

**CONVOCATORIA DE PREMIOS O AYUDAS A
LA INVESTIGACIÓN**

FUNDACIÓN DOMINGO MARTÍNEZ

VALLADOLID - CURSO 1999-2000

INFORME FINAL

TEMA 49 :

**APLICACIONES CRIOGÉNICAS A LA
CURTICIÓN DE PIELES**

**INVESTIGADOR PRINCIPAL -
Dr. J. COL**

**DEPARTAMENTO DE ECOTECNOLOGÍAS
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES QUÍMICAS Y
AMBIENTALES DE BARCELONA**

C.S.I.C.



RESUMEN

REVALORIZACIÓN DE PIELS DE DOUBLE-FACE MEDIANTE CRIOGENIZACIÓN

Las pieles de **double-face** en estado **crust** – semiterminado- presentan un contenido entre un **14- 16% de agua-unida** por puentes de hidrógeno con el colágeno-, éstas son las condiciones idóneas para aplicar la **depilación por criogenización**. Cualquier contenido superior en agua, por ejemplo, si se quiere extrapolar y aplicar este método en sustitución al proceso de depilado convencional empleado en la industria de curtidos, resultaría totalmente imposible su aplicación. El contenido en agua de pieles que entran en el proceso de depilado convencional es superior al 200 % - o incluso aunque fuera inferior- quedaría instantáneamente en forma de hielo al entrar en contacto con el nitrógeno líquido. La piel quedaría convertida en una bloque compacto **hielo-piel** que imposibilitaría cualquier tipo de operación de depilado por criogenización, además, la piel sometida a la acción de los rodillos de la máquina de depilar, producirían abundantes roturas en la capa de flor y terminaría por romperse en trozos.

Es por esto, que este proyecto sólo es aplicable a pieles de **double-face** que han perdido parcialmente su pelo/lana. De igual modo, podría aplicarse para revalorizar pieles de **double-face acabadas – teñidas-acabadas-** conservando toda su lana/pelo pero que por cuestiones de cambio de moda han quedado en stock, perdiendo cada día valor de venta. De esta manera, al eliminar toda la lana/pelo podrían destinarse eventualmente tanto para producir artículos de nappa, como ante, limitadas, eso sí, por el color primitivo, pero se podrían revalorizar considerablemente y reutilizar la lana/pelo; con todo ello se obtendría un beneficio económico substancial.

Hasta ahora hemos logrado optimizar las condiciones óptimas en **regimen de trabajo – TEMPERATURA ÓPTIMA : -120° C - - 135 °C-**, para el mejor arranque del pelo/lana; se ha comprobado que cuando la temperatura se mantiene entre estos límites y se ejerce una tracción sobre la base de la capa de flor, el pelo/lana se extrae fácilmente, dejando a la piel con la superficie fina, sin roturas y apta para su posterior revalorización en artículos de nappa o ante. Por otra parte, la lana es de muy buena calidad, fácilmente comercializable y no hay que efectuar ningún tipo de operación convencional como los lavados, carbonizados, etc..

Y por ende **el proceso es 100 % ecológico**, ya que el nitrógeno sobrante se va a la atmósfera sin contaminar, ni emitir ningún tipo de olor desagradable propio, por ejemplo, del sulfuro sódico (concretamente de su ácido).

A falta de un prototipo de máquina adecuada, se ha demostrado que es mejor un sistema operativo continuo. En el cual, las pieles de **double-face** se mueven a través de una cinta transportadora, graduada a la temperatura óptima de trabajo; toda la unidad se ha diseñado pensando en la máxima recuperación del nitrógeno líquido. Este sistema sería



equiparable al empleado para la congelación de pollos, pescado y otros alimentos. De esta manera, se obtiene el máximo ahorro energético.

La **velocidad de desplazamiento** de la cinta transportadora puede establecerse justamente en los mismos parámetros standarizados en la congelación del pollo o pescado, alrededor de unos **2cm/seg.** La **longitud** de la cinta transportadora se ha fijado en **10 metros.**

Ha sido imposible, en base al presupuesto económico aportado por este Premio, el cual se ha tenido, incluso que complementar con una partida económica adicional procedente de un **Proyecto del Plan nacional de I+ D de la CICYT, diseñar un prototipo de máquina para arracnar la lana/pelo, sin dañar a la piel.** Todos los intentos de diseño, efectuado por expertos ingenieros y maquetistas, no han podido solucionar los tres problemas principales , a saber :

- a) Establecer un regimen de trabajo totalmente automatizado de la máquina y que pueda **sujetar** a las pieles de **double-face** procedentes de la cinta transportadora y al mismo tiempo **ejercer una presión**, tipo cuchilla convencional, sobre la base de la lana/pelo; por ejemplo, con un par de cilindros, uno provisto de cuchillas romas y el otro utilizado como cilindro de sujeción y presión.
- b) Colocación del prototipo de máquina a unas condiciones extremas, tales como **temperaturas inferiores a - 135 °C**, Estas temperaturas son inferiores a las óptimas encontradas con la aplicación de diseños experimentales y es debido a la compensación del aporte calorífico resultante de la acción de rozamiento de los rodillos contra la piel. Al mismo tiempo, los cojinetes deben colocarse externamente y aislados de as temperaturas bajas que se encuentran los rodillos y pieles.
- b) Si ha sido, tal como se ha señalado anteriormente, imposible diseñar una máquina automatizada para depilar las pieles de **double-face por criogenización con nitrógeno líquido.** La versión intermedia, eso es, automatización-operador manual, aún presenta mayores problemas, ya que, un trabajador que manipule la piel (una a una y en dos etapas : la mitad izquierda y después la mitad derecha) para colocarla entre los rodillos , tal y como se hace en una operación de depilado convencional con sulfuro sódico; no podría resistir, incluso equipado con vestuario apropiado, estas bajísimas temperaturas un período de tiempo demasiado largo de trabajo.

Por último, me gustaría resaltar, como investigador principal de este Proyecto , que se ha demostrado el fenómeno de arranque fácil de la lana/pelo en pieles defectuosas de double-face -contenido en humedad de las pieles entre 14-16%- y que este procedimiento es 100 x 100 ecológico, puesto que el nitrógeno excedente se escapa a la atmósfera sin producir ningún tipo de contaminación atmosférica.



Consejo Superior de Investigaciones Científicas

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES QUÍMICAS Y AMBIENTALES
DE BARCELONA "JOSEP PASCUAL VILA" (IIQAB)

Jordi Girona, 18-26 - 08034 Barcelona (España)

Tel. (34) 93 400 61 00 - Tel. (34) 93 400 61.....

Telefax (34) 93 204 59 04 - E-mail:

Internet: <http://www.cid.csic.es>

Es muy importante este proceso de depilado por criogenización estudiado durante el desarrollo de este Proyecto, ya que puede servir como soporte de un nuevo Proyecto de investigación dirigido hacia la innovación tecnológica. Con un presupuesto económico mas elevado se podría maquetizar un nuevo prototipo de ,maquina robotizada y que permita solucionar los problemas mencionados anteriormente.

Dr.J. Cot

Jefe del Departamento de Ecotecnologías

1. GENERALIDADES

El volumen de transacciones comerciales del subsector de la piel de "Double-face", en el mundo, eso es, piel acabada, conservando tanto la lana como la piel (casco) es cada vez más importante. El proceso de fabricación difiere sensiblemente del empleado en la fabricación de la "nappa" y/o "ante", puesto que estos se someten a un proceso intensivo de Ribera con la eliminación total de la lana y/o pelo así como a un apelmbrado, que permita abrir y aflojar las fibras de colágeno. Por el contrario, la piel de "Double-Face" se ha de procesar conservando la totalidad de su lana, para ello no pueden emplearse ni sulfuros, ni sulhidratos, ni las mismas cantidades de enzimas. Todo ello, conlleva a una serie de operaciones encadenadas hasta llegar al estado de "crust", curtido, engrasado y secado. Y es precisamente en este estadio donde se establecerá un segundo control de calidad de las pieles; detectando cualquier tipo de defecto habido en las operaciones anteriores en vía húmeda. El principal problema es la caída parcial del pelo/lana, el cual representa un porcentaje situado entre 3 - 9 % por partida de pieles. Estas pieles medio "calvas" ya no sirven para la manufacturación de artículos de confección, primer destino de las pieles de "Double-face" y deben venderse como material para forro, con la consecuente depreciación de su valor.

Las pieles de **Double-face**, en este estadio, al estar curtidas, fuertemente estabilizadas; en donde los grupos carboxílicos del colágeno han reaccionado con las sales básicas de cromo (III) formando enlaces de coordinación, muy estables; impidiendo cualquier proceso de depilación para retrogradar la piel a un estado anterior.

Existen descritos en la bibliografía varios métodos para eliminar el pelo/lana, esencialmente destacaríamos los siguientes :

- a) descromación del cromo (III) por oxidación del mismo al nivel de cromo (VI) mediante el uso de peróxidos (peróxido de hidrógeno, perborato sódico, persulfato sódico, percarbonato sódico, etc), en medio alcalino (generalmente en medio de carbonato sódico). El cromo (VI) ya no posee las propiedades coordinativas del cromo (III) y una vez efectuados sendos lavados con los correspondientes escurridos, la piel queda en un estado de tripa. A partir de aquí puede depilarse según recetas convencionales de la fabricación de artículos de nappa y/o ante, empleando el sulfuro sódico.
- b) Otro tipo de descromación se basa en la propiedad de coordinación del cromo (III) con compuestos policarboxílicos, como el EDTA. Pero la cinética de esta reacción es muy lenta.
- c) Existe un procedimiento basado en operaciones puramente mecánicas, basadas en rasar la lana, lo más corta posible, después desflorar el conjunto de la capa de flor y el resto de la lana (junto al bulbo). Teñir y acabar las pieles que podrán destinarse para artículos de ante y/o nappa pigmentada. Siendo el principal problema, el descenso significativo de las propiedades físicas de la piel acabada, tales como : desgarró, tracción, elastómetro, flexión, etc), ya que se ha eliminado una parte substancial de la piel, como es la capa de flor.

Es por todo ello, que este método propuesto basado en el **tratamiento criogénico**, con el uso de nitrógeno líquido, puede superar los métodos anteriores y constituir un proceso totalmente ecológico.

1.1. IMPORTACIÓN-EXPORTACIÓN

En el comercio con el exterior en los últimos años se está produciendo un aumento progresivo de las importaciones de la piel en bruto o semielaborada (normalmente vacuna, que es la más trabajada en España), procediendo de países en vías de desarrollo donde la mano de obra es más barata y la política mediambiental menos restrictiva.

Asimismo, se están incrementando las exportaciones de pieles pequeñas (fundamentalmente de ovino y caprino, que son consideradas las mejores del mundo). El Double Face obtenido de ellas, es el producto más exportado.

Los principales países destino de las exportaciones de curtido y acabado sin lana son :
(Cifras en millones de Pts.)

Corea	3.324
Francia	3.156
Italia	2.491
Portugal	2.040
Alemania	1.667
EE.UU.	1.500
Hong Kong	1.357
Reino Unido	551
Japón	463
México	257
Suiza	191
Otros	2.542

TOTAL	19.874

Los principales países destino de las exportaciones de curtido y acabado **Double-Face** y **Conejo**.

Corea del Sur	7.700
Italia	4.335
Alemania	887
Francia	843
Colombia	304
UEBL	275
EE.UU	254
Turquía	207
Hong Kong	132
Reino Unido	111
Países Bajos	92
Finlandia	63
Otros	376

TOTAL	15.579

Actualmente existen problemas en cuanto al abastecimiento de materias primas debido a que un gran número de importantes países productores de las mismas, prohíben o controlan su exportación. Con ello, consiguen crear un mercado cerrado a los compradores extranjeros, lo que por un lado supone que la industria del curtido de esos

países goza de unas primeras materias con precios muy inferiores a los que prevalecen en la escena internacional, y por otro, que ante la escasez a nivel mundial de primeras materias los precios de estas materias se encarecen, con lo que el diferencial que pagan por las primeras materias los curtidores de estos países que cierran sus mercado y los demás, se agranda todavía más.

Entre estos países cabe destacar India, Pakistán, Argentina, y Brasil, con industrias del curtido muy desarrolladas. En la actualidad, países de Europa del Este como Polonia y la República Checa están introduciendo también restricciones a la exportación de las pieles y cueros en bruto, agravando así la difícil situación.

La problemática en el lado de la exportación del curtido acabado se centra en los elevados aranceles a la importación que presentan ciertos países como es el caso de Japón y de Corea del Sur.

1.2 . EL SECTOR EN EUROPA

Por la importancia que representa para España su entorno geográfico, a continuación se indican algunas características del sector en Europa.

La industria europea de la piel estaba constituida en 1992 por unas 3.100 empresas, aproximadamente, ocupando a unos 54.500 empleados (últimos datos disponibles de la Confederación Europea). la concentración geográfica es muy elevada puesto que en Italia se ubica el 71,6 por 100 del total de las empresas del sector europeo. En España, situada en una segunda posición, muy distanciada, se encuentra el 6 por 100 del total de las empresas.

El Sector se ha adaptado en los últimos años a las nuevas características del mercado mundial, especialmente para hacer frente a la competencia de los países en vías de desarrollo. Tratándose de una industria tradicional con una elevada presencia de pequeñas y medianas empresas muy concentrada geográficamente, ha realizado un esfuerzo mayor que otros sectores precisamente por estos rasgos que le dan su matiz de manufacturero.

La industria europea de la piel sigue ocupando, a pesar de los cambios que se han producido, la posición de líder en la producción mundial de la misma. Italia en primer lugar y España, a una distancia mayor, son los países que destacan en el conjunto de la CE. Sus productos tienen un prestigio reconocido, tanto por la calidad como por el diseño, resultado de la tradición que el sector tiene en ambos.

La normativa medio-ambiental está obligando a realizar inversiones importantes para adecuar la infraestructura y conseguir unos procesos de producción cada vez más limpios.

Ante esta situación las empresas pueden verse obligadas a repercutir en el producto final los costes adicionales de la "no contaminación". Ello supone una desventaja respecto a otros países de fuera de la Comunidad que, como se ha indicado, no aplican prácticamente ningún tipo de medida medioambiental y los productos finales no incorporan costes adicionales, lo que supone una competencia en cierta manera desleal. Las empresas del sector europeo compiten en este caso con la calidad y diseño, valores añadidos que las diferencian de las empresas de los Terceros Países.

1.3. ESTRATEGIAS DEL SECTOR EN ESPAÑA

la industria del curtido en España presenta una serie de características que influyen positivamente en el logro de mayores niveles de productividad. Entre ellas cabe destacar la disponibilidad de tecnología moderna (fundamentalmente en las empresas de mayor tamaño), la reconocida calidad de las pieles y cueros acabados; la capacidad de adaptación a las condiciones cambiantes de la moda y la existencia de personal con elevada cualificación y conocedor del oficio.

No obstante, el Sector cuenta también con una serie de factores que influyen negativamente en el desarrollo del mismo, tales como la necesidad de realizar gran parte del abastecimiento de pieles en bruto en el extranjero, la dependencia en cuanto a los productos químicos empleados de las multinacionales del sector; los elevados costes financieros, la atomización de la estructura empresarial y la necesidad de las empresas de adecuar su proceso productivo a la normativa sobre medio ambiente. Además se suma el efecto sustitución que ha creado el incremento de precios del sector, con la consiguiente desviación de la demanda hacia productos como poliuretano, PVC, textiles, etc. Las estrategias a desarrollar por el sector español han de centrarse en:

- La reorganización interna de las plantas existentes, sin crear otras nuevas que agudicen el problema de la sobrecapacidad ya existente a nivel mundial.
- La mejora en el abastecimiento de materias primas, para lo que sería necesario llevar a cabo inversiones en el extranjero destinadas a realizar las operaciones básicas de curtido en el país de origen, con el posterior acabado de las pieles semicurtidas en plantas nacionales. Esta última iniciativa ya ha sido puesta en marcha por algunas empresas españolas en países como Brasil y Pakistán.
- La mejora de la comercialización a través del establecimiento de oficinas y canales comerciales en el exterior que además proporcionen un mejor y más barato aprovisionamiento de materias primas, principalmente de pieles en bruto.

1.4. INFLUENCIA DE LA ENTRADA EN VIGOR DEL MERCADO UNICO EUROPEO SOBRE EL SECTOR

Las principales consecuencias para el Sector Español de la entrada en vigor del Mercado Unico Europeo son:

- Mayor presión en la legislación medioambiental al tener que adecuarse a las normas comunitarias. Esto supondrá mayores inversiones y costes de mantenimiento que ya en la UE suponen el 3% de la facturación de los curtidores.

España, por otro lado, se encuentra con una deficiencia importante de infraestructuras de recogida y tratamiento de los desechos y efluentes líquidos, por lo que esta gestión puede recaer sobre las empresas, encareciendo aún más el producto final.

- Posibilidad de crear grupos de intereses comunes en Europa para apoyar a la industria de curtidos frente a los problemas estructurales que padece.

- Dependencia de objetivos de desarrollo de la Política Agrícola Comunitaria, que muy probablemente mantenga la producción agropecuaria en niveles similares o inferiores, dados los excedentes actuales y su dificultad de financiación para las economías europeas.

- Desarrollo de una política exterior común donde, por ejemplo, las relaciones con Europa del Este pueden facilitar el acceso a un nuevo mercado de consumidores o bien la implantación en su suelo de empresas comunitarias. lo cual supone una oportunidad importante para el sector, aunque no cabe olvidar las necesidades de inversión que esto requiere.

1.5. CARACTERÍSTICAS DE LA PIEL

La piel es la materia básica en el proceso de fabricación. Es una sustancia heterogénea que forma la envolvente externa del cuerpo de los animales y ejerce funciones de protección, regulación de la temperatura del cuerpo, eliminación de sustancias perjudiciales, almacén de sustancias grasas, albergue de los órganos sensoriales, etc.

En una piel se distinguen tres zonas: El crupón, el cuello y las faldas (figura)).

El crupón es la parte más homogénea y su peso aproximado es del 46% respecto al total de la piel fresca. La piel del cuello representa el 26% y las faldas el 28%.

El lado externo de la piel contiene el pelo del animal y una vez eliminado este se llama lado de flor. El lado interno se llama lado de carne. Dentro de una misma especie las pieles pueden presentar grandes diferencias en función de la raza, las regiones de procedencia y condiciones de vida de los animales.

1.5.1. Epidermis

Representa aproximadamente el 1% del espesor total de la piel. Se elimina en la operación de pelambre.

1.5.2. Dermis o corium

Está situada debajo de la epidermis y separada de ésta por la membrana hialina que es característica de cada tipo de animales. Representa aproximadamente el 84% de la piel y es la parte aprovechable para la fabricación del cuero. Se divide en dos capas : la capa de flor o papilar y la capa reticular o serraje. Al final de la capa reticular hay una membrana que da resistencia al serraje y que se denomina capa terminal.

1.5.3. Tejido subcutáneo

Constituye aproximadamente el 15% del espesor de la piel y se elimina en la ribera mediante la operación de descarnado.

Dentro de las distintas especies animales utilizadas en curtición la proporción de las diferentes capas y sus características pueden variar considerablemente.

2. PLAN DE TRABAJO - OBJETIVOS.

En las tablas anteriores, queda patente el importante volumen en exportaciones que representa las pieles acabadas de **Double-Face**, eso es, pieles que se comercializan conjuntamente pelo (lana) y piel (casco). Es evidente que en la fabricación de este tipo de artículo se ha eliminado el proceso de depilado, generalmente con sulfuros, que se utiliza en la fabricación de artículos tipo nappa y ante. Las pieles procedentes de los mataderos tienen que ser conservadas, ya sea en estado seco (bomba de calor) o bien por salado (salmuera); de esta manera pueden almacenarse en frigoríficos sin que sufran ningún tipo de putrefacción y/o descomposición. Sin embargo, muchas veces, como consecuencia de una mala conservación la piel acabada muestra una pérdida significativa de sus propiedades físicas: resistencia al desgarrar, tracción, flexión, etc) y paralelamente puede perder parcialmente su pelo (o lana). Este último fenómeno es especialmente importante cuando se trata de pieles tipo **Double-Face (lana-piel)** ya que, la piel presenta abundantes zonas calvas distribuidas irregularmente por toda la capa de flor con la consiguiente pérdida de su valor final de venta en el mercado. Estas pieles se deprecian casi un 700 % de su valor referencia y sólo pueden utilizarse como forro. Además teniendo en cuenta que estas pieles del país están consideradas como las mejores del mundo, que tienen una piel de primera calidad han de malvenderse por esta caída del pelo(lana). Es importante señalar que el porcentaje de pieles " calvas " en la fabricación de pieles de **Double-Face oscila entre un 3 - 11 % del volumen total procesado** y esta cifra es realmente elevada. Por otro lado, la dinámica del proceso de fabricación impide detectar este defecto en las primeras etapas de la fabricación y solamente se pueden ver después de la curtición, engrase y secado.

Tal como se ha descrito en la primera parte de esta memoria, el proceso de curtición, generalmente con sales de cromo (III) se puede considerar como el proceso fundamental en donde la piel se reticula, estabiliza con el cromo (III) por coordinación de los grupos carboxílicos del colágeno (piel) y la hace resistente al ataque de los enzimas y bacterias; así que la piel curtida aguanta la ebullición y es imputrescible. Cuando se ha detectado el problema de la pérdida del pelo (lana) la piel cromada ya no puede depilarse con sulfuro o enzimas o algún otro método con lo cual se dificulta cualquier intento de revalorizarlas. Evidentemente que la solución más rápida sería acabarlas de depilar para poder reprocesarlas en artículos de nappa o ante; no obstante, este camino es imposible.

2. 1. RESUMEN DE PUNTOS CLAVE

- 1º . **Importante volumen de comercialización, a nivel mundial, de las pieles Double-face y conejo.**
- 2º . **Significativo porcentaje (3 % - 11% sobre el total de pieles procesadas) de pieles defectuosas detectadas en la mitad del proceso de fabricación (pérdida parcial del pelo y/o lana).**
- 3º . **Imposibilidad de depilar totalmente estas pieles para reprocesarlas en artículos de nappa y/o ante, debido a su estado curtido (cromo - III) y engrasado.**
- 4º . **Depreciación entre un 700% - 900 % de su valor de referencia sin defecto. Debiéndose destinar para forro o similares; a pesar de ser pieles de primera calidad (sin lana/pelo).**

2. 2. PROPUESTA DE MÉTODOS PARA REVALORIZAR ESTAS PIELES.

2.2.1. Descromación.

Este mismo equipo de investigación presentó hace algún tiempo un método, patentado, para revalorizar este tipo de pieles de **Double-face**. Este método se basa en una oxidación del **Cromo (III) a cromo (VI)**, con lo cual el cromo (III) pierde toda su capacidad coordinativa y consecuentemente la piel que retrogradada en una fase anterior a la curtición, eso es, en un estado piquelado. La piel en este nuevo estadio se comporta como si nunca hubiera sido curtida y por lo tanto puede someterse a un proceso de depilado convencional con sulfuro. Así las pieles quedan depiladas totalmente y puede reprocesarse en artículos de nappa y/o ante con una substancial revalorización de las mismas.

Sin embargo, este método implica una sucesión de etapas en húmedo que alargan el proceso de revalorización. Paralelamente se ha de recuperar el cromo (VI) presente en las aguas residuales de descromación en una columna de intercambio iónico, igualmente patentado. El **cromo (VI)** fijado totalmente en la resina aniónica, en forma de ión dicromato es reducido "in situ" a **cromo (III)**, basificado y puede ser reutilizado, de nuevo en la etapa de curtición.

2.2.2. Propuesta de un método basado en la criogenización.

Este equipo investigador ha estado trabajando desde hace algún tiempo en la aplicación de nitrógeno y/o helio líquidos sobre pieles del tipo **Double-Face**. Es cierto que haciendo bibliografía se ha encontrado una patente que utilizaba precisamente estos gases para substituir el proceso convencional del depilado. No obstante, este proceso no llegó a aplicarse debido al alto contenido en agua de las pieles. En el proceso convencional de depilado, las pieles poseen una elevada cantidad de agua, la cual se convierte instantaneamente en hielo cuando se aplica nitrógeno y/helio líquidos (**temperaturas inferiores a - 180°C**). En estas condiciones la piel queda como una roca quebradiza que se rompe cuando se somete a cualquier fuerza de tracción raspado o estiramiento haciendo totalmente imposible su efecto de depilado. **Cuadro sinóptico – A-**(página siguiente)

Nuestra experiencia se basa en el mismo principio, posiblemente se trate de un fenómeno físico de una contracción diferencial entre la raíz del pelo y su unión con la epidermis una vez sometidos a temperaturas muy bajas.

Cuando se detecta, por primera vez, el fenómeno de la pérdida parcial del pelo/lana en pieles de **Double-Face**, éstas contienen aproximadamente un **14-16 % en humedad**. En estas condiciones se ha experimentado que cuando se someten a temperaturas de alrededor de **- 180 °C** no sufren endurecimientos de ningún tipo. Incluso, después de sumergir trozos de piel el nitrógeno líquido en el interior de un vaso Dewar por espacio de 24 horas. Con substratos como la piel, lana, poliamidas, etc es totalmente imposible llegar a pulverizarlas bajo la influencia del nitrógeno líquido y la acción de un molino de bolas. Por otro lado, en estas condiciones, el nitrógeno líquido se utiliza para pulverizar frutos como : fresas, melocotones, plátanos, etc.

Así pues, el primer problema y quizás más importante, que paralizó la explotación de la patente : 0404659 se ha solucionado cuando se intenta aplicar el nitrógeno y/o helio líquidos sobre pieles tipo **Double-Face**. En estas condiciones y mientras se mantiene la piel-lana a temperaturas muy bajas (-180°C), la lana salta fácilmente bajo la acción de una espátula.

2.2.3. Resumen de puntos clave.

- 1°. El nitrógeno líquido (-180°C), o helio o similares ejercen una acción de depilado casi instantánea, posiblemente por contracción diferencial entre lana(pelo) y piel.
- 2°. Las pieles defectuosas de Double-Face (con zonas calvas de lana) no se endurecen bajo la acción del nitrógeno líquido.
- 3°. Este método constituiría un procedimiento de depilado de pieles Double-Face totalmente (100%) ecológico y rápido.

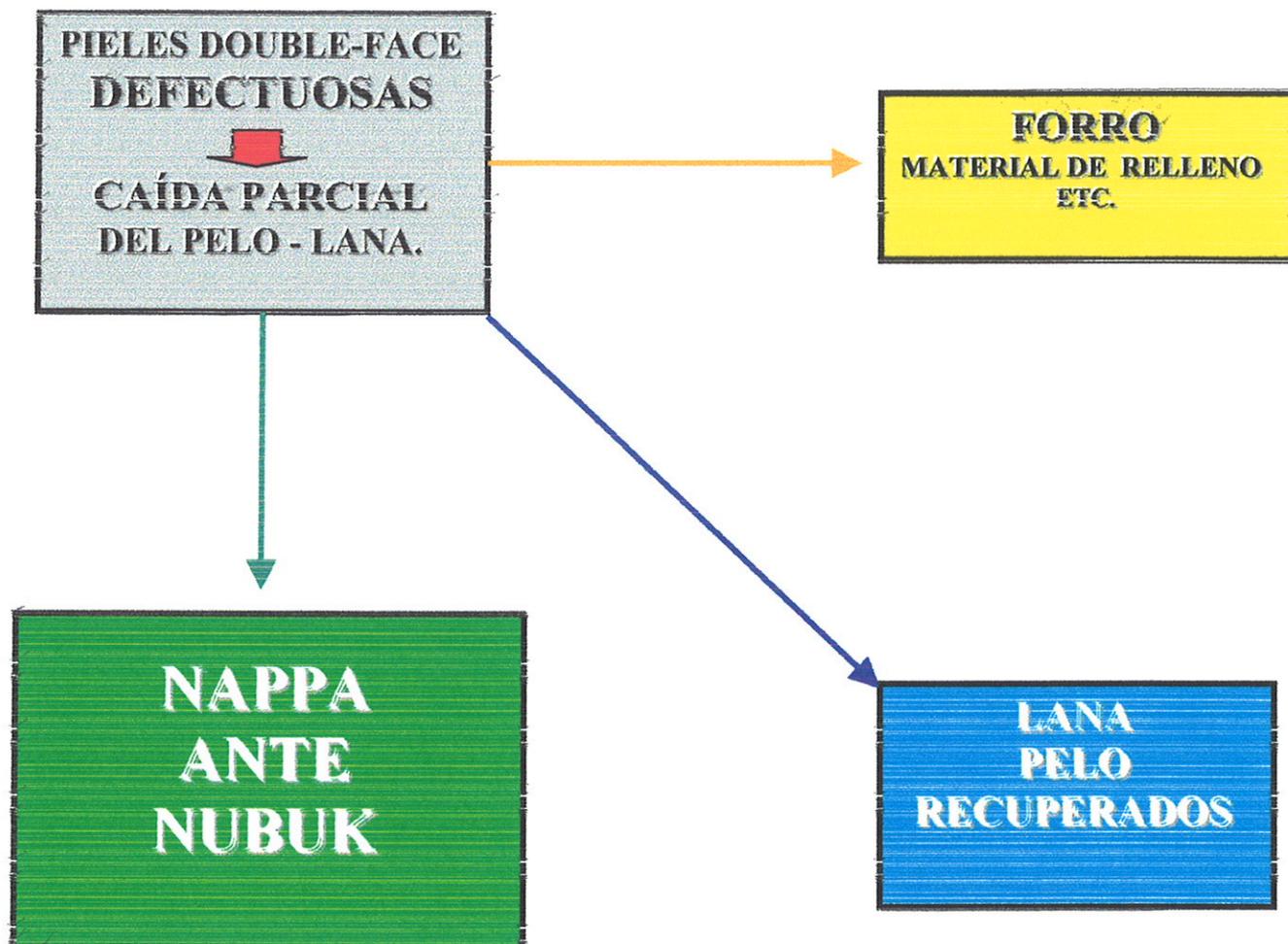
3. PROPUESTA DE PLAN DE TRABAJO

Se intenta mecanizar el efecto manual y precario que consistía, con ayuda de una espátula, hacer saltar el pelo(lana). Para ello, se ha pensado en diseñar una máquina de depilar muy parecida a la que se usa habitualmente en fábrica, modificándola de manera que sobre los cilindros-puedan recibir una ducha continuada de nitrógeno líquido, con el fin de mantener tanto los cilindros como la piel a temperaturas cercanas a -180°C . Véase las Figuras nº : 2, 3, y 4. Tal como se puede ver en la figura nº, las pieles podrían enfriarse y entrar a la máquina de depilar mediante una cinta transportadora de alimentación.

3.3.1. Problemas importantes a solventar.

1. Optimizar la temperatura óptima para el desprendimiento del pelo (lana) bajo la acción mecánica de dos cilindros. (pruebas anteriores demuestran que es necesario que la temperatura del nitrógeno líquido o helio sean inferiores a -100°C). Estudio llevado a cabo en un aparato Dinamómetro electrónico con cámara criogenizable.
2. Ensayar sistema discontinuo y/o continuo
3. Sistema de aislamiento con el fin de obtener el máximo ahorro energético.
4. Estudiar el mejor tipo de acción mecánica de arranque del pelo (lana) con el mínimo dañado a la piel.
5. Estudiar la situación y protección del operario que manipularía la piel para entrarla entre los cilindros de la máquina de depilar en un sistema discontinuo.
6. Velocidad y temperatura de la cinta transportadora de alimentación.

REVALORIZACIÓN DE PIELES DOUBLE-FACE MEDIANTE TÉCNICAS DE CRIOGENIZACIÓN



NUEVOS ARTÍCULOS : NAPPA , ANTE, NUBUK
REVALORIZACIÓN ENTRE UN 700 % y 900 %
- sobre el valor de destino original (forro , material de relleno, etc) -

4. ESTUDIO DE LAS CONDICIONES ÓPTIMAS DE DEPILADO.

La estructura de la piel no es homogénea y presenta claramente dos aspectos morfológicos diferentes en la organización y comportamiento físico-químico; a saber :

- a) el lado flor , con una estructura fibrilar en capa bidimensional preferente, virtualmente impermeable y con clara función de barrera físico-química del organismo en el exterior. Consta de epidermis y dermis papilar.
- b) el lado carne, que constituye una red tridimensional, con función de tejido sostén tanto físico como bioquímico de la capa de flor. La estructura de las fibras colagénicas están cimentadas entre sí por diferentes tipos de biomoléculas, como son : los mucopolisacáridos, proteoglicanos, albúminas y globulinas varias.

La epidermis está formada por diversas capas de celulares, estando especialmente enriquecidas en alfa-queratinas, proteínas caracterizadas por su extrema resistencia a todo tipo de agentes físico-químicos y, que por tanto, protege a la piel de los agentes externos, impermeabilizándola en gran manera. Esta gran resistencia se debe a la presencia de un gran número de enlaces covalentes inter e intramoleculares entre los azufres de dos aminoácidos de tipo cisteína que se encuentran próximos en el espacio dentro del área de la estructura terciaria de la proteína, más conocido como el puente disulfuro.

Las alfa-queratinas epidérmicas presentan un contenido en puentes disulfuro entorno al 8 %, mientras que las que se encuentran en el pelo apical se aproxima al 14 %, demostrando claramente la mayor resistencia del pelo/lana a la degradación por cualquier procedimiento físico, químico o bioquímico.

El pelo/lana es una estructura que podemos considerar casi íntegramente formada por alfa-queratinas, con un elevado índice de reticulación por medio de puentes disulfuro, por lo tanto extremadamente resistentes, y por consiguiente difícilmente atacables por agentes químicos y/o enzimáticos. Por su parte, el pelo/lana es una estructura viva y compleja, que crece continuamente por el extremo basal, que es conocido por el bulbo piloso; por tanto, y lógicamente, esta zona es muy plástica, no rígida y posee un bajo nivel de queratinización. Y es precisamente esta zona concreta del pelo /lana la que es más vulnerable a ser atacada vía química y/o enzimática, y también por el método de criogenización, puesto que se produce una contracción importante entre el bulbo piloso y el propio "tallo" del pelo/lana, liberándolo fácilmente por simple acción mecánica de tracción. Al mismo tiempo se ha observado microscópicamente hablando que las sustancias cementantes, tales como : los mucopolisacáridos (ácido hialurónico), , los proteoglicanos (sulfato de coandrina, etc), se solidifican y se vuelven más quebradizos, perdiendo su poder adhesivo y de fijación con la capa basal de la epidermis. Todo ello, facilita la extracción del pelo/lana a muy baja temperatura de una manera ecológica y rápida.

Con el fin de poder estudiar la temperatura óptima para efectuar el depilado de las pieles se ha empleado un dinamómetro electrónico ; marca " INSTROM" con la

incorporación de una cámara de criogenización. En el interior de la misma se han sujetado diferentes "probetas"- trozos de piel de double-face-, sosteniendo la piel en una mordaza y el pelo/lana, en la otra. El conjunto se somete a pruebas de resistencia a la tracción; fijando los parámetros más significativos; igual a los valores descritos en la normativa internacional para evaluar diferentes tipos de materiales, en este caso concreto se ha seguido las indicaciones recomendadas para el material piel; por ejemplo la velocidad de separación de las mordazas ha sido de 100 mm/minuto . En un plotter se van registrando las diferentes resistencias a la tracción hasta la separación total de la lana/pelo de la piel. Asimismo esta evaluación se ha ampliado a un rango de temperaturas entre -70°C y -160°C .

Finalmente después de evaluar exhaustivamente mediante técnicas estadístico-matemáticas de los valores encontrados se ha podido aplicar un modelo de diseño factorial que ha permitido encontrar las condiciones óptimas siguientes : -120°C / -135°C . Es evidente, que también se obtienen eliminaciones muy eficaces a temperaturas más bajas, pero en nuestra investigación se ha tenido en cuenta el coste económico del consumo de nitrógeno líquido. Al igual que el aislamiento de la cámara de criogenización es más costoso cuanto más baja sea la temperatura en régimen de trabajo.

5. APLICACIÓN DE ESTE PROCESO SÓLO APLICABLE A PIELS DE DOUBLE-FACE.

Es importante que las pieles de double-face en estado seco o como máximo con un contenido entre un 14- 16% de agua-unida por puentes de hidrógeno con el colágeno-son las condiciones idóneas para aplicar la depilación por criogenización. Cualquier contenido superior en agua, por ejemplo, si se quiere extrapolar y aplicar este método en sustitución al proceso de depilado convencional empleado en la industria de curtidos, imposibilitaría su aplicación. El contenido en agua de pieles que entran en el proceso de depilado convencional es superior al 200 % - o incluso aunque fuera inferior- quedaría instantáneamente en forma de hielo al entrar en contacto con el nitrógeno líquido. La dureza de la piel - como si fuera una piedra imposibilitaría el correcto depilado de la piel y al mismo tiempo guartearía y rompería en trozos a la piel haciendola inservible e invendible.

Es por esto que este proyecto sólo es aplicable a pieles de double-face que han perdido parcialmente su pelo/lana. De igual modo, podría aplicarse para revalorizar pieles de double-face acabadas - teñidas-acabadas- conservando toda su lana/pelo pero que por cuestiones de cambio de moda han quedado en stock, perdiendo cada día valor de venta. De esta manera, al eliminar toda la lana/pelo podrían destinarse eventualmente tanto para producir artículos de nappa, como ante, limitadas, eso si, por el color primitivo, pero se podrían revalorizar considerablemente y reutilizar la lana/pelo ; con todo ello se obtendría un beneficio económico substancial.

6. EXAMEN POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE RASTREO – SEM.

Los trozos de piel de **double-face** depilados por la acción del nitrógeno líquido han sido examinados cuidadosamente por **microscopía electrónica de rastreo – SEM**. Durante esta exploración se han detectado zonas en las que se había eliminado totalmente el pelo/lana y su raíz; mientras que en otras se aprecian restos de raíces y lana/pelo seccionadas de forma irregular. Es muy posible que este hecho, se deba a las condiciones precarias, manuales en los que se han llevado a cabo los experimentos. Al no disponer de un prototipo de máquina capaz de automatizar el proceso depilatorio, se ha tenido que hacerlo de forma manual. Así este hecho dificulta enormemente la operación de depilado, debido a :

1º. A la evaporación del nitrógeno líquido a gas, que cubre totalmente a la piel y a su contenedor- cápsula de porcelana de boca ancha-

2º. A la dificultad de sujeción del trozo de piel con una mano –usando guantes especiales- y al mismo tiempo con la otra presionar por medio de una espátula de punta ancha hasta que se detecta por tacto que ya se ha eliminado la mayor parte del pelo/lana.

El proceso es espectacular por cuanto el 98 % de la lana/pelo se separa totalmente de la piel y su estado es blanco, libre de agentes contaminantes y apto para su destino convencional –en este sentido se mejora el beneficio económico de la venta de la lana/pelo separada-; no obstante, la precariedad de este proceso manual deja zonas que han sido insuficientemente presionadas por la espátula y con lo cual quedan restos de raíces de la lana.

La idea de diseñar una máquina similar a la utilizada en el proceso convencional de depilado industrial con agentes químicos = sulfuro sódico- ; pero con evidentes modificaciones; a saber : sujeción de la piel de **double-face**, doblado de la piel en un rodillo de apoyo, mientras un segundo con cuchillas romas presiona en la dirección apropiada para arrancar el pelo/lana. Es importante que esta máquina esté sumergida en una cámara, toda ella equilibrada a la temperatura óptima de -120°C / -135°C .

A partir de nuestra experiencia se puede predecir que si se logra construir un prototipo de máquina automatizada = o robotizada- se podría perfectamente eliminar toda la lana/pelo de la piel de **double-face**, sin producir roturas en su superficie de flor y/o resto de la piel.

6.1. SERIE FOTOGRÁFICA.

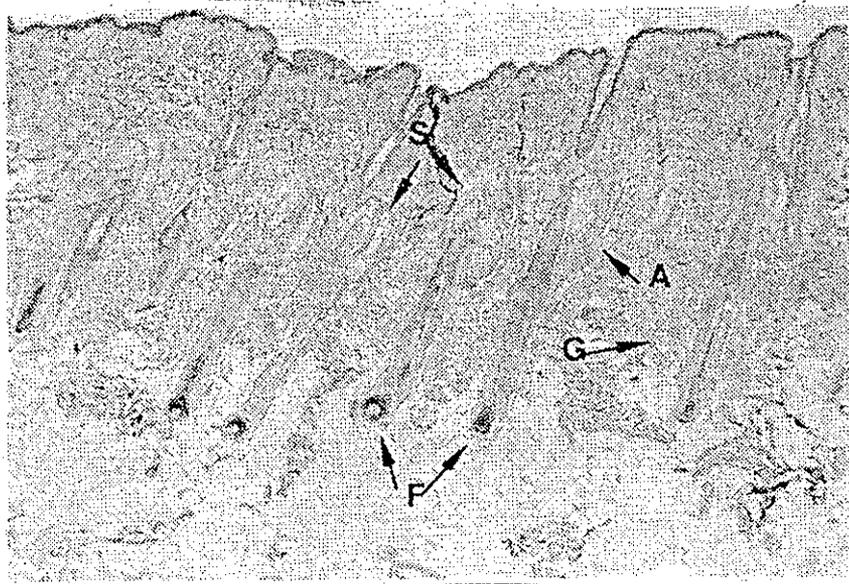


Fig. 6.1. Micrografía de la piel

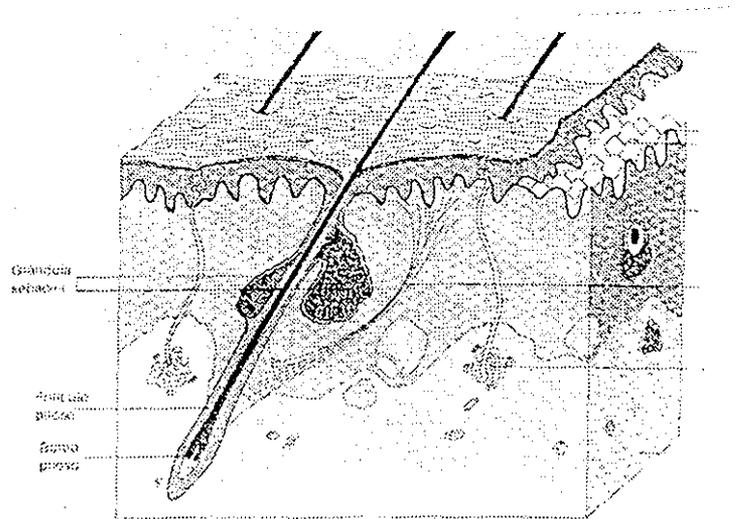


Fig. 6.2. Esquema histológico : piel y anejos.

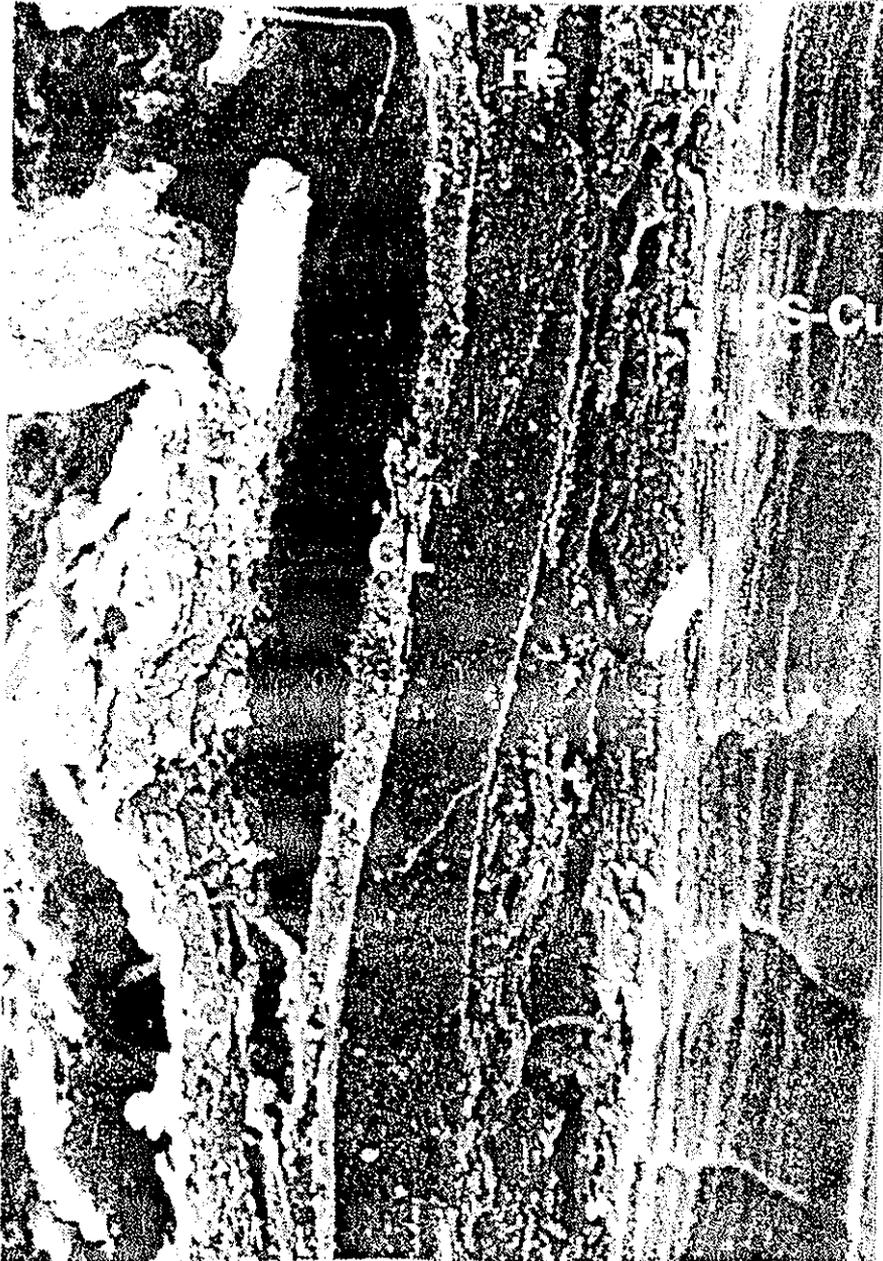


Fig. 6.3. Vaina del pelo/lana mostrando diferentes estados de uqeratinización en una capa celular.

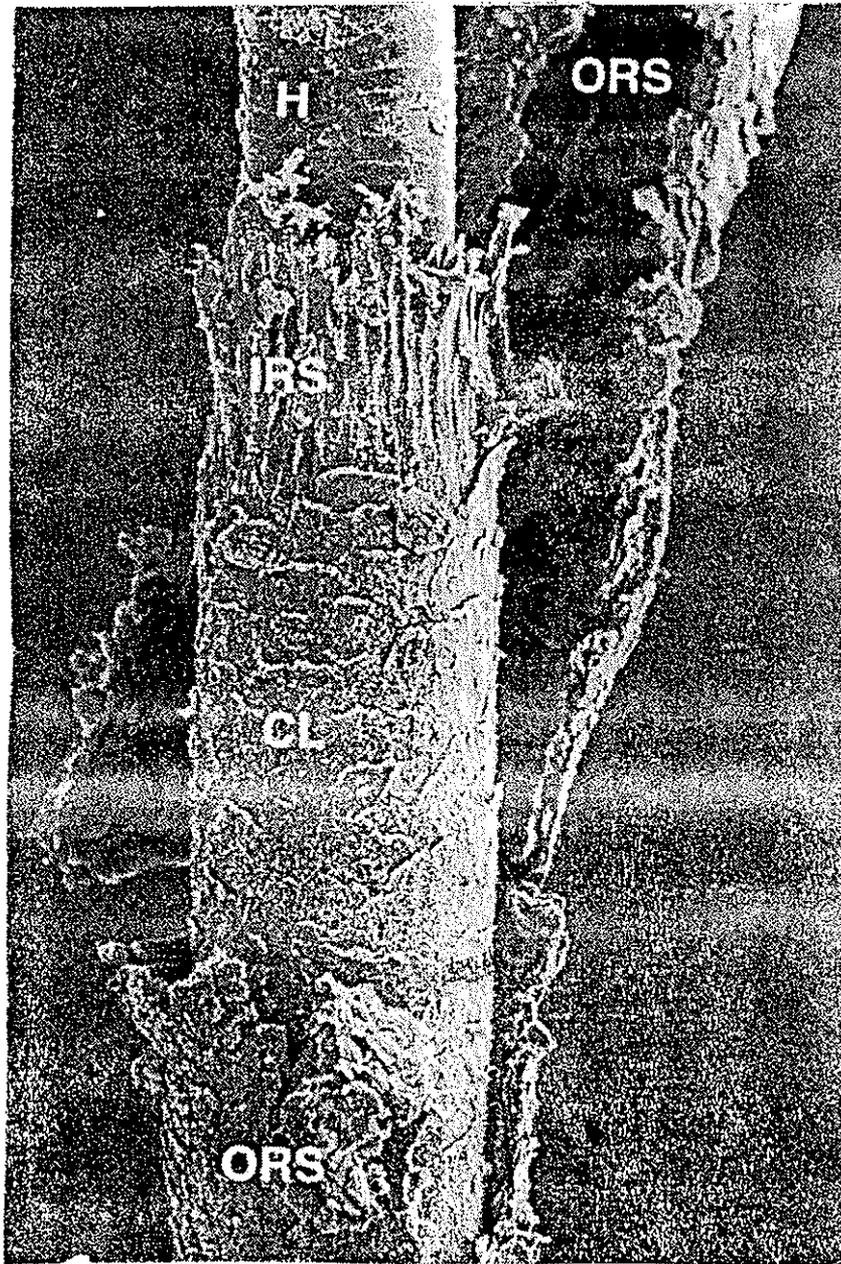


Fig. 6.4. Vaina del pelo /lana mostrando diferentes capas celulares.

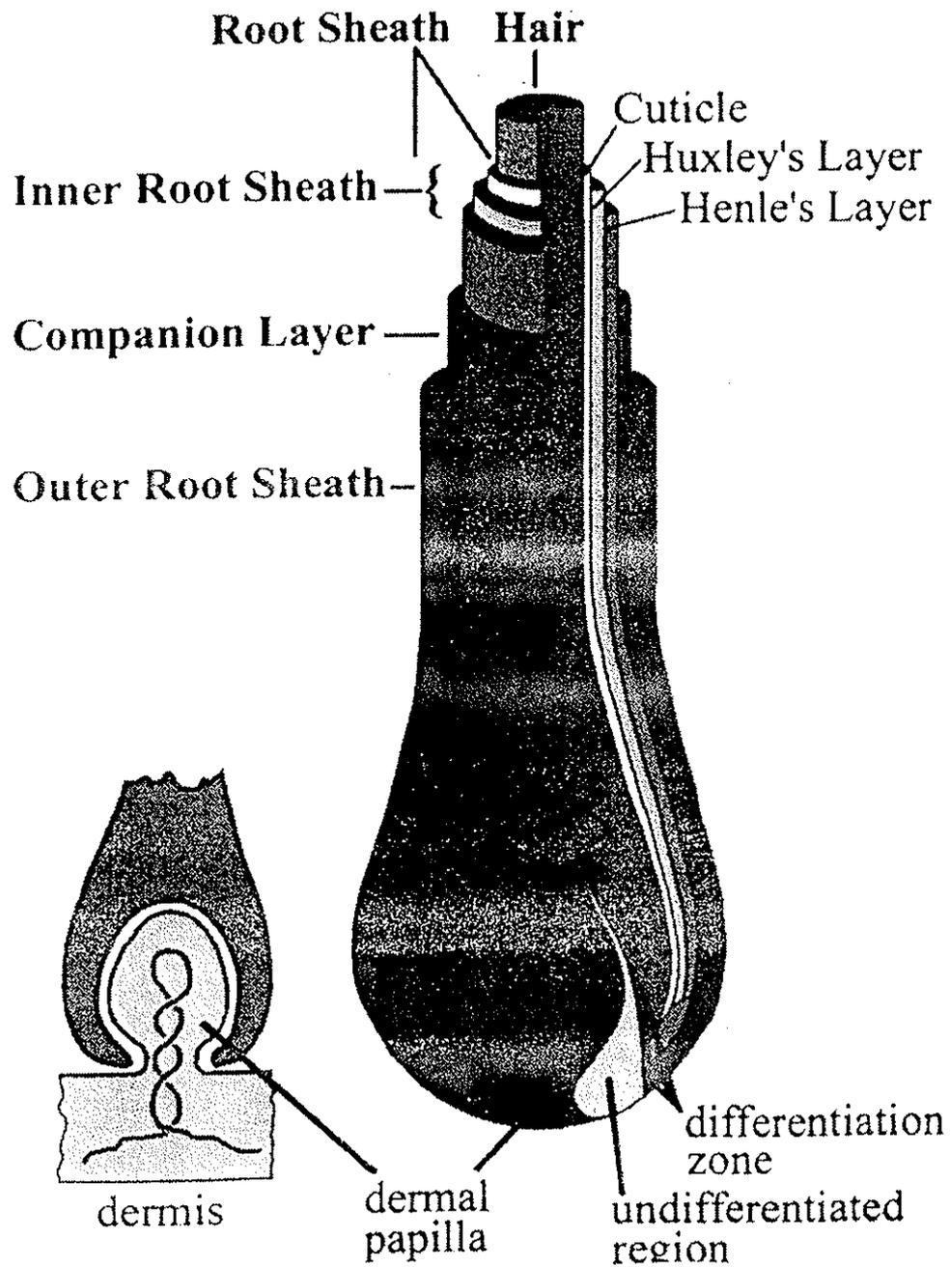


Fig. 6.5. Gráfico esquemático del folículo piloso
 Autores : Wagner y D. Bailey



(a)

Fig. 6.6. Folículo Piloso

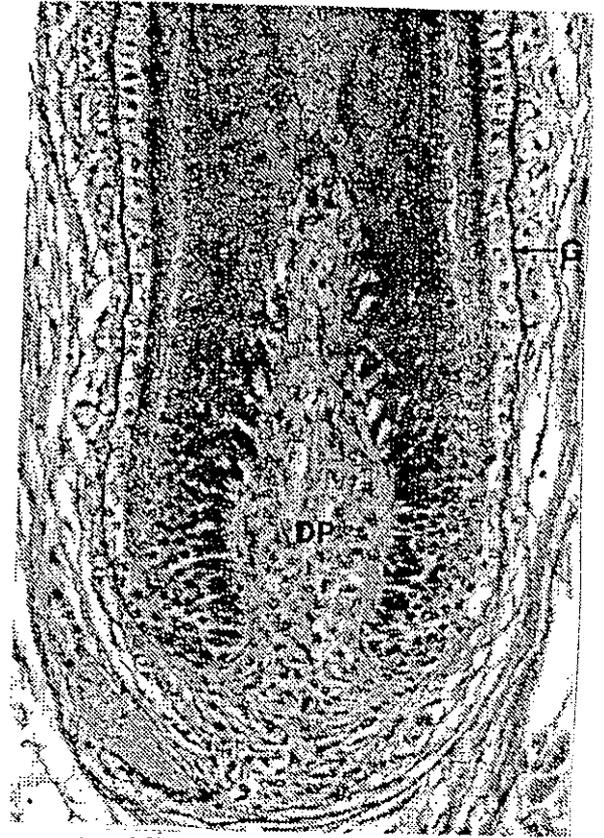


Fig. 6.7. Bulbo Piloso

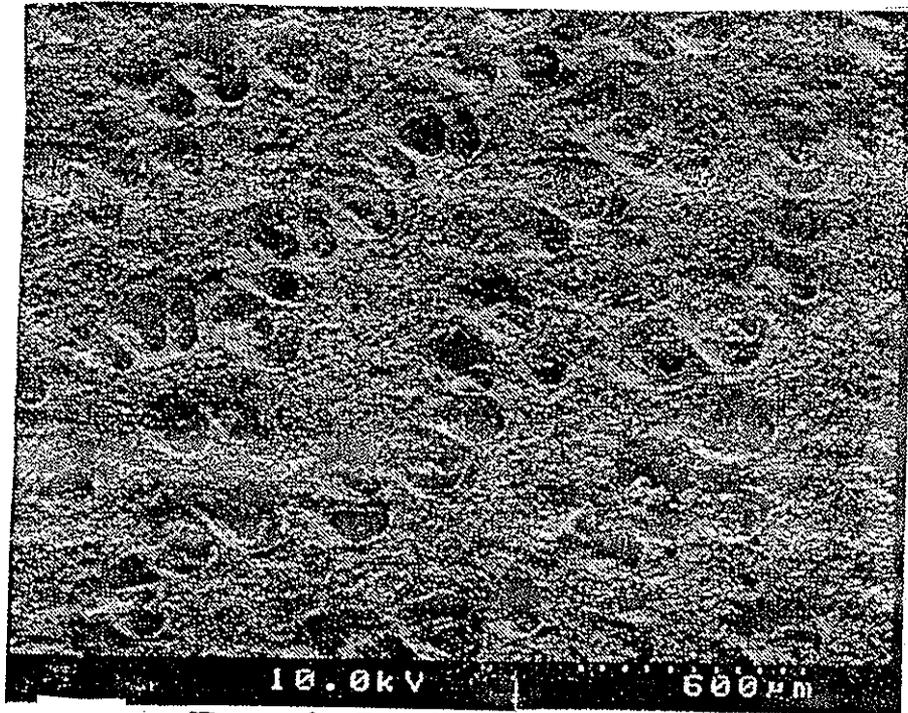


Fig.6.8 Dermis Papilar

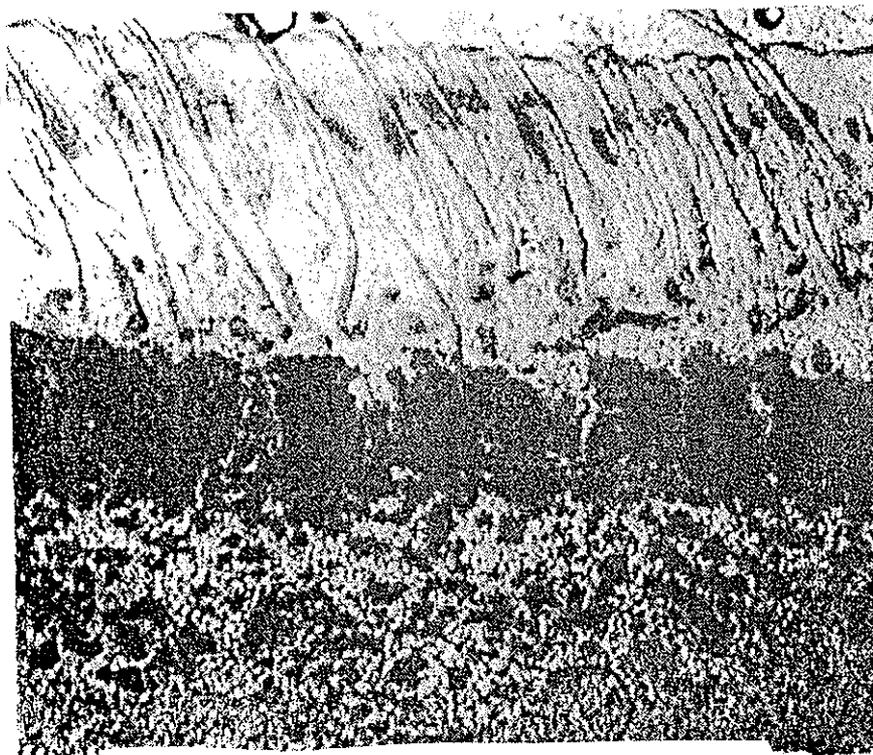


Fig. 6.9 Sección transversal de una piel ovina



Fig. 6.10. Sección transversal de una piel ovina destacando la zona papilar de la demis

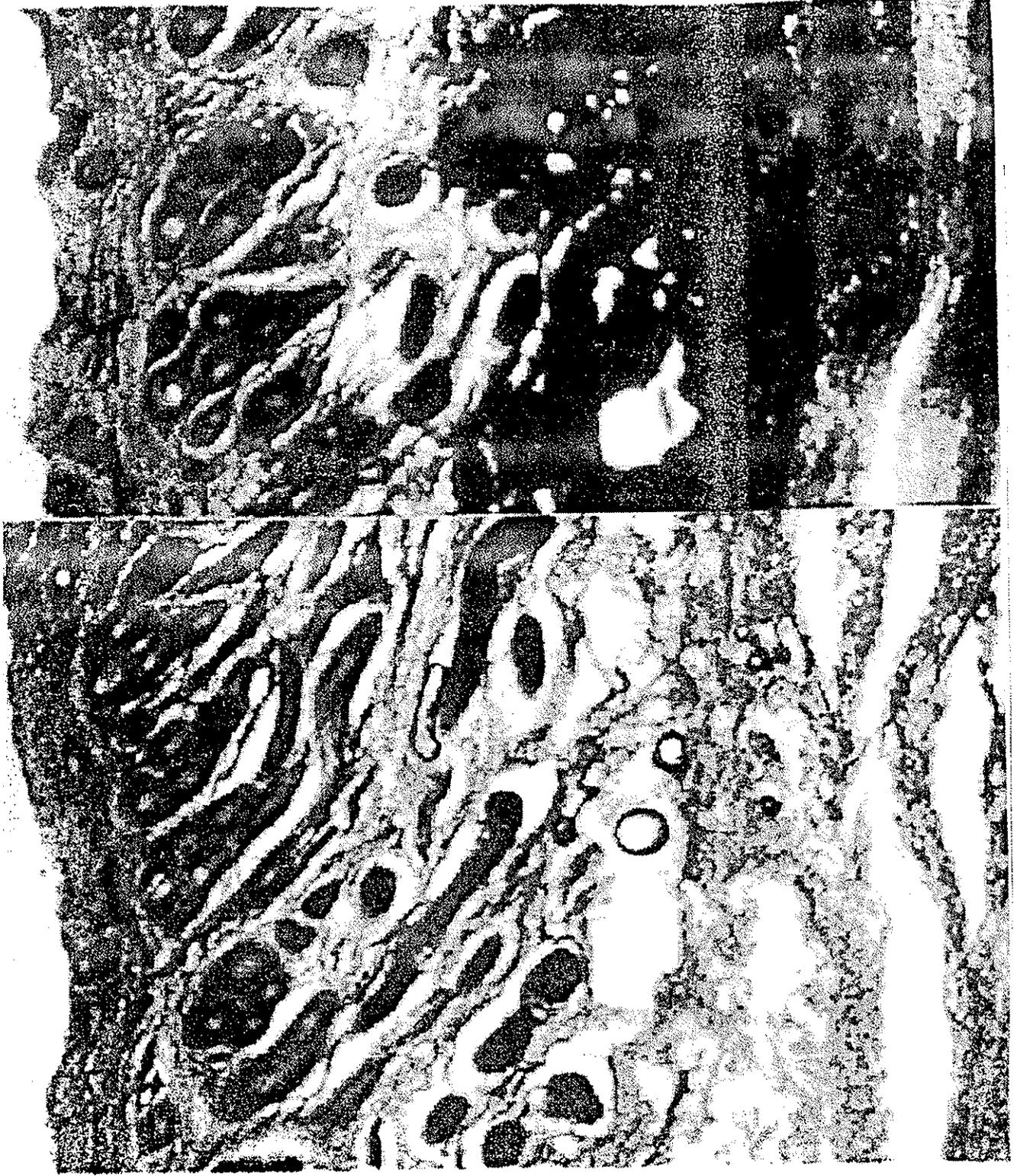


Fig. 6.11. Detalle de una sección transversal de piel ovina ,destacando las glándulas sebáceas.



Fig. 6.12. Detalle de la dermis papilar sin restos de pelo/lana y capa epidérmica.

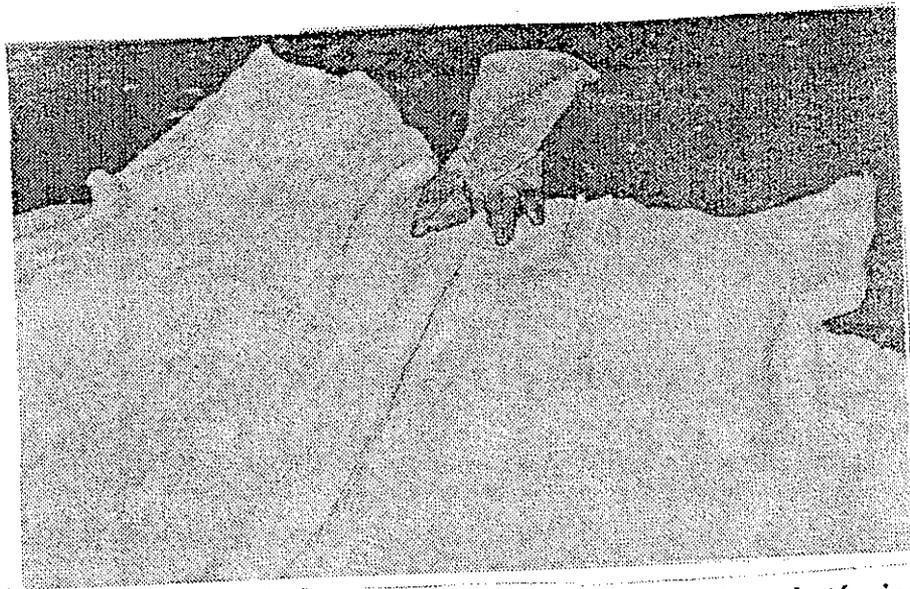


Fig. 6.13. Piel ovina deslanada , manualmente mediante la técnica criogénica – nitrógeno líquido-

7. COMENTARIOS SOBRE LAS OBSERVACIONES EFECTUADAS EN MICROSCOPIA.

En la serie de figuras desde la 6.1 hasta la 6.13 se muestran fotografías obtenidas mediante el empleo de la microscopía (óptica simple y la electrónica de rastreo SEM. Algunas fotografías corresponden a trabajos publicados por otros autores y han servido para complementar la secuencia de las mismas en este apartado.

Especial interés muestra la última fotografía , 6.13 en donde puede observarse una piel ovina de **Double-Face** que ha sido tratada, maualmente, por el procedimiento de **criogenización con nitrógeno líquido**. El proceso seguido ha sido el siguiente: La piel de **Double-face** defectuosa- calva- se ha sumergido en un cubo conteniendo nitrógeno líquido, al cabo de 5 minutos se ha sadado la piel y colocado encima de una mesa de laboratorio - poyata de cerámica y con la ayuda de unos guantes especiales y un cuchillo curvado largo se ha procedido a presionar lateralmente la base de la raíz de la lana , justo por encima de la capa de flor de la piel. Como la temperatura inicial era de unos - 180 °C, ésta asciende rápidamente al equilibrarse con la temperatura exterior y de forma muy rápida alcanza la temperatura de - 90°C, a partir de la misma ya no se puede arrancar la lana/pelo sin desgarrar la capa de flor. Durante este procedimiento "**un poco arcaico**" se ha tenido que volver a sumergir la piel parcialmente depilada en el interior del cubo , sumergida con el nitrógeno líquido; esta operación se ha repetido varias veces, hasta lograr el depilado total.

Evidentemente que, empleando este método, proceso manual, el consumo de nitrógeno líquido es muy elevado y no sería retable; sin embargo se ha querido demostrar la eficacia de dicho proceso, 100% ecológico.

Al no poder doblar la piel, por ejemplo mediante la acción de un cilindro, existen zonas que pueden quedar restos de raíces de la lana/pelo. Además, la evaporación instantánea del nitrógeno líquido a nitrógeno gas, cubriendo la piel y la poyata del laboratorio, imposibilita la visión del avance del depilado, que ha de seguirse; guiados por el tacto..

8. DESARROLLO DE UN PROTOTIPO DE MAQUINA ESPECIAL

El problema fundamental para conseguir poder aplicar esta investigación al desarrollo de un prototipo de máquina industrial. Evidentemente que la ayuda siempre bien agradecida y loada , de un millón de pesetas, por parte de la **Fundación Domingo Martínez**, no es suficiente para llegar a construir un prototipo definitivo de máquina para poder trabajar a escala industrial.

A nivel de laboratorio se han ido adaptando diferentes tipos de artilugios , todos ellos, basados en el efecto mecánico de presión y estirado, ya sea por medio de rodillos con cuchillas romas o bien, por medio de cepillos rotatorios acondicionados en cabinas, en donde se suministra el nitrógeno líquido a la **temperatura óptima de - 120°C a - 135°C**.

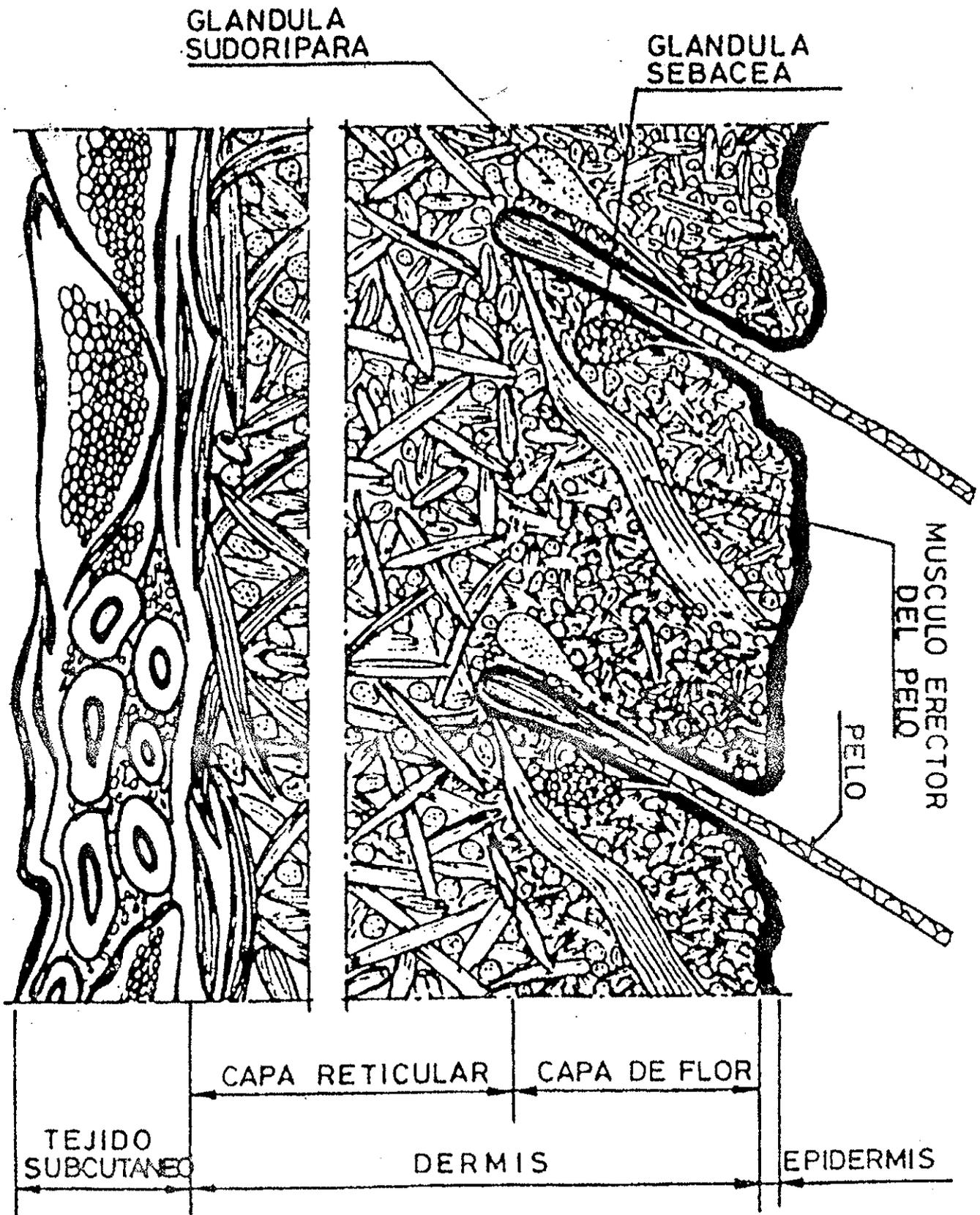


Figura. N° 8.1.

Muestra un diagrama esquemático de los estratos de la piel (flor, corium y carne), con el detalle de la inserción del pelo (lana). Durante la operación del depilado tradicional asicomo mediante el proceso basado en la aplicación criogénica se logra hacer saltar el pelo (lana); conjuntamente con su raíz

Figura N° 8.2

Muestra un detalle transversal de los rodillos de arranque del pelo o lana en una máquina trabajando en un sistema *discontinuo*. (propuesta para la construcción de una unidad capaz de trabajar a temperaturas de alrededor de los -180°C).

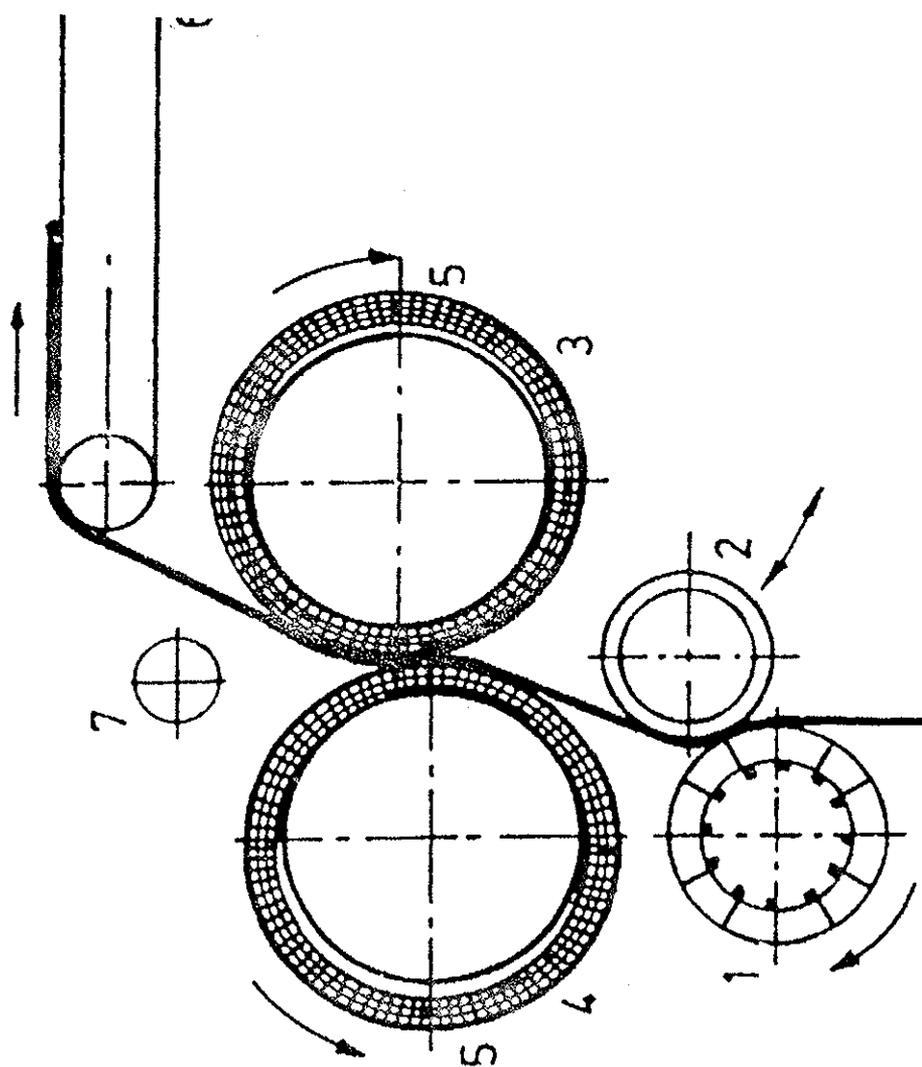
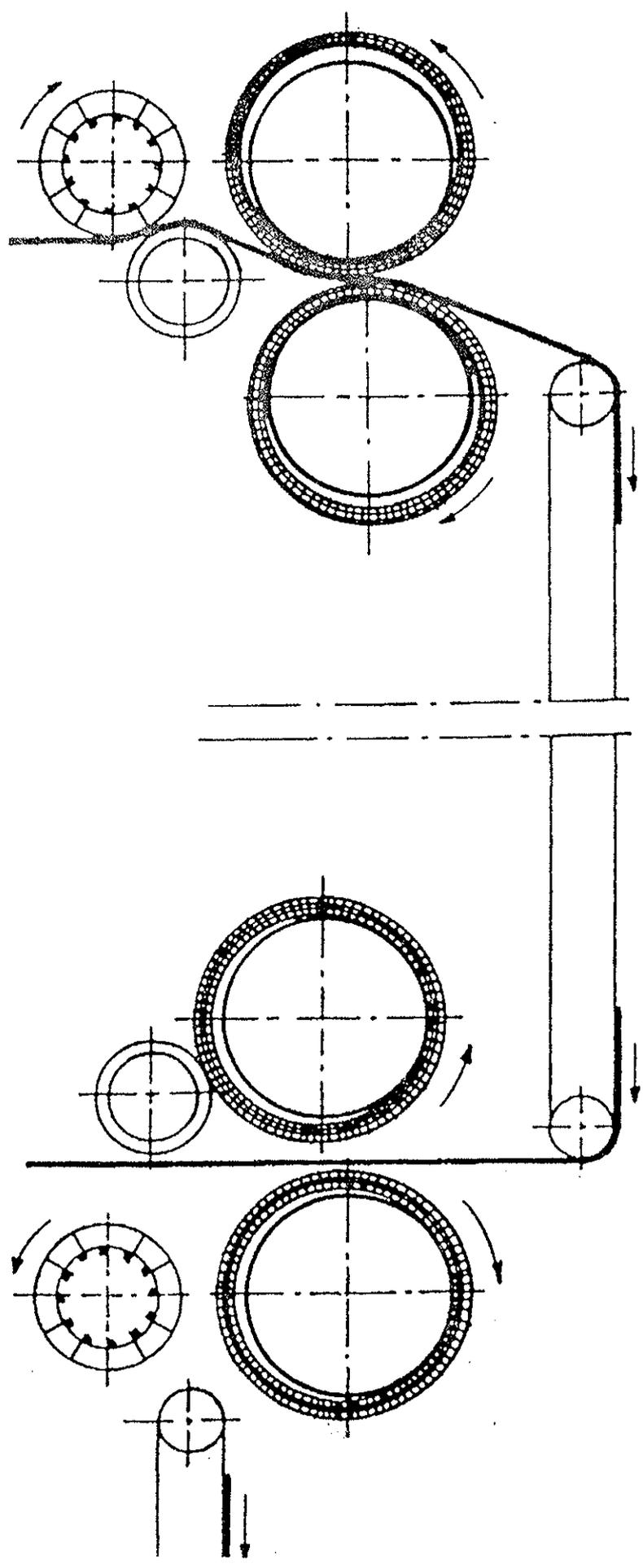


Figura N° 8.3.

Muestra un detalle transversal de los rodillos de arranque del pelo o lana en una máquina trabajando en un sistema *continuo*. (propuesta para la construcción de una unidad capaz de trabajar a temperaturas de alrededor de los - 180 °C.



Se han visitado empresas destinadas a la congelación de pescado, pollería, etc, en el que se usa el nitrógeno líquido como agente de crogenización. En una primera etapa el producto a congelar se coloca sobre una cinta transportadora que se mantiene a temperatura constante de -140°C y en cuestión de unos segundos sale por el otro extremo los productos totalmente congelados.

La idea en nuestro Proyecto sería, en principio idéntica, en cuanto a la cinta transportadora, ésta al final de la misma alimentaría una máquina "similar" a la de depilar = prototipo nuevo-; no obstante, es una condición básica que la máquina esté igualmente acondicionada a la misma temperatura de congelación: -120°C - -135°C , con el fin de poder arrancar todo el pelo/lana.

Sin embargo, el problema principal es cómo puede sujetarse mecánicamente la piel de double-face sin la intervención de un operario. Quizá con la ayuda de un sistema robotizado simple, o similar. Es por esta razón la tardanza en redactar este informe intermedio, ya que éste es el problema principal al final de este Proyecto de difícil solución.

9. CONCLUSIONES

1. Hasta ahora hemos logrado optimizar las condiciones óptimas en régimen de trabajo – **TEMPERATURA ÓPTIMA : -120°C - -135°C** ,para el mejor arranque del pelo/lana; se ha comprobado que cuando la temperatura se mantiene entre estos límites y se ejerce una tracción sobre la base de la capa de flor, el pelo/lana se extrae fácilmente, dejando a la piel con la superficie fina, sin roturas y apta para su posterior revalorización en artículos de nappa o ante. Por otra parte, la lana es de muy buena calidad, vendible y no hay que efectuar ningún tipo de operación convencional como los lavados, carbonizados, etc.. Y por ende el proceso es 100 % ecológico, ya que el nitrógeno sobrante se va a la atmósfera sin contaminar, ni emitir ningún tipo de olores desagradables propios, por ejemplo del sulfuro sódico (concretamente de su ácido).
2. A falta de un prototipo de máquina adecuada, se ha demostrado que es mejor un sistema operativo continuo. En el cual, las pieles de **Double-Face** se mueven a través de una cinta transportadora, graduada a la temperatura óptima de trabajo; toda la unidad se ha diseñado pensando en la máxima recuperación del nitrógeno líquido. Este sistema sería equiparable al empleado para la congelación de pollos, pescado y otros alimentos. De esta manera, se obtiene el máximo rendimiento energético.
3. La **velocidad de desplazamiento** de la cinta transportadora puede establecerse justamente en los mismos parámetros standarizados en la congelación del pollo o pescado, alrededor de unos **2m/seg**. La **longitud** de la cinta transportadora se ha fijado en **10 metros**.

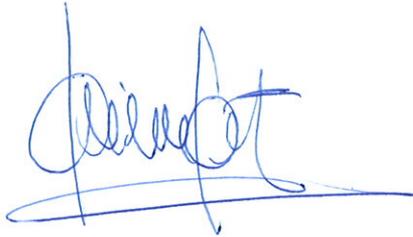
9.1. OBSERVACIONES FINALES.

Ha sido imposible, en base al presupuesto económico aportado por este Premio, el cual se ha tenido, incluso que complementar con una partida económica adicional procedente de un **Proyecto del Plan nacional de I+ D de la CICYT**. El diseño efectuado por expertos ingenieros y maquetistas no ha podido solucionar los tres problemas principales siguientes :

- a) Establecer un regimen de trabajo totalmente automatizado de la máquina y que pueda ir sujetando a las pieles de **Double-Face** procedentes de la cinta transportadora y al mismo tiempo ejercer una presión, tipo cuchilla convencional, sobre la base de la lana/pelo; por ejemplo, con un par de cilindros, uno provisto de cuchillas romas y el otro utilizado como cilindro de sujeción y presión.
- b) Colocación del prototipo de máquina a unas condiciones extremas, tales como **temperaturas inferiores a - 135 °C**. Estas temperaturas son inferiores a las óptimas encontradas con la aplicación de diseños experimentales y es debido a la compensación del aporte calorífico resultante de la acción de rozamiento de los rodillos contra la piel. Al mismo tiempo, los cojinetes deben colocarse externamente y aislados de as temperaturas bajas que se encuentran los rodillos y pieles.
- b) Si ha sido, tal como se ha señalado anteriormente, imposible diseñar una máquina automatizada para depilar las pieles de **Double-face por criogenización con nitrógeno líquido**. La versión intermedia, eso es, automatización-operador manual, aún presenta mayores problemas, ya que, un trabajador que manipule la piel (una a una y en dos etapas : la mitad izquierda y después la mitad derecha) para colocarla entre los rodillos ; tal y como se hace en una operación de depilado convencional con sulfuro sódico; no podría resistir, incluso equipado con vestuario apropiado, estas bajísimas temperaturas un período de tiempo demasiado largo de trabajo.

Por último, me gustaría resaltar, como investigador principal de este Proyecto , que se ha demostrado el fenómeno de arranque fácil de la lana/pelo en pieles defectuosas de Double-face -contenido en humedad de las pieles entre 14-16%- y que este procedimiento es 100 x 100 ecológico, puesto que el nitrógeno excedente se escapa a la atmósfera sin producir ningún tipo de contaminación atmosférica.

Es muy importante este proceso de depilado por criogenización estudiado en el desarrollo de este Proyecto, ya que puede servir como soporte de un nuevo Proyecto de investigación dirigido hacia la innovación tecnológica. Con un presupuesto económico mas elevado se podría maquetizar un nuevo prototipo de ,maquina robotizada y que permita solucionar los problemas mencionados anteriormente.

A handwritten signature in blue ink, appearing to be 'J. Côt', with a long horizontal stroke underneath.

Dr.J. Côt

Investigador principal

BARCELONA - 10-05-2001