



**2018**  
**INESCOP**

**INFORME RESULTADOS**

**OPAN-LEATHER II**  
**IDENTIFICACIÓN DE LA ESPECIE ANIMAL**  
**EN ARTÍCULOS DE PIEL DE LUJO**



## **OPAN LEATHER II IDENTIFICACIÓN DE LA ESPECIE ANIMAL EN ARTÍCULOS DE PIEL DE LUJO**

INESCOP ha desarrollado el proyecto “Identificación optimizada mediante técnicas analíticas térmicas y cromatográficas de la especie animal de pieles exóticas para artículos de calzado y marroquinería de lujo(IMDDEA/2018/92)” con el apoyo del Instituto Valenciano de Competitividad Empresarial (IVACE) y del Fondo Europeo de Desarrollo Regional. Se trata de un proyecto bianual. En el presente informe se muestra un resumen de los principales resultados de la segunda anualidad (2018).

El etiquetado de un producto es la principal fuente de información que posee el consumidor para su uso seguro y efectivo. En España, la legislación obliga al etiquetado de la especie animal en los artículos de piel y cuero, por un lado el Real Decreto RD 769/1984, sobre las denominaciones de piel, cuero, curtido y pieles curtidas para peletería en la elaboración, circulación y comercio de productos de sus manufacturas, y por otro lado la Orden de 15 de febrero de 1990, normativa para el etiquetado informativo de los artículos de marroquinería, viaje y de guarnicionería. Sin embargo, los métodos de análisis actuales presentan numerosas limitaciones para la determinación de dicha especie.

De forma sencilla, el consumidor de los artículos de lujo manufacturados con pieles exóticas puede identificar el tipo de piel mediante el certificado CITES que acompaña al artículo y mediante la inspección visual del dibujo natural de la piel, muy característico en las pieles exóticas. En general, se consideran pieles exóticas aquellas que no están incluidas en las categorías de los animales mamíferos comunes como son la piel bovina, caprina, porcina y ovina. Sin embargo, el avance de la tecnología ha permitido que las imitaciones de estos patrones característicos de cada especie, por ejemplo en serpientes o lagartos, sea cada vez más realista y difícil de identificar en un artículo manufacturado donde no se dispone de la piel completa.

## Identificación de las pieles de lujo

El objetivo general que se plantea en este proyecto es aplicar técnicas de descomposición térmica y de análisis de aminoácidos en pieles exóticas para generar el conocimiento científico-técnico necesario en la caracterización, identificación y discriminación de este tipo de pieles empleadas principalmente en los artículos manufacturados de lujo (calzado y marroquinería).

### Objetivo 1.- Mercado actual de los artículos de piel de lujo.

De acuerdo con el informe *Global Powers of Luxury Goods 2018*, elaborado por *Deloitte*, en el último año las ventas de artículos de alta gama en España se elevaron un 6,2 %, siendo el mercado de mayor crecimiento para el sector en todo el mundo, seguido del mercado francés donde las ventas del sector crecieron un 5,8 %.

Esta tendencia al alza de las ventas de artículos de lujo también se observa a nivel mundial, por ejemplo en China se espera un crecimiento del 10 % anual en los próximos años ([www.textile-future.com](http://www.textile-future.com)).

En la lista de top 100 de marcas publicada este año por *Interbrand*, se encuentran grandes marcas que utilizan pieles exóticas y de lujo en sus artículos, como son Louis Vuitton (nº 18), Chanel (nº 23), Hermès (nº 32), Gucci (nº 39) o Prada (nº 95). Sin embargo, el uso de pieles exóticas en estos artículos es minoritario con respecto al uso de pieles bovinas de alta calidad.

Al inicio del proyecto se realizó un muestreo tanto de artículos de lujo como materiales para artículos de lujo para estimar la situación

de los materiales empleados actualmente en este sector. Como resultado se obtuvo que aproximadamente el 79 % de las pieles analizadas eran de bovino.

### Objetivo 2.-Caracterización de muestras de referencia de piel exótica de especies conocidas.

Para el desarrollo del proyecto se han seleccionado las pieles de referencia de la tabla 1.

Las pieles de reptiles fueron suministradas por Verdeveleno, S.L.











	Especie animal	Origen	Nomenclatura en el proyecto
	Python reticulatus (sin blanquear)	Vietnam	S-V
	Python reticulatus (sin blanquear)	Indonesia	S-I
	Cocodrile niloticus (blanqueada)	Zimbabue	C-Z
	Cocodrile niloticus (blanqueada)	Sudáfrica	C-S
	Lizard salvator (blanqueada)	Indonesia	L-I
	Lizard salvator (blanqueada)	Malasia	L-M
	Salmon salar	Desconocido	SA
	Desconocida	Mexico	TI

Tabla 1.- Muestras de piel de referencia analizadas.

Todas las muestras han sido curtidas con sales de cromo y no presentan tintura ni acabado (piel en crust). Para eliminar posibles interferencias debidas a las operaciones de engrasado del cuero se ha realizado una extracción y cuantificación de grasas.

La tabla 2 recoge los valores obtenidos del contenido en grasas para cada una de las muestras de referencia.

Tabla 2		
	Muestra	% Grasas
	S-V	3,1
	S-I	2,3
	C-Z	2,5
	C-S	3,6
	L-I	1,2
	L-M	5,0
	SA	19,9
	TI	7,1

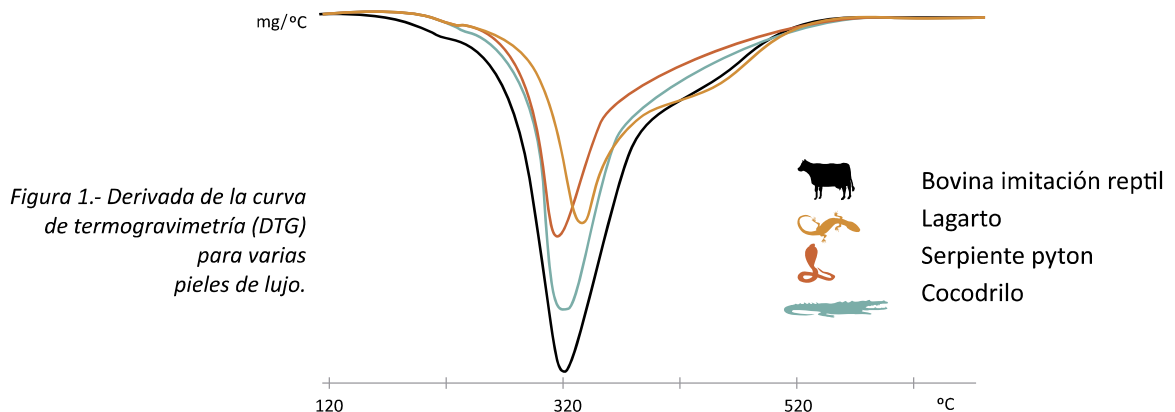
Se confirma que la muestra de salmón es la que presenta un mayor porcentaje en contenido graso seguida del tiburón. Dentro de las pieles exóticas, serpiente y cocodrilo presentan porcentajes similares, mientras que en lagarto se observan diferencias significativas entre procedencias.

### Objetivo 2.1- Análisis térmico por termogravimetría (TGA) de muestras de referencia.

Esta técnica estudia la variación de masa que experimenta la muestra en función de la temperatura y se lleva a cabo en termobalanzas, que registran la variación de masa respecto el tiempo o la temperatura en una atmósfera controlada y a una velocidad de calefacción determinada.

El análisis termogravimétrico de las muestras se ha realizado en termobalanza TGA/SDTA 851 Mettler-Toledo, con un rango de temperaturas de 25 a 800 °C. Se ha trabajado en atmósfera de nitrógeno con una velocidad de flujo de 50 ml/min y utilizando una velocidad nominal de calentamiento de 10 °C/min. La cantidad de muestra analizada fue alrededor de 8 mg, tomada como porciones cilíndricas de 2 mm de diámetro.

Los resultados de las pieles exóticas de referencia se han comparado con una piel bovina con acabado de imitación reptil, observándose diferencias en el perfil de las curvas de descomposición, tanto entre las distintas pieles de reptil como con la piel bovina, tal y como se muestra en la figura 1.



A partir de las gráficas de TGA se ha obtenido el valor de residuo final de las muestras y a partir de las gráficas DTGA se han calculado los parámetros de temperatura, área e intensidad de pico para el pico de máxima descomposición y el pico minoritario, junto con el valor de la derivada en el último punto. Estos parámetros han sido evaluados mediante técnicas estadísticas de discriminación.

### Objetivo 2.2- Análisis térmico por pirólisis flash (Py-GC/MS) de muestras de referencia.

Las pieles de referencia también se han caracterizado mediante pirólisis flash (Py-GC/MS) utilizando un nuevo equipo de espectrometría de masas (MS) acoplado al pirolizador Pyroprobe 6200, con el objetivo de confirmar las diferencias observadas mediante el análisis termogravimétrico.

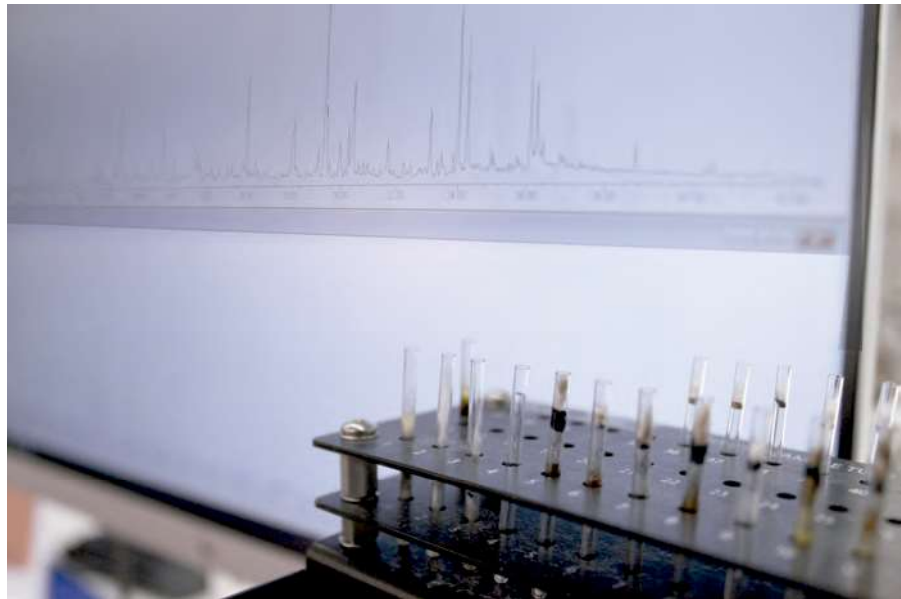
La pirólisis flash es una de las técnicas más utilizadas en la caracterización y discriminación de diversos materiales ya que las moléculas volátiles y semivolátiles que se generan en el proceso pueden ser fácilmente analizadas si se combina a continuación con técnicas analíticas adecuadas.

La principal ventaja de la pirólisis flash es que permite tiempos de residencia de los volátiles muy cortos, evitando así reacciones secundarias posteriores. Además, es un método rápido que proporciona datos reproducibles utilizando muy poca cantidad de muestra.

La cantidad de muestra pirolizada en cada experimento ha sido de aproximadamente 150  $\mu\text{g}$ , introducidos en un capilar de cuarzo. El capilar se inserta automáticamente en el centro de una resistencia espiral de platino que se calienta en atmósfera inerte. La velocidad nominal de calefacción fue de  $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{ms}$ , con un tiempo de pirolizado de 20 s y una temperatura nominal de  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Los volátiles circulan a través de una línea de transferencia a temperatura de  $280\text{ }^{\circ}\text{C}$  hasta introducirse en un cromatógrafo de gases

provisto de detector de espectrometría de masas (GC/MS).

Como resultado se obtiene un cromatograma en el que cada uno de los picos representados corresponde a un compuesto volátil. A modo de ejemplo la figura 2 muestra el cromatograma de la piel de lagarto de Malasia (L-M) Al igual que en la técnica de TGA, los resultados de las pieles exóticas de referencia se han comparado con una piel bovina con acabado de imitación reptil, observándose diferencias en el perfil de picos de los cromatogramas obtenidos.



*Figura 2.- Cromatograma de la piel de lagarto L-M.*



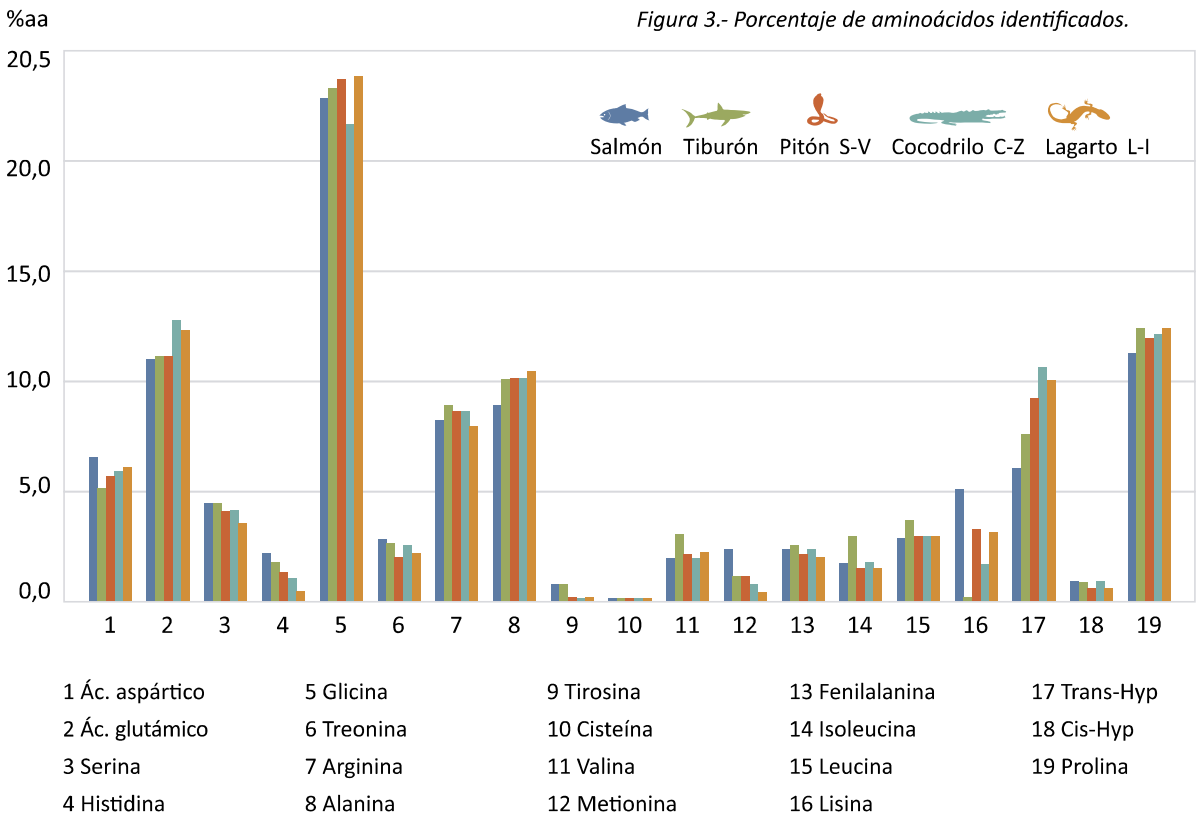
**Objetivo 2.3.- Análisis de aminoácidos totales mediante cromatografía líquida (HPLC).**

Para la cuantificación de los aminoácidos totales de la piel es necesario un tratamiento previo de hidrólisis ácida para romper la proteína. La cantidad de muestra utilizada oscila en el rango de 0,1 a 0,2 g y se trata con ácido clorhídrico a 110 °C durante 24 h. Transcurrido el tiempo de hidrólisis, el exceso de ácido se concentra y la muestra seca se diluye y neutraliza a pH 7.

A continuación, la muestra neutralizada y diluida con tampón borato se analiza mediante un cromatógrafo de alta eficacia con detector ultravioleta de secuencia de diodos y detector de fluorescencia (HPLC-DAD-FLD) con los que se identifican y cuantifican los aminoácidos.

La columna que se emplea para la separación de aminoácidos tiene como fase estacionaria C18 de sílica gel, con un tamaño de partícula de 5 µm, tamaño de poro 90 Å, de dimensiones 4,6 x 250 mm (con precolumna) y en este caso se trabaja a una temperatura de 40 °C. El caudal es constante durante todo el análisis siendo de 1,5 ml/min. Como se produce la derivatización de la muestra, la fase móvil consta de un Eluyente A, que es un medio tampón acuoso, y un Eluyente B, que se trata de una mezcla ternaria Acetonitrilo-Metanol-Agua.

El volumen de muestra inyectada es de 1 µl. Para el detector de ultravioleta, se fijan las longitudes de onda de trabajo en 338 nm y 262 nm. Y para el detector de fluorescencia, la longitud de excitación empleada es 230 nm, y la de emisión 450 nm. Tras el análisis, los aminoácidos primarios salen a tiempos



de retención no superior a 25,70 minutos. Posteriormente, se obtienen los secundarios con un tiempo de análisis total de 46 minutos.

La figura 3 muestra los porcentajes obtenidos de cada aminoácido identificado en las muestras.

Los resultados obtenidos confirman que la Glicina es el aminoácido mayoritario, al igual que ocurría en las pieles comerciales, seguido de la Prolina y ácido Glutámico, este último con porcentajes algo mayores que en las pieles comerciales. En la figura 3 también se puede observar que las diferencias entre especies son en general pequeñas y desde el punto de vista estadístico no serían significativas para la identificación. Únicamente la trans-Hidroxiprolina presenta mayores diferencias entre las especies, oscilando entre el 5 % del salmón y el 11 % del cocodrilo.

### Objetivo 3.- **Validación de los métodos de análisis.**

La validación de los métodos se ha llevado a cabo con artículos de lujo comerciales de pieles exóticas y pieles exóticas con diferentes acabados de especies conocidas.

Estas pieles han pasado por una serie de etapas, como tintura y acabado, que podrían enmascarar o alterar los resultados de los análisis.

Sin embargo, los resultados de la validación ponen de manifiesto que los valores de los parámetros seleccionados no se diferencian significativamente de los valores obtenidos en las pieles de referencia por lo que es posible identificar la especie animal mediante las técnicas desarrolladas en este proyecto.



## PROYECTO

**TÍTULO: IDENTIFICACIÓN OPTIMIZADA MEDIANTE TÉCNICAS ANALÍTICAS TÉRMICAS Y CROMATOGRÁFICAS DE LA ESPECIE ANIMAL DE PIELS EXÓTICAS PARA ARTÍCULOS DE CALZADO Y MARROQUINERÍA DE LUJO**

**ACRÓNIMO: OPAN LEATHER II**

**PROGRAMA: PROYECTOS DE I+D EN COOPERACIÓN CON EMPRESAS 2018**

**PERIODO EJECUCIÓN: ENERO 2018 - DICIEMBRE 2018**

## FINANCIACIÓN:

Convocatoria de ayudas del Instituto Valenciano de Competitividad Empresarial (IVACE) dirigida a centros tecnológicos de la Comunitat Valenciana para el ejercicio 2018 que cuenta con el apoyo del IVACE (Generalitat Valenciana) y la cofinanciación en un 50 % por la Unión Europea a través del Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER), dentro del Programa Operativo FEDER de la Comunitat Valenciana 2014-2020, con el número de expediente IMDEEA/2018/92.

Desarrolla:



Financia:

