strikes. The amount of water for each replenishment was 10 ml to build up a thickness determined by surface tension. In the oil condition, 10 ml of vegetable oil was brushed onto the floor to duplicate oil spillage conditions. The thickness of the oil on the floor, in this condition, was controlled by the surface tension. All contaminants were removed from the floor and the footwear pad using absorbent papers after each experimental condition measurement. The floor and the footwear pad were blown dry using a hair drier after the cleaning process.

Test Procedure

All the models of high-heeled shoes were tested in three contaminant conditions individually, where random seeds were randomly arranged. At least five successful measures were made for each trail.

Data Processing and Statistical Analysis

Five measures of each test were first averaged; then One-Sample Kolmogorov-Smirnov confirmed that all data followed the normal distribution. Univariate analysis was applied to explore the interaction effect of width/depth/spacing/orientation of tread groove, outsole hardness and contaminants on the COF. COF was considered as dependent variable;

Condiții de contaminare

În cadrul experimentului s-au testat trei condiții de contaminare: uscat, cu apă și cu ulei. În situația de contaminare cu apă, s-a aplicat apă în mod repetat în zona în care încălțăminte atinge solul. Cantitatea de apă a fost de 10 ml pentru fiecare reprovizionare pentru a ajunge la grosimea determinată de tensiunea de suprafață. În situația de contaminare cu ulei, s-au aplicat cu o pensulă 10 ml de ulei vegetal pe podea pentru a simula condițiile unei scurgeri de ulei. Grosimea uleiului pe podea, în această condiție, a fost controlată de tensiunea superficială. După testarea fiecărei condiții experimentale, s-au îndepărtat toți contaminanții de pe sol și de pe talpa încălțăminte, folosind șervețele absorbante. După curățare, s-au uscat podeaua și talpa încălțăminte folosind un uscător de păr.

Procedura de testare

Toate modelele de pantofi cu toc înalt au fost testate individual în trei condiții de contaminare, în ordine aleatoare. S-au efectuat cel puțin cinci măsurători reușite pentru fiecare încercare.

Prelucrarea datelor și analiza statistică

Mai întâi s-a făcut media a cinci măsurători ale fiecărui test; apoi analiza One-Sample Kolmogorov-Smirnov a confirmat faptul că toate datele au urmat distribuția normală. S-a efectuat analiza univariată pentru a explora efectul interacțiunii dintre lățimea / adâncimea / spațierea / orientarea canelurii, duritatea tălpii și contaminanți asupra COF. COF a fost considerat

Table 1: The parameters of the tread groove

Tabelul 1: Parametrii canelurilor

The structure of tread groove			
<i>Structura canelurilor</i>			
Orientation <i>Orientare</i>	Depth (mm) <i>Adâncime (mm)</i>	Parameters	
		Spacing (mm) <i>Spațiere (mm)</i>	Width (mm) <i>Lățime (mm)</i>
Parallel	2.0	2.0	2.0
<i>Paralelă</i>	2.0	2.0	4.0
Perpendicular	1.0	2.0	2.0
<i>Perpendiculară</i>	2.0	2.0	2.0
Oblique	3.0	2.0	2.0
<i>Oblică</i>	2.0	2.0	2.0
Cross-shaped	2.0	4.0	2.0
<i>În formă de cruce</i>	2.0	6.0	2.0
	2.0	1.1	8.4
	2.0	1.6	11.3
	2.0	2.3	17.0

whereas, structures of treads groove, hardness and contaminants were deemed as independent factors. All the statistical models were operated under SPSS (22.0 V, SPSS Inc., Chicago, USA) with a significant level of 0.05 and 95% confidence interval.

RESULTS

In dry condition, COF of D2 with 75A was significantly lower than that of other three directions ($p = 0.000$ for D2 to D1; $p = 0.000$ for D2 to D3; $p = 0.006$ for D2 to D4); while D3 was recorded with a smaller COF than that of D3 ($p = 0.005$). There are no significant differences within four types of orientations in the hardness of 80A and 90A, respectively. Further, on the wet and oil floors, changes orientations of tread groove did not apparently affect the COF (Figure 2A). The impacts of depth (Figure 2B), width (Figure 2C) and spacing (Figure 2D) of tread grooves on COF were found to be less significant in condition of neither harness nor contaminants. Generally, COF at the hardness of 80A was lower than that of 70A and 90A in the dry condition ($p = 0.000$ for 70A vs. 80A; $p = 0.000$ for 80A vs. 90A; $p = 0.056$ for 70A vs. 90A); while, those in the wet and oil

variabilă dependentă, iar structura canelurilor, duritatea și contaminanții au fost considerați factori independenți. Toate modelele statistice au fost efectuate cu ajutorul programului SPSS (22.0 V, SPSS Inc., Chicago, SUA), cu un nivel de semnificație de 0,05 și un interval de încredere de 95%.

REZULTATE

În stare uscată, COF pentru orientarea D2 cu duritatea 75A a fost semnificativ mai mic decât în cazul celorlalte trei direcții ($p = 0,000$ pentru D2 față de D1; $p = 0,000$ pentru D2 față de D3; $p = 0,006$ pentru D2 față de D4); în cazul D3 s-a înregistrat o valoare a COF mai mică decât cea a D3 ($p = 0,005$). Nu există diferențe semnificative între cele patru tipuri de orientări în ceea ce privește duritățile 80A și 90A. În plus, pe podeaua umedă și contaminată cu ulei, modificarea orientării canelurilor nu pare să fi afectat COF (Figura 2A). Impactul adâncimii (Figura 2B), lățimii (Figura 2C) și spațierii (Figura 2D) canelurilor asupra COF s-a dovedit a fi mai puțin semnificativ la variația durității și a contaminanților. În general, COF la duritatea de 80A a fost mai mic decât în cazul valorilor 70A și 90A în stare uscată ($p = 0,000$ pentru 70A față de

conditions were controversial ($p = 0.000$ for 70A vs. 80A; $p = 0.000$ for 80A vs. 90A; $p = 0.036$ for 70A vs. 90A in wet condition; $p = 0.000$ for 70A vs. 80A; $p = 0.000$ for 80A vs. 90A; $p = 0.011$ for 70A vs. 90A in oil condition).

80A; $p = 0,000$ pentru 80A față de 90A; $p = 0,056$ pentru 70A față de 90A), în timp ce, în condițiile de contaminare cu apă și petrol, valorile COF au fost controversate ($p = 0,000$ pentru 70A față de 80A; $p = 0,000$ pentru 80A față de 90A; $p = 0,036$ pentru 70A față de 90A în stare umedă; $p = 0,000$ pentru 70A față de 80A; $p = 0,000$ pentru 80A față de 90A; $p = 0,011$ 70A față de 90A în cazul contaminării cu ulei).

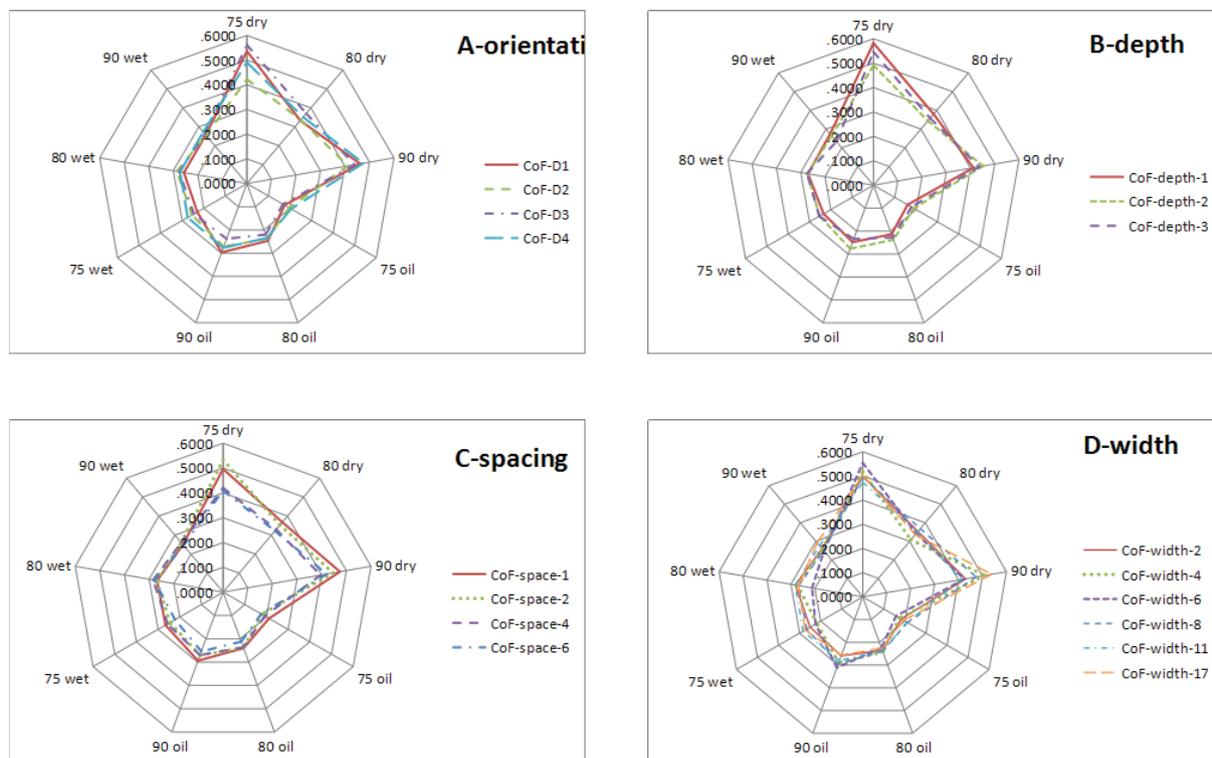


Figure 3. Radar plots of CoF in each contaminant, hardness and tread groove condition.

(Each variable was composed of contaminant and hardness, such as that dry 75 means in the condition of dry and hardness of 75A; 'A' indicated the CoF in condition of contaminant + hardness + orientation; 'B' indicated the CoF in condition of contaminant + hardness + depth; 'C' indicated the CoF in condition of contaminant + hardness + spacing; 'D' indicated the CoF in condition of contaminant + hardness + width)

Figura 3. Diagrame radar ale COF pentru fiecare combinație de contaminant, duritate și tip de caneluri. (Fiecare variabilă a fost compusă din contaminant și duritate, astfel încât 75 *dry* înseamnă în stare uscată și cu duritate de 75A; A indică COF în situația contaminant + duritate + orientare; B indică COF în situația contaminant + duritate + adâncime; C indică COF în situația contaminant + duritate + lățime)

Findings of univariate analysis were shown in the Table 3. In terms of individual effect, variables of hardness ($p = 0.003 < 0.05$) and contaminant ($p = 0.000 < 0.001$) showed significant impacts on the COF of soling; while that of each variable of tread groove was recorded with low significant level in determining the COF. In terms of interaction effects, 'Orientation

Rezultatele analizei univariate au fost prezentate în Tabelul 3. În ceea ce privește efectele individuale, duritatea ($p = 0,003 < 0,05$) și contaminanții ($p = 0,000 < 0,001$) au un impact semnificativ asupra COF al tălpii, în timp ce structura canelurilor a înregistrat un nivel de semnificație redus la determinarea COF. În ceea ce privește efectele interacțiunii, s-a dovedit că COF

* contaminant' ($p = 0.008 < 0.05$), 'Hardness * contaminant' ($p = 0.000 < 0.001$) and 'Orientation * hardness * contaminant' ($p = 0.000 < 0.001$) were found to be significantly affecting the COF.

este afectat în mod semnificativ de următoarele combinații: "Orientare * contaminant" ($p = 0,008 < 0,05$), "Duritate * contaminant" ($p = 0,000 < 0,001$) și "Orientare * duritate * contaminant" ($p = 0,000 < 0,001$).

Table 2: Outcomes of univariate analysis

Tabelul 2: Rezultatele analizei univariate

Source <i>Sursa</i>	dF	F	Sig.
Groove orientation <i>Orientarea canelurilor</i>	3	0.058	0.943
Groove depth <i>Adâncimea canelurilor</i>	2	0.085	0.919
Groove spacing <i>Spațierea canelurilor</i>	3	0.910	0.406
Groove width <i>Lățimea canelurilor</i>	5	0.411	0.664
Hardness <i>Duritate</i>	2	6.179	0.003*
Contaminant <i>Contaminant</i>	2	163.556	0.000**
Orientation * hardness <i>Orientare * duritate</i>	6	0.157	0.959
Orientation * contaminant <i>Orientare * contaminant</i>	6	3.931	0.008*
Depth * hardness <i>Adâncime * duritate</i>	4	0.253	0.906
Depth * contaminant <i>Adâncime * contaminant</i>	4	0.285	0.886
Spacing * hardness <i>Spațiere * duritate</i>	6	0.229	0.921
Spacing * contaminant <i>Spațiere * contaminant</i>	6	0.232	0.919
Width * hardness <i>Lățime * duritate</i>	10	0.920	0.461
Width * contaminant <i>Lățime * contaminant</i>	10	0.306	0.872
Hardness * contaminant <i>Duritate * contaminant</i>	4	57.991	0.000**
Orientation * depth * hardness <i>Orientare * adâncime * duritate</i>	12	0.426	0.789
Orientation * depth * contaminant <i>Orientare * adâncime * contaminant</i>	12	0.479	0.751
Orientation * spacing * hardness <i>Orientare * spațiere * duritate</i>	18	0.385	0.817
Orientation * spacing * contaminant <i>Orientare * spațiere * contaminant</i>	18	0.389	0.815
Orientation * width * hardness <i>Orientare * lățime * duritate</i>	30	1.547	0.212
Orientation * width * contaminant <i>Orientare * lățime * contaminant</i>	30	0.515	0.725
Orientation * hardness * contaminant <i>Orientare * duritate * contaminant</i>	12	26.992	0.000**

*: Significant level was lower than 0.05

** : Significant level was lower than 0.001

*: Nivelul de semnificație a fost mai mic decât 0,05

** : Nivelul de semnificație a fost mai mic decât 0,001

DISCUSSION

COF of TPU outsoles of high-heeled shoe with varied structures of tread groove and hardness were assessed by using the SATRA STM 603 whole shoe tester on three contaminant surfaces, so as to interpret the influence of the tread groove, hardness and contaminant on the slip resistance of TPU outsole. Totally our outcomes show in two aspects: (1) in the dry condition, orientation of tread groove was the main factor impacting the COF of TPU outsole; (2) 'Orientation * contaminant', 'Hardness * contaminant' and 'Orientation * hardness * contaminant' had significant interaction impact on COF; (3) COF at the hardness of 80A was lower than that of 70A and 90A in the dry condition; while, those in the wet and oil conditions were controversial.

It was not surprising in our study to obtain significant COF differences within these factors and similar outcomes were obtained in current literature. Chang [19, 20] has identified several factors affecting slip measurement: the material and roughness of the footwear and floor, floor contaminant conditions, and the slipmeter used. They also indicated that the surface roughness affects the COF of the floor. A rougher floor surface generally leads to a higher COF. Afterwards, Li and Chen [1] assessed effect of shoe width of soling tread groove on the COF with different sole materials, floors, and contaminants by using Brungraber Mark II (BM II) slipmeter. Their findings suggested that tread groove designs were helpful in facilitating contact between the shoe sole and floor on liquid contaminated surface.

In current knowledge, effectiveness of a tread groove design depended on the contaminant, footwear material and floor. The rate of contaminant dispersion was a function of the squeeze-film effect and this determinant of available friction was widely discussed [1, 6-8, 21]. The plowing of contaminant between grooves would likely create a high frequency slip-stick response [22] due to the build-up of force against the leading edge of the groove and the build-up of contaminant within the groove, rather than the constant sliding friction provided by oblique grooves. These conclusions were similar with ours. In this study, the effect of contaminants on the COF was significant;

DISCUȚII

S-a determinat COF al tălpiilor din TPU la pantofii cu toc înalt, cu diferite structuri ale canelurilor și duritate variabilă, utilizând dispozitivul SATRA STM 603 pentru a testa trei suprafețe contaminate, în vederea stabilirii influenței canelurilor, durității și contaminantului asupra rezistenței la alunecare a tălpii din TPU. Rezultatele arată trei aspecte: (1) în stare uscată, orientarea canelurilor a fost principalul factor cu impact asupra COF al tălpii din TPU; (2) combinațiile „Orientare * contaminant”, „Duritate * contaminant” și „Orientare * duritate * contaminant” au avut un impact semnificativ asupra COF; (3) COF la duritatea 80A a fost mai mic decât în cazul durităților 70A și 90A în stare uscată, iar valorile obținute în condiții de contaminare cu apă și cu ulei au fost controversate.

Faptul că în acest studiu s-au obținut diferențe semnificative ale COF pentru acești factori nu a fost surprinzător, având în vedere că studiile actuale au dus la rezultate similare. Chang și colab. [19, 20] au identificat mai mulți factori care afectează determinarea alunecării: materialul și rugozitatea încălțămintei și podelei, condițiile de contaminare a podelei și dispozitivul de măsurare utilizat. De asemenea, aceștia au indicat faptul că rugozitatea suprafeței afectează COF al podelei. În general, o podea mai rugoasă duce la o valoare mai mare a COF. Ulterior, Li și Chen [1] au evaluat influența lățimii canelurilor tălpii asupra COF utilizând diferite materiale pentru talpă, pardoseli și contaminanți cu dispozitivul de testare Brungraber Mark II (BM II). Descoperirile lor au sugerat că designul canelurilor facilitează contactul dintre talpa pantofului și podea pe suprafața contaminată cu lichid.

Pe baza cunoștințelor actuale, eficacitatea designului canelurilor depinde de contaminant, de materialul din care este făcută încălțămintea și de podea. Rata dispersiei contaminanților a reprezentat o funcție a efectului de expulzare a fluidului și acest factor al frecării existente a fost discutat pe larg [1, 6-8, 21]. Efectul de brăzdare a contaminantului între caneluri ar crea probabil foarte frecvent un răspuns de alunecare cu intermitențe [22], mai degrabă din cauza acumulării de forță pe marginea canelurii și acumulării de contaminant între caneluri, decât din cauza frecării constante provocate de canelurile oblice. Aceste concluzii au fost similare cu ale noastre. În acest studiu, influența contaminanților asupra COF a fost semnificativă,

meanwhile, rank of COF value in contaminants could be summarized as below: dry > wet > oil.

Li *et al.* [1, 7-8] also implied that the influence of floor roughness on COF would be weaker gradually with the change of tread groove and the width of the tread groove was the main factor influencing the COF. However, the width and depth of tread groove in this study had low significant impacts on COF under the experiment conditions; while, that of the orientation was significant on COF. Our findings were consistent with those of Blanchette *et al.* [23]. They evaluated the effect of three tread groove parameters (width, depth, and orientation) on the COF by the same approach used in our study and they summarized that orientation had the greatest impact on available friction, and the effect of width and depth were marginal. Potential reasons for this discrepancy between our study and the literature might contribute to the approach for the measure of slip resistance. It was plausible that differences in the mechanical operating principles between Mark II and SATRA STM603 (variable angle vs. constant angle, variable load vs. constant load and contact velocity) could affect the interactions at the sliding interface, thereby directly influencing the effects of groove parameters on available friction and thus reported COF values. Besides, outsole material was another key factor responsible for these variations. Li *et al.* [1, 7-8] evaluated the rubber, whereas we considered TPU. Hence, our first hypothesis was proved.

Hardness was considered in our experiments. We found that COF of hardness between 75A and 90A had significant differences, particularly with varied contaminant floor. We comprehended this finding as that the hardness would change the width of tread groove, by which the forces applied in the outsole was varied. With exception in the dry condition, hardness of 80A in wet and oil ones achieved a better plowing effect with the contaminants, where a higher COF was obtained. Thereby, our second hypothesis was confirmed.

CONCLUSION

Rigidity, contaminant and tread groove direction had significant interaction impact for COF. For the contaminants, the COF averaged the other factors were changes with the viscosity

iar clasificarea COF în funcție de contaminanți poate fi rezumată după cum urmează: uscat > umed > ulei.

Li și colab. [1, 7-8] au sugerat, de asemenea, că influența rugozității podelei asupra COF ar fi mai slabă pe măsură ce se modifică modelul canelurilor, iar lățimea canelurilor a fost factorul principal care influențează COF. Cu toate acestea, în studiul de față, lățimea și adâncimea canelurilor au avut un impact semnificativ scăzut asupra COF în condițiile experimentului; pe de altă parte, influența orientării asupra COF a fost semnificativă. Descoperirile noastre au fost în concordanță cu cele ale lui Blanchette și colab. [23]. Aceștia au evaluat efectul a trei parametri ai canelurilor (lățime, adâncime și orientare) asupra COF având aceeași abordare utilizată în studiul de față și au ajuns la concluzia că orientarea a avut cel mai mare impact asupra frecării existente, iar influența lățimii și adâncimii a fost marginală. Posibilele motive pentru această discrepanță între studiul nostru și literatura actuală ar putea contribui la adoptarea unei abordări privind măsurarea rezistenței la alunecare. Era plauzibil faptul că diferențele dintre dispozitivele Mark II și SATRA STM603 (unghi variabil - unghi constant, sarcină variabilă - sarcină constantă și viteza de contact) privind principiile de funcționare mecanică ar putea afecta interacțiunile la interfața de alunecare, influențând astfel în mod direct efectele parametrilor canelurilor asupra frecării existente și valorilor COF raportate. În plus, materialul tălpii a constituit un alt factor cheie responsabil pentru aceste variații. Li și colab. [1, 7-8] au luat în studiu cauciucul, iar în această lucrare s-a evaluat TPU. Prin urmare, prima ipoteză enunțată a fost confirmată.

În acest experiment s-a luat în considerare și duritatea. S-a constatat că COF al durității între 75A și 90A a avut diferențe semnificative, în special în cazul podelei cu diferiți contaminanți. Din această constatare rezultă că duritatea modifică lățimea canelurii, prin care variază forțele aplicate pe talpa pantofului. Cu excepția condiției uscate, la duritatea de 80A în condițiile de contaminare cu apă și cu ulei s-a obținut un efect de brăzdare mai bun, precum și un COF mai mare. Astfel, s-a confirmat și a doua ipoteză.

CONCLUZII

Interacțiunea dintre rigiditate, contaminant și orientarea canelurii a avut un impact semnificativ asupra COF. În cazul contaminanților,

of the contaminants. The higher contaminant viscosity, the lower COF values would be obtained. Rigidity is the main influence factor on COF averaged the other factors and should be considered when designing footwear outsoles for slip resistance. The influence of rigidity was weaker with the increasing viscosity of contaminant, but did not disappear. Variables of hardness, contaminant and orientation of tread groove were main influence factors in term of slip resistance and their interaction effects and models of combination in outsole design should be considered in order to achieve a better slip resistance.

Acknowledgement

The authors appreciate the financial support from China Postdoctoral Science Foundation (2015M571896) and “Found for Young Researchers” (2014SCU11029) from Sichuan University.

au existat modificări ale COF mediu în funcție de vâscozitatea contaminanților. Cu cât a fost mai mare vâscozitatea contaminantului, cu atât mai mici au fost valorile obținute pentru COF. Rigiditatea este principalul factor cu influență asupra COF mediu și trebuie să fie luat în considerare la proiectarea tălpilor pentru încălțăminte rezistente la alunecare. Influența rigidității a fost mai slabă pe măsură ce a crescut vâscozitatea contaminantului, dar nu a fost nulă. Variabile precum duritatea, contaminantul și orientarea canelurilor sunt principalii factori care influențează rezistența la alunecare și trebuie să se ia în considerare combinațiile și efectele interacțiunii acestora în proiectarea tălpilor exterioare pentru o mai bună rezistență la alunecare.

Mulțumiri

Autorii doresc să mulțumească pentru sprijin financiar Fundației Științifice pentru Studii Postdoctorale din China (2015M571896) și Fundației pentru Tineri Cercetători (2014SCU11029) din cadrul Universității din Sichuan.

REFERENCES

1. Li, K.W., Chen, C.J., *Appl Ergon*, **2004**, 35, 499-507.
2. Hanson, J.P., Redfern, M.S., Mazumdar, M., *Ergonomics*, **1999**, 42, 12, 619-1633.
3. Chiou, S.S., Bhattacharya, A., Lai, C.F., Succop, P.A., *Occupational Ergonomics*, **2003**, 3, 4, 209-223.
4. Shi, Z.Y., He, H., Yan, W.G. *et al.*, *Ceramics*, **2010**, 7, 43-45.
5. Chang, W.R., Li, K.W., Huang, Y.-H., Filiaggi, A., Courtney, T.K., *Appl Ergon*, **2004**, 35, 4, 401-408.
6. Chang, W.R., Gronqvist, R., Leclercq, S., *Ergonomics*, **2001**, 44, 13, 1217-1232.
7. Li, K.W., Chen, C.J., Lin, C.H. *et al.*, *Tsinghua Sci. Technol*, **2006**, 11, 6, 712-719.
8. Li, K.W., Wu, H.H., Lin, Y.C., *Appl Ergon*, **2006**, 37, 743-748.
9. Wilson, M., American Society of Testing and Materials, Philadelphia, **1990**, 113-123.
10. Wilson, M., *J Test Eval*, **1996**, 24, 6, 377-385.
11. Gronqvist, R., *Ergonomics*, **1995**, 38, 2, 224-241.
12. Leclercq, S., Tisserand, M., Saulnier, H., *Ergonomics*, **1995**, 38, 2, 197-208.
13. Tisserand, M., *Ergonomics*, **1985**, 28, 7, 1027-1042.
14. Duan, X.X., *Leather Science and Engineering*, **2015**, 25, 3, 38-42.
15. Strandberg, L., *Ergonomics*, **1985**, 28, 1, 131-147.
16. Zhou, J., Zhang, W.W., Hlavacek, P., Xu, B., Chen, W.Y., *Revista de Pielarie Incaltaminte (Leather and Footwear Journal)*, 2012, 12, 9, 401-406.
17. EN ISO 13287-2007, Footwear. Test Method for Slip Resistance ISO. Geneva, Switzerland, 2007.
18. ASTM F2913-11, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2011.

19. Chang, W.R., *Ergonomics*, 1999, 24, 3, 299–313.
20. Chang, W.R., Matz, S., *Appl Ergon*, 2001, 32, 540–558.
21. Moore, D.F., in: Rayno, G.V. (Ed.), *International Series of Monographs on Material Science and Technology*, Pergamon Press, Oxford, 1972.
22. Brown, R., Springer Science & Business Media Inc., New York, NY, 2006, 387.
23. Blanchette, M.G., Powers, C.M., *Appl Ergon*, 2015, 50, 237-241.

Article received/Data primirii articolului: 24.05.2016

Accepted/Acceptat la data: 04.08.2016

INVESTIGATION OF CHROME-GREASING DIFFUSION INTO THE SHEEPSKIN STRUCTURE

INVESTIGAREA DIFUZIEI AGENTULUI DE UNGERE ȘI CROMARE ÎN STRUCTURA PIELII DE OAI E CU BLANĂ

Dmitry SHALBUEV*, Yulia KALASHNIKOVA, Sergey POLOMOSHNIKH, Elena LEONOVA

East Siberia State University of Technology and Management, 40 V Kluchevskaya St., Ulan-Ude, 670013, shalbuevd@mail.ru

INVESTIGATION OF CHROME-GREASING DIFFUSION INTO THE SHEEPSKIN STRUCTURE

ABSTRACT. The authors have studied chrome-greasing fluid diffusion into the sheepskin structure by scanning electron microscopy. The results confirm the even distribution of chrome tanning components in the structure of semi-processed sheepskin during ageing for 2 hours. The quality of the finished product, produced according to the innovative technology of combined tanning and greasing with integrated mechanical processing, meets the regulatory requirements of TRCU 017/2011 "On the safety of products of light industry". The proposed innovative method of tanning and greasing fluid diffusion into sheepskin structure can significantly reduce processing time of semi-finished sheepskin from 4 hours to 4.5 minutes, ageing time from 4 to 2 hours and considerably reduce water consumption and, thus, decrease toxic effluents emission containing trivalent chromium.

KEY WORDS: tanning and greasing, chrome-greasing emulsion, leather, diffusion, scanning electron microscopy

INVESTIGAREA DIFUZIEI AGENTULUI DE UNGERE ȘI CROMARE ÎN STRUCTURA PIELII DE OAI E CU BLANĂ

ABSTRACT. Autorii au studiat difuzia în structura pielii de oaie a unui amestec de săruri de crom și agent de ungere prin microscopie electronică de baleiaj. Rezultatele au confirmat distribuția omogenă a compușilor tananți cu crom în structura semi-fabricatelor de piele de oaie în perioada de odihnă de 2 ore. Calitatea produsului finit, realizat în conformitate cu tehnologia inovatoare combinată de tăbăcire și ungere cu prelucrare mecanică integrată, îndeplinește cerințele de reglementare ale TRCU 017/2011, „Siguranța produselor din industria ușoară”. Metoda inovatoare propusă, de tăbăcire și ungere prin difuzia fluidului în structura pielii de oaie, poate reduce semnificativ timpul de prelucrare a semifabricatelor de piele de oaie de la 4 ore la 4,5 minute, timpul de odihnă de la 4 la 2 ore și poate reduce considerabil consumul de apă, reducând, prin urmare, și emisiile de efluenți toxici cu conținut de crom trivalent.

CUVINTE CHEIE: tăbăcire și ungere, emulsie de ungere cu crom, piele, difuzie, microscopie electronică de baleiaj

L'INVESTIGATION DE LA DIFFUSION DE L'AGENT LUBRIFIANT ET DE CHROMAGE DANS LA STRUCTURE DE LA FOURRURE DE MOUTON

RÉSUMÉ. Les auteurs ont étudié la diffusion d'un mélange de sels de chrome et de lubrifiant dans la structure de la peau de mouton par la microscopie électronique à balayage. Les résultats ont confirmé la répartition homogène des composés de tannage au chrome dans la structure de la peau de mouton au cours du repos pendant 2 heures. Le produit fini réalisé selon une technologie innovante combinée de tannage et graissage au traitement mécanique intégré répond aux exigences réglementaires de TRCU 017/2011, «La sécurité des produits de l'industrie légère». La méthode innovante proposée, le tannage et le graissage par la diffusion du fluide de lubrification dans la structure de la peau de mouton, peut réduire considérablement le temps de traitement des peaux de mouton de 4 heures à 4,5 minutes, le temps de repos de 4 à 2 heures et peut réduire considérablement la consommation d'eau, réduisant ainsi l'émission d'effluents toxiques au chrome trivalent.

MOTS-CLÉS: tannage et graissage, émulsion de graissage au chrome, cuir, diffusion, microscopie électronique à balayage

* Correspondence to: Dmitry SHALBUEV, East Siberia State University of Technology and Management, 40 V Kluchevskaya St., Ulan-Ude, 670013, shalbuevd@mail.ru

INTRODUCTION

The basis of the leather and fur production technology is skin processing in aqueous solutions of chemicals, interchanging with throughfeed and close-end machine working of semi-finished leather. Skins processing in an aqueous medium is relatively simple and inexpensive, but has some serious disadvantages: long permeation of aqueous colloidal solutions into the dermis structure, followed by fibers agglutination at dehydration forms a large amount of waste water requiring special treatment.

A major leather and fur production process is tanning, i.e. treating skins and furs to produce leather, which is suitable for footwear, clothing, fancy and other goods production. Interactions of tanning substances with protein functional groups and cross bonding of protein polypeptide chains, leading to irreversible changes in their properties, occur during tanning process. Properties of both dermis and hair of leather and fur change under the influence of tanning agents of different chemical nature [1].

Mineral (chrome, aluminum), aldehyde, oil, vegetable tannage and combined types of tanning are currently used in leather and fur processing. A most common mixture for leather and fur tanning consists of chromium compounds (III), which were first used in the second half of the XIX century. Chromium compounds interact with collagen carboxyl groups succeeded by formation of stable pentacycles. This does not prevent interaction of chromium compounds with other collagen functional groups, in particular with amino, hydroxyl or peptide groups. Skin should be loosened and have an acidic pH, which is achieved after drenching and pickling to facilitate diffusion of tanning compounds into the dermis depth and penetration of collagen active groups into it.

Chromium tanning provides a good quality skin for long-term storage. For more than a hundred years chromium compounds have been used in tanning industry, but no appropriate substitution for chrome tanning has been found yet. Many researchers modified chrome tanning to reduce chromium (III) consumption, thus reducing its losses during leather manufacture. Nevertheless, until now from 25 to 40% of

INTRODUCERE

Baza tehnologiei de fabricare a pieilor și blănurilor o reprezintă prelucrarea pielii în soluții chimice apoase, transformându-se în piele semi-finită prin tratare utilizând utilaje specifice. Prelucrarea pieilor într-un mediu apos este relativ simplă și ieftină, dar are câteva dezavantaje serioase: pătrunderea îndelungată a soluțiilor coloidale apoase în structura dermei, urmată de lipirea fibrelor la deshidratare, are ca rezultat o mare cantitate de apă reziduală care necesită un tratament special.

Un proces major în cadrul fabricării pieilor și blănurilor este tăbăcirea, adică tratarea pieilor și blănurilor pentru a obține pielea finită, care este destinată fabricării de încălțăminte, îmbrăcăminte, produse de lux și alte bunuri. În timpul procesului de tăbăcire au loc reacțiile substanțelor tanante cu grupele funcționale ale proteinelor și reticularea lanțurilor polipeptidice ale proteinelor, care duc la schimbări ireversibile ale proprietăților acestora. Atât proprietățile dermei, cât și ale părului se modifică sub influența agenților tananți de natură chimică diferită [1].

În prezent, în procesul de prelucrare a pieilor și blănurilor se utilizează agenți tananți minerali (pe bază de crom, aluminiu), aldehide, ulei, agenți de tăbăcire vegetali și combinații ale diferitelor tipuri de agenți de tăbăcire. Un amestec uzual pentru tăbăcirea pieilor și blănurilor constă din compuși de crom (III), care au fost folosiți pentru prima dată în a doua jumătate a secolului al XIX-lea. Compușii de crom reacționează cu grupările carboxil ale colagenului formând pentacicluri stabile. Acest lucru nu împiedică interacțiunea compușilor de crom cu alte grupe funcționale ale colagenului, în special cu grupări amino, hidroxil sau peptide. Structura pielii trebuie să fie relaxată și să aibă un pH acid, obținut după înmuiere și piclare, pentru a facilita difuzia compușilor tananți în profunzimea dermei și pătrunderea în grupările active ale colagenului.

Prin tăbăcirea în crom se obține o piele de bună calitate care poate fi depozitată pe termen lung. Timp de mai bine de o sută de ani, în industria de pielărie s-au utilizat compușii de crom, însă nu s-a găsit încă un substitut corespunzător pentru tăbăcirea în crom. Mulți cercetători au modificat procesul de tăbăcire în crom pentru a reduce consumul de crom (III), reducând, prin urmare,

chrome tanning agent gets into the effluents [2]. In fact, the overall chromium waste is yet more, taking into account all the chromium-containing waste:

- leather cuttings left after shaving of tanned skins;
- leather trimmings left after skins outlining or after mechanical operation of breaks and cutting for footwear components;
- leather scraps up to 7 dm² as a result of mechanical operations of tears or breaks, as well as waste from cutting skins for parts of footwear, saddlery and clothing goods;
- leather splits from 4 to 7 dm² left after chrome tanning, which are subdivided into footwear, haberdashery and underlayment.

World leather industry annually consumes about 65 thousand tons of chromium. 45 thousand tons of chromium is left in leather goods, the rest goes into solid and liquid waste, which can lead to general toxic, allergenic, carcinogenic and mutagenic effects on living organisms.

A comprehensive solution to environmental problems is possible only by developing innovative methods of chemicals penetration into the leather structure. An advanced method elaborated by the authors of the article is a technological process of sheepskin leather processing at a tanning and greasing stage. Greasing, as well as tanning, is an important process of leather and fur production. It is a process of coating leather fabrics by oil. Oil is absorbed on the surface and penetrates between structural elements of leather splitting them to plasticize, soften, attain higher tenacity and improve water resistance property. This innovative method of emulsion introduction into the structure, developed by the authors, enables not only the combination of tanning and greasing processes but also intensifies them by integrated mechanical effect on leather and tanning and greasing emulsion. All this will greatly reduce trivalent chromium and greasing substances flow into drainage, while maintaining high quality of the finished product [3].

Working mixture penetration into semi-finished leather is due to diffusion during nonmoving and slow-moving processes. The

și pierderile în timpul fabricării pielii. Cu toate acestea, în prezent, în efluenți ajunge o cantitate de agent de tăbăcire cu crom de la 25 până la 40% [2]. De fapt, cantitatea generală de deșeuri de crom este și mai mare, luând în considerare toate deșeurile cu conținut de crom:

- resturi de piele rămase după fălțuirea pieilor tăbăcite;
- ștuțuitură rămasă după operația mecanică de ștuțuire sau după croirea componentelor pentru încălțăminte;
- resturi de piele de până la 7 dm², rupte în urma unor operații mecanice, precum și deșeuri de la tăierea pieilor pentru componente de încălțăminte, harnașamente și articole de îmbrăcăminte;

- șpalturi de piele de la 4 la 7 dm² rămase după tăbăcirea în crom, care sunt subdivizate în articole de încălțăminte, galanterie și căptușeli.

Industria de pielărie mondială consumă anual circa 65 mii de tone de crom. În produsele de piele rămân 45 de mii de tone de crom, iar restul reprezintă deșeuri solide și lichide, care pot duce la efecte toxice, alergene, cancerigene și mutagene generale asupra organismelor vii.

O soluție completă la problemele de mediu este posibilă numai prin dezvoltarea unor metode inovatoare de introducere a produselor chimice în structura pielii. O metodă avansată elaborată de autorii acestui articol este un proces tehnologic de prelucrare a pieilor de oaie, în etapa de tăbăcire și de ungere. Ungerea, ca și tăbăcirea, este un proces important în cadrul fabricării pieilor și blănurilor. Aceasta presupune acoperirea suprafeței pielii cu un strat de ulei. Uleiul este absorbit pe suprafață și pătrunde între elementele structurale ale pielii, separându-le pentru a obține un efect de plastifiere, moliciune, pentru a obține o durabilitate mai mare și pentru a îmbunătăți proprietatea de rezistență la apă. Această metodă inovatoare de introducere a emulsiei în structură, dezvoltată de autori, nu permite doar combinarea proceselor de tăbăcire și de ungere, ci și intensificarea acestora printr-un efect mecanic integrat asupra pielii și al emulsiei de tăbăcire și ungere. Toate acestea vor reduce foarte mult cantitatea de crom trivalent și de substanțe de ungere din efluent, păstrând în același timp calitatea înaltă a produsului finit [3].

Pătrunderea amestecului în pielea semi-finită se datorează difuziei în timpul proceselor

diffusion time is influenced by temperature, concentration and viscosity of the working solution, the float ratio (FL), structure condition before soaking, mechanical, physical and other effects on semi-finished leather and working solution. A significant strength increase, viscosity reduction of the working solutions and mechanical treatment intensify chemical interaction between the agent and leather, accelerating liquid operation. Increasing mechanical impact and its certain change can bring to minor diffusion, but working substances penetration into semi-finished product will be due to injection into the capillary and microcapillary tubes of the sheepskin. Mechanical effect in this case can be carried out by stretching-compression and bending deformation of semi-finished leather. Compressional deformation leads to a "sponge" effect, i.e. leather disposes solution with a lowered concentration of the treatment substances at compression, and when the load is removed it adsorbs the solution with increased concentration. Bending deformation result in repositioning of capillaries in the skin, which are periodically opened and closed, sponging up the working solution (Figure 1).

fără mișcare și cu mișcare lentă. Timpul de difuzie este influențat de temperatură, concentrația și vâscozitatea soluției de lucru, raportul de flotă (FL), condiția structurii înainte de înmuiere, efectele mecanice, fizice și de altă natură asupra pielii semi-finite și soluția de lucru. O creștere semnificativă a rezistenței, reducerea vâscozității soluțiilor de lucru și tratarea mecanică intensifică interacțiunea chimică dintre agent și piele, accelerând acțiunea lichidului. Creșterea impactului mecanic și modificarea acestuia poate duce la o difuzie minoră, dar pătrunderea substanțelor în produsul semi-finit va avea loc datorită injectării acestora în tuburile capilare și microcapilare ale pielii de oaie. Efectul mecanic, în acest caz, poate fi determinat prin solicitări la întindere-compresiune și deformare la îndoire ale pielii semi-finite. Deformarea prin compresiune conduce la un efect de „burete”, adică la compresiune pielea cedează soluție cu o concentrație scăzută de substanțe de tratare, iar atunci când sarcina este îndepărtată, aceasta adsoarbe soluția cu concentrație crescută. Deformarea la îndoire are ca rezultat re poziționarea capilarelor din piele, care sunt deschise și închise în mod periodic, absorbind soluția de lucru (Figura 1).

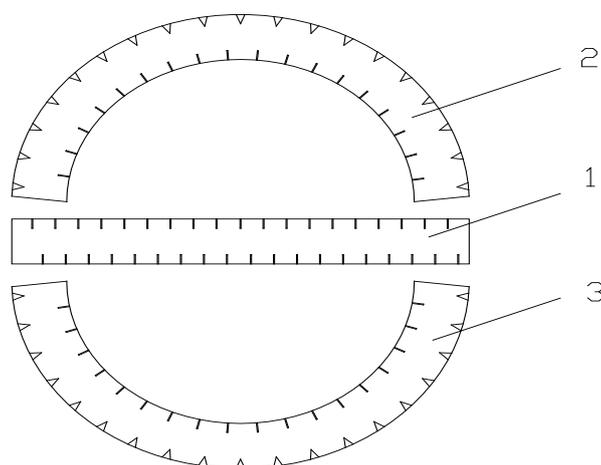


Figure 1. Position changing of the sheepskin capillaries:

1 – sheepskin, 2, 3 – sheepskin, subjected to bending deformation, stretching-compression

Figura 1. Modificarea poziției capilarelor din pielea de oaie:

1 – piele de oaie, 2, 3 – piele de oaie supusă deformării prin îndoire, întindere-comprimare

The purpose of the work was to study chrome-greasing fluid diffusion into the sheepskin structure during combined brushing method of tanning and greasing.

Obiectivul acestei lucrări a fost de a studia difuzia agenților de ungere și de cromare în structura pielii de oaie la aplicarea metodei de tăbăcire și ungere prin periere.

MATERIALS AND METHODS

The object of the study was flint-dried sheepskin, preliminary exposed to soaking, degreasing, fleshing and pickling. The process of combined brushing method of tanning and greasing was performed on symmetrical sheepskin halves according to two ways (Table 1).

MATERIALE ȘI METODE

Studiul a fost efectuat utilizând piele de oaie cu blană uscată pe piatră, în prealabil înmuiată, degresată, șeruită și piclată. Metoda combinată de tăbăcire și ungere prin periere s-a aplicat pe piei de oaie cu blană tăiate în jumătăți simetrice în două moduri (Tabelul 1).

Table 1: Parameters of combined brushing method of woolskin tanning and greasing

Tabelul 1: Parametrii metodei combinate de tăbăcire și ungere prin periere a pielii de oaie

Tanning and greasing method <i>Metoda de tăbăcire și ungere</i>	Chemical name and consumption <i>Denumirea și consumul substanțelor chimice</i>	Temperature of the process, °C <i>Temperatura procesului, °C</i>	Time, min. <i>Timp, min.</i>	Duration of the process, h. <i>Durata procesului, h</i>	Water consumption, sm ³ /dm ² <i>Consumul de apă, sm³/dm²</i>	Waste water volume, sm ³ /dm ² <i>Volum apă uzată, sm³/dm²</i>
Brushing with mechanical treatment <i>Aplicare prin periere cu prelucrare mecanică</i>	Tanning and greasing emulsion – 3 sm ³ /dm ² <i>Emulsie de tăbăcire și ungere – 3 sm³/dm²</i>	24±2	4.5	2	0.67	0.0
Brushing without mechanical treatment <i>Aplicare prin periere fără prelucrare mecanică</i>	Tanning and greasing emulsion – 3 sm ³ /dm ² <i>Emulsie de tăbăcire și ungere – 3 sm³/dm²</i>	24±2	4.0	24	0.67	0.0
Dipping <i>Imersiune</i>	Sodium chloride - 40.0 g/dm ³ ; chrome tanning agent - 3.0 g/dm ³ ; sodium carbonate - 0.5 g/dm ³ , sodium thiosulphate - 2 g/dm ³ ; „Mehsinol” - 6 g/dm ³ <i>Clorură de sodiu - 40,0 g/dm³; agent tăbăcire crom - 3,0 g/dm³; Carbonat de sodiu - 0,5 g/dm³, tiosulfat de sodiu - 2 g/dm³; „Mehsinol” - 6 g/dm³</i>	38±2	240.0	4	386.2	347.6

As reflected by the data in Table 1, experimental samples were tanned and greased by brushing method with and without mechanical treatment. Dipping method of tanning and greasing according to the standard technology of woolskin curing was a control sample.

The first method (mode 1), proposed by the authors, involves applying emulsion to the woolskin leather surface, which contains chromium compounds (hydrophilic phase), a mixture of greasing substances (hydrophobic phase) and surfactants (a stabilizer) with integrated mechanical action of tanning and greasing machine (Figure 2), taking into account selected processing modes at the preliminary stage [4]: relative deformation of semi-finished leather $\epsilon = 10\%$; action frequency on semi-finished leather $\nu = 0.04$ Hz; the number of cycles $n = 9$.

Tanning and greasing emulsion was applied to woolskin leather surface by irrigation method at a rate of $3 \text{ sm}^3/\text{dm}^2$, then woolskins were subjected to cyclic stretching-compression on a tanning and greasing machine for 4.5 min., afterwards they were folded flesh sides together and left for ageing for 2 hours [5].

Așa cum reflectă datele din Tabelul 1, probele experimentale au fost tăbăcite și unse prin periere, cu și fără prelucrare mecanică. Proba martor a fost prelucrată prin metoda de tăbăcire și ungere prin imersiune conform tehnologiei standard de prelucrare a blănurilor.

Prima metodă (metoda 1), propusă de autori, presupune aplicarea emulsiei pe suprafața pielii cu blană, emulsie care conține compuși de crom (faza hidrofilă), un amestec de substanțe de ungere (faza hidrofobă) și agenți activi de suprafață (un stabilizator) cu acțiunea mecanică integrată de tăbăcire și ungere a unui utilaj (Figura 2), luând în considerare metodele de prelucrare selectate în etapa preliminară [4]: deformarea relativă a semi-fabricatelor de piele $\epsilon = 10\%$; frecvența de acțiune asupra semi-fabricatelor de piele $\nu = 0,04$ Hz; numărul de cicluri $n = 9$.

Emulsia de tăbăcire și ungere a fost aplicată pe suprafața pielii cu blană prin metoda de irigare cu un debit de $3 \text{ sm}^3/\text{dm}^2$, apoi pieile au fost supuse solicitărilor de întindere-compresiune ciclice folosind un utilaj de tăbăcire și ungere timp de 4,5 min., după care au fost împăturite pe partea cu carne și lăsate la odihnă timp de 2 ore [5].

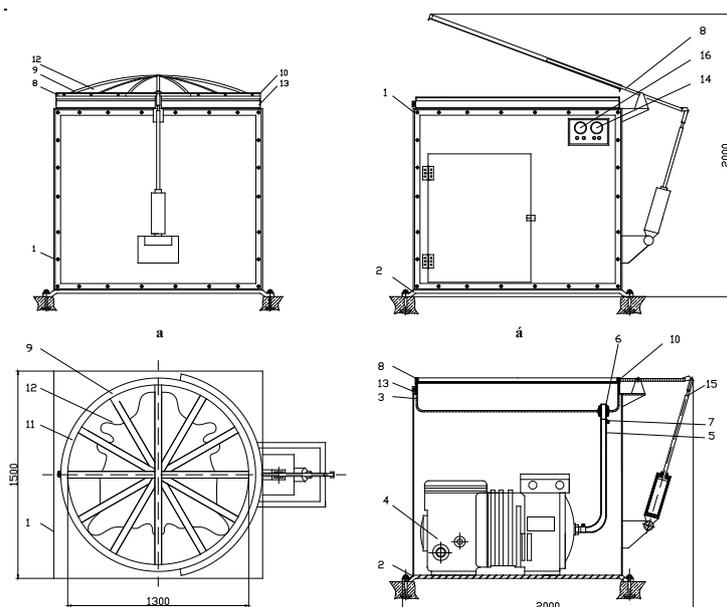


Figure 2. Tanning and greasing machine for semi-finished sheepskin: 1 - body, 2 - base, 3 - cylindrical tank, 4 - compressor, 5 - flexible hose, 6 - tube, 7 - collar, 8 - cover, 9 - rubber belt, 10 - collar, 11 - rubber membrane, 12 - sheepskin, 13 - mounting, 14 - control valve, 15 - pneumatic drive, 16 - control console (a - front view, b - view with the raised cover, c - top view, d - cross sectional view)

Figura 2. Utilaj de tăbăcire și ungere pentru pieile de oaie semi-finite: 1 - carcasă, 2 - bază, 3 - rezervor cilindric, 4 - compresor, 5 - furtun flexibil, 6 - tub, 7 - manșon, 8 - capac, 9 - bandă cauciuc, 10 - manșon, 11 - membrană cauciuc, 12 - piele de oaie, 13 - cadru, 14 - supapă control, 15 - acționare pneumatică, 16 - panou control (a - vedere față, b - vedere cu capacul ridicat, c - vedere de sus, d - vedere în secțiune)

The second method of tanning and greasing (mode 2) was performed without mechanical action, according to the woolskins processing technology practiced in ECOM "Small innovative company" LLC (Ulan-Ude, Russia). Tanning and greasing emulsion was applied to wooskin leather surface by irrigation method at a rate of $3 \text{ sm}^3/\text{dm}^2$, evenly distributing it over the entire surface. The treatment duration was 5-10 minutes. After emulsion applying sheepskins were folded flesh sides together and left for ageing for 24 hours.

The third method of tanning and greasing (mode 3) was performed by dipping according to the woolskins processing technology practiced in ECOM "Small innovative company" LLC (Ulan-Ude, Russia). Sheepskin samples were dipped into the working solution containing chromium tanning agent and sodium chloride at a temperature of $38 \pm 2^\circ\text{C}$ for 4 hours after pickling process. Tannin basicity was 38%. After tanning and greasing processes sheepskins were folded flesh sides together and left for ageing for 4 hours.

As reflected by the data in Table 1, application of tanning and greasing by brushing method with mechanical action (mode 1) reduces water consumption by 99.83% (from $386.2 \text{ sm}^3/\text{dm}^2$ to $0.67 \text{ sm}^3/\text{dm}^2$), and reduces duration of tanning and greasing process from 4 hours to 4.5 minutes and ageing from 24 to 2 hours.

Tanning and greasing emulsion, estimated by the following parameters: dynamic viscosity, aggregative and sorption stability, was used for experimental samples.

Aggregative stability was measured in a measuring cylinder at a temperature of $40 \pm 2^\circ\text{C}$ for the time period during which the emulsion completely separates into layers.

Five drops of tanning and greasing emulsion were applied to pickled pelts to determine sorption stability and the time for emulsion splitting (during which chromium drops appeared on the pelt surface) was figured out.

Rheotest was used to find out dynamic viscosity by means of cone-plate measuring device, able to work large shear stresses. To do so, 0.144 g of emulsion was applied to the surface of the measuring plate. The plate was

Cea de a doua metodă de tăbăcire și ungere (metoda 2) s-a realizat fără acțiune mecanică, conform tehnologiei de prelucrare a pieilor cu blană practicate în companiile inovatoare mici (Ulan-Ude, Rusia). Emulsia de tăbăcire și ungere a fost aplicată pe suprafața pieilor prin metoda de irigare cu un debit de $3 \text{ sm}^3/\text{dm}^2$, distribuindu-se uniform pe întreaga suprafață. Durata tratamentului a fost de 5-10 minute. După aplicarea emulsiei, pieile de oaie au fost împăturite pe partea cu carne și lăsate la odihnă timp de 24 de ore.

A treia metodă de tăbăcire și ungere (metoda 3) s-a realizat prin imersiune în conformitate cu tehnologia de prelucrare a pieilor practică în companiile inovatoare mici (Ulan-Ude, Rusia). Probele de piele de oaie s-au imersat în soluția de lucru ce conține agent tanant pe bază de crom și clorură de sodiu la o temperatură de $38 \pm 2^\circ\text{C}$ timp de 4 ore după procesul de piclare. Bazicitatea soluției tanante a fost de 38%. După procesele de tăbăcire și gresare, pieile au fost împăturite pe partea cu carne și lăsate la odihnă timp de 4 ore.

După cum arată datele din Tabelul 1, aplicarea emulsiei de tăbăcire și ungere prin periere cu acțiune mecanică (metoda 1) reduce consumul de apă cu 99,83% (de la $386,2 \text{ sm}^3/\text{dm}^2$ la $0,67 \text{ sm}^3/\text{dm}^2$) și reduce durata procesului de tăbăcire și de ungere de la 4 ore la 4,5 minute și timpul de odihnă de la 24 de ore la 2 ore.

Emulsia de tăbăcire și ungere, evaluată în funcție de următorii parametri: vâscozitate dinamică, stabilitate la agregare și stabilitatea sorbției, a fost utilizată pentru probele experimentale.

Stabilitatea la agregare a fost măsurată într-un cilindru gradat, la o temperatură de $40 \pm 2^\circ\text{C}$, în perioada de timp în care emulsia se separă complet în straturi.

Cinci picături din emulsia de tăbăcire și ungere au fost aplicate pe piei piclate pentru a determina stabilitatea absorbției și timpul de descompunere al emulsiei (s-a înregistrat timpul în care picăturile de crom au apărut pe suprafața pielii gelatină).

S-a determinat vâscozitatea dinamică cu dispozitivul de măsurare Rheotest cu placă con, capabil să lucreze la tensiuni mari de forfecare. Pentru aceasta s-au aplicat 0,144 g

inserted into the guideway, tensioning lever was pressed, plate's position was set to the approach value of 6.49, while the test material was evenly distributed over the V-shaped surface. An indicating instrument measured the data to calculate α angle and frequencies.

The results are given in Table 2.

de emulsie pe suprafața plăcii de măsurare. Placa a fost introdusă în calea de ghidaj, levierul de tensionare a fost apăsat, poziția plăcii a fost stabilită la valoarea de 6,49, iar materialul de testat a fost distribuit uniform pe suprafața în formă de V. Unghiul α și frecvențele au fost calculate utilizând un instrument de măsurare a datelor.

Rezultatele sunt prezentate în Tabelul 2.

Table 2: Tanning and greasing emulsion properties

Tabelul 2: Proprietățile emulsiei de tăbăcire și ungere

№ <i>Nr. crt.</i>	Indicator <i>Indicator</i>	Indicator value <i>Valoare indicator</i>
1	Aggregative stability, min. <i>Stabilitate la agregare, min.</i>	2889'
2	Sorption stability, min. <i>Stabilitatea sorbției, min.</i>	>60'
3	Dynamic viscosity, mPas×s <i>Viscozitatea dinamică, mPas×s</i>	276.84±21.11

Analyzing the data in Table 2 it can be noted that the emulsion is characterized by relatively high aggregative stability, low sorption stability and dynamic viscosity. Thus, the emulsion can be recommended as the main working solution for tanning and greasing by brushing method.

Conventional and modern research methods were used to determine the diffusion rate of chromium compounds into the leather structure and their interaction with the protein functional groups.

The diffusion process of chromium compounds into the sheepskin depth was estimated on the cure temperature change. For this purpose, the test sheepskins were dehaired and their thickness was measured according to the State Standard 32078-2013 "Cured fur skins and sheepskins. A method for determining cure temperature". If leather thickness was less than 0.5 mm, the sample's width should be 5 mm. If the thickness was 0.5 mm and more, the width should be 3 mm. Two punctures were made on the midline at a distance of 3 mm from the samples' edges to fix the samples on device hooks. They were fixed on nonmoving and moving hooks and dipped into a glass of distilled water. The cure temperature (in Celsius degrees)

Analizând datele din Tabelul 2, se poate observa că emulsia se caracterizează printr-o stabilitate la agregare relativ ridicată, stabilitatea sorbției și vâscozitatea dinamică scăzute. Astfel, emulsia poate fi recomandat ca soluție principală de lucru pentru tăbăcire și ungere prin periere.

S-au utilizat metode de cercetare convenționale și moderne pentru a determina rata de difuzie a compușilor de crom în structura pielii și interacțiunea acestora cu grupările funcționale ale proteinelor.

Procesul de difuzie a compușilor de crom în structura pielii de oaie a fost evaluat în funcție de modificarea temperaturii de prelucrare. În acest scop, s-a îndepărtat părul de pe probele de piele de oaie de testat, iar grosimea acestora a fost măsurată în conformitate cu standardul național 32078-2013, „Piei cu blană și piei de oaie prelucrate. Metodă de determinare a temperaturii de prelucrare”. Dacă grosimea pielii a fost mai mică de 0,5 mm, lățimea probei trebuie să fie de 5 mm. Dacă grosimea a fost de minim 0,5 mm, lățimea trebuie să fie de 3 mm. S-au făcut două găuri pe linia mediană, la o distanță de 3 mm de la marginile probelor pentru prinderea probelor de cârligele dispozitivului. Acestea au fost prinse de cârlige fixe și mobile și imersate

was determined at the time when the sample started to shrink and the arrow of a traversing pulley drifted from zero position.

Investigation of the leather structure was carried out by the scanning electron microscope 'JSM-6510LV JEOL' with 'INCA Energy 350' microanalysis system (UK, 2008) at ESSUTM "Progress" common use center (Ulan-Ude, Russia). The sheepskin sample preparation, preliminary tanned, degreased and subjected to finishing operations, was carried out by dehydration.

The method of scanning electron microscopy (SEM) is sensing the sample's surface by electron probe. The summary of the test method is that the sample's surface is irradiated with a finely focused electron beam (its diameter is up to $5 \div 10 \mu\text{m}$), by so-called electron probe, the sources of information are reflected and secondary electrons. This method enables to study the leather fine structure by visual observation and photo magnification by 10 to 30,000 times or more, providing sufficiently high resolution. Built-in INCA Energy 350 X-ray analyzer performs elemental analysis at a point, over section and area mapping. Elemental composition of micro volumes is found out by excited characteristic X-radiation. Examination of the samples was carried out under low and high vacuum [6].

Basic instrumentation of standard test methods was used to determine sheepskin quality characteristics: the State Standard 938.1-67 "Leather. A test method for moisture content", Russian National Standard 53013-2008 "Fur skins and cured sheepskins. A test method for chromium oxide (III)", the State Standard 17631-72 "Fur skins and curried sheepskins. A test method for ash residue in leather", Russian National Standard 53018-2008 "Fur skins and cured sheepskins. A test method for mass fraction of unconnected greasy substances", Russian National Standard 53017-2008 "Fur skins and cured sheepskins. A test method for pH of aqueous extract", Russian National Standard 52957-2008 "Fur skins and cured sheepskins. Mechanical testing", the State Standard 938.24-72 "Leather. A test method for moisture-retaining power", the State Standard 938.21-71 "Leather. A test method for water penetration and water penetration capacity in

într-un pahar cu apă distilată. Temperatura de prelucrare (în grade Celsius) a fost determinată în momentul în care proba a început să se micșoreze și săgeata unui scripete deplasabil s-a îndepărtat de poziția zero.

Structura pielii a fost investigată utilizând un microscop electronic cu baleiaj JSM-6510LV JEOL cu sistem de microanaliză INCA Energy 350 (Marea Britanie, 2008), la centrul ESSUTM „Progress” (Ulan-Ude, Rusia). Proba de piele de oaie în prealabil tăbăcită, degresată și supusă operațiilor de finisare a fost pregătită prin deshidratare.

Analiza de microscopie electronică de baleiaj (SEM) presupune scanarea suprafeței probei utilizând o sondă electronică. Pe scurt, metoda de analiză presupune iradierea suprafeței probei cu un fascicul de electroni îngust (diametrul este de până la $5 \div 10 \mu\text{m}$), prin intermediul unei așa-numite sonde electronice, și obținerea informațiilor prin reflectarea electronilor secundari. Această metodă permite studierea structurii fine a pielii prin observare vizuală și fotografie mărită de 10 până la 30.000 de ori sau mai mult, oferind o rezoluție suficient de mare. Analizorul cu raze X încorporat INCA Energy 350 efectuează analiza elementală într-un punct, la cartografierea suprafeței și a secțiunii transversale. Compoziția elementală a volumelor micro este determinată prin excitarea radiațiilor X caracteristice. Probele au fost examinate sub vid scăzut și ridicat [6].

S-au utilizat instrumentele de bază specifice metodelor de testare standard pentru a determina calitatea pielii de oaie: standardul de stat 938.1-67, „Piele. Metodă de încercare pentru conținutul de umiditate”, standardul național rus 53013-2008, „Blănuri și piei de oaie prelucrate. Metodă de determinare a oxidului de crom (III)”, standardul de stat 17631-72, „Blănuri și piei de oaie prelucrate. Metodă de determinare a reziduurilor de cenușă din piele”, standardul național rus 53018-2008, „Blănuri și piei de oaie prelucrate. Metodă de determinare a fracțiunii de masă a substanțelor grase nelegate”, standardul național rus 53017-2008, „Blănuri și piei de oaie prelucrate. Metodă de determinare a pH-ului extractului apos”, standardul național rus 52957-2008, „Blănuri și piei de oaie prelucrate. Testare mecanică”, standardul de stat 938.24-72, „Piele. Metodă de determinare a capacității de reținere

static conditions”, Russian National Standard ISO 17229-2009 “Leather. A test method for vapor capacity”.

Processing of experimental results was carried out by methods of mathematical statistics.

RESULTS AND DISCUSSION

The effectiveness of tanning and greasing by brushing method and therefore, the process of chromium compounds diffusion into the leather depth was evaluated by cure temperature change of leather in 0, 1, 2, 3, 4, 6, 8 and 24 hours ageing after tanning and greasing treatment (table 3).

Table 3: Change in sheepskin cure temperature during ageing, depending on the processing mode

Tabelul 3: Modificarea temperaturii de contracție a pielii de oaie în perioada de odihnă, în funcție de metoda de prelucrare

Tanning and greasing mode <i>Metodă de tăbăcire și ungere</i>	Ageing time, h <i>Timp de odihnă, h</i>							
	0	1	2	3	4	6	8	24
	Cure temperature, °C <i>Temperatura de contracție, °C</i>							
Brushing with mechanical treatment <i>Aplicare prin periere cu prelucrare mecanică</i>	48±2	2	81±2	81±2	82±2	82±2	83±2	84±2
Brushing without mechanical treatment <i>Aplicare prin periere fără prelucrare mecanică</i>	48±2	62±2	63±2	63±2	64±2	65±2	66±2	74±2
Dipping <i>Imersiune</i>	48±2	62±2	66±2	68±2	70±2	75±2	78±2	83±2

The results in Table 3 show a gradual increase in cure temperature of the sheepskin during 24 hours of ageing regardless of the tanning and greasing method. For modes 1 and 3 it is up to 83-84±2°C, for mode 2 it is up to 74±2°C. The intense cure temperature change of the sheepskin is related to the experimental sample with an integrated mechanical action. The cure temperature exceeds 80°C for two hours of ageing after brushing method of tanning and greasing with a mechanical action, whereas the cure temperature averages 65°C for the other treatment options during the given period of time.

The data obtained proves that combined brushing method of tanning and greasing with a complex mechanical action of the tanning and greasing machine (Figure 2) with regard

a umidității”, standardul de stat 938.21-71, „Piele. Metodă de determinare a penetrării apei și a capacității de penetrare a apei în condiții statice”, standardul național rus ISO 17229-2009, „Piele. Metodă de determinare a capacității vaporilor”.

Rezultatele experimentale au fost prelucrate prin metode de statistică matematică.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Eficacitatea metodei de tăbăcire și ungere prin periere și, prin urmare, difuzia compușilor de crom în piele au fost evaluate prin modificarea temperaturii de contracție a pielii după 0, 1, 2, 3, 4, 6, 8 și 24 de ore după tratamentul de tăbăcire și ungere (Tabelul 3).

Rezultatele din Tabelul 3 arată o creștere treptată a temperaturii de contracție a pielii de oaie într-o perioadă de 24 de ore de odihnă, indiferent de metoda de tăbăcire și ungere folosită. În cazul metodelor 1 și 3, temperatura este de până la 83-84±2°C, iar pentru metoda 2, este de până la 74±2°C. Modificarea temperaturii de contracție a pielii este valabilă pentru proba experimentală cu acțiune mecanică integrată. Temperatura de contracție depășește 80°C, după două ore de odihnă în cazul aplicării metodei de tăbăcire și ungere prin periere cu prelucrare mecanică, în timp ce temperaturile medii de contracție de 65°C s-au obținut pentru celelalte tipuri de tratament în perioada de timp specificată.

Referitor la metodele de prelucrare alese în prealabil [4]: deformarea relativă a semi-fabricatelor de piele $\epsilon = 10\%$, frecvența de

to preliminary chosen processing modes [4]: relative deformation of semi-finished leather $\varepsilon = 10\%$; action frequency on semi-finished leather $\nu = 0.04$ Hz; the number of cycles $n = 9$ significantly reduces the process time to 4.5 m, as well as intensifies the diffusion process of chrome tanning compounds into the leather structure.

It should be noted that the rate and depth of the emulsion penetration depends upon the degree of a mechanical action, duration of impact of working parts on semi-finished sheepskin surface and emulsion consumption per unit area of the leather. This effect is achieved due to the forced injection of the emulsion into the dermis depth, compression, stretching, skin surface friction while processing on the machine. These processes lead to leather structure deformation and achieve more complete emulsion penetration into the thickness of semi-finished leather. Under the influence of various effects (sponge, capillary soaking, peristaltic, hydrodynamic indentation) emulsion is quickly "sucked" into the leather structure.

Cross-section micrographs of the samples at different time intervals after tanning and greasing were taken by scanning electron microscopy to get information about semi-finished leather structural change, diffusion process intensity of chromium oxide into the leather depth and its distribution over the dermis thickness. The intensity of characteristic K- α chromium radiation was found out and the elemental composition by X-ray microanalysis was carried out.

Figure 3 is a sheepskin cross-section micrograph before tanning and greasing, and it shows measuring points.

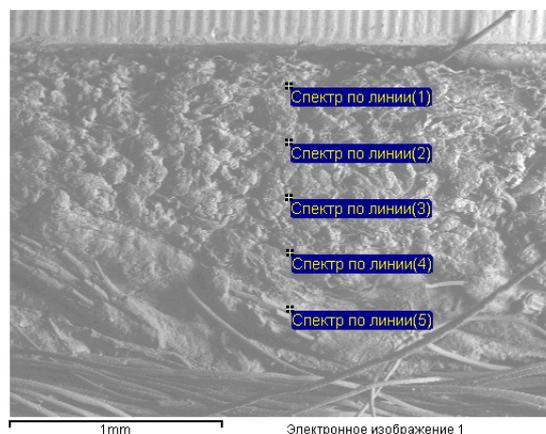


Figure 3. Measuring points on a sheepskin cross-section before tanning and greasing, $\times 50$
 Figura 3. Puncte de măsurare pe secțiunea transversală a pielii de oaie înainte de tăbăcire și ungere, $\times 50$

acțiune asupra semi-fabricatelor de piele $\nu = 0,04$ Hz, numărul de cicluri $n = 9$, datele obținute demonstrează că metoda de tăbăcire și ungere prin periere combinată cu o acțiune mecanică complexă a utilajului de tăbăcire și ungere (Figura 2) reduce semnificativ timpul de prelucrare până la 4,5 min. și intensifică difuzia compușilor tananți de crom în structura pielii.

Trebuie remarcat faptul că viteza și profunzimea penetrării emulsiei depinde de gradul acțiunii mecanice, durata impactului instrumentelor de lucru asupra semi-fabricatelor de piele și consumul de emulsie pe unitatea de suprafață a pielii. Acest efect este obținut datorită injectării forțate a emulsiei în profunzimea dermei, compresiunii, întinderii și fricțiunii care au loc la suprafața pielii în timpul prelucrării folosind utilajul descris. Aceste procese conduc la deformarea structurii pielii și la obținerea unei penetrări complete a emulsiei în profunzimea semi-fabricatelor de piele. Sub influența diferitelor efecte (de absorbție, umplerea capilarelor, efect peristaltic, indentare hidrodinamică), emulsia este absorbită rapid în structura pielii.

Micrografiile probelor în secțiune transversală efectuate la diferite intervale de timp după tăbăcire și ungere au fost realizate prin microscopia electronică de baleiaj pentru a obține informații despre modificarea structurală a semi-fabricatelor de piele, intensitatea procesului de difuzie a oxidului de crom în profunzimea pielii și distribuția acestuia pe toată grosimea dermei. S-au determinat intensitatea radiației K- α caracteristice cromului și compoziția elementală prin microanaliză cu raze X.

Figura 3 prezintă micrografia pielii de oaie în secțiune transversală înainte de tăbăcire și ungere, indicând punctele de măsurare.

Table 4 presents the results of the elemental composition analysis of a sheepskin cross-section before tanning and greasing, obtained by X-ray microanalysis.

Tabelul 4 prezintă rezultatele analizei compoziției elementale a secțiunii transversale a pielii de oaie înainte de tăbăcire și ungere, obținute prin microanaliza cu raze X.

Table 4: Elemental composition analysis of a sheepskin cross-section before tanning and greasing (wt%), ×50

Tabelul 4: Analiza compoziției elementale a secțiunii transversale a pielii de oaie înainte de tăbăcire și ungere (wt%), ×50

Spectrum <i>Spectru</i>	C	O	Na	Si	S	Cl	Ca	Total
Total spectrum <i>Spectru total</i>	47.77	36.18	7.49	-	4.98	3.05	0.54	100.00
Line (1) spectrum <i>Spectru linia (1)</i>	41.41	34.53	12.95	0.36	7.73	2.78	0.25	100.00
Line (2) spectrum <i>Spectru linia (2)</i>	48.87	31.56	6.79	-	6.82	5.57	0.39	100.00
Line (3) spectrum <i>Spectru linia (3)</i>	58.56	28.40	5.83	-	3.68	3.36	0.17	100.00
Line (4) spectrum <i>Spectru linia (4)</i>	36.29	41.17	13.44	-	6.78	1.82	0.50	100.00
Line (5) spectrum <i>Spectru linia (5)</i>	58.86	34.24	2.54	-	2.45	1.91	-	100.00
Max.	58.86	41.17	13.44	0.36	7.73	5.57	0.54	
Min.	36.29	28.40	2.54	0.36	2.45	1.82	0.17	

According to Figure 3 and Table 4, the sheepskin thickness was conventionally divided into five segments; each of them has been analyzed for elemental composition. A comparative study of the elemental composition in five points gave information on 7 elements: carbon (36-59%), oxygen (28-41%), sodium (2.5-13%), silicon, sulfur, chloride and calcium.

Figure 4 and Table 5 show the data obtained within 20 minutes after sheepskin tanning and greasing.

Analysis of the characteristic K- α chromium radiation intensity, chromium ratio in the sheepskin cross sections (Figure 4, Table 5) show that within 20 minutes after tanning and greasing by brushing method with integrated mechanical processing, the diffusion of chromium tanning compounds into the leather structure is more intensive and equal to 0.42-4.3% compared with the experimental samples without mechanical action (0.06-0.19%) and control samples (0.01-0.69%). Chrome tannin penetration into the leather structure with integrated mechanical action is more than 2/3 of the semi-finished leather thickness. The diagram of chromium radiation intensity in cross sections of the control samples (tanning and greasing by brushing method without mechanical

Conform Figurii 3 și Tabelului 4, grosimea pielii de oaie a fost împărțită în mod convențional în cinci segmente; fiecare segment a fost analizat pentru a determina compoziția elementală. Un studiu comparativ al compoziției elementale în cinci puncte a oferit informații despre 7 elemente: carbon (36-59%), oxigen (28-41%), sodiu (2,5-13%), siliciu, sulf, clorură și calciu.

Figura 4 și Tabelul 5 prezintă datele obținute la 20 de minute după tăbăcirea și ungerea pielii de oaie.

Analiza intensității radiației K- α caracteristice cromului, conținutul de crom din secțiunile transversale ale pieilor de oaie (Figura 4, Tabelul 5) arată că, la 20 de minute după tăbăcire și ungere prin periere cu prelucrare mecanică integrată, difuzia compușilor tananți de crom în structura pielii este mai intensă și egală cu 0,42-4,3%, comparativ cu probele experimentale fără prelucrare mecanică (0,06-0,19%) și cu probele martor (0,01-0,69%). Penetrarea cromului în structura pielii, cu acțiune mecanică integrată, reprezintă mai mult de 2/3 din grosimea semi-fabricatului de piele. Diagrama intensității radiației cromului în secțiunea transversală a probelor martor (tăbăcire și ungere prin periere fără prelucrare mecanică, tăbăcire și ungere prin imersiune) prezintă o distribuție neuniformă a

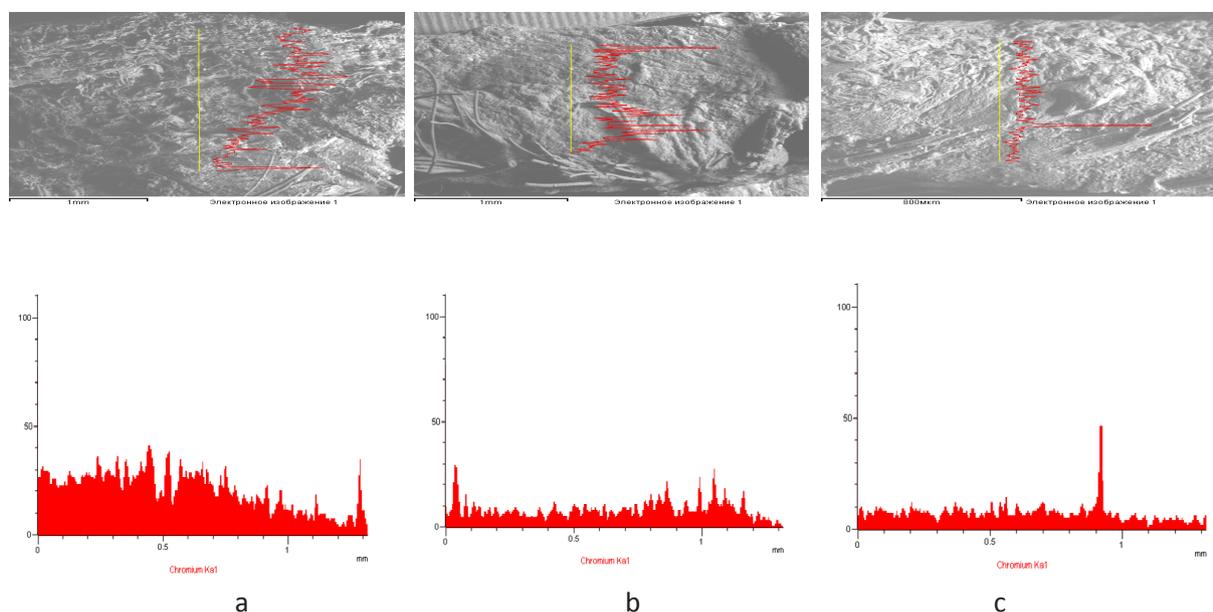


Figure 4. Diagram of the characteristic K- α chromium radiation intensity in the sheepskin cross-section in 20 minutes after treatment: a – Tanning and greasing by brushing method with mechanical action, b – Tanning and greasing by brushing method without mechanical action, c – tanning and greasing by dipping method; $\times 50$

Figura 4. Diagrama intensității radiației K- α caracteristice cromului în secțiunea transversală a pielii de oaie după 20 de minute de tratament: a – tăbăcire și ungere prin periere cu prelucrare mecanică, b – tăbăcire și ungere prin periere fără prelucrare mecanică, c – tăbăcire și ungere prin imersiune; $\times 50$

Table 5: Chromium weight content in the sheepskin cross section in 20 minutes after treatment (wt%)

Tabelul 5: Conținutul de crom din secțiunea transversală a pielii de oaie după 20 de minute de la tratament (wt%)

Spectrum <i>Spectru</i>	Chromium weight content, wt% <i>Conținut crom, calculat la greutate, wt%</i>		
	Tanning and greasing by brushing method with mechanical treatment <i>Tăbăcire și ungere prin periere cu prelucrare mecanică</i>	Tanning and greasing by brushing method without mechanical treatment <i>Tăbăcire și ungere prin periere fără prelucrare mecanică</i>	Tanning and greasing by dipping method <i>Tăbăcire și ungere prin imersiune</i>
Line (1) spectrum <i>Spectru linia (1)</i>	2.43	0.06	-
Line (2) spectrum <i>Spectru linia (2)</i>	3.92	0.09	0.03
Line (3) spectrum <i>Spectru linia (3)</i>	0.47	0.15	0.01
Line (4) spectrum <i>Spectru linia (4)</i>	4.30	0.07	0.69
Line (5) spectrum <i>Spectru linia (5)</i>	0.42	0.19	-
Max.	4.30	0.19	0.69
Min.	0.42	0.06	0.01

processing, tanning and greasing by dipping method) shows uneven tannin distribution over the semi-finished leather thickness.

Figure 5 and Table 6 show the data obtained in 2 hours of soaking after tanning and greasing of sheepskin samples.

taninului în grosimea semi-fabricatelor de piele.

Figura 5 și Tabelul 6 prezintă datele obținute la 2 ore de la înmuiere după tăbăcirea și ungerea probelor de piele.

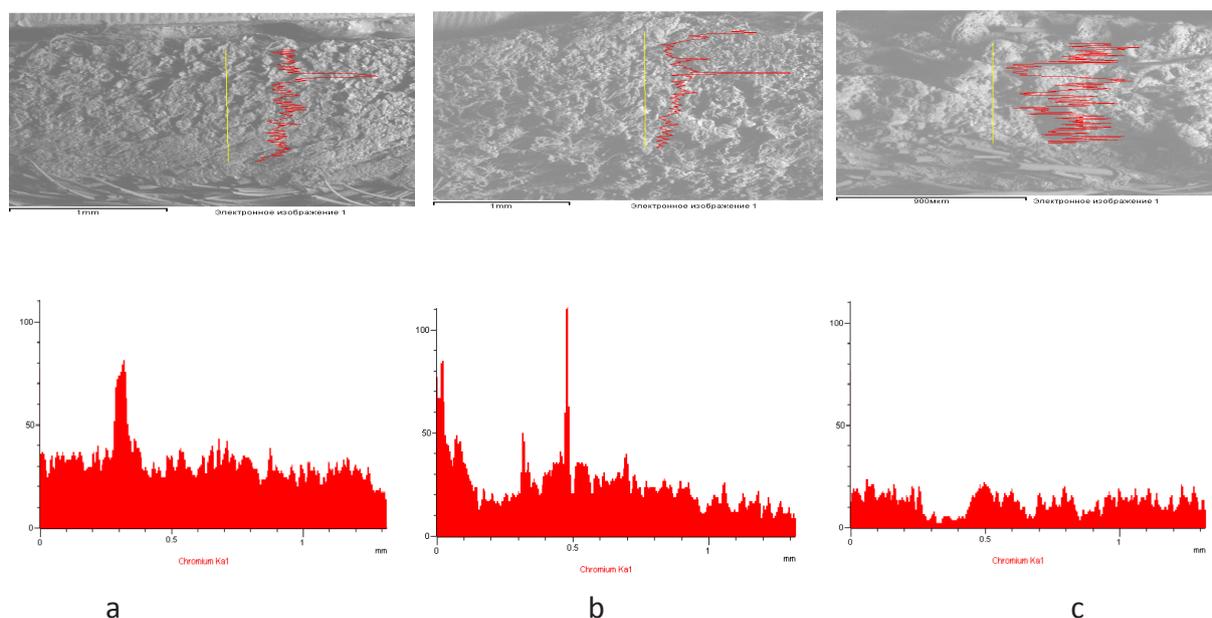


Figure 5. Diagram of the characteristic K- α chromium radiation intensity in the sheepskin cross-section in 2 hours after the following treatments: a – Tanning and greasing by brushing method with mechanical treatment, b – Tanning and greasing by brushing method without mechanical treatment, c – Tanning and greasing by dipping method; $\times 50$

Figura 5. Diagrama intensității radiației K- α caracteristice cromului în secțiunea transversală a pielii de oaie după 2 ore de tratament: a – tăbăcire și ungere prin periere cu prelucrare mecanică, b – tăbăcire și ungere prin periere fără prelucrare mecanică, c – tăbăcire și ungere prin imersiune; $\times 50$

Table 6: Chromium weight content in the sheepskin cross section in 2 hours after treatment (wt%)

Tabelul 6: Conținutul de crom din secțiunea transversală a pielii de oaie după 2 ore după tratament (wt%)

Spectrum	Chromium weight content, wt%		
	Conținut crom, calculat la greutate, wt%		
	Tanning and greasing by brushing method with mechanical treatment <i>Tăbăcire și ungere prin periere cu prelucrare mecanică</i>	Tanning and greasing by brushing method without mechanical treatment <i>Tăbăcire și ungere prin periere fără prelucrare mecanică</i>	Tanning and greasing by dipping method <i>Tăbăcire și ungere prin imersiune</i>
Line (1) spectrum <i>Spectru linia (1)</i>	4.53	1.95	0.01
Line (2) spectrum <i>Spectru linia (2)</i>	16.23	6.63	0.08
Line (3) spectrum <i>Spectru linia (3)</i>	4.56	2.82	1.01

Line (4) spectrum <i>Spectru linia (4)</i>	5.89	2.46	
Line (5) spectrum <i>Spectru linia (5)</i>	3.13	2.03	1.07
Max.	16.23	6.63	1.07
Min.	3.13	1.95	0.01

Tanner penetration is even practically all over the sheepskin thickness in 2 hours after tanning and greasing by brushing method with integrated mechanical treatment, while chromium weight content in the control samples shows uneven distribution of the tanner over the semi-finished leather thickness on the diagram of the characteristic K- α chromium radiation intensity (Figure 4, Table 6).

Analysis of the data in Figures 4 and 5, in Tables 5 and 6 is supported by the data in Table 3: when chromium ratio is 3÷5% cure temperature of the leather reaches the required 80°C. Thus, the cure temperature of the leather correlates well with chromium oxide distribution in the investigated samples by X-ray microanalysis.

Effectiveness of the combined sheepskin tanning and greasing with integrated mechanical treatment is proved by the research results. Semi-finished leather obtained by the proposed technology has high physical, mechanical and hygienic properties (Table 7).

Penetrarea tanantului este, practic, uniformă pe întreaga grosime a pielii la 2 ore după tăbăcire și ungere prin periere cu prelucrare mecanică integrată, în timp ce conținutul de crom calculat la greutatea pielii la probele martor arată distribuția inegală a tanantului pe grosimea semi-fabricatului de piele în diagrama intensității radiației K- α caracteristice cromului (Figura 4, Tabelul 6).

Analiza datelor din Figurile 4 și 5 și Tabelele 5 și 6 este susținută de datele din Tabelul 3: atunci când procentul de crom este de 3÷5% față de greutatea pieilor piclate, temperatura de contracție a pielii ajunge la temperatura dorită, de 80°C. Astfel, temperatura de contracție a pielii se corelează bine cu distribuția oxidului de crom în probele investigate prin microanaliză cu raze X.

Eficacitatea metodei combinate de tăbăcire și ungere a pielii de oaie cu prelucrare mecanică integrată este demonstrată de rezultatele cercetării. Semi-fabricatele de piele obținute prin tehnologia propusă au proprietăți fizice, mecanice și igienice bune (Tabelul 7).

Table 7: Indicators of sheepskin quality cured by different tanning and greasing methods

Tabelul 7: Indicatori de calitate pentru pieile de oaie tratate prin diferite metode de tăbăcire și ungere

№ Nr. crt.	Indicator <i>Indicator</i>	Reference documents <i>Documente de referință</i>	Standard indicators <i>Indicatori standard</i>	Tanning and greasing method <i>Metodă de tăbăcire și ungere</i>		
				Tanning and greasing by brushing method with mechanical treatment <i>Tăbăcire și ungere prin periere cu prelucrare mecanică</i>	Tanning and greasing by brushing method without mechanical treatment <i>Tăbăcire și ungere prin periere fără prelucrare mecanică</i>	Tanning and greasing by dipping method <i>Tăbăcire și ungere prin imersiune</i>
1	Cure temperature, °C <i>Temperatura de contracție, °C</i>	State Standard (GOST) 32078-2013	80	83.5	74.0	83.0
	Weight content, % <i>Conținut calculat la greutate, %</i>					
	Moisture <i>Umiditate</i>	State Standard (GOST) 938.1-67	≤14.0	7.3	6.9	7.6
	Chromium oxide <i>Oxid de crom</i>	Russian State Standard (GOST R) 53013-2008	1.5÷3.5	2.6	3.0	2.7
2	Ash <i>Cenușă</i>	State Standard (GOST) 17631-72	≤9.0	6.8	8.0	7.5
	Unconnected greasy substances of leather <i>Substanțe grase nelegate din piele</i>	Russian State Standard (GOST R) 53018-2008	≤12.0	10.9	11.1	11.0
	Unconnected greasy substances of hair-cover <i>Substanțe grase nelegate din învelișul pilos</i>	Russian State Standard (GOST R) 53018-2008	≤4.0	3.3	3.7	3.4
3	pH of the leather aqueous extract <i>pH-ul extractului apos din piele</i>	ГОСТ 53017-2008	≥3.3	4.8	5.05	4.01
4	Whole hide rupture load, H <i>Sarcina la rupere pentru pielea întreagă, H</i>	Russian State Standard (GOST R) 52957-2008	≥250	421.4	406.1	395.3
5	Ultimate elongation, % <i>Alungirea maximă, %</i>	Russian State Standard (GOST R) 52957-2008	≥30	42.0	38.0	45.3
6	Moisture-retaining power, % <i>Capacitatea de a reține umezeala, %</i>	State Standard (GOST) 938.24-72	-	527.2	382.9	582.3
7	Water penetration capacity, % <i>Capacitatea de pătrundere a apei, %</i>	State Standard (GOST) 938.21-71	-	25.7	20.4	19.6

8	Vapor capacity, mg/sm ² <i>Capacitatea de absorbție a vaporilor de apă, mg/sm²</i>	Russian State Standard (GOST R ISO) 17229-2009	-	15.9	13.7	12.6
9	Porosity, % <i>Porozitate, %</i>	-	-	62÷66	63÷67	72÷74
10	Hygroscopicity, % <i>Higroscopicitate, %</i>	-	-	14÷19	14÷16	17÷20
11	Water-yielding capacity, % <i>Capacitate de cedare a apei, %</i>	-	-	14÷17	13÷14	14÷18
12	Adhesive strength of hair with leather, H <i>Aderența părului la piele, H</i>	-	-	17÷25	21÷26	14÷25

CONCLUSION

The data obtained confirm acceleration of the chrome-greasy mixture diffusion into the sheepskin structure by cyclic stretching and subsequent compression, resulting in overall pores and capillaries filling with tanning agent due to its geometry change.

The chrome-greasy mixture diffusion was studied by scanning electron microscopy, the results of which indicate that tanning and greasing by brushing method with integrated mechanical treatment ensures even tannin distribution through the leather thickness in 2 hours after ageing.

The suggested combined process of tanning and greasing by brushing method with integrated mechanical treatment significantly reduces processing time of semi-finished sheepskin from 4 hours to 4.5 min., as well as ageing time after tanning and greasing from 4 to 2 hours, and considerably cuts down the water consumption and discharge of toxic wastewater and, thus, minimizes negative environmental impact of leather and fur tanneries.

Acknowledgement

The work was performed within the framework of the State Target of the Ministry of Education and Science under official registration № 01201462824.

CONCLUZII

Datele obținute confirmă accelerarea difuziei amestecului de ungere cu săruri de crom în structura pielii de oaie prin întindere ciclică și compresiune ulterioară, având ca rezultat umplerea porilor și a capilarelor cu agent tanant, datorită modificării geometriei structurii.

Difuzia agentului de ungere și a tanantului cu crom a fost studiată prin microscopie electronică de baleiaj, iar rezultatele indică faptul că metoda de tăbăcire și ungere prin periere cu prelucrare mecanică integrată asigură distribuția uniformă a tanantului în grosimea pielii la 2 ore după odihnă.

Procedeu combinat de tăbăcire și ungere prin periere cu prelucrare mecanică integrată reduce semnificativ timpul de prelucrare a semi-fabricatelor de piele de oaie de la 4 ore la 4,5 min., precum și timpul de odihnă după tăbăcire și ungere de la 4 până la 2 ore și reduce considerabil consumul de apă și cantitatea de ape uzate toxice eliminate, reducând, prin urmare, și impactul negativ asupra mediului al tăbăcăriilor care prelucrează piele și blană.

Mulțumiri

Studiul s-a desfășurat în cadrul Obiectivului de Stat al Ministerului Educației și Științei cu numărul de înregistrare 01201462824.

REFERENCES

1. Strakhov, I.P., Shestakova, I.S., Kutsidi, D.A. *et al.*, Chemistry and leather and fur technology, M.: Legkoprombytizdat, **1985**.
2. Bogdanova, I.E., Modern directions of collagen containing waste disposal in tanneries, *Leather and Footwear Industry*, **2007**, 2, 30-31.
3. Dumnov, V.S., The intensification of tanning and post tanning processes through the use of non-aqueous media, *Leather and Footwear Industry*, **1987**, 10, 37-40.
4. Kalashnikova, Y.M., Polomoshnykh, S.P., Shalbuev, D.V., Equipment development for brushing method of tanning and greasing of semi-finished sheepskin, *Leather and Footwear Industry*, **2013**, 3, 32-34.
5. Kalashnikova, Y.M., Polomoshnykh, S.P., Shalbuev, D.V., Technology development for piecework processing of semi-finished sheepskin with an integrated mechanical impact, *Leather and Footwear Industry*, **2013**, 3, 25-27.
6. 'INCA Energy 350' microanalysis system. User guide. Oxford: Oxford Instruments Analytical, **2004**.

Article received/Data primirii articolului: 07.06.2016

Accepted/Acceptat la data: 19.07.2016

PRODUCT OF *BATIK IKAT* MOTIF ON LEATHER IN SUMBERSEKAR, DAU MALANG, INDONESIA

VOPSIREA PIELII CU MOTIVE *BATIK IKAT* ÎN SUMBERSEKAR, DAU MALANG, INDONEZIA

WEHANDAKA PANCAPALAGA**

Faculty of Agriculture and Animal Science, Malang Muhammadiyah University, Jl. Raya Tlogomas 246, Malang 65148
Indonesia, pwehandaka@yahoo.com

PRODUCT OF *BATIK IKAT* MOTIF ON LEATHER IN SUMBERSEKAR, DAU MALANG, INDONESIA

ABSTRACT. The study aimed to describe the product of batik *ikat* on leather generated by people of Sumbersekar, Dau, Malang, in terms of process, motifs and color quality. The type of research is qualitative. The collected data are about process of making batik *ikat* motif on tanned leather by people of Sumbersekar village and quality of its products that is obtained by observation, interviews, and laboratory analysis. Data analysis techniques are using data presentation and draw conclusions or verification. The results showed: 1) process of making leather with batik *ikat* motif on it is started by making the design, pattern, transferring the pattern onto the leather, binding and coloring using dye technique. To create texture of its motif, people use pebbles and small pieces of bamboo tied to the leather and use tie dye technique and spray technique for the coloring, both techniques combined with wax coating; 2) the batik motifs made by people of Sumbersekar are inspired by environment in their village, such as leaves, flowers, etc. The motifs commonly made in Sumbersekar are *parang bunga*, *wiru jumputan*, *bunga jumputan*, and *wiru bunga*, those are made by *ikat* system and *jumputan* technique; 3) the colors applied to the tanned leather with batik *ikat* motif are synthetic dyes based on naphthol. Quality of the tanned leather's adhesion strength of paint is 180.16 gram/cm² with the assessment of leaching resistance, perspiration resistance, scrub resistance, and resiliency durability, are about 5. It means that quality of tanned leather with batik *ikat* motif produced by people of Sumbersekar is very good.

KEY WORDS: tanned leather, batik *ikat*, Sumbersekar, Dau Malang

VOPSIREA PIELII CU MOTIVE *BATIK IKAT* ÎN SUMBERSEKAR, DAU MALANG, INDONEZIA

REZUMAT. Studiul a urmărit să descrie tehnica de vopsire *batik ikat* realizată de comunitatea din Sumbersekar, Dau, Malang, Indonezia, în ceea ce privește desfășurarea procesului, motivele și calitatea culorii. Acest tip de cercetare este calitativă. S-au colectat date despre pielea tăbăcită, prelucrată prin tehnica *batik ikat* de către sătenii din Sumbersekar și despre calitatea produselor, obținute prin observare, interviuri și analize de laborator. Sunt prezentate tehnicile de analiză a datelor și concluziile în urma verificării. Rezultatele au arătat următoarele: 1) procesul de prelucrare a pielii cu motivul *batik ikat* începe prin proiectarea modelului, transferarea acestuia pe piele, legarea și colorarea acesteia folosind tehnici de vopsire. Pentru a crea o textură, se folosesc pietricele și bucăți mici de bambus legate de piele, iar pielea se vopsește prin tehnici precum *tie dye* (vopsire cu noduri), vopsire prin pulverizare și vopsire combinată cu ceară; 2) motivele din regiunea Sumbersekar sunt inspirate de frunzele și florile plantelor care se găsesc în jurul satului. Motivele utilizate în mod obișnuit în Sumbersekar sunt *parang bunga*, *wiru jumputan*, *bunga jumputan* și *wiru bunga*, folosind tehnicile *ikat* și *jumputan*; 3) culorile sunt aplicate prin tehnica *batik ikat* pe pielea tăbăcită utilizând coloranți sintetici pe bază de naftoli. Calitatea adeziunii vopselei pe pielea tăbăcită este de 180,16 g/cm², evaluând rezistența la levigare, rezistența la transpirație, rezistența la frecare și durabilitatea, rezultatele reprezentând valoarea medie a 5 măsurători. Aceasta demonstrează o calitate foarte bună a pielii tăbăcite și vopsite prin tehnica *batik ikat* în comunitatea Sumbersekar.

CUVINTE CHEIE: piele tăbăcită, *batik ikat*, Sumbersekar, Dau Malang

LA TEINTURE DU CUIR AUX MOTIFS *BATIK IKAT* DANS SUMBERSEKAR, DAU MALANG, INDONÉSIE

RÉSUMÉ. Cette étude décrit la technique de teinture *batik ikat* réalisée par la communauté de Sumbersekar, Dau, Malang, Indonésie, en ce qui concerne le processus, les motifs et la qualité de couleur. Ce type de recherche est qualitative. On a recueilli des données sur le cuir tanné et traité avec la technique *batik ikat* par les villageois de Sumbersekar et sur la qualité des produits, par observation, des entrevues et des tests de laboratoire. On présente les techniques d'analyse des données et les conclusions après vérification. Les résultats montrent ce qui suit : 1) le traitement de la peau au motif *batik ikat* commence par la conception du dessin, le transfert sur la peau, la fixation et la coloration à l'aide des techniques de teinture. Pour créer une texture, on utilise des cailloux et de petits morceaux de bambou attachés au cuir et le cuir est teint par des techniques telles que *tie dye* (teinture par nouage), la teinture par pulvérisation et la teinture combinée avec de la cire ; 2) les motifs de la région Sumbersekar sont inspirés par les feuilles et les fleurs de plantes qui se trouvent autour du village. Les motifs couramment utilisés dans Sumbersekar sont *parang bunga*, *wiru jumputan*, *bunga jumputan* et *wiru bunga*, en utilisant les techniques *ikat* et *jumputan*; 3) les couleurs sont appliquées par la technique *batik ikat* sur le cuir tanné en utilisant des colorants synthétiques à base de naphthols. La qualité de l'adhérence de la teinture sur le cuir tanné est de 180,16 g/cm², avec l'évaluation de la résistance à la lixiviation, la résistance à la transpiration, résistance à l'abrasion et la durabilité, dont les résultats représentent la valeur moyenne de 5 mesures. Cela démontre une très bonne qualité du cuir tanné et teint par la technique *batik ikat* dans la communauté de Sumbersekar.

MOTS-CLÉS: cuir, *batik ikat*, Sumbersekar, Dau Malang

** Correspondence to: Wehandaka PANCAPALAGA, Faculty of Agriculture and Animal Science, Malang Muhammadiyah University, Jl. Raya Tlogomas 246, Malang 65148 Indonesia, pwehandaka@yahoo.com

INTRODUCTION

There are four ways of making batik: using *canting* (known as batik *tulis*/written batik), using stamp (known as batik *cap*), using screen printing technique (known as screen printing batik/batik *sablon*), and using tie dye technique (known as tie dye batik/batik *jumputan*) [1].

The process of making batik *ikat* motif on leather started with pinching some parts of the leather, pulling it up so the leather is tented a bit. Then, bundle it with rubber band or string an inch or two from the peak of the tent, the color will be perfectly absorbed all over the leather except in the tied part. Thus patterns will form on the leather. Tied art or *jumputan* art is a way to prevent the absorption of the dye on leather.

Basically, batik *ikat* similar to batik *tulis*, both are an artwork, the result of crafts on a medium such as cloth or tanned leather with coloring process results with counteraction [2]. The difference is in their color counteraction. Color counteraction on batik *tulis* is using wax and *canting*, while batik *ikat* use raffia rope/rubber band/yarn as the color barrier and marbles or small bamboo pieces. Tanned leather with batik *ikat* dyeing method has its own artistic value. The beauty of complexion, color, and all of batik leather appearance depend on raw material of its leather, the making process, creativity in making motifs, and the dye.

Nowadays, tanned leather coloring has less variation and motifs. Therefore, it is necessary to develop new innovation which combined batik *tulis* and batik *ikat* on leather. The advantage of tanned leather coloring with batik *ikat* method produces leather products with more than one color on its upper part (nerf) and make the tanned leather look more beautiful and attractive [3]. Beautiful leave and floral motifs could appear because of color counteraction caused by tied marbles or seeds and rubber band or raffia rope.

Tanned leather with batik *ikat* motif started to be one of the most popular fashion product in Malang. Batik is one of Indonesia's culture heritage, so it is not possible to make leather with batik *ikat* motif as a characteristic batik product from Malang, therefore, tanned leather with batik *ikat* motif product should be developed so it can compete with other products.

Considering the great role and the benefit of tanned leather with batik *ikat* motif in Malang's

INTRODUCERE

Există patru moduri de vopsire prin tehnica *batik*, și anume prin utilizarea instrumentului numit *canting* (cunoscut ca *batik tulis*), imprimare cu mulaje (*batik cap*), serigrafie (*batik sablon*) și prin legare cu șnur sau ață (*batik tie-dye* sau *jumputan*) [1].

În procesul de vopsire utilizând tehnica *batik ikat*, pielea tăbăcită este strânsă din loc în loc și ridicată, apoi legată cu o bandă de cauciuc sau cu ață și vopsită. Pielea absoarbe culoarea, cu excepția părților legate, formându-se astfel un model. Tehnica de vopsire prin legare sau *jumputan* este o modalitate de a preveni absorbirea colorantului pe piele.

Tehnica *batik ikat* este, în principiu, similară tehnicii *batik tulis*, ambele constituind o artă, rezultatul unui meșteșug ce utilizează suporturi cum ar fi pânza sau pielea, printr-un proces de rezervare a suprafeței de vopsire, care diferă la cele două tehnici [2]. În cadrul tehnicii *batik tulis*, rezervarea suprafeței se face utilizând instrumentul *canting* și ceară, iar tehnica *batik ikat* presupune rezervarea suprafeței prin legarea pielii cu sfoară de rafie/benzi elastice/ață și bile sau bucăți mici de bambus. Pielea tăbăcită și vopsită prin metoda *batik ikat* are valoare artistică în sine. Frumusețea complexității, culoarea și aspectul pielii vopsite cu tehnica *batik* sunt influențate de materia primă, de procesul de fabricare, de creativitatea motivelor și de coloranții utilizați.

În prezent, vopsirea pielii nu permite prea multă variație, astfel încât este necesară dezvoltarea unei noi metode inovatoare, o combinație între *batik tulis* și *batik ikat* aplicate pe piele. Avantajul vopsirii pielii utilizând metoda *batik ikat* este obținerea unor produse din piele în mai multe culori, pielea căpătând un aspect mai frumos și atractiv [3]. Se obțin motive florale frumoase prin rezervarea suprafeței de vopsit utilizând bile sau semințe și elastic sau sfoară de rafie.

Pielea vopsită cu tehnica *batik ikat* a devenit unul dintre cele mai căutate produse de modă din Malang. *Batik* este un element de patrimoniu cultural al Indoneziei, așadar pielea cu motive *batik ikat* nu este specifică regiunii Malang și, prin urmare, este oportună dezvoltarea produselor competitive din piele tăbăcită și finisată cu tehnica *batik ikat*.

economic condition and in its employment or human resources aspect, it is essential for researchers to obtain information about the process of making leather batik with batik *ikat* finishing method, the motif is produced and the quality of the skin color of the coloring is done by people of Sumbersekar, Dau, Malang.

MATERIAL AND METHOD

The research was conducted using a survey method in Sumbersekar, Dau, Malang. This research was conducted because the development of batik on tanned leather is rising in Sumbersekar village. This case indicates considerable interest from public in running this business.

Objective of this research is conducted on aspects of the production and the quality of leather with batik *ikat* motif product. It aims to find out how to make it, the result of its motifs, and its color quality.

The study population is craftsmen of tanned leather with batik *ikat* motif in Sumbersekar village. Samples were taken by purposive sampling, there are 20 craftsmen of tanned leather Batik in Sumbersekar.

Data was collected by giving questionnaires to the respondents who have been chosen in the sample. The required data are primary and secondary data. Primary data is in the form of questionnaire, distributed to the respondents directly. While the secondary data was obtained from Industrial Department of Malang's government. Data were analyzed descriptively using distribution table, which is based on primary data and secondary data that have been collected.

The dyes used are AS naphthol 50 grams, Turkish red oil (TRO) 10 ml, 150 ml caustic soda. They are all dissolved in 10 ml of warm water and stirred until blended.

The measurement of adhesion strength of paint was conducted with Indonesian National Standard method 06-083-1996. Washing durability test was conducted with the test method BS 1006:1990 UK LE. Paint rub resistance test was conducted according to Indonesian National Standards (SNI 06-0996-1989). Crockmeter was used for measuring paint rub resistance of the leather. Limber durability test was conducted in accordance with Indonesian

Întrucât produsele din piele vopsită cu motive *batik ikat* joacă un rol important în economia regională a districtului Malang, precum și în ocuparea forței de muncă, este esențial pentru cercetători să obțină informații cu privire la procesul de finisare a pielii utilizând această tehnică, motivele obținute și calitatea vopsirii pielii realizate de către membrii comunității din Sumbersekar, Dau, Malang.

MATERIAL ȘI METODĂ

Cercetarea a fost realizată cu ajutorul unui chestionar aplicat în rândul comunității din Sumbersekar, Dau, Malang. S-a procedat astfel deoarece utilizarea tehnicii *batik* la vopsirea pielii este din ce în ce mai frecventă în satul Sumbersekar, indicând un interes considerabil din partea publicului în acest tip de afacere.

Subiectul cercetării privește aspectele legate de producția și calitatea produselor din piele cu motivul *batik ikat*, cu scopul de a afla cum se desfășoară procesul, ce motive sunt utilizate și care este calitatea culorii.

Populația luată în studiu a fost reprezentată de artizanii care vopsesc pielea cu motivul *batik ikat* din satul Sumbersekar. În acest studiu s-a utilizat eșantionarea rațională, eșantionul fiind constituit din 20 de artizani care utilizează tehnica *batik* pe piele.

Datele au fost colectate prin intermediul chestionarelor distribuite respondenților incluși în eșantion. Datele necesare sunt date primare și secundare; datele primare au reprezentat chestionarul distribuit respondenților în mod direct, iar datele secundare au fost obținute de la Departamentul Industrial al Guvernului din Malang. Datele au fost analizate descriptiv folosind tabelul de distribuție, pe baza datelor primare și secundare colectate.

Vopselele utilizate sunt AS naftol 50 g, ulei roșu turcesc (TRO), 10 ml, 150 ml sodă caustică, dizolvate în 10 ml de apă caldă și amestecate până la omogenizare.

Măsurarea aderenței vopselei s-a realizat prin metoda standard indoneziană 06-083-1996. Durabilitatea la spălare s-a determinat conform metodei de testare BS 1006:1990 UK LE. Rezistența la frecare a vopselei s-a determinat în conformitate cu standardele indoneziene (SNI 06-0996-1989). S-a utilizat dispozitivul Crockmeter pentru măsurarea rezistenței la frecare a

National Standards (SNI 06-0995-1989). Water resistance test was conducted according to ISO 11642:1993. Visual assessment was done by comparing the color changes with the standard color change. The used standard is issued by International Standard Organization (ISO), it is a standard scale for color change [4].

Data were analyzed descriptively using distribution table, which is based on primary and secondary data that have been collected.

vopselei. Rezistența la îndoire s-a determinat în conformitate cu standardele indoneziene (SNI 06-0995-1989). Rezistența la apă s-a determinat conform ISO 11642:1993. S-a realizat evaluarea vizuală prin compararea modificărilor de culoare cu valorile de referință. Standardele utilizate sunt emise de către Organizația Internațională pentru Standardizare (ISO), scara standard pentru modificările de culoare [4].

Datele au fost analizate descriptiv prin utilizarea unui tabel de distribuție, pe baza datelor primare și secundare colectate.

Table 1: Assessment of the gray scale

Tabelul 1: Evaluarea pe scara de gri

Value of color fastness <i>Valoarea rezistenței culorii</i>	The value of the color difference (in units of CD / color difference) <i>Valoarea diferenței de culoare (în unități de diferență de culoare)</i>	Rating <i>Calificativ</i>
5	0	Excellent <i>Excelent</i>
4-5	0,8	Good <i>Bun</i>
4	1,5	Good <i>Bun</i>
3-4	2,1	Average <i>Mediu</i>
3	3,0	Average <i>Mediu</i>
2-3	4,2	Below average <i>Sub mediu</i>
2	6,0	Below average <i>Sub mediu</i>
1-2	8,5	Poor <i>Slab</i>
1	12,0	Poor <i>Slab</i>

RESULTS AND DISCUSSION

The Process of Making Leather with a Finishing Stain of Batik *ikat* Motif

The process of making tanned leather with *ikat* motif staining method is very simple. The materials are tanned leather and dyes, and the equipment needed includes pencils, buckets, gloves, color scales, grains, rope, plastic, and bamboo strips. The process started with binding the leather following the design of the motif, then dyeing it. The usage of wax in batik is necessary to combine the final result. The function of using batik *ikat* method as finishing is to prevent absorption of the dye. Bundling the leather with rubber band or rope and filling the bundle with pebbles or seeds is an easy and effective way to give such an unique color effect on its texture.

The specific steps of making batik *ikat* motif on leather are presented below. First of all, a design or motif is created with a pencil on paper, then copied onto the leather. But it also can be made directly on the tanned leather. Anyone can create their own motifs or follow existing motifs. Motif determination also can be based on customer's demand. Second, the tanned leather is bound according to the design. Third, some parts of the leather are pinched, also according to the design, and pulled up so it is tented a bit, then the peak of the tent is filled with seeds/pebbles/pieces of bamboo to give an unique color effect, and then it is tied with rubber band or rope. Fourth, leather is dyed using synthetic colors based on naphthol. Fifth, the rope is untied to make the wrapped seeds not perishable. Last of all, it is soaked in cold water to prevent the color from fading.

Batik *ikat* Motif on Leather

Motif is a design created from shapes, various lines, and lot of elements that are sometimes inspired by the shape of things found in nature like leaves, flowers, clouds, and many more. Motif also shows characteristics of batik from Sumbersekar village. Lot of incidents, nature conditions, and culture heritage are sources of inspiration for people of Sumbersekar to create their batik motifs.

Based on survey's result of process of making tanned leather with batik *ikat* coloring

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Procesul de fabricare a pielii finisate prin vopsire utilizând tehnica *batik ikat*

Procesul de fabricare a pieilor tăbăcite și vopsite cu motive *ikat* este foarte simplu. Materialele necesare sunt pielea tăbăcită și coloranții, iar echipamentul necesar include creioane, găleți, mănuși, scări de culoare, semințe, sfoară, benzi de plastic și de bambus. Procesul începe cu legarea pielii în funcție de modelul dorit, apoi vopsirea acesteia, utilizând ceara pentru a obține rezultatul final. Metoda *batik ikat* se utilizează la finisare pentru a preveni absorbția colorantului în anumite secțiuni. Legarea pielii cu bandă de cauciuc sau sfoară și umplerea acesteia cu semințe sau pietricele reprezintă un mod simplu și eficient de a obține un efect de culoare unic.

În continuare se prezintă metoda de vopsire a pielii cu tehnica *batik ikat*. Mai întâi se creează un desen sau un motiv cu creionul pe hârtie și apoi se copiază pe piele. Se poate desena motivul și direct pe piele. Oricine își poate crea propriul motiv sau poate alege dintre motivele existente. Motivul se poate alege, de asemenea, pe baza cererii consumatorilor. În al doilea rând, se leagă pielea urmând modelul existent. În al treilea rând, se „ciupește” pielea din loc în loc și se umple cu semințe, pietricele sau bucăți de bambus pentru a conferi un efect unic de culoare, apoi se leagă cu bandă de elastic sau cu sfoară. În al patrulea rând, pielea se vopsește folosind coloranți sintetici pe bază de naftol. În al cincilea rând, se dezleagă sfoara pentru a scoate semințele. În cele din urmă, pielea se înmoaie în apă rece, pentru a preveni estomparea culorii materialului vopsit.

Motive *batik ikat* pe piele

Motivul este un design creat din forme, diferite linii sau elemente care sunt uneori inspirate de elemente din natură, precum frunze, flori, nori și altele. De asemenea, motivul este o caracteristică a comunității din Sumbersekar. Diversele evenimente, natura și bogăția culturală reprezintă o sursă de inspirație pentru motivele variate *batik ikat* create de comunitatea din Sumbersekar.



Figure 1. Product batik *ikat* motifs on leather and finished product
 Figura 1. Piele și produs finit cu motive *batik ikat*

method, basically *ikat* motifs produced by people of Sumbersekar, including batik *parang bunga*, batik *wiru jumputan*, and batik *bunga jumputan*. The process of making all of those *ikat* motifs is almost the same, the difference is in forming each motif, with its own shape and its coloring technique. In the process of making batik *parang bunga*, its forming process uses length tied system and the coloring technique used is dye technique. While forming process in making batik *ikat celup* (tie dye batik) with *wiru jumputan* motif is done by using *rempel*, and the coloring method used is dye and spray technique.

Color Quality of Tanned Leather with Batik *Ikat*

Color is vibration or wave received by human's sense of sight. Each color has a particular characteristic, so does the color created by people of Sumbersekar, it has a different character than the color created by other companies. Color can also complete shape to be a perfect motif and gives character in an artwork.

The synthetic dye used for leather coloring is based on naphthol. Allegedly naphthol's molecular particle size is smaller than any other color such as indigosol and Remazol. This shows that naphthol's holding capacity is stronger than any other color [5]. Ratio of the formulation is 1:3, those are 6 g naphthol and 18 g salt. The quality of naphthol's color on to leather with batik *ikat* motifs is presented in the table below.

The bonding materials of the colors on tanned leather depend on its chemical structure and active particle on its surface. A bond is

Pe baza rezultatelor sondajului privind vopsirea pieilor cu tehnica *batik ikat*, motivele realizate de către oamenii din Sumbersekar au fost *batik parang bunga*, *batik wiru jumputan* și *batik bunga jumputan*, iar procesul a fost aproximativ același în toate cazurile, diferența constând în formarea motivelor și în tehnicile de colorare. În cazul primului proces de vopsire, *batik parang bunga*, motivul s-a realizat prin legarea materialului pe lungime și vopsirea folosind coloranți. procesul de vopsire *batik ikat celup* (vopsire prin legare) cu motiv *wiru jumputan* s-a realizat utilizând modelul *rempel* prin tehnica pulverizării.

Calitatea culorii pielii vopsite prin tehnica *batik ikat*

Culoarea este vibrație sau undă recepționată prin simțul vederii umane. Fiecare culoare are o caracteristică specifică. În mod similar, culorile folosite de oamenii din Sumbersekar au un caracter diferit comparativ cu cele folosite de alte companii. Culoarea poate contribui la formarea unui motiv perfect și conferă caracter unei opere de artă.

La vopsirea pielii s-au utilizat materiale sintetice pe bază de naftol. Dimensiunea particulelor de naftol este mai mică decât a coloranților precum indigosol și Remazol. Aceasta arată că rezistența naftolului este mai puternică decât cea a oricărui alt colorant [5]. Formula utilizată conține naftol și sare în raport de 1:3, și anume 6 g naftol și 18 g sare. Calitatea colorantului pe bază de naftol utilizat la vopsirea pielii cu motive *batik ikat* este prezentată în tabelul de mai jos.

Table 2: Color quality of tanned leather with batik *ikat*Tabelul 2: Calitatea culorii pielii vopsite prin tehnica *batik ikat*

Variable <i>Variabilă</i>	Naphtol <i>Naftol</i>
Paint compressive strength (g) <i>Rezistența la compresiune a vopselei (g)</i>	180.16
Laundering resilience <i>Rezistența la spălare</i>	4-5
Perspiration resilience <i>Rezistența la transpirație</i>	5
Water resistance <i>Rezistența la apă</i>	5
Flexibility <i>Flexibilitate</i>	4-5
Rub resilience <i>Rezistența la frecare</i>	4-5

formed between Cr^{3+} with leather's proteins through hydroxyl group (OH) [6]. Chrome salt in principle would bind the carboxylic acid group of the leather proteins so the chrome tanned leather tends to increase the amount of its cationic charge (+). then, chromium salt will be hydrolyzed by releasing acids that increase the amount of acidity in the leather, thus the higher the acidity of the skin surface, the stronger the color of paint this acid binds. This cause a type of acid color material has a strong ability of adhesion.

CONCLUSION AND RECOMMENDATIONS

Products of leather finishing with batik *ikat* motif made by the people of Sumbersekar, Dau, Malang, are presented below.

The process of making tanned leather with batik *ikat* motif started from making the designs using pencils, then transferred onto the leather, after that the leather is pinched and pulled to make it tented a bit, then its peak is filled with pebbles/seeds/small pieces of bamboo to create an unique color effect, lastly the leather is dyed. Coloring technique can be done by using dye or spray technique combined with wax coating.

Batik motif created by people of Sumbersekar is basically inspired by their

Aderența culorilor pe pielea tăbăcită depinde de structura chimică a acesteia și de ingredientele active de pe suprafața pielii. Se formează legături între Cr^{3+} cu proteinele din piele prin intermediul grupărilor hidroxil (OH) [6]. Sarea de crom se leagă, în principiu, de gruparea carboxilică a proteinelor din piele, ducând la tăbăcirea pielii, și tinde să crească valoarea sarcinii cationice (+). În plus, sarea de crom se hidrolizează prin eliberarea acizilor care duc la creșterea nivelului de aciditate al pielii și, prin urmare, cu cât este mai mare aciditatea suprafeței pielii, cu atât mai puternică este aderența vopselei. Astfel, un colorant acid are o aderență puternică.

CONCLUZII ȘI RECOMANDĂRI

Rezultatele finisării pielii cu motivele *batik ikat* realizate de membrii comunității din Sumbersekar, Dau, Malang, sunt prezentate în continuare.

Procesul de realizare a pieilor tăbăcite vopsite cu motivul *batik ikat* pornește de la realizarea modelelor cu creionul, transferarea modelelor pe piele, umplerea unor porțiuni de piele cu pietricele, semințe, bucățele de bambus pentru a crea un efect de culoare unic și, în cele din urmă, vopsirea cu tehnica de colorare prin

environment, they created flower and plant patterns. Some of motifs created by people of Sumbersekar are *parang bunga*, *wiru jumputan*, and *wiru bunga*. They made it using batik *ikat* method and tie dye coloring technique.

The color applied to the leather is a synthetic dye based on naphthol. Coloring result using naphthol make adhesive strength of paint as much as 180.16 g/cm² with the assessment of laundering resilience, perspiration resilience, rub resilience, and durability result is about 5, which means that the quality of tanned leather with batik *ikat* motif produced in Sumbersekar is excellent.

People of Sumbersekar, Dau, Malang need coaching to improve their knowledge and insight about the process development, motifs and colors.

legare. Tehnicile de vopsire se pot realiza prin colorare sau pulverizare și prin combinarea cu un strat de ceară.

Motivele *batik* create în comunitatea Sumbersekar sunt inspirate de florile și plantele din jurul satului. Motivele create de oamenii din Sumbersekar sunt *parang bunga*, *wiru jumputan* și *wiru bunga*, folosind tehnica *batik ikat* și tehnici de vopsire prin legare.

Pielea este vopsită cu coloranți sintetici pe bază de naftol. Vopseaua utilizată are o aderență puternică, de 180,16 g/cm², iar la determinarea rezistenței de spălare, rezistenței la transpirație, rezistenței la frecare și durabilității, s-a obținut valoarea medie 5, ceea ce înseamnă că pielea tăbăcită și vopsită cu motive *batik ikat* realizată în Sumbersekar are o calitate excelentă.

Oamenii din Sumbersekar, Dau, Malang au nevoie de instruire pentru a-și pentru a îmbunătăți înțelegerea și cunoștințele legate de desfășurarea procesului, de motivele și culorile utilizate.

REFERENCES

1. Susanto, S., Seni Kerajinan Batik Indonesia, Balai Penelitian Batik dan Kerajinan, Lembaga Penelitian dan pendidikan Industri, Departemen Perindustrian Republik Indonesia, **1980**, 3, 35-45.
2. Pancapalaga, W., Bintoro, P., Triatmojo, S., Pramono, Y.B., The Evaluation of Dyeing Leather Using Batik Method, *International Journal of Applied Science and Technology*, **2014**, 4, 236-242.
3. Pancapalaga, W., Bintoro, P., Triatmojo, S., Pramono, Y.B., Batik Quality of Chrome Tanned Goat Leather, *J Indonesian Trop Anim Agric*, **2014**, 39, 188-193.
4. Moerdoko, W., Evaluasi Tekstil Bagian Kimia, Institut Teknologi Tekstil, Bandung, **1975**, 5, 98-105.
5. Pancapalaga, W., Bintoro, P., Triatmojo, S., Pramono, Y.B., Evaluasi Formulasi Lilin Batik untuk Kulit Samak, Proseding Seminar Nasional Akselerasi Pembangunan Pertanian Berkelanjutan Menuju Kemandirian Pangan dan Energi, **2013**, ISBN 978 – 602 – 14235 – 0 - 9.
6. Lollar, R.M., Criteria Which Define Tannage in the Chemistry and Technology of Leather, edited by Fred O'Flaherty, W.T. Rody, R.M. Lollar, Krieger R.E. Publishing Company, Huntington, New York. **1978**, 2, 97-320.

Article received/Data primirii articolului: 13.06.2016

Accepted/Acceptat la data: 18.08.2016

FOOT PRESSURE CHARACTERISTICS OF CHINESE OVERWEIGHT AND OBESE CHILDREN DURING GAIT

CARACTERISTICILE PRESIUNII PLANTARE ÎN TIMPUL MERSULUI LA COPIII SUPRAPONDERALI ȘI OBEZI DIN CHINA

Shiyang YAN¹, Linshan ZHANG², Xiaoyun LI², Ruoyi LI², Nan ZHOU¹, Xiaoyue CAI³, Luming YANG^{1*}

¹Key Laboratory of Leather Chemistry and Engineering (Sichuan University), Ministry of Education, Chengdu, China

²National Engineering Laboratory for Clean Technology of Leather Manufacture, Chengdu, China

³The First People's Hospital of Shuangliu County, Chengdu, China

FOOT PRESSURE CHARACTERISTICS OF CHINESE OVERWEIGHT AND OBESE CHILDREN DURING GAIT

ABSTRACT. There are differences in foot pressure characteristics depending on ethnicity. This is the first study to evaluate dynamic plantar pressures of overweight children, not only obese children in China, which can provide the pressure patterns of Mongoloid population with data references. Totally 438 children, including 228 boys and 209 girls, aged 7-16 years were recruited from China. Data of plantar pressures was collected by Footscan® plate system. All subjects were classified into groups of non-overweight, overweight and obesity based on body mass index (BMI). Overweight children displayed significantly higher peak pressures and impulses in the 4th metatarsal, midfoot and heel relative to non-overweight children ($p < 0.017$). Elevated impulses and pressure-time integrals of obese children were found at the hallux when compared to non-overweight counterparts ($p = 0.017$). Pressure rates were higher in obese children on the metatarsals ($p < 0.017$). Excessive and repetitive overload for children can increase the risk of foot damage. Since significantly higher pressures at the hallux for obese children were found for the first time, we theorize that races and customs may affect the biomechanical function of the hallux or alter the walking habits of obese children rather than the skeletal structural changes responsible for this finding.

KEY WORDS: overweight; obesity; Chinese; children; dynamic plantar pressure

CARACTERISTICILE PRESIUNII PLANTARE ÎN TIMPUL MERSULUI LA COPIII SUPRAPONDERALI ȘI OBEZI DIN CHINA

REZUMAT. Caracteristicile presiunii plantare a piciorului diferă în funcție de etnie. Acesta este primul studiu care evaluează presiunile plantare în dinamică la copiii supraponderali, nu doar la copiii obezi din China, cu posibilitatea de a oferi modele de presiune de referință ale populației mongoloide. S-au recrutat în total 438 de copii din China, din care 228 băieți și 209 fete, cu vârsta cuprinsă între 7 și 16 ani. Datele presiunilor plantare au fost colectate utilizând platforma de forță Footscan®. Subiecții au fost clasificați în trei grupe: normali, supraponderali și obezi, pe baza indicelui de masă corporală (IMC). Copiii supraponderali au prezentat presiuni maxime semnificativ mai mari și impulsuri la nivelul celui de-al 4-lea metatarsian, în zona centrală a piciorului și în zona călcâiului față de copiii cu greutate normală ($p < 0.017$). S-au observat impulsuri și integrale presiune-timp crescute la nivelul halucelui în cazul copiilor obezi în comparație cu copiii cu greutate normală ($p = 0.017$). Valorile de presiune au fost mai mari la nivelul metatarsienelor în cazul copiilor obezi ($p < 0.017$). Supraîncărcarea excesivă și repetitivă în cazul copiilor poate crește riscul de leziuni la nivelul picioarelor. Întrucât s-au constatat pentru prima oară presiuni semnificativ mai mari la nivelul halucelui în cazul copiilor obezi, propunem teoria că rasele și obiceiurile pot afecta mai degrabă funcția biomecanică a halucelui sau modifica obiceiurile de mers ale copiilor obezi, decât modificările structurale ale scheletului responsabile de această constatare.

CUVINTE CHEIE: supraponderabilitate; obezitate; chinez; copii; presiune plantară dinamică

LES CARACTÉRISTIQUES DE LA PRESSION PLANTAIRE CHEZ LES ENFANTS CHINOIS EN SURPOIDS ET OBÈSES PENDANT LA MARCHÉ

RÉSUMÉ. Les caractéristiques de la pression plantaire varie selon l'origine ethnique. Cette étude est la première qui évalue les pressions plantaires dynamiques chez les enfants en surpoids, non seulement chez les enfants obèses de Chine avec la possibilité de fournir des modèles de référence de la pression de la population mongole. On a recruté un total de 438 enfants chinois, dont 228 garçons et 209 filles, âgés entre 7 et 16 ans. Les données de la pression plantaire ont été recueillies à l'aide de la plate-forme de force Footscan®. Les sujets ont été classés en trois groupes : au poids normal, en surpoids ou obèses en fonction de l'indice de masse corporelle (IMC). Les enfants en surpoids avaient le niveau de pression maximale significativement plus élevé et des impulsions chez le 4-ème métatarsien, dans la zone centrale du pied et chez le talon, par rapport aux enfants ayant un poids normal ($p < 0,017$). Des impulsions et des intégrales pression-temps élevées ont été observées au gros orteil chez les enfants obèses par rapport aux enfants ayant un poids normal ($p = 0,017$). Les valeurs de pression sont plus élevées aux métatarses chez les enfants obèses ($p < 0,017$). La surcharge excessive et répétitive chez les enfants peut augmenter le risque de blessures aux jambes. On a constaté pour la première fois des pressions significativement plus élevées à l'orteil chez les enfants obèses, ensuite on propose la théorie selon laquelle les races et les habitudes peuvent affecter plutôt la fonction biomécaniques de l'orteil ou changer les habitudes de la marche des enfants obèses que les changements structurels squelettiques responsables de la cette constatation.

MOTS-CLÉS: surpoids, obésité, chinois, enfants, pression plantaire dynamique

* Correspondence to: Luming YANG, Key Laboratory of Leather Chemistry and Engineering (Sichuan University), Ministry of Education, Sichuan University, No.24 in South pare of First ring road, Wuhou district, Chengdu, Sichuan, China, email: yangluminglulu@qq.com

INTRODUCTION

Obesity is known as one of the three recognized global health hazards along with smoking and AIDS. The total number of children in the world has grown to 1.6 billion [1]. As reported, seventy per cent of obesity in childhood has the possibility of becoming adult obesity [2]. Since 2009, the percentage of obese children is approximately 10% in China, and with the growth of 8% per year [3]. Several studies found that obesity has a detrimental impact on the bone strength of children as a result of weaker bone strength in obese children [4-6]. In this regard, overload in children can adversely affect the function and structure of lower limbs, especially of foot.

Feet as the base of human body supporting the kinematics and kinetics of lower limbs cannot be ignored. In an attempt to quantify and characterize the functional capacity of foot during locomotion, studies on gait characteristics [7], plantar pressure distributions [8], foot structure [9] and electromyography [10] have been conducted with obese children. Plantar pressure distributions can intuitively reflect the total loading as well as the loading in each region of the foot.

Plantar pressure is affected by age, body mass, walking speed and daily activities [11]. There are studies showing that different races and customs may lead to the diversity of plantar pressure. [12-13]. Cavanagh *et al.* [14] pointed out that the correlation coefficient of plantar max force of Caucasian and body mass is 0.37, higher than that of Mongoloid population. All the literature mentioned above fully proved that foot pressure characteristics of different races were unique. In view of this, we just explored the plantar pressure of Chinese overweight and obese children which can provide the plantar pressure distributions of Mongoloid population with data references.

Yan *et al.* [8] has reported that obese children displayed weaker walking stability with flatter foot pattern, and larger dynamic plantar pressure changes. Excessive and repetitive loads can lead to a high risk of developing foot injuries and pathologies [15]. Butterworth *et al.* [16] demonstrated that body mass and fat mass were

INTRODUCERE

Obezitatea este cunoscută ca unul dintre cele trei riscuri pentru sănătate la nivel mondial, împreună cu fumatul și SIDA. Numărul total de copii la nivel global a crescut la 1,6 miliarde [1]. S-a raportat că în șaptezeci la sută din cazuri, obezitatea din copilărie se poate menține și la maturitate [2]. Începând cu anul 2009, procentul de copii obezi este de aproximativ 10% în China, cu o creștere de 8% pe an [3]. Mai multe studii au constatat că obezitatea are un impact negativ asupra rezistenței oaselor copiilor ca urmare a rezistenței osoase mai slabe la copiii obezi [4-6]. Astfel, suprasarcina în cazul copiilor poate afecta negativ funcționarea și structura membrilor inferioare, în special la nivelul labei piciorului.

Ca bază a corpului uman, labele picioarelor susțin cinematic și cinetic membrele inferioare și nu pot fi ignorate. Într-o încercare de a cuantifica și caracteriza capacitatea funcțională a piciorului în timpul locomoției, s-au efectuat studii cu privire la caracteristicile de mers [7], distribuția presiunilor plantare [8], structura piciorului [9] și testele de electromiografie [10] în cazul copiilor obezi. Distribuția presiunilor plantare poate reflecta în mod intuitiv încărcarea totală, precum și încărcarea în fiecare regiune a piciorului.

Presiunea plantară este influențată de vârstă, masa corporală, viteza de mers și activitățile de zi cu zi [11]. Există studii care arată că diferite rase și obiceiuri pot duce la diferențe privind presiunile plantare. [12-13]. Cavanagh și colab. [14] au subliniat faptul că coeficientul de corelație al forței plantare maxime la populația caucaziană și masa corporală este de 0,37, mai mare decât cea a populației mongoloide. Literatura de specialitate menționată mai sus a dovedit clar unicitatea caracteristicilor de presiune a piciorului la diferite rase. Având în vedere acest lucru, am explorat presiunea plantară doar la copiii supraponderali și obezi din China, pentru a obține distribuțiile de presiune plantară de referință la populația mongoloidă.

Yan și colab. [8] au raportat o stabilitate mai slabă în mers la copiii obezi, cu picior mai plat și modificări mai mari ale presiunii plantare în dinamică. Încărcarea excesivă și repetitivă poate duce la un risc crescut de a dezvolta leziuni ale picioarelor și patologii [15]. Butterworth și colab. [16] au demonstrat că masa corporală și procentul de grăsime s-au numărat printre

among the factors causing foot pain. Several studies have found that overweight and obese children experienced higher plantar pressures in foot regions [9, 15, 17]. Small variations in foot pressure characteristics must be incorporated to the shoe design to satisfy the shoe functionality and comfort requirements of overweight and obese children.

However, most studies of plantar pressure distribution, gait characteristics and foot structure highlighted the comparison between normal children and obese children [7-9, 17-19], few studies have compared in pairs among non-overweight, overweight and obese children. The aim of this study was to compare the dynamic plantar pressure between any two means of Chinese non-overweight, overweight and obese children for the first time. As reported, overweight children would be involved into an increased risk of ankle injury [20]. Furthermore, overweight children are accepted as a potentially high-risk group of developing obesity and are worthy of attention, viewing to find more specific information about plantar pressure distributions of Chinese children associated with magnitude of excessive mass.

RESEARCH METHODS AND PROCEDURES

Subjects

Totally 438 children, including 228 boys and 209 girls, aged between 7-16 years were initially recruited from several consenting primary schools and middle schools throughout Yantai City, China. Excluding foot diseases, musculoskeletal deformity and other health problems, the valid samples were 393 (age: 10.5 ± 2.2 years; height: 148.2 ± 14.4 cm; body mass: 49.1 ± 18.0 kg; BMI: 21.7 ± 4.8 kg/m²). According to the body mass index (BMI) reference norm established by Group of China Obesity Task Force [21], which was used to screen overweight and obesity based on age and sex in Chinese children and adolescents, all participants were classified into three groups: non-overweight, overweight and obese, descriptive data was shown in Table 1. All research procedures and methods were approved by Sichuan University (China) Human Research Ethics Committee. Written informed

factorii care cauzează dureri la nivelul piciorului. Mai multe studii au constatat presiuni plantare mai mari în regiunile piciorului în cazul copiilor supraponderali și obezi [9, 15, 17]. Micile variații ale caracteristicilor de presiune ale piciorului trebuie să fie încorporate la proiectarea încălțăminte pentru a satisface cerințele de funcționalitate și de confort ale pantofilor pentru copiii supraponderali și obezi.

Cu toate acestea, cele mai multe studii au efectuat comparații între copiii cu greutate normală și cei obezi privind distribuția presiunii plantare, caracteristicile mersului și structura piciorului [7-9, 17-19]; puține studii au comparat în perechi copiii cu greutate normală, cei supraponderali, și cei obezi. Scopul acestui studiu a fost acela de a compara pentru prima oară presiunea plantară în dinamică între oricare două grupe de copii chinezi cu greutate normală, supraponderali și obezi. După cum reiese din studiu, copiii supraponderali prezintă un risc crescut de leziuni la nivelul gleznei [20]. Mai mult, copiii supraponderali sunt considerați un grup cu risc potențial ridicat de a dezvolta obezitate, fiind de interes în vederea adunării mai multor informații specifice despre distribuția presiunii plantare la copiii chinezi cu greutate excesivă.

METODE ȘI PROCEDURI DE CERCETARE

Subiecți

S-au recrutat în total 438 de copii, dintre care 228 băieți și 209 fete, cu vârste cuprinse între 7 și 16 ani, din mai multe școli primare și gimnaziale din orașul Yantai, China, cu consimțământul acestora. După excluderea bolilor de picioare, deformărilor musculo-scheletice și a altor probleme de sănătate, au rămas 393 de subiecți valabili (vârsta: $10,5 \pm 2,2$ ani; înălțime: $148,2 \pm 14,4$ cm; masa corporală: $49,1 \pm 18,0$ kg; IMC: $21,7 \pm 4,8$ kg/m²). Conform indicelui de masă corporală (IMC) de referință stabilit de Grupul pentru Combaterea Obezității din China [21], care a fost utilizat pentru a selecta copiii și adolescenții chinezi supraponderali și obezi în funcție de vârstă și sex, toți participanții au fost clasificați în trei grupe: cu greutate normală, supraponderali și obezi, iar datele descriptive sunt prezentate în Tabelul 1. Toate metodele și procedurile de cercetare

consent was obtained from all participants prior to data collection under supervision.

au fost aprobate de către Comitetul de Etică în Cercetare al Universității Sichuan (China). Toți participanții și-au dat consimțământul în scris înainte de colectarea datelor sub supraveghere.

Table 1: Baseline data* of subjects

Tabelul 1: Datele de bază* ale subiecților

	Group		
	Non-overweight (n=166) <i>Greutate normală (n=166)</i>	Overweight (n=73) <i>Supraponderali (n=73)</i>	Obese (n=154) <i>Obezi (n=154)</i>
Age (years) <i>Vârsta (ani)</i>	10.8 ± 2.3	10.0 ± 2.1	10.3 ± 2.1
Height (cm) <i>Înălțime (cm)</i>	146.8 ± 14.0	145.8 ± 14.0	150.9 ± 14.1
Body mass (kg) <i>Masă corporală (kg)</i>	39.0 ± 10.5	45.5 ± 12.5	61.8 ± 18.9
BMI (kg/m ²) <i>IMC (kg/m²)</i>	17.7 ± 1.9	20.9 ± 1.9	26.4 ± 3.8

*Values are the mean ± SD.

*Valorile reprezintă mediile ± SD.

Experimental Methods

Each participant's height was measured once to the nearest 0.1 cm using a calibrated height and weight scale with barefoot, while body mass was measured once to the nearest 0.5 kg using the same instrument. BMI was then calculated using body mass divided by height squared (kg/m²). To minimize the artificial error, all the anthropometric measurements were measured by a fixed experimenter.

A Footscan® plantar pressure plate system (RSscan International, Olen, Belgium) was used to test the plantar pressure during gait. This plate system included a 40 cm × 100 cm platform with 4 sensors per square centimeter, and a high sample frequency of 253 Hz which can capture more precise data from dynamic plantar pressures. This plate was mounted on a smooth and level ground. Each participant was tested using a two-step gait initiation protocol [22], that is to say, after some practice under the experimenter's guidance, participants were then required to walk barefoot three times or more, crossing the plate at self-preferred speed to complete the test procedure. Participants stood about a meter away in front of the edge

Metode experimentale

S-a măsurat înălțimea fiecărui participant o singură dată cu o marjă de 0,1 cm, folosind o scară de înălțime și greutate gradată, subiecții nepurtând încălțăminte, iar masa corporală a fost măsurată o singură dată cu o marjă de 0,5 kg, folosind același instrument. IMC a fost calculat împărțind masa corporală la pătratul înălțimii (kg/m²). Pentru a reduce la minimum eroarea artificială, toate măsurătorile antropometrice au fost măsurate de aceeași persoană.

S-a utilizat platforma Footscan® (RSscan International, Olen, Belgia) pentru a măsura presiunea plantară în timpul mersului. Acest sistem cuprinde o platformă de 40 cm x 100 cm, cu 4 senzori pe centimetru pătrat, și o frecvență mare de eșantionare de 253 Hz, care poate capta date mai exacte privind presiunile plantare în dinamică. Această platformă a fost montată pe un teren neted și uniform. Pentru fiecare participant, testul a constat într-un protocol de inițiere a mersului în două etape [22], adică, după o serie de exerciții, sub îndrumarea experților, participanților li s-a cerut să traverseze platforma desculți de trei ori sau mai mult, cu o viteză la alegere pentru finalizarea procedurii de testare.

of platform, and then cross the walkway to the ground. Three trials of a subject were selected as valid by the following criteria: a whole gait cycle on the plate during natural walking but not aiming at.

Data Analysis

Hylton [23] has suggested that by only selecting one foot or by averaging observations from both feet, spurious findings from paired data can be avoided, the author hereby chose the right foot (the dominant foot) to analyze the statistical differences. Hennig *et al.* [24] and Yan *et al.* [25] has reported that no difference was found in plantar pressures between girls and boys. Mean values of three valid trials of each right foot were calculated and analyzed. Ten plantar anatomical regions were defined by Footscan 7 Gait 2nd generation (V7. 97) (Figure 1) which is an application program software of Footscan[®] plate system. Data of plantar pressures was collected by the instrument. Biomechanical parameters of peak pressure, maximum force, impulse, pressure-time integral and pressure rate were extracted from database for statistical analysis.

Participanții au traversat platforma pornind de la aproximativ un metru distanță de marginea platformei. S-au selectat ca fiind valabile trei încercări ale unui subiect pe baza următoarelor criterii: efectuarea unui ciclu întreg de mers pe platformă, adoptând un mers natural.

Analiza datelor

Hylton [23] a sugerat că, prin selectarea unui singur picior sau prin calcularea mediei observațiilor de la ambele picioare, se pot evita constatări false din datele asociate; astfel, autorul a ales în acest studiu piciorul drept (piciorul dominant) pentru a analiza diferențele statistice. Hennig și colab. [24] și Yan și colab. [25] au raportat că nu s-a constatat nicio diferență privind presiunile plantare între fete și băieți. S-au calculat și analizat valorile medii a trei încercări valabile pentru piciorul drept. Programul Footscan 7 generația a 2-a (V7. 97), aferent sistemului de măsurare a presiunii Footscan[®], a definit zece regiuni anatomice de analiză (Figura 1). Datele privind presiunile plantare au fost colectate cu ajutorul acestui instrument. Din baza de date s-au extras parametri biomecanici cum ar fi presiunea maximă, forța maximă, impulsul, integrala presiune-timp și presiunea, pentru analiza statistică.

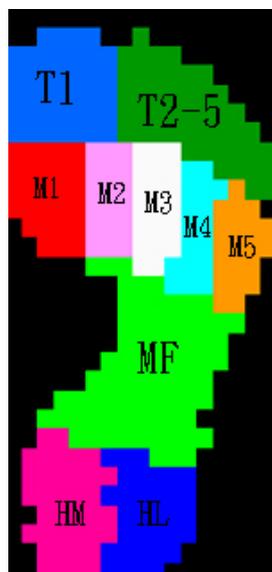


Figure 1. Ten anatomical regions of foot. T1: hallux, T2-5: 2nd-5th toes, M1: 1st metatarsal, M2: 2nd metatarsal, M3: 3rd metatarsal, M4: 4th metatarsal, M5: 5th metatarsal, MF: midfoot, HM: heel medial, HL: heel lateral

Figura 1. Cele zece regiuni anatomice ale piciorului. T1: haluce, T2-5: degetele 2-5, M1: primul metatarsian, M2: al 2-lea metatarsian, M3: al 3-lea metatarsian, M4: al 4-lea metatarsian, M5: al 5-lea metatarsian, MF: zona centrală a piciorului, HM: zona interioară a călcâiului, HL: zona exterioară a călcâiului

Based on the extracted data above, SPSS software (version 17.0 for Windows; SPSS Corp., Chicago, IL) was used to analyze the intergroup and intragroup differences. One-sample Kolmogorov-Smirnov-test (K-S) was used to perform the normality test of all data, and analysis result shows that not all data conforms to normal distribution in all regions for each group. Kruskal-Wallis H-test and Chi-square test were then selected to compare peak pressure, maximum force, impulse, pressure-time integral and pressure rate in all anatomical regions among three groups classified above to certify whether there were any significant differences. p values less than 0.05 were perceived as significant in all groups. Since repeated hypothesis testing makes calibration standard α error expansion, when performing Post Hoc Multiple comparisons, calibration standard α was calibrated by the following formula: $\alpha' = \alpha/N$ (N represents amount of testing). Bivariate Correlation was conducted to analyze the potential associations of age, body mass and BMI with peak pressures and pressure-time integrals. The magnitude of correlation coefficient (r) is divided into four grades: low (0-0.25); weak (0.26-0.50); moderate (0.51-0.75); very strong (0.76-1.00) [26].

RESULTS

Descriptive data of the maximum forces and peak pressures in non-overweight, overweight and obese children are summarized in Table 2. Significantly higher maximum forces and peak pressures were found in the 4th metatarsal, midfoot, medial heel and lateral heel between non-overweight ($p = 0.004$, $p = 0.004$, $p = 0.011$) and overweight children ($p = 0.009$, $p = 0.003$, $p = 0.003$, $p = 0.012$). When obese children were compared to those both overweight and non-overweight children, significant differences were found in all regions excepting for the hallux and 2nd-5th toes ($p < 0.017$). However, significantly higher maximum forces ($p = 0.004$) and peak pressures ($p = 0.015$) under the hallux in those who were obese when compared to non-overweight children.

Statistical characteristics of impulses and pressure-time integrals are summarized in Table

Pe baza datelor extrase de mai sus, s-a utilizat programul SPSS (versiunea 17.0 pentru Windows, SPSS Corp., Chicago, IL) pentru a analiza diferențele dintre grupe și în interiorul grupelor. S-a utilizat testul Kolmogorov-Smirnov (K-S) pentru un singur eșantion pentru a determina normalitatea datelor, iar rezultatul analizei a arătat că nu toate datele sunt conforme cu distribuția normală în toate regiunile la fiecare grupă. S-au selectat apoi testele Kruskal-Wallis H și Chi-pătrat pentru a compara presiunea maximă, forța maximă, impulsul, integrala presiune-timp și presiunea în toate regiunile anatomice între cele trei grupe menționate mai sus pentru a confirma dacă au existat diferențe semnificative. Valorile p mai mici decât 0,05 au fost percepute ca fiind semnificative în toate grupele. Întrucât testarea repetată a ipotezelor duce la erori de calibrare standard α , la efectuarea unor comparații multiple *post hoc*, calibrarea standard α a fost efectuată cu următoarea formulă: $\alpha' = \alpha/N$ (N reprezintă numărul de testări). S-a realizat corelarea bivariată pentru a analiza potențialele asocieri ale vârstei, masei corporală și IMC cu presiunile maxime și integralele presiune-timp. Mărimea coeficientului de corelație (r) este împărțită în patru niveluri: scăzută (0-0,25); slabă (0,26-0,50); moderată (0,51-0,75); foarte puternică (0,76-1,00) [26].

REZULTATE

Datele descriptive ale forțelor maxime și ale presiunilor maxime măsurate la copiii cu greutate normală, supraponderali și obezi sunt prezentate pe scurt în Tabelul 2. S-au constatat forțe maxime și presiuni maxime semnificativ mai mari la nivelul celui de-al 4-lea metatarsian, în zona centrală a piciorului, în zonele interioară și exterioară ale călcâiului la copiii cu greutate normală ($p = 0,004$, $p = 0,004$, $p = 0,011$) și la copiii supraponderali ($p = 0,009$, $p = 0,003$, $p = 0,003$, $p = 0,012$). Comparând datele obținute în cazul copiilor obezi cu cele ale copiilor supraponderali și ale celor cu greutate normală, s-au constatat diferențe semnificative în toate regiunile cu excepția halucelui și a degetelor 2-5 ($p < 0,017$). Cu toate acestea, s-au observat forțe maxime ($p = 0,004$) și presiuni maxime ($p = 0,015$) semnificativ mai mari în zona halucelui la copiii obezi în comparație cu copiii cu greutate normală.

Table 2: Descriptive statistics* of maximum force (N) and peak pressure (N/cm²) for non-overweight (n=166), overweight (n=73) and obese (n=154) childrenTabelul 2: Statistici descriptive* ale forței maxime (N) și presiunea maximă (N/cm²) la copiii cu greutate normală (n=166), supraponderali (n=73) și obezi (n=154)

Region	Maximum force (N)			Peak pressure (N/cm ²)		
	Forța maximă (N)			Presiunea maximă (N/cm ²)		
	Group 1	Group 2	Group 3	Group 1	Group 2	Group 3
Regiune	Grupa 1	Grupa 2	Grupa 3	Grupa 1	Grupa 2	Grupa 3
T1	69.58 (29.88)	75.45 (34.54)	84.15 (41.15) ^c	4.68 (1.68)	5.01 (2.04)	5.33 (2.14) ^c
T2-5	25.19 (13.75)	21.92 (11.43)	26.23 (15.89)	1.26 (0.57)	1.17 (0.54)	1.21 (0.65)
M1	77.15 (42.83)	81.38 (39.58) ^b	101.08 (55.01) ^c	4.93 (2.28)	4.95 (1.86) ^b	5.63 (2.50) ^c
M2	94.87 (44.65)	97.55 (53.39) ^b	130.22 (59.13) ^c	10.68 (3.94)	10.25 (4.37) ^b	12.3 (4.24) ^c
M3	88.44 (36.12)	96.67 (42.93) ^b	135.9 (58.29) ^c	10.58 (3.29)	10.94 (3.63) ^b	13.76 (4.28) ^c
M4	60.15 (26.08) ^a	72.82 (34.31) ^b	103.35 (45.60) ^c	7.38 (2.75) ^a	8.52 (3.23) ^b	10.84 (3.75) ^c
M5	31.34 (18.25)	37.83 (22.73) ^b	59.34 (30.66) ^c	3.44 (1.76)	3.98 (2.02) ^b	5.55 (2.39) ^c
MF	76.89 (41.44) ^a	100.80 (59.76) ^b	164.68 (81.04) ^c	2.24 (0.94) ^a	2.74 (1.24) ^b	3.88 (1.41) ^c
HM	140.61 (51.67) ^a	161.47 (60.47) ^b	206.29 (84.97) ^c	8.52 (2.22) ^a	9.37 (2.27) ^b	10.60 (2.94) ^c
HL	112.14 (38.9)	127.05 (48.17) ^b	160.34 (62.94) ^c	7.79 (1.94) ^a	8.56 (2.18) ^b	9.61 (2.42) ^c

*Values are the mean (SD) of three trials.

Group 1: non-overweight; group 2: overweight; group 3: obese.

^aSignificant difference ($p < \alpha' = 0.017$) between group 1 and group 2; ^bSignificant difference ($p < 0.017$) between group 2 and group 3; ^cSignificant difference ($p < 0.017$) between group 3 and group 1.

* Valorile reprezintă mediile (SD) a trei încercări.

Grupa 1: greutate normală; grupa 2: supraponderali; grupa 3: obezi.

^aDiferență semnificativă ($p < \alpha' = 0,017$) între grupa 1 și grupa 2; ^bDiferență semnificativă ($p < 0,017$) între grupa 2 și grupa 3; ^cDiferență semnificativă ($p < 0,017$) între grupa 3 și grupa 1.

3. Significantly increased foot impulses ($p = 0.001$, $p = 0$, $p = 0.001$, $p = 0.001$) and pressure-time integrals ($p = 0.006$, $p = 0$, $p = 0.001$, $p = 0.001$) were observed in the 4th metatarsal, midfoot, medial heel and lateral heel between non-overweight and overweight children. Elevated impulses ($p = 0$) and pressure-time ($p = 0$) integrals of obese children were found at the

Caracteristicile statistice ale impulsurilor și integralelor presiune-timp sunt prezentate pe scurt în Tabelul 3. S-au observat impulsuri ale piciorului ($p = 0,001$, $p = 0$, $p = 0,001$, $p = 0,001$) și integrale presiune-timp ($p = 0,006$, $p = 0$, $p = 0,001$, $p = 0,001$) semnificativ mai mari la nivelul celui de-al 4-lea metatarsian, în zona centrală a piciorului, în zonele interioară și exterioară ale

Table 3: Descriptive statistics* of impulse (N·s) and pressure-time integral (N/cm²·s) for non-overweight (n=166), overweight (n=73) and obese (n=154) childrenTabelul 3: Statistici descriptive* ale impulsului (N·s) și integralei presiune-timp (N/cm²·s) la copiii cu greutate normală (n=166), supraponderali (n=73) și obezi (n=154)

Region	Impulse (N·s)			Pressure-time integral (N/cm ² ·s)		
	Impuls (N·s)			Integrala presiune-timp (N/cm ² ·s)		
	Group 1	Group 2	Group 3	Group 1	Group 2	Group 3
Regiune	Grupa 1	Grupa 2	Grupa 3	Grupa 1	Grupa 2	Grupa 3
T1	18.11 (9.62)	21.15 (12.31)	24.71 (14.84) ^c	1.21 (0.59)	1.40 (0.75)	1.56 (0.81) ^c
T2-5	5.80 (3.67)	5.42 (3.36)	6.64 (4.85)	0.29 (0.16)	0.28 (0.16)	0.30 (0.20)
M1	23.18 (13.36)	25.76 (13.54) ^b	34.78 (21.85) ^c	1.48 (0.71)	1.58 (0.66)	1.93 (1.02) ^c
M2	30.84 (16.96)	31.88 (18.64) ^b	46.11 (23.75) ^c	3.45 (1.50)	3.38 (1.56) ^b	4.34 (1.72) ^c
M3	29.71 (14.70)	32.70 (15.82) ^b	49.15 (23.66) ^c	3.54 (1.38)	3.70 (1.44) ^b	4.95 (1.77) ^c
M4	20.68 (10.31) ^a	26.38 (14.20) ^b	38.75 (18.95) ^c	2.54 (1.09) ^a	3.04 (1.35) ^b	4.04 (1.55) ^c
M5	9.24 (6.09)	12.00 (8.25) ^b	19.99 (11.60) ^c	1.01 (0.60)	1.24 (0.75) ^b	1.86 (0.91) ^c
MF	22.14 (14.06) ^a	33.28 (23.79) ^b	57.25 (36.94) ^c	0.64 (0.33) ^a	0.90 (0.52) ^b	1.32 (0.67) ^c
HM	38.26 (17.72) ^a	48.47 (23.11) ^b	63.24 (32.81) ^c	2.32 (0.86) ^a	2.82 (1.12) ^b	3.24 (1.26) ^c
HL	29.89 (13.13) ^a	37.42 (17.77) ^b	48.59 (24.08) ^c	2.09 (0.76) ^a	2.51 (0.95) ^b	2.90 (1.06) ^c

*Values are the mean (SD) of three trials.

Group 1: non-overweight; group 2: overweight; group 3: obese.

^aSignificant difference ($p < \alpha' = 0.017$) between group 1 and group 2; ^bSignificant difference ($p < 0.017$) between group 2 and group 3; ^cSignificant difference ($p < 0.017$) between group 3 and group 1.

*Valorile reprezintă mediile (SD) a trei încercări.

Grupa 1: greutate normală; grupa 2: supraponderali; grupa 3: obezi.

^aDiferență semnificativă ($p < \alpha' = 0,017$) între grupa 1 și grupa 2; ^bDiferență semnificativă ($p < 0,017$) între grupa 2 și grupa 3; ^cDiferență semnificativă ($p < 0,017$) între grupa 3 și grupa 1.

hallux that merit attention when compared to their non-overweight counterparts.

Pressure rates were larger in obese children when compared to non-overweight and overweight children (Table 4). In addition, statistical analyses indicated that significant differences mainly focused on the metatarsals ($p < 0.017$). No significant difference existed between the children who were non-overweight and overweight.

călcâiului la copiii cu greutate normală și la cei supraponderali. S-au constatat impulsuri ($p = 0$) și integrale presiune-timp ($p = 0$) crescute în zona halucelui la copiii obezi, fapt care merită atenție în comparație cu grupa de copii cu greutate normală.

Presiunea a fost mai mare la copiii obezi, în comparație cu cei cu greutate normală și cei obezi (Tabelul 4). În plus, analizele statistice au indicat că există diferențe semnificative în principal la nivelul metatarsienelor ($p < 0,017$).

Table 4: Descriptive statistics* of pressure rate (N/cm²·ms) for non-overweight (n=166), overweight (n=73) and obese (n=154) childrenTabelul 4: Statistici descriptive* ale presiunii (N/cm²·ms) la copiii cu greutate normală (n=166), supraponderali (n=73) și obezi (n=154)

Region <i>Regiune</i>	Pressure rate (N/cm ² ·ms) <i>Presiunea (N/cm²·ms)</i>		
	Group 1	Group 2	Group 3
	<i>Grupa 1</i>	<i>Grupa 2</i>	<i>Grupa 3</i>
T1	0.02 (0.01)	0.02 (0.01)	0.02 (0.01)
T2-5	0.01 (0.01)	0.01 (0.02)	0.01 (0.01)
M1	0.02 (0.01)	0.02 (0.01)	0.02 (0.01) ^c
M2	0.03 (0.02)	0.03 (0.02) ^b	0.03 (0.02)
M3	0.03 (0.02)	0.03 (0.01) ^b	0.04 (0.02) ^c
M4	0.03 (0.02)	0.03 (0.01) ^b	0.03 (0.02) ^c
M5	0.02 (0.02)	0.02 (0.01) ^b	0.02 (0.02) ^c
MF	0.02 (0.02)	0.02 (0.02) ^b	0.03 (0.02) ^c
HM	0.25 (0.24)	0.22 (0.19)	0.23 (0.16)
HL	0.29 (0.33)	0.25 (0.26)	0.30 (0.26)

*Values are the mean (SD) of three trials.

Group 1: non-overweight; group 2: overweight; group 3: obese.

^aSignificant difference ($p < \alpha' = 0.017$) between group 1 and group 2; ^bSignificant difference ($p < 0.017$) between group 2 and group 3; ^cSignificant difference ($p < 0.017$) between group 3 and group 1.

*Valorile reprezintă mediile (SD) a trei încercări.

Grupa 1: greutate normală; grupa 2: supraponderali; grupa 3: obezi.

^aDiferență semnificativă ($p < \alpha' = 0,017$) între grupa 1 și grupa 2; ^bDiferență semnificativă ($p < 0,017$) între grupa 2 și grupa 3;

^cDiferență semnificativă ($p < 0,017$) între grupa 3 și grupa 1.

Maximum force and peak pressure during gait correlated to age, body mass and BMI are shown in Table 5. Both maximum force and peak pressure displayed significantly low positive correlations to age, body mass and BMI.

DISCUSSIONS

This study assessed plantar pressure distributions of non-overweight, overweight and obese children aged 7 to 16 in China during gait. The plantar pressure characteristics for maximum forces and peak pressures are evidently higher in obese children, followed by overweight individuals, in all defined plantar regions, excluding the 2nd-5th metatarsals that,

Nu a existat nicio diferență semnificativă între copiii cu greutate normală și cei supraponderali.

Forța maximă și presiunea maximă în timpul mersului corelate cu vârsta, masa corporală și IMC sunt prezentate în Tabelul 5. Atât forța maximă, cât și presiunea maximă prezintă corelații pozitive semnificativ mai mici pentru vârstă, masă corporală și IMC.

DISCUȚII

Acest studiu a evaluat distribuția presiunii plantare în timpul mersului la copiii cu greutate normală, supraponderali și obezi din China, cu vârstele între 7 și 16 ani. Caracteristicile presiunii plantare pentru forțele maxime și

Table 5: Pearson correlation analysis between age, body mass and BMI and peak pressure, pressure-time integral

Tabelul 5: Analiza de corelație Pearson între vârstă, masă corporală și IMC și presiunea maximă și integrala presiune-timp

Items	Age	Body mass	BMI
<i>Parametri</i>	<i>Vârsta</i>	<i>Masa corporală</i>	<i>IMC</i>
Peak pressure	0.248**	0.248**	0.208**
<i>Presiunea maximă</i>			
Pressure-time integral	0.215**	0.238**	0.237**
<i>Integrala presiune-timp</i>			

Correlation coefficient (r): low: 0 - 0.25; weak: 0.26 - 0.50; moderate: 0.51 - 0.75; very strong: 0.76 - 1.00.

**Significant difference ($P < 0.01$), *Significant difference ($P < 0.05$).

Coefficientul de corelație (r): scăzut: 0 - 0,25; slab: 0,26 - 0,50; moderat: 0,51 - 0,75; foarte puternic: 0,76 - 1,00.

**Diferență semnificativă ($P < 0,01$), * Diferență semnificativă ($P < 0,05$).

on the other hand, show an opposite result. A previous research of Hlavacek *et al.* counted this situation as a reduced toe reflex function as a result of decreased cushioning capability of foot [17]. Furthermore, similar results were found when it comes to the plantar pressure characteristics of the impulses and pressure-time integrals.

In the present study, marked differences of maximum forces and peak pressures were found in the forefoot (1st-5th metatarsals), midfoot and heel (medial heel and lateral heel) when comparing non-overweight and overweight children to obese children, respectively. This result is in line with studies conducted with children [17, 27] and adults [28]. However, our study also indicates that overweight children only suffer greater overload at the midfoot, followed by the heel, relative to non-overweight children. Overweight and obese children displayed either higher peak pressures or maximum forces in the midfoot, hence increased contact area of the midfoot was not sufficient to compensate for the higher forces generated during walking. Several studies pointed out that long term overload would lead to a lower arch [15, 29]. Mickle *et al.* [19] measured the foot anthropometry and arch index of 19 preschool overweight and obese children; their findings confirmed that the flatter foot of overweight and obese children was not caused by the fat pad thickness in the

presiunile maxime sunt în mod evident mai mari la copiii obezi, urmați de cei supraponderali în toate regiunile plantare definite, cu excepția metatarsienelor 2-5, care prezintă o tendință opusă. Un studiu anterior efectuat de Hlavacek și colab. a catalogat această situație ca o scădere a funcției de reflex a degetului mare, ca urmare a capacității de amortizare scăzute a labei piciorului [17]. În plus, s-au obținut rezultate similare referitoare la caracteristici ale presiunii plantare precum impulsurile și integralele presiune-timp.

În studiul de față, s-au constatat diferențe semnificative ale forțelor maxime și ale presiunilor maxime în zona antepiciorului (metatarsienele 1-5), în zona centrală și la călcâi (în zonele interioară și exterioară), făcând comparație între copiii cu greutate normală, cei supraponderali și cei obezi. Acest rezultat este în concordanță cu literatura de specialitate referitoare la studiile efectuate cu copii [17, 27] și cu adulți [28]. Cu toate acestea, studiul nostru arată în plus că în cazul copiilor supraponderali, se constată o suprasarcină mai mare doar în zona centrală, urmată de zona călcâiului, în comparație cu copiii cu greutate normală. Copiii supraponderali și obezi au prezentat fie presiuni maxime, fie forțe maxime crescute în zona centrală; prin urmare, creșterea suprafeței de contact din zona centrală a piciorului nu a fost suficientă pentru a compensa forțele mai mari generate în timpul mersului. Mai multe studii au subliniat faptul că suprasarcina pe termen lung

midfoot, but the structural changes in their foot anatomy, not only obesity but also overweight can affect the foot structure of children at preschool age [30]. To our knowledge, it is the first study to investigate the plantar pressure distributions not only for obese children, but also for overweight children when compared to non-overweight children who are from China. We classified all the subjects into groups of non-overweight, overweight and obesity based on the BMI reference norm of Group of China Obesity Task Force as the circumstance may require in China. From our findings, it showed that significant differences for maximum force and peak pressure also existed at the hallux between non-overweight children and obese children. It is a novel finding inconsistent with other studies conducted with obese children [8, 19, 27]. Moreover, in a study conducted by Arnold and his colleagues [31], plantar pressures of thirty healthy adults were measured under different loading conditions (0, 5, 10 and 15 kg) respectively, the hallux only displayed significantly higher peak pressures in the 15 kg loading condition when compared to the control group (0 kg), however, Cousins *et al.* [27] found no significant difference at the hallux between normal children and obese children. One possible explanation for our finding is that the skeletal structural changes in hallux are not the primary cause of this apparent difference between non-overweight and obese children. We theorize that this condition may be associated with races and customs which may affect the biomechanical and kinematical function of the foot or alter the walking habits of children. This notion is a speculation and requires further investigation to confirm the result.

Impulse is a variable used to characterize the potential damage caused by the overload to the specific foot structure. The increased impulses at the forefoot of obese children indicate that forefoot endures much more stress. A reasonable explanation attributed this consequence to the lack of capacity to dissipate the forces in this area composed by small bones [18]. Furthermore, our findings show that higher impulses under the midfoot and heel for overweight children relative to non-overweight children. Significantly greater impulses for overweight and obese children in the midfoot and heel imply that there is a probability of

ar putea duce la coborârea bolții piciorului [15, 29]. Mickle și colab. [19] au efectuat măsurători antropometrice ale piciorului, studiind bolta plantară la un număr de 19 copii preșcolari supraponderali și obezi, iar concluziile lor au confirmat că piciorul plantar al copiilor supraponderali și obezi nu s-a datorat țesutului adipos din zona centrală a piciorului, ci modificărilor structurale ale anatomiei piciorului, dovedind că, nu numai obezitatea, ci și supraponderalitatea poate afecta structura piciorului la copiii preșcolari [30]. Din câte știm, acesta este primul studiu care investighează distribuția presiunii plantare nu numai în cazul copiilor obezi, ci și în cazul copiilor supraponderali, în comparație cu copiii cu greutate normală din China. Toți subiecții au fost clasificați în trei grupe: cu greutate normală, supraponderali și obezi, pe baza indicelui de masă corporală (IMC) de referință stabilit de Grupul pentru Combaterea Obezității din China. Din constatările noastre, a rezultat că au existat diferențe semnificative ale forței maxime și presiunii maxime în zona halucelui între copiii cu greutate normală și copiii obezi. Aceasta este o constatare nouă, care nu se mai regăsește în alte studii efectuate cu copii obezi [8, 19, 27]. Mai mult decât atât, într-un studiu realizat de Arnold și colab. [31], s-au măsurat presiunile plantare la treizeci de adulți sănătoși în diferite condiții de încărcare (0, 5, 10 și 15 kg), iar halucele a prezentat presiuni maxime semnificativ mai mari doar în situația de încărcare cu 15 kg în comparație cu grupul martor (0 kg); cu toate acestea, Cousins și colab. [27] nu au găsit nicio diferență semnificativă în ceea ce privește halucele în cazul copiilor cu greutate normală și al copiilor obezi. O posibilă explicație pentru constatarea noastră este faptul că modificările structurale ale scheletului la nivelul halucelui nu reprezintă cauza principală a acestei diferențe aparente între copiii cu greutate normală și cei obezi. S-a propus teoria că această situație poate fi asociată cu diferențele de rasă și obiceiuri care pot afecta funcția biomecanică și cinematică a piciorului sau pot modifica obiceiurile de mers ale copiilor. Această noțiune este o speculație și necesită investigații suplimentare pentru a confirma rezultatul.

Impulsul este o variabilă utilizată pentru a caracteriza potențialele leziuni cauzate de suprasolicitarea structurii piciorului. Creșterea impulsurilor în zona antepiciorului la copiii

developing into deformity in foot structure as a result of excessive mass. Elevated level of the pressure-time integrals in the forefoot and heel of obese children is regarded as a signal of soft tissue damage [6]. Cavanagh and Ulbrecht [32] speculated that increased plantar pressures and foot discomforts of obese children might prevent them from participating in physical activity and hinder their daily locomotion, which in turn can give rise to obesity cycle. All in all, more attention should be given to protect the forefoot and heel of obese children from injury, such as lighter shoes with better cushioning for obese children.

Pressure rate is a relative parameter of dynamic plantar pressure used to describe the rate of pressure changes per millisecond and can assess cushioning function of the foot. Pressure rates were greatest at the heel in all children, but no significant difference was found there. However, Yan *et al.* indicated a significantly larger pressure rate at the heel for obese children than those for non-obese children [8]. Significantly increased pressure rates were observed under the forefoot and midfoot of obese children. Higher pressure rate caused increased injury risk of foot [33]. Hence, significantly increased pressure rates observed under the forefoot and midfoot of obese children once more confirm the underlying damage to these areas.

Plantar maximum force is associated with contact area, while peak pressure represents the direct force strengths of specific anatomic regions to the ground. Peak pressure and pressure-time integral were thus used to analyze the relationship to age, body mass and BMI. A cross-sectional study of Phethean and Nester [34] drew the conclusion that boys and girls could be pooled to evaluate the plantar pressures. Furthermore, Hennig *et al.* [35] indicated that there is no significant difference for plantar pressures between girls and boys. Therefore, gender influences were not taken into consideration in this study. Pearson correlation analysis shows a similar result with several studies [35, 36] that peak pressure presented a low correlation to age and body mass. Plantar pressures also displayed a very weak positive correlation to BMI, which concurs with a previous study [37], on the other hand, contrasts with another study [11]. We can summarize from our

obezii indică faptul că antepiciorul suportă mult mai mult stres. O explicație rezonabilă a atribuit această consecință lipsei capacității de a risipi forțele în această regiune, compusă din oase mici [18]. Mai mult decât atât, descoperirile noastre arată că impulsurile sunt mai mari în zona centrală și în zona călcâiului la copiii supraponderali în comparație cu cei cu greutate normală. Impulsurile semnificativ mai mari în cazul copiilor supraponderali și obezi în zona centrală și în zona călcâiului arată că există o probabilitate de a dezvolta deformări ale structurii piciorului, ca urmare a greutății excesive. Nivelul ridicat al integralelor presiune-timp în zona antepiciorului și în zona călcâiului la copiii obezi este considerat un indicator al leziunilor ușoare ale țesuturilor [6]. Cavanagh și Ulbrecht [32] au speculat că presiunile plantare ridicate și disconfortul la nivelul picioarelor în cazul copiilor obezi ar putea să împiedice participarea acestora la activitatea fizică și să îngreuneze locomoția, ceea ce poate constitui cauza obezității. În concluzie, ar trebui să se acorde mai multă atenție protejării antepiciorului și călcâiului copiilor obezi împotriva leziunilor, de exemplu, prin utilizarea unor pantofi mai ușori, cu o mai bună amortizare.

Evoluția presiunii este un parametru relativ al presiunii plantare în dinamică utilizat pentru a descrie modificarea presiunii pe milisecundă și poate evalua funcția de amortizare a piciorului. Presiunea a fost mai mare în zona călcâiului la toți copiii, dar nu s-a găsit nicio diferență semnificativă. Cu toate acestea, Yan și colab. au indicat o rată a presiunii semnificativ mai mare în zona călcâiului la copiii obezi decât la copii non-obezi [8]. S-a observat o presiune semnificativ mai mare în zona antepiciorului și în zona centrală la copiii obezi. Presiunea mai mare a dus la un risc crescut de accidentare a piciorului [33]. Astfel, presiunea semnificativ mai mare observată în zona antepiciorului și în zona centrală la copiii obezi confirmă încă o dată cauzele leziunilor în aceste zone.

Forța plantară maximă este asociată cu suprafața de contact, în timp ce presiunea maximă reprezintă forța directă a regiunilor anatomice specifice asupra solului. Astfel, s-au utilizat presiunea maximă și integrala presiune-timp pentru a analiza relația acestora cu vârsta, masa corporală și IMC. Un studiu al lui Phethean și Nester [34] a concluzionat că presiunile plantare se pot evalua la băieți și fete în comun. Mai

findings that these results shed little light on the variations in plantar pressures for overweight and obese children. Some other factors may be used to explain the increased plantar pressures in them, such as increased contact area [35] and changes in foot skeleton structure [38].

CONCLUSIONS

This study has demonstrated the plantar pressure distribution of Chinese overweight and obese children during normal walking. Overweight children displayed significantly higher plantar pressures mainly at the midfoot and heel than those of non-overweight children, while obese children endured higher pressures in all regions excepting for 2nd-5th toes. Excessive and repetitive overload for overweight and obese children can increase the risk of foot damage. Particularly significantly higher pressures at the hallux were found for the first time, which requires further investigation to explore their fundamental cause.

Acknowledgement

The present study obtained financial support from National Natural Science Foundation of China, grant number: 11502154. The authors would like to acknowledge all the experimenters for subject recruitment and data collection, and to acknowledge all of the study participants who made this study possible.

mult decât atât, Hennig și colab. [35] au indicat faptul că nu există nicio diferență semnificativă între fete și băieți în ceea ce privește presiunile plantare. Prin urmare, influența sexului nu a fost luată în considerare în acest studiu. Analiza de corelație Pearson demonstrează un rezultat similar mai multor studii [35, 36], și anume că presiunea maximă a prezentat o corelație scăzută cu vârsta și masa corporală. Presiunile plantare au arătat, de asemenea, o corelație pozitivă foarte slabă cu IMC, ceea ce coincide cu un studiu anterior [37], dar, pe de altă parte, se opune unui alt studiu [11]. Din constatările noastre, putem deduce că aceste rezultate nu lămuresc prea bine variațiile presiunilor plantare în cazul copiilor supraponderali și obezi. Se pot lua în calcul alți factori pentru a explica creșterea presiunilor plantare, cum ar fi suprafața de contact mai mare [35] și modificările structurii scheletului piciorului [38].

CONCLUZII

Acest studiu a demonstrat distribuția presiunii plantare la copiii supraponderali și obezi din China în timpul mersului normal. Copiii supraponderali au prezentat presiuni plantare semnificativ mai mari, în principal, în zona centrală și în zona călcâiului, față de copiii cu greutate normală, în timp ce copiii obezi au suferit presiuni mai mari în toate regiunile cu excepția degetelor 2-5. Suprasarcina excesivă și repetitivă pentru copiii supraponderali și obezi poate crește riscul de accidentare a piciorului. S-au constatat pentru prima oară presiuni semnificativ mai mari mai ales în zona halucelui, fiind necesare investigații suplimentare pentru a explora cauza fundamentală a acestora.

Mulțumiri

Prezentul studiu a fost realizat cu sprijin financiar din partea National Natural Science Foundation din China, grant nr. 11502154. Autorii ar dori să mulțumească tuturor experților pentru recrutarea subiecților și colectarea datelor, precum și tuturor participanților care au făcut acest studiu posibil.

REFERENCES

1. Aschemeier, B., Lange, K., Kordonouri, O., Danne, T., Pediatric obesity and type 2 diabetes: Strategies for prevention and treatment, *Practical Diabetes Int*, **2008**, 25, 368–375.
2. Dehghan, M., Akhtar-Danesh, N., Merchant, A.T., Childhood obesity, prevalence and prevention, *Nutr J*, **2005**, 4, 24.
3. Chinese Education Newspaper, May 19, **2009**; First editor.
4. Petit, M.A., Beck, T.J., Shults, J., Zemel, B.S., Foster, B.J., Leonard, M.B., Proximal femur bone geometry is appropriately adapted to lean mass in overweight children and adolescents, *Bone*, **2005**, 36, 568-576.
5. Eliakim, A., Nemet, D., Wolach, B., Quantitative ultrasound measurements of bone strength in obese children and adolescents, *J Pediatr Endocrinol Metab*, **2001**, 14, 159-164.
6. Falk, B., Braid, S., Moore, M., O’Leary, D., Sullivan, P., Klentrou, P., Bone properties in overweight pre- and early-pubertal boys, *Pediatr Exere Sci*, **2008**, 20, 50-61.
7. Dufek, J.S., Currie, R.L., Gouws, P., Candela, L., Gutierrez, A.P., Mercer, J.A., Putney, L.G., Effects of overweight and obesity on walking characteristics in adolescents, *Hum Movement Sci*, **2012**, 31, 897-906.
8. Yan, S., Zhang, K., Tian, G., Yang, J., Liu, Z., Effects of obesity on dynamic plantar pressure distribution in Chinese prepubescent children during walking, *Gait Posture*, **2013**, 37, 37-42.
9. Adoracion Villarroya, M., Manuel Esquivel, J., Tomas, C., Buenafe, A., Moreno, L., Foot structure in overweight and obese children, *Int J Pediatr Obes*, **2008**, 3, 39-45.
10. Hill, A.P., Parker, A.W., Electromyograph of walking in obese children, *Electromyogr Clin Neurophysiol*, **1993**, 33, 225-233.
11. Burnfield, J.M., Few, C.D., Mohamed, O.S., Perry, J., The influence of walking speed and foot wear on plantar pressures in older adults, *Clin Biomech*, **2004**, 19, 78-84.
12. Zhan, Z., Wu, M., Li, X., Li, H., Foot pressure distribution in 46 university students, *Journal of Clinical Rehabilitative Tissue Engineering Research*, **2008**, 12, 9062-9065.
13. Wang, M., Yu, G., Chen, Y., Yang, Y., Huang, S., Hu, S., Analysis of the plantar pressure distribution of the normal Chinese adult, *Orthopedic Journal of China*, **2008**, 16, 687-690.
14. Cavanagh, P.R., Sims, D.S. Jr., Sanders, L.J., Body mass is a poor predictor of peak plantar pressure in diabetic men, *Diabetes Care*, **1991**, 14, 750-755.
15. Filippin, N.T., Barbosa, V.L.P., Sacco, I.C.N., Lobo da Costa, P.H., Effects of obesity on plantar pressure distribution in children, *Braz J Phys Ther*, **2007**, 11, 495-501.
16. Butterworth, P.A., Urquhart, D.M., Cicuttini, F.M., Menz, H.B., Strauss, B.J., Proietto, J., Dixon, J.B., Jones, G., Landorf, K.B., Wluka, A.E., Fat mass is a predictor of incident foot pain, *Obesity* **2013**, 21, 495-499.
17. Hlavacek, P., Kostelnikova, L., Comparison of plantar pressures distribution between obese and non-obese children, *Clin Biomech*, **2008**, 23, 662–720.

18. Dowling, A.M., Steele, J.R., Baur, L.A., Does obesity influence foot structure and plantar pressure patterns in prepubescent children?, *Int J Obes Relat Metab Disord*, **2001**, 25, 6, 845-852.
19. Mickle, K.J., Steele, J.R., Munro, B.J., Does excess mass affect plantar pressure in young children?, *Int J of Pediatr Obes*, **2006**, 1, 183-188.
20. Zonfrillo, M.R., Seiden, J.A., House, E.M., Shapiro, E.D., Dubrow, R., Baker, M.D., Spiro, D.M., The association of overweight and ankle injuries in children, *Ambul Pediatr*, **2008**, 8, 66-69.
21. Group Of China Obesity Task Force, Body mass index reference norm for screening overweight and obesity in Chinese children and adolescents, *Chin J Epidemiol*, **2004**, 25, 2, 97-102.
22. Hallemans, A., Clercq, D.D., Dongen, S.V., Aerts, P., Changes in foot-function parameters during the first 5 months after the onset of independent walking a longitudinal follow up study, *Gait Posture*, **2006**, 23, 142-148.
23. Menz, H.B., Two feet, or one person? Problems associated with statistical analysis of paired data in foot and ankle medicine, *The Foot*, **2004**, 14, 2-5.
24. Hennig, E.M., Staats, A., Rosenbaum, D., Plantar pressure distribution patterns of young school children in comparison to adult, *Foot Ankle*, **1994**, 15, 35-40.
25. Yan, S., Dong, C., Yang, J., Sun, J., Liu, Z., Effects of gender and BMI on dynamic plantar pressure distribution in children, *Journal of Medical Biomechanics*, **2010**, 25, 363-368.
26. Pett, M.A., Nonparametric statistics in health care research: Statistics for small samples and unusual distributions, Sage Publications, Thousand Oaks, CA, US, **1997**.
27. Cousins, S.D., Morrison, S.C., Drechsler, W.I., Foot loading patterns in normal weight, overweight and obese children aged 7 to 11 years, *J Foot Ankle Res*, **2013**, 6, 36.
28. Hill, A.P., Hennig, E.M., McDonald, M., Bar-Or, O., Plantar pressure differences between obese and non-obese adults: A biomechanical analysis, *Int J Obes Relat Metab Disord*, **2001**, 25, 1674-1679.
29. Dowling, A.M., Steele, J.R., Baur, L.A., What are the effects of obesity in children on plantar pressure distributions?, *Int J Obes*, **2004**, 28, 1514-1519.
30. Mickle, K.J., Steele, J.R., Munro, B.J., The feet of overweight and obese young Children: are they flat or fat?, *Obesity*, **2006**, 14, 1949-1953.
31. Arnold, J.B., Causby, G.R., Pod, G.D., Jones, S., The impact of increasing body mass on peak and mean plantar pressure in asymptomatic adult subjects during walking, *Diabet Foot Ankle*, **2010**, 1.
32. Cavanagh, P.R., Ulbrecht, J.S., Clinical plantar pressure measurements in diabetes: Rational and methodology, *Foot*, **1994**, 4, 123-135.
33. Franklyn-Miller, A., Wilson, C., Bilzon, J., McCrory, P., Foot orthoses in the prevention of injury in initial military training: a randomized controlled trail, *Am J Sports Med*, **2011**, 39, 30-37.
34. Phethean, J., Nester, C., The influence of body weight, body mass index and gender on plantar pressures: Results of a cross-sectional study of healthy children's feet, *Gait Posture*, **2012**, 36, 287-290.

35. Hennig, E.M., Rosenbaum, D., Plantar pressure distribution patterns under the feet of children in comparison with adults, *Foot Ankle Int*, **1991**, 11, 306-311.
36. Veves, A., Fernando, D.J.S., Walewski, P., Boulton, A.J.M., A study of plantar pressures in a diabetic clinic population, *Foot*, **1991**, 1, 89-91.
37. Zhang, S., Zhou, S., Chen, M., Plantar pressure distribution characteristics in male obese adolescents, *Journal of Clinical Rehabilitative Tissue Engineering Research*, **2011**, 13, 6262-6266.
38. Cavanagh, P.R., Rodgers, M.M., Iiboshi, A., Pressure distribution under symptom-free feet during barefoot standing, *Foot Ankle Int*, **1987**, 7, 262-276.

Article received/Data primirii articolului: 16.06.2016

Accepted/Acceptat la data: 13.09.2016

EVENIMENTE INTERNE ȘI INTERNAȚIONALE

XXXIV IULTCS CONGRESS

5-8 FEBRUARY 2017, CHENNAI, INDIA

AL XXXIV-LEA CONGRES IULTCS

5-8 FEBRUARIE 2017, CHENNAI, INDIA



The International Union of Leather Technologists and Chemists Societies has the task to encourage and develop the interchange of knowledge and experience between leather technologists and chemists worldwide by increasing the collaboration between member societies.

The Indian affiliate to IULTCS - Indian Leather Technologists Association (ILTA) and CSIR-Central Leather Research Institute would jointly organize the XXXIV IULTCS Congress during 5-8 February 2017.

Abstract submission is open until October 31st, 2016.

More information: www.iultcs2017.org

Uniunea Internațională a Asociațiilor de Tehnologi și Chimiști Pielari (IULTCS) are sarcina de a încuraja și dezvolta schimbul de cunoștințe și experiență dintre tehnologii și chimiștii pielari din toată lumea prin dezvoltarea colaborării dintre asociațiile membre.

Partenerii IULTCS din India - Asociația Tehnologilor Pielari din India (ILTA) și CSIR-Institutul Central de Cercetare pentru Pielărie - vor organiza împreună cel de-al XXXIV-lea Congres IULTCS în perioada 5-8 februarie 2017.

Rezumatele se pot trimite până la data de 31 octombrie 2016.

Mai multe informații: www.iultcs2017.org

THE 16TH ROMANIAN TEXTILES AND LEATHER CONFERENCE - CORTEP 2016

27-29 OCTOBER 2016, IASI, ROMANIA

A 16-A CONFERINȚĂ DE TEXTILE ȘI PIELĂRIE - CORTEP 2016

27-29 OCTOMBRIE 2016, IAȘI, ROMÂNIA



The 16th Romanian Textiles and Leather Conference - CORTEP'2016 will be held in Iasi, Romania, on 27-29 October, 2016.

The Conference is intended to be a meeting of scientists, researchers and specialists from academy, national research institutes and companies in the textile and leather field and other related fields.

More information: <http://www.cortep.tuiasi.ro>

Cea de-a 16-a Conferință de Textile și Pielărie - CORTEP'2016 va avea loc la Iași, România, în perioada 27-29 octombrie 2016.

Conferința se dorește a fi o reuniune a oamenilor de știință, cercetătorilor și specialiștilor din domeniul academic, din institute naționale de cercetare și din companiile de textile și pielărie și din alte domenii conexe.

Mai multe informații:
<http://www.cortep.tuiasi.ro>

INSTRUCTIONS TO AUTHORS

Presentation of papers

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

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

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

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

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

Keywords. Authors should give 3-5 keywords.

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

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

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

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

Acknowledgements. Should be as short as possible.

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

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

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

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

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

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

Citation of journal articles: all authors' names (surname, name initials), *abbreviated journal title*, article title, **year**, volume number, issue number, full page reference. Ex: Helissey, P., Giorgi-Renault, S., Renault J., *Chem. Pharm. Bull.*, **1989**, **37**, 9, 2413-2425. In case the reference is not cited in original, the author(s) should also list the original paper that has been consulted.

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

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

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

Dr. Viorica DESELNICU, Editor-in-chief

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

INSTRUCȚIUNI PENTRU AUTORI

Prezentarea lucrărilor

Lucrările științifice se vor prezenta redacției spre publicare în limba română și în limba engleză de către autorii români, și în limba engleză de către autorii străini.

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

Formatul lucrărilor. Titlu. Titlul trebuie să descrie concis conținutul 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 (instituția), orașul, țara și adresa de email (Centrat, font TNR 9). Se va indica autorul pentru corespondență cu adresa completă.

Rezumat: Un rezumat de 200-250 cuvinte va însoți lucrarea (font TNR 8). Rezumatul trebuie să descrie conținutul lucrării și rezultatele obținute.

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

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

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

Rezultate și Discuții. Această secțiune poate fi separată în două părți. Se vor evita repetițiile care nu sunt necesare.

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

Mulțumiri. Vor fi cât mai scurte posibil.

Bibliografie. Referințele bibliografice vor fi numerotate în lucrare și listate în ordinea în care apar în text.

Diagrame, figuri și fotografii. Vor fi construite în așa fel încât să fie ușor de înțeles și 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 și sfârșitul 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”. Unitățile de măsură folosite (exprimate în Sistem Internațional) trebuie prezentate explicit.

Formule, ecuații și reacții chimice. Vor fi numerotate cu cifre arabe, în paranteză mică în ordinea apariției, și 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 și univocă, să se conformeze pe cât posibil regulilor pentru nomenclatura în chimie, iar în text este preferabil să se folosească numele substanțelor în loc de formule chimice.

Referințe bibliografice. Vor fi numerotate în continuare, în ordinea citării, și notate în text prin cifre corespunzătoare, în paranteze pătrate; bibliografia va conține și 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, inițiale prenume), titlul articolului, *titlul abreviat al periodicului*, **anul apariției**, numărul volumului, numărul ediției, paginile de început și sfârșit ale articolului. Ex: Helissey, P., Giorgi-Renault, S., Renault J., *Chem. Pharm. Bull.*, **1989**, **37**, 9, 2413-2425.

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

Citarea textelor din cărți: numele și prenumele (inițiala) autorilor, titlul cărții, numărul ediției în cifre arabe, editura, numele editorilor (dacă este cazul), localitatea, **anul apariției**, pagina (sau paginile) la care se face referirea.

Citarea brevetelor: numele tuturor autorilor (nume, inițiale prenume), sau firmei, țara și numărul brevetului, **data**.

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

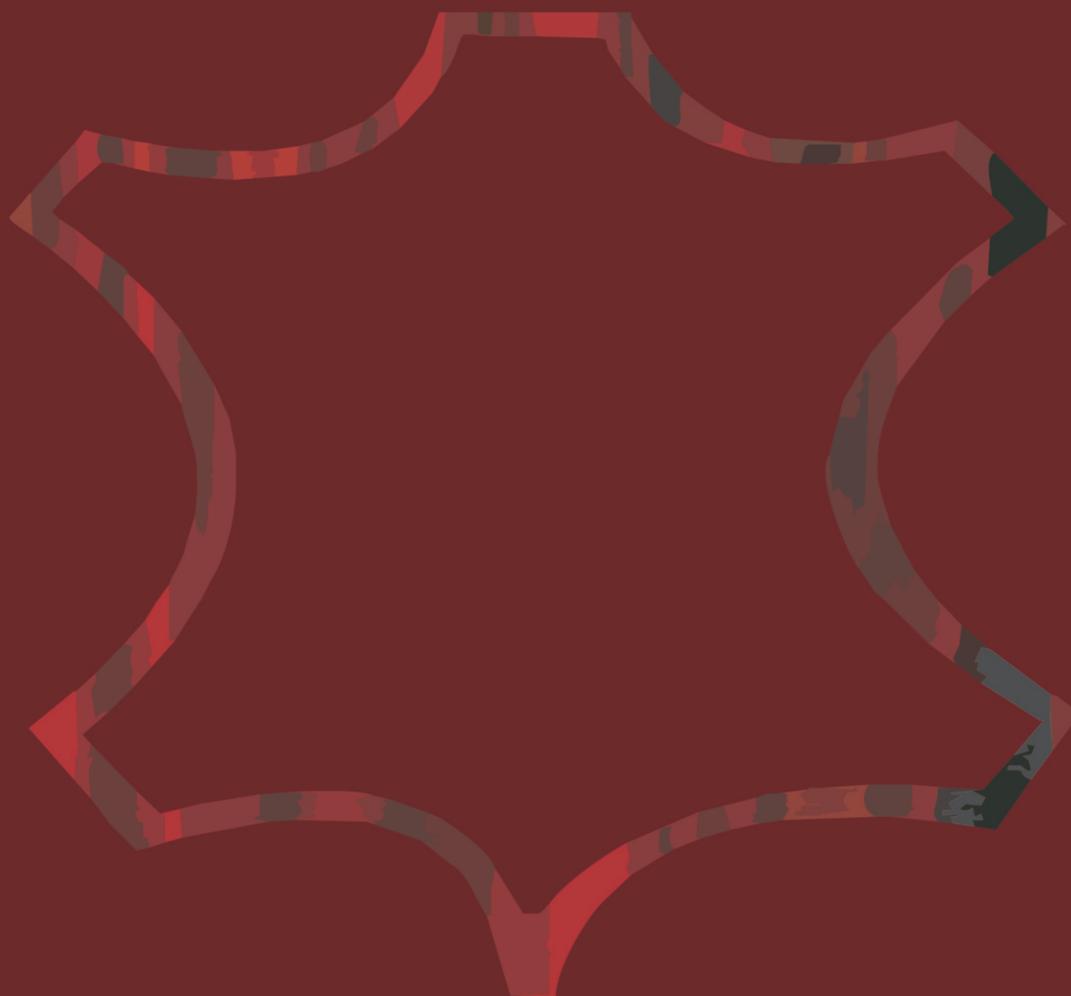
Dr. Viorica DESELNICU Editor șef

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

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



INCDTP - SUCURSALA INSTITUTUL DE CERCETĂRI PIELĂRIE ÎNCĂLȚĂMINTE



LUCRARE EDITATĂ CU SPRIJINUL AUTORITĂȚII NAȚIONALE PENTRU CERCETARE ȘTIINȚIFICĂ ȘI INOVARE