

COMPARACIÓN DE TRES MÉTODOS PARA DETERMINAR EL PORCENTAJE DE TANINOS CON EL MÉTODO DE LA NORMA ASTM D6401 APLICADO PARA LA “TARA”, “QUINUAL”, “MIMOSA” Y “PINO”

Nino Castro Mandujano^{1*}, Ana María Yépez¹, Ana Pastor de Abram¹

RESUMEN

Los taninos son considerados como un grupo de sustancias complejas de tipo fenólico que están ampliamente distribuidas en el reino vegetal; se encuentran en los tallos, hojas, semillas, corteza, raíces, frutos, etc. En la curtiembre, es muy importante conocer el porcentaje de taninos de la planta, porque según este parámetro, se pueda realizar el curtido.

En esta investigación, se realizó el análisis de % taninos y % de no taninos de la “tara” (*Caesalpinea spinosa*); el “quinual” (*Polilepis incana*, del Perú); la “mimosa” (*Acacia mearnsii*, de Brasil) y el “pino” (*Pinnus radiata*, de Chile), por tres métodos diferentes: el método de permanganato modificado, el método de CIATEC-México y el método de LATU, de Uruguay; estos tres métodos comparados con el método oficial según la norma ASTM D6401. También se ha determinado el porcentaje de sólidos totales y porcentaje de sólidos solubles. Analizando los resultados se observa que el método de CIATEC es un método rápido (máximo de 6 horas de trabajo), con precisión y exactitud aceptable ya que aplicando el método oficial los resultados se obtienen a los tres días.

Palabras clave: *Caesalpinea spinosa*, *Polilepis incana*, *Acacia mearnsii*, *Pinnus radiata*, taninos, no taninos.

COMPARISON OF THREE METHODS TO DETERMINE THE PERCENTAGE OF TANNINS WITH THE METHOD OF THE ASTM D6401 NORM FOR “TARA”, “QUINUAL”, “MIMOSA” AND “PINO”

ABSTRACT

Tannins are considered as a group of phenolic complex substances that are widely distributed in the plant kingdom and can be found in the stems, leaves, seeds, bark, roots, fruits, etc. In the tanning process is very important to know the percentage of tanning of the plant, because according to these parameters, specific vegetable tanning can be done.

In the investigation, it is analyzed the percentage of tannins and non-tannins of the "tara" (*Caesalpinea spinosa*), and "quinual" (*Polilepis incana*) of Peru, "mimosa" (*Acacia mearnsii*) of Brazil, and "pino" (*Pinnus radiata*) of Chile, by three different methods: the modified permanganate method, the CIATEC-Mexico method and LATU-Uruguay method. These three methods compared with the official method according to ASTM D6401 norm. It is also determined the total percentage solids and percentage of soluble solids. Analyzing the results,

¹ Departamento de Ciencias e Ingeniería, Sección Química, Pontificia Universidad Católica del Perú,
* ocastro@pucp.pe

it can be observed that the CIATEC method is the faster one (maximum 6 working hours), with acceptable precision and accuracy, since applying the official method the result are obtained in at least 3 days.

Key words: *Caesalpinia spinosa*, *Polylepis incana*, *Acacia mearnsii*, *Pinnus radiata*, tannins, non-tannins.

INTRODUCCIÓN

Los taninos vegetales son productos naturales de peso molecular relativamente alto, que tienen la capacidad de formar complejos con los carbohidratos y proteínas. Dentro de este contexto, son de los productos naturales con mayor uso industrial, específicamente en los procesos de curtido que transforman las pieles en cueros. Resulta indispensable para los distintos países de Iberoamérica dar un valor agregado a las materias primas, por lo que se deben intensificar los trabajos de investigación con los diferentes recursos existentes, fundamentalmente trabajando en ciencia aplicada. Tales son los casos de las plantas como la “tara” de Perú, “mimosa” de Brasil y el “pino” de Chile, empleados industrialmente en el proceso de curtido de pieles.

Este escenario lleva a que la búsqueda de nuevas fuentes de taninos vegetales y el estudio de los taninos tradicionales, sea un verdadero desafío ya que debemos estudiarlos tanto técnica como económicamente, con el fin de su posterior introducción en la industria del cuero como una de las aplicaciones posibles.

Dentro de los artículos fabricados por curtido o recurtido vegetal se pueden citar: suela, capellada, plantilla y forro para calzado, cueros para tapicería, y también para marroquinería, entre los principales usos. Es, sin embargo, la tapicería automotriz o de aviación uno de los principales destinos, ya sea por los estándares exigidos y los precios que alcanzan. El reciclado automotriz debe considerarse como un parámetro fundamental en el ciclo de vida útil del automóvil, resultando un desafío y una oportunidad para los curtidores la obtención de cueros con propiedades similares a los curtidos con cromo¹.

Los taninos no son idénticos en todos los vegetales; ellos difieren en cuanto a su composición y a sus propiedades químicas especiales según el género botánico donde se encuentren. Son compuestos fenólicos, es decir, que su principal función química está representada por el oxhidrilo o hidroxilo OH unido a un núcleo bencénico y que poseen un carácter ácido débil. Los taninos están constituidos por grandes moléculas cuyas soluciones acuosas son coloidales, con tendencia a enturbiarse (flocular) y dar precipitados. La clasificación más acertada es la propuesta por Freudenberg en 1920 y que considera dos grupos: taninos hidrolizables y taninos condensados².

La tara es un árbol de 2 hasta 12 metros de altura; sus frutos son vainas aplanadas e indehiscentes de color naranja de 8 a 10 cm de largo y 2 cm de ancho; contienen de 4 a 7 granos de semilla redondeadas de 0,6 a 0,7 cm de diámetro borde. El aprovechamiento de los frutos permite obtener numerosos productos de interés. La vaina representa el 62% del peso de los frutos y es la que precisamente posee la mayor concentración de taninos, que oscilan entre 40 y 60 %. El Perú, es el mayor productor de tara con el 80 % de la producción mundial. La producción es básicamente de bosques naturales y en algunas zona de parcelas agroforestales. Las principales productoras en el Perú son las regiones de Ayacucho y Cajamarca.

***Polylepis incana*, “Quinual”**.- El género botánico *Polylepis* incluye a aproximadamente 28 especies de pequeños árboles y arbustos, comúnmente llamados *queñua*, *queñual* o *quinual* (del quechua *qiwuña*). *Este género* se distribuye a lo largo de la cordillera de los Andes desde el norte de Venezuela, pasando por Colombia, Ecuador, Perú, Bolivia, el norte de Chile y el noroeste de Argentina³.

El método oficial de la determinación de porcentaje de taninos (ASTM D6401-99, reprobado en 2009)⁴ es un método gravimétrico basado en la absorción de taninos por el polvo de cuero cromado. Este es un método indirecto de análisis de taninos, donde el polvo de cuero es el factor más importante debido a que sirve para determinar el contenido de no taninos. Este método es bueno pero el resultado se obtiene a los 3 días de iniciado el análisis. Alternativamente a este método oficial (MO), hay otros tres métodos: el método de permanganato modificado (MKM), el método de CIATEC de México (MCM) y el método de LATU de Uruguay (MLU).

PARTE EXPERIMENTAL

Muestras

Los curtientes utilizados en esta investigación son: la corteza del “quinual”, *Polylepis incana* (Familia Rosaceae) seca y molida (norma ASTM D6404-99); esta planta es de Cuzco-Perú (alrededor de la zona de Sacsayhuamán); el polvo de la vaina del fruto de “tara”, *Caesalpinia spinosa*, (familia Caesalpinaceae), este curtiente vegetal nos proporcionó la empresa TRANAGRI S.A. Perú; ambas muestras son polvo con una granulometría de malla 100. También se trabajó con el extracto acuoso liofilizado de “mimosa” *Acacia mearnsii*, de Brasil de la Empresa TANAC S.A. y con el extracto acuoso liofilizado del “pino” *Pinus radiata* de la UDT-Universidad de Concepción – Chile.

Características del polvo de cuero cromado

El polvo de cuero empleado para estos análisis (% sólidos solubles, % sólidos insolubles, % taninos y % no taninos), fue proporcionado por la empresa CIATEC de México. El polvo de cuero es de color ligeramente azul y sus características fisicoquímica son: % de humedad 13,9; % de óxido de cromo 0,8; % de sustancias lavables 0,13; % de cenizas totales 1,0; % de sustancia dérmica 97,1 y % de grasas 1,2; el pH 3,9.⁵

Preparación de la solución analítica del extracto curtiente vegetal.- Se pesó una cantidad de muestra adecuada que proporcione 1 L de solución analítica a la concentración requerida sea alrededor de 4,0 g/L de tanino.

Se colocó la muestra en un vaso de precipitado y se adicionó un poco de agua hirviendo; se agitó y transfirió la porción disuelta a una fiola de litro. Se repite hasta que la fiola contenga aproximadamente 900 mL de solución, luego, se aforó a 1 L con agua a la temperatura ambiente⁶.

Determinación de sólidos totales.- Se midió con pipeta volumétrica, 50 mL del extracto de tanino y se colocó en una placa petri de vidrio, previamente pesado. Se secó en la estufa al vacío a 98,5-100 °C hasta sequedad. Se dejó enfriar en desecador y se pesó⁷. Cálculo:

$$(ST) \text{ Sólidos totales en peso (\%)} = 100 (A-B)C / D$$

Donde: A= peso del recipiente + residuo (g), B= peso del recipiente (g), C= factor alícuota (1000/50)=20,
D= peso de la muestra.

Determinación de sólidos solubles.- Se filtró la solución analítica a través del filtro de membrana utilizando el aparato de filtración mencionado, el cual estará perfectamente limpio y secó. Se tomó con pipeta aforada 50 mL del filtrado, se secó y pesó, con las mismas precauciones que para sólidos totales. Se recomienda hacer por duplicado⁸.

Determinación de taninos (método de permanganato modificado).- El método del permanganato es el método adaptado por PUCP, el cual es una modificación del método de la AOAC⁹. Este método es una titulación con el indicador índigo de carmín, en medio ácido con KMnO_4 , el cual fue valorado con el oxalato de sodio; la titulación se repite pero esta vez se añade gelatina y caolín para acomplejar aquellos compuestos que interfieren; finalmente se realiza el para ello se tiene en cuenta lo siguiente: 4,2 mg de taninos = 1 mL de KMnO_4 0,1 N.

Determinación del contenido de taninos y no taninos de los curtientes vegetales de LATU-Uruguay.- Este método se desarrolla en forma amplia por ser un método práctico. Para esta determinación se utilizó el método del filtro modificado; es un método adaptado por LATU. Se pesó 7 g de polvo de cuero "standard", en la campana de filtración hacia el extremo mas angosto se colocó un trozo de algodón, luego se fue llenando todo el resto con el polvo de cuero ejerciendo una ligera presión, de tal manera que llenó todo el resto de la campana, hasta el borde final, a manera de "tapa"; luego se colocó un trozo de poliéster para evitar perdias, se aseguró con una liga.

Por el lado del algodón se puso un tapon de jebe horadado que fue unido a un tubo muy delgado de vidrio. En un vaso de 600 mL se colocó 550 mL de solución curtiente, se colocó dentro la campana con el lado del poliéster hacia abajo, como muestra la figura 1.

Se dejó que la solución curtiente penetre por todo el polvo de cuero contenido en la campana durante 30 minutos. Se dejó gotear a razón de 6 segundos cada gota, controlandos con el cronometro. Los primeros 20 mL se descartaron (se utilizaron para enjuagar la pipeta). Se recibieron 60 mL y de allí se midió con pipeta de 50 mL, se transfirió a un vaso de precipitados de 100 mL y se puso a la estufa al vacío a 100°C hasta sequedad; se dejó enfriar y se pesó¹.

Determinación de contenido de no taninos empleando el polvo de cuero (Método de CIATEC-México)

Preparación del cuero.- Pesar 6,25 gramos de polvo de cuero cromado estándar (en base seca), trabajar por duplicado. Colocar un filtro de tela (cuadrado de 15x15 cm de tela dracón), sobre un recipiente adecuado (vaso de precipitado de 250 mL, abrir la tela a manera de bolsa y transferir el polvo de cuero previamente pesado y dentro de la tela. Añadir una cantidad de agua suficiente para cubrirlo. Mezclar por 15 minutos, cerrar la tela y exprimir lo más posible. Repetir dos veces más de la misma manera con agua destilada⁴. Abrir la tela con el polvo de cuero humectado y separar cuidadosamente el polvo de cuero, procurando que no quede nada de él adherido a la tela. Pasar el polvo de cuero húmedo a un frasco de plástico de peso conocido y llevar a 26,25 g el peso final del polvo de cuero húmedo agregando agua destilada poco a poco al polvo de cuero dentro de la balanza para ajustar su peso.



Figura 1: Equipo para el análisis de % de taninos (método de LATU-Uruguay)

Determinación de no –taninos.- Una vez que el polvo de cuero está humectado y colocado dentro del frasco de plástico, romper completamente el pastel de polvo de cuero y mezclar para separar uniformemente las fibras de cuero. Agregar 100 mL de la solución analítica directamente en el frasco de plástico. Agitar con un agitador mecánico a 50 -60 rpm durante 30 minutos. Filtrar el líquido resultante sobre un embudo de vidrio a través de un papel de filtro Whatman cualitativo. Se obtiene un líquido incoloro. Evaporar 50 mL del filtrado y secar en una estufa de vacío a 98,5-100°C hasta peso constante. Calculo para % de no taninos:

$$(NT) \text{ No taninos en peso (\%)} = 100 (A-B) C D / E$$

Donde: A= peso del recipiente + residuo (g),

B= peso del recipiente (g),

C= Factor de corrección = 1,2;

D= factor alícuota (1000/50) = 20; E= peso de la muestra (g)

$$\text{Cálculo para \% de taninos: } (T) \text{ taninos en peso (\%)} = \%SS - \%NT$$

Donde %SS = % sólidos solubles, NT = % No taninos

Determinación de contenido de taninos de un extracto curtiente vegetal. Comprobación del análisis, el valor obtenido de % de taninos se sustituye en la fórmula:

$$(\% \text{ Taninos}) * \frac{\text{muestra pesada}}{100} = 4 \pm 0,25 = R$$

Si el valor de R es menor de 3,75 o mayor de 4,25 el análisis debe repetirse modificando la cantidad de muestra a pesar hasta que el resultado de % de taninos obtenido al sustituirlo en la fórmula anterior, esté en 3,75 – 4,25.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En la tabla 1 se muestra los resultados de la caracterización de las diferentes plantas curtientes, aplicando los métodos de las normas ASTM para la determinación de % de sólidos totales y % de sólidos solubles; y para el % de no taninos y % de taninos el método de CIATEC modificado (MCM). En la tabla 2, se muestra la comparación de los valores del % de taninos de los dos métodos analíticos con el método oficial según la norma ASTM.

Tabla 1: Caracterización de los curtientes vegetales

Muestra	% Sólidos Totales (*1)	% Sólidos Solubles(*2)	% No Taninos(*3)	% Taninos (*3)
Quinual	83,83	82,52	8,11	2,4
Tara	86,89	68,32	14,93	53,4
Mimosa	93,77	90,89	21,88	69,0
Pino	97,39	93,75	38,28	55,47

ASTM D4903-99; *2 = ASTM D6402-99; *3 = Método MCM

Tabla 2: Comparación de tres métodos en la determinación de % de taninos

Muestra	Método	% Taninos	% No Taninos
Quinual	Mo	2,3	8,2
	Mcm	2,4	8,11
	Mlu	2,23	8,1
	Mkm	2,2	7,4
Tara	Mo	51,2	14,9
	Mcm	53,4	14,93
	Mlu	55,2	14,9
	Mkm	48,7	14,3
Mimosa	Mo	68,8	22,5
	Mcm	69,0	21,88
	Mlu	73	25
	Mkm	66,9	21,2
Pino	Mo	54,8	38,1
	Mcm	55,5	38,28
	Mlu	32	37,1
	Mkm	51,7	38,8

Método oficial MO, método de CIATEC-MEXICO=MCM; método de LATU-Uruguay=MLU; método de KMnO4 modificado=MKM

El método de CIATEC de México es un método donde se usa el polvo de cuero; es sencillo, práctico, con precisión y exactitud aceptable; además, los resultados se obtienen en 6 horas de trabajo. El método de LATU de Uruguay, también emplea el polvo de cuero; es un método donde su precisión y exactitud es aceptable; los resultados están después de un día y medio de trabajo; requiere de un equipo de vidrio especial para las mediciones. El método de permanganato modificado es también sencillo, poco preciso, poco exacto y sus resultados se obtienen en periodo corto unas 6 horas de trabajo, pero deja una gran cantidad de residuos contaminantes como producto de la titulación.

CONCLUSIONES

El método de análisis de porcentaje de taninos, y porcentaje de no taninos de CIATEC (México), es un método rápido (máximo 6 horas de trabajo), con precisión y exactitud aceptable; es un método que puede usarse como una alternativa si se requiere de resultados rápidos.

AGRADECIMIENTO

Agradecimiento a la Ing. Patricia Basic (*TRANAGRI S.A* - Perú), por la muestra “polvo de tara”, (*Caesalpinia spinosa*) proporcionada; al Ing. Luiz Henrique Lamb (Empresa *TANAC S.A* - Brasil), por proporcionarnos el extracto de “mimosa” (*Acacia mearnsii*), y al Dr. Alex Berg (UDT - Universidad de Concepción de Chile), por la muestra extracto de “pino” (*Pinnus radiata*).

BIBLIOGRAFÍA

1. Hourdebaigt, Ricardo; et. al. Aplicaciones industriales de los taninos vegetales: Nuevas fuentes, tecnología y control de calidad”, Proyecto CYTED Aplicaciones Industriales de los Taninos Vegetales, Editorial PUCRS, 2006.
2. Álvarez, C. Lock, O., “Taninos”, *Revista de Química* – PUCP, 1992;6 (1): 43-63,
3. Brack Egg, Diccionario Enciclopédico de plantas útiles del Perú, Ed. CBC, Cusco, Perú, 1999.
4. Norma ASTM D6404-99, “Standard practice for sampling vegetable materials containing tannin”, 2009
5. Comunicación personal de la Ing. María Alejandra Rivera, CIATEC, México, 2009.
6. Norma ASTM D4901-99, “Standard practice for preparation of solution of liquid vegetable tannin extracts”, 2009
7. Norma ASTM D4903-99, “Standard test method for total solids and water in vegetable tanning material extracts”, 2009.
8. Norma ASTM D6402-99, “Standard test method for determination soluble solids and insoluble in extracts of vegetable tanning materials”, 2009.
9. AOAC Official Methods of Analysis 18th ed. 2005.