

# **ESTUDIO DE CARACTERIZACION DEL EXTRACTO TANICO DE LA CORTEZA DEL CANSHAN**

**T E S I S**

que presenta para su examen profesional de  
**QUIMICO**

**LYDIA RUIZ MENDEZ**

ante la Universidad Nacional Autónoma de México  
Facultad de Química Berzelius. U. L. A.

**INSTITUTO MEXICANO DE INVESTIGACIONES TECNOLOGICAS  
SECCION DE QUIMICA ORGANICA**

MEXICO, D. F.

1 9 5 8



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

# **ESTUDIO DE CARACTERIZACION DEL EXTRACTO TANICO DE LA CORTEZA DEL CANSHAN**

**LYDIA RUIZ MENDEZ**

MEXICO, D. F.

1958

*A mis padres,  
con gratitud y cariño.*

*A mis hermanos, carinosamente.*

*A mis maestros, respetuosamente.*

*A Don Luis M. Vera,  
Director de la Facultad de Química Berzelius,  
con gratitud y respeto.*

*A mis compañeros y amigos.*

## RECONOCIMIENTO

Deseo expresar mi reconocimiento al Departamento de Investigaciones Industriales del Banco de México, S. A., Sección de Educación y Becas, por el apoyo otorgado para la impresión de esta tesis.

A la Dirección y Técnicos del Instituto Mexicano de Investigaciones Tecnológicas y especialmente a la Sección de Química Orgánica, por las orientaciones y facilidades que me brindaron para la realización de este trabajo.

## CONTENIDO

Introducción

### CAPITULO I. Antecedentes

A) Generalidades sobre taninos

1. Clasificación de taninos

2. Identificación del tipo de tanino

3. Métodos de cuanteo

B) Generalidades sobre el curtido

### CAPITULO II. Experimentación

A) Preparación de la muestra de la corteza del *Canshan*

B) Análisis de la corteza

C) Identificación del tipo de tanino

D) Obtención de un extracto para pruebas de curtido

E) Preparación del sustrato para ser curtido

F) Pruebas de curtido

### CAPITULO III. Discusión de resultados

### CAPITULO IV. Conclusiones

Bibliografía

Apéndice

ESTUDIO DE CARACTERIZACIÓN DEL EXTRACTO TANICO DE LA CORTEZA DEL CANSHAN

Muestreo y Molienda de la Corteza

Piel Piclada

Granulometría  
Humedad  
Tipo de tanino  
Sólidos totales  
Sólidos solubles  
No taninos  
Taninos  
Insolubles  
Pureza

Estudio de las condiciones de extracción:  
Temperatura  
Tiempo de agitación  
Relación agua a material  
Número de pasos

Lavado  
Desgrasado  
Secado

Molienda  
Análisis:  
Det. Humedad  
Det. Sustancia Piel  
Det. Cenizas  
Det. Extractables éter de petróleo

Obtención del extracto tánico para las pruebas de curtido

Curtido:

Ext. Canshan 100%                      Ext. Quebracho + 50% Castaño  
Ext. Canshan + 50% Quebracho  
Ext. Canshan + 75% Quebracho      Ext. Quebracho + 50% Castaño



## **INTRODUCCION**

El presente trabajo realizado en el Instituto Mexicano de Investigaciones Tecnológicas en el año de 1957, tiene por objeto el estudio del extracto tánico preparado a partir de una especie vegetal aún no explotada, y de posible interés a la industria curtidora. En México la industria curtidora emplea cantidades considerables de extractos tánicos importados, y relativamente pocos materiales nativos. De aquí que resulte recomendable estudiar la posibilidad de obtener taninos utilizando un subproducto de la eventual industrialización de los bosques tropicales mexicanos.

El árbol del Canshan se encuentra en cantidades considerables en las partes altas de las selvas del Estado de Chiapas; la madera de dicho árbol se emplea para la construcción y recientemente se estudia su aplicación en la fabricación del papel, conjuntamente con otras especies tropicales (Investigación a cargo de la Sección de Celulosa y Papel del Instituto, 1952-1958), por lo que utilizar la corteza como fuente de tanino se considera puede ser de interés.

El presente estudio comprende determinación del contenido e identificación del tipo de tanino de la corteza del Canshan, la pureza del tanino en el extracto y la evaluación de las propiedades curtientes del mismo.

## I.—ANTECEDENTES

## A) GENERALIDADES SOBRE TANINOS:

El término tanino se usa para designar a las sustancias vegetales capaces de combinarse con las pieles para formar con ellas sustancias insolubles, imputrecibles y casi impermeables llamadas cueros. Son sólidos amorfos, en algunos casos cristalinos, de sabor astringente, más o menos solubles en agua, así como en alcohol o en mezclas alcohol-éter y muy solubles en acetato de etilo.

Por lo que se refiere a la función del tanino en las plantas, el tema sigue siendo objeto de discusión; parece ser, sin embargo, que el tanino entre otras funciones tiene la de aumentar la resistencia de la planta a las enfermedades (1) y se encuentra en vacuolas, especialmente en células del parénquima (4).

Los taninos difieren en su composición química; aunque en todos ellos los principales componentes obtenidos en su descomposición térmica son sustancias fenólicas: pirogalol, catecol, etc.

**Descomposición de taninos:** Los taninos al ser calentados a 200° se descomponen produciendo pirogalol o catecol según que pertenezcan a los de tipo pirogálico o los de tipo catéquico. En los casos en que se encuentran presentes los dos tipos de tanino, como en la raíz de valonia, se producen catecol y pirogalol.

Generalmente los taninos se descomponen por la acción de ácidos diluidos en caliente, produciendo una o varias de las sustancias siguientes: glucosa y sustancias aromáticas como: ácido gálico, ácido elágico, flobafenos (anhidridos de color rojo, insolubles), etc.

La lusión alcalina de los taninos produce desprendimiento de anhídrido carbónico y según la naturaleza del tanino se podrá encontrar ácido gálico, ácido elágico, ácido protocatéquico, etc.

**Acción de los taninos en la piel:** Los taninos tienen la propiedad de combinarse con el colágeno formando compuestos insolubles que precipitan. Estos compuestos insolubles cuando se forman en la piel se depositan e imparten ciertas características al curtido.

La astringencia de los taninos es una propiedad importante en el curtido pero no suficientemente estudiada. Los taninos contienen diversos tamaños de moléculas, a medida que aumenta el tamaño de éstas y su proporción en el tanino, éste se vuelve más astringente. Las moléculas más grandes son las primeras en depositarse en un curtido y dificultan o evitan la penetración de las moléculas más pequeñas. Así, taninos muy astringentes dan por resultado curtidos no uniformes, manchando los cueros. Además estos taninos astringentes producen por lo general hinchamientos en los cueros debido a su descomposición en ácidos orgánicos (10).

Hay diversos procesos tendientes a bajar la astringencia de un tanino como: tratamiento con sulfitos, anhídrido sulfuroso, etc. Un tanino tratado en esta forma se llama dulcificado (3).

**Composición de los extractos tánicos:** El concepto que sobre la composición de los extractos tánicos vegetales se tenía, ha cambiado notablemente en estos últimos años debido a las investigaciones físico-químicas de White (2) y sus colaboradores.

Sus investigaciones sobre extractos de quebracho y mimosa han hecho evidente la gran complejidad de éstos. White describe que el número de compuestos en un extracto está indicado por el número de cambios en la pendiente de la curva de solubilidad del extracto en un solvente apropiado y determinando ésta, es posible conocer con cierta aproximación la cantidad de cada compuesto en un extracto. En sus investigaciones sobre extracto de quebracho White encontró que está formado por una mezcla compleja de diferentes taninos, probablemente parecidos en su estructura general y cuyos constituyentes parecen ser componentes de una serie de polímeros relacionados entre sí, aclarando sin em-

bargo, que no ha sido demostrado en forma evidente el que un extracto tánico contenga una serie de polímeros similares, diferentes sólo en la longitud de su cadena.

El cromatograma del extracto de la mimosa (2) muestra por lo menos 27 sustancias separadas, aparte de 10 compuestos fluorescentes adicionales. En total, el extracto de la mimosa contiene más de 40 sustancias diferentes, la mayoría de las cuales son indudablemente fenólicas y deberían clasificarse como taninos.

En la fórmula del tanino del quebracho sugerida por Freudenberg (2) se supone está formado por condensaciones de la quebracho-catequina; investigaciones posteriores han demostrado que el tanino del tipo quebracho-catequina es solamente una fracción minúscula del extracto total.

Como resumen de lo anterior, White hace notar que los presentes estatutos de la química de los taninos requieren una consideración mayor, por lo que se refiere a la composición de los extractos tánicos que a la estructura de las fórmulas químicas.

1.—**Clasificación de los taninos:** Se han hecho gran cantidad de clasificaciones de los taninos, muchas de las cuales no tienen ninguna validez real.

De entre todas las clasificaciones, la que parece ser más acertada, es la de Fisher-Freudenberg la cual divide a los taninos en:

- a) Taninos hidrolizables o pirogálicos.
- b) Taninos condensados o catéquicos.

Los taninos hidrolizables pueden ser derivados:

- 1) del ácido gálico esterificando a un azúcar (taninos glucosídicos) o a un oxiácido de fórmula más o menos compleja.
- 2) del ácido elágico combinado (elagitaninos) sea con un azúcar o con otro ácido.

Los taninos condensados pueden ser:

- 1) oxiceonas cíclicas.
- 2) catequina y grupos catéquicos relacionados con los derivados flavónicos y con los antocianos.
- 3) taninos de constitución desconocida.

2.—**Identificación del tipo de tanino:** Con este propósito se han buscado reacciones que puedan dar una idea del tipo de tanino que se tiene, pero se ha encontrado que estas pruebas no pueden considerarse específicas; por tanto se hacen cierto número de reacciones que identifican cada grupo y de acuerdo con la mayor cantidad de pruebas positivas para ese grupo, se da el resultado del análisis.

Para realizar la identificación del tipo de tanino, se acostumbra emplear una solución de material tánico al 0.4 por ciento.

a) **Ensayo con gelatina:** Una precipitación abundante es debida a taninos catéquicos (12).

b) **Ensayo con formaldehído:** Calentando el tanino con este reactivo se precipitan los taninos catéquicos, que por filtración se separan de los pirogálicos (12).

c) **Ensayo con alumbre férrico:** Se obtiene una coloración azul-violeta en presencia de taninos pirogálicos (12).

d) **Ensayo con acetato de plomo-acético:** En presencia de taninos pirogálicos se obtiene un precipitado abundante (12).

e) **Ensayo con sulfuro amónico:** En presencia de taninos pirogálicos se forma un precipitado abundante (12).

f) **Ensayo con cromato de potasio:** Una coloración rojo-sangre indica la presencia de taninos pirogálicos (12).

g) **Ensayo con agua de bromo:** Un precipitado abundante indica la presencia de taninos catéquicos (12).

3.—**Métodos de cuanteo:** Con respecto a los métodos de cuanteo, existe una gran variedad, entre los principales se encuentran:

a) Método gravimétrico. (Oficial de la American Leather Chemist's Association).

b) Método oxidimétrico de Lowenthal con diferentes modificaciones.

c) Método colorimétrico.

d) Método nefelométrico.

e) Método refractométrico, etc.

Aunque todos los métodos tienen sus limitaciones se pueden utilizar sin embargo con fines comparativos.

Para la evaluación de un extracto tánico no solamente interesa la cantidad de tanino que posee, sino la calidad de cuero que se puede obtener con ese tanino.

De estos métodos, se hace una elección cuidadosa para seleccionar el que ha de emplearse en cada caso.

Los métodos que se emplearon en el presente trabajo fueron método gravimétrico (Oficial A.L.C.A.) y método oxidimétrico de Lowenthal modificación Procter-Hunt.

a) **Método Gravimétrico:** Por lo que se refiere al método gravimétrico (Oficial A.L.C.A.), es muy importante que el polvo de piel que se emplea tenga una determinada cantidad de materia soluble en agua (de 4 a 8 mg en 100 ml por 12.5 g de piel) (1).

También habrá que tomarse en cuenta que 6.5 g de polvo de piel extraídos con 100 ml de agua, no deberán requerir más de 5 ml de potasa 0.1 N para neutralizarse (1). Asimismo, habrá que tomar en cuenta la cantidad de polvo de piel que se usa en cada análisis, ya que se ha observado que la proporción de no taninos varía de acuerdo con lo anterior.

b) **Método Oxidimétrico:** En el método de Lowenthal, el proceso se basa en la oxidación de los taninos por medio del permanganato de potasio, la oxidación del tanino es controlada por la adición de índigo carmín como indicador.

Como las soluciones comerciales de tanino, tienen sustancias oxidables que no son taninos, es necesario separar éstas y titular una segunda vez, para saber por diferencia la cantidad de oxidante requerido por el tanino presente.

Esta separación puede ser efectuada por la combinación del material tánico con polvo de piel o con una solución de gelatina. El porcentaje de taninos, se expresa en términos de ácido oxálico (es decir, el resultado se da en número de miligramos de ácido oxálico correspondiente al poder reductor de los taninos).



## B) GENERALIDADES SOBRE EL CURTIDO:

Existen gran número de teorías por lo que se refiere al mecanismo del curtido, algunas de las cuales han servido para aclarar un poco el complicado mecanismo de dicha reacción, sin que hasta ahora se haya podido conocer con exactitud, ya que intervienen factores de difícil interpretación como son los taninos y las proteínas.

Meunier (14) y sus colaboradores encontraron que la piel puede ser convertida en cuero por contacto con soluciones de benzoquinona. El color de la piel cambió sucesivamente de rosa a violeta y por fin a café, obteniéndose una piel de alta resistencia al agua caliente. Una observación importante fué que una porción de la quinona había sido reducida por la oxidación del colágeno y que solamente el colágeno oxidado entraba en combinación con la quinona remanente.

En los curtientes vegetales Meunier supone que las quinonas se forman por oxidación y después reaccionan con el colágeno para formar el cuero.

Powarnin (14) puso objeciones a la hipótesis de formación de las quinonas por oxidación y sugirió que eran formadas por un cambio tautomérico. Supuso que la forma enólica era estable en soluciones alcalinas y la forma cetónica en solución ácida. De acuerdo con lo anterior, solamente la forma cetónica tendría propiedades curtientes.

Freudenberg (14) considera que el curtido vegetal se efectúa por la reacción entre una sustancia fenólica y una base débil; y que esta reacción es similar al aumentar el peso molecular desde las simples bases y fenoles hasta las proteínas y los taninos.

Li (14) estudió una gran variedad de agentes tánicos y consideró que los agentes curtientes debían contener uno o más grupos hidróxilos, aunque no todos los compuestos hidroxilados son agentes tánicos. En los derivados del naftaleno observó que el poder curtiente fue mayor cuando el grupo hidróxilo estaba en la posición alfa que cuando estaba en posición beta. Aparentemente el compuesto que forma con el colágeno es más estable cuanto más cerca se encuentra el grupo reactivo del centro de la molé-

cula de los agentes curtientes. Otro punto importante en la teoría, es que cuando el agente curtiente tiene más de un grupo hidróxilo en la molécula, el poder curtiente es mayor que cuando están colocados simétricamente, lo que Li llamó condición balanceada.

La importancia en el conocimiento de la estructura química y acomodamiento macromolecular de las proteínas que se encuentran en la piel y su influencia sobre las interacciones de las proteínas con los taninos ha aumentado notoriamente en los últimos años.

Puesto que el proceso del curtido consiste principalmente en estas interacciones, parece ser que para los progresos en la elucidación del mecanismo del curtido y para el mejoramiento de dicho proceso es importante un mejor entendimiento de la organización estructural de los proteínas de la piel, en particular del colágeno (2).

En términos generales, las operaciones que se siguen en una tenería son las siguientes:

**Curado:** El objeto de esta operación es evitar la putrefacción. Este curado puede ser hecho mediante salado o exponiendo los cueros al sol para eliminar el agua, inhibiendo así el desarrollo de las bacterias.

**Remojo:** Consiste en lavar la piel para eliminar basura, sangre, etc., y para devolverles su contenido original de agua, sobre todo si antes fue secada al sol. El remojo ablanda las fibras y las separa permitiendo una mejor penetración de los curtientes. Esta operación normalmente se hace con agua, pero pueden agregarse también: cloruro de sodio, nitrato de sodio y antisépticos en pequeñas cantidades.

**Encaiado y Depilación:** Aquí se elimina el pelo, que en el primer paso fué ablandado. Se efectúa mediante una hidrólisis con: hidróxido de calcio, sulfuro de sodio, sebacol y posteriormente se efectúa la depilación a mano o mecánicamente.

**Rendido:** Tiene por objeto desencalar y suavizar el grano de la piel, así como controlar la hidrólisis; se efectúa con agentes co-

mo: cloruro de amonio, sulfato de amonio, enzimas, etc. En esta forma además, se comienza a preparar la piel para el curtido que generalmente se hace en medio ácido.

**Piclado:** Es el tratamiento que se hace al cuero con ácidos y sales, una vez terminadas las anteriores operaciones, para preservarlo; se hace antes del curtido. Cuando en el curtido se usan taninos vegetales el piclado se hace generalmente con ácidos orgánicos como: acético y fórmico.

**Desgrasado:** Los tres métodos disponibles para el desgrasado que se hace antes de curtir son:

- a) emulsión acuosa
- b) extracción con solvente
- c) desgrasado a presión

**Curtido:** Una vez preparada la piel en esta forma, se procede a ponerla en contacto con los licores curtientes, en los cuales habrá que controlar las concentraciones de tanino en los licores, la acidez, el tiempo de contacto, etc.

**Acabado:** Consiste principalmente en: prensado, decoloración, teñido, maquinado y secado.

## II.—EXPERIMENTACION

El desarrollo experimental de este trabajo se puede resumir en los siguientes puntos:

#### A) PREPARACION DE LA MUESTRA DE LA CORTEZA DEL GANSHAN:

La obtención del extracto tánico se hizo a partir de una muestra de 30 kg de corteza, constituida por trozos de aproximadamente 40 cm de largo por 10 cm de ancho, de aspecto rugoso. Esta corteza se molió en un molino de cuchillas Wiley con malla de una abertura 1,168 mm.

Del material resultante se tomó una porción representativa de 100 g de corteza molida y se determinó el tamaño de partícula con el siguiente resultado: 60 por ciento del material quedaba entre las mallas (10-60), un 10 por ciento entre las mallas (80-100) y un 29 por ciento pasaba la malla 140, lo cual se debe no sólo a la naturaleza del material sino también al tipo de molienda utilizado.

La determinación de humedad por el método A.L.C.A. (1-6) de la corteza molida rindió una humedad igual a 7.9 por ciento.

#### B) ANALISIS DE LA CORTEZA:

Se efectuó una extracción de la corteza previamente muestreada por cuarteo y al extracto se le determinó su composición empleando los métodos A.L.C.A.

Los resultados son promedio de determinaciones por duplicado y están dados en base húmeda según lo recomiendan los mismos métodos.

1.—Sólidos Totales (A-20) .....	20.18 por ciento sobre muestra
2.—Sólidos Solubles (A-21) .....	17.54 por ciento sobre muestra
3.—No Taninos (A-22) .....	2.87 por ciento sobre muestra
4.—Taninos (por diferencia) .....	13.78 por ciento sobre muestra
5.—Insolubles (A-21) .....	3.97 por ciento sobre muestra
6.—Pureza .....	78.00 por ciento sobre muestra

La determinación del contenido tánico se hizo también por el método Lowenthal (modificación Procter-Hunt), en el cual el contenido de taninos encontrado fué de 13.22 por ciento.

### C) IDENTIFICACION DEL TIPO DE TANINO:

1.—**Ensayo con gelatina:** Dió un precipitado que indica presencia de taninos catéquicos.

2.—**Ensayo con formaldehido:** Se observó una coloración azul-violeta, debido a la presencia de taninos pirogálicos.

3.—**Ensayo con alumbre férrico:** Se obtuvo un precipitado y una coloración azul-violeta, debido a los taninos pirogálicos.

4.—**Ensayo con acetato de plomo-acético:** Se obtuvo un precipitado abundante debido a la presencia de taninos pirogálicos.

5.—**Ensayo con sulfuro amónico:** Se observó la formación de un precipitado abundante lo que indica que la mayoría de los taninos pertenecen al tipo pirogálico.

6.—**Ensayo con cromato de potasio:** Se observó una coloración rojo sangre debido a taninos pirogálicos.

7.—**Ensayo con agua de bromo:** No se obtuvo ningún precipitado.

### D) OBTENCION DE UN EXTRACTO PARA PRUEBAS DE CURTIDO:

Con objeto de valorar el tanino contenido en la corteza del Canshan respecto a su posible uso en la industria curtidora, se procedió a la preparación de un extracto en polvo, obtenido por la concentración y secado de un extracto acuoso de la corteza.

Para esta extracción se consideraron los siguientes factores:

1. Temperatura de extracción.
2. Relación agua a material.
3. Tiempo de contacto.
4. Número de efectos o pasos de extracción.

Estos factores están íntimamente ligados entre sí, por lo que la variación de uno, afecta los demás. Sin embargo, sus variaciones no son similares.

Se intentó establecer las condiciones óptimas de operación en escala de laboratorio, con objeto de conocer en una forma aproximada sus limitaciones.

1.—Temperatura de extracción: se procedió a la extracción exhaustiva de la corteza molida del Canshan, empleando agua a las temperaturas de 40, 60, 80 y 90°. Las distintas extracciones se llevaron a cabo hasta que el licor resultante de las mismas no dió reacción de taninos con el cloruro férrico.

Los licores se analizaron de acuerdo con las normas del método A.L.C.A. y según se puede apreciar en la Tabla I (Gráfica 1) con las temperaturas de 80 y 90° se obtienen los mejores resultados.

2.—Relación agua a material: La corteza del Canshan absorbe gran cantidad de agua y por lo tanto si se emplean relaciones agua a material menores de 5:1 resulta insuficiente el solvente para cubrir todo el material; debido a esto se escogieron las relaciones agua a material: 5:1 y 7:1 a las temperaturas de 80 y 90° (Tabla II; Gráfica 2). De acuerdo con los resultados obtenidos se encontró que la mejor relación es 7:1 a la temperatura de 90°.

3.—Tiempo de contacto: Se determinó el tiempo más adecuado de contacto del material con el solvente simultáneamente con la relación agua a material (Tabla II; Gráfica 2). En la Tabla II se puede observar que entre 60, 90 y 120 minutos el rendimiento no aumenta en forma apreciable, habiéndose extraído aproximadamente un 60 por ciento (base tanino) por lo que se fijó el tiempo de extracción en una hora.

4.—Número de efectos o pasos de extracción: Para determinar el número de extracciones sucesivas que tendrían que hacerse al material se efectuaron 9 extracciones en las condiciones óptimas determinadas encontrándose que con 5 extracciones sucesivas se han extraído el 90 por ciento (base sólidos totales) de los extractables, por lo que dicho número de extracciones fué seleccionado (Tabla III; Gráfica 3).

**Agitación:** A fin de acortar el tiempo de extracción se emplea agitación y se procura mantener constante la temperatura (Tabla IV).

De acuerdo con los resultados anteriores se preparó el extracto para las pruebas de curtido bajo las siguientes condiciones:

Temperatura del agua de extracción .....	90° (inicial)
Relación agua a material .....	7:1
Tiempo de agitación .....	30 minutos
Velocidad de agitación .....	60-70 r.p.m.
Número de pasos .....	5
Material usado en cada extracción .....	150 g.

Es importante notar que la extracción puede hacerse por el método estacionario, pero se prefirió hacerla usando el de agitación por ser éste un método fácilmente aplicable en la industria, que tiene la ventaja de disminuir el tiempo de extracción.

El extracto así preparado se secó, utilizando un secador de aspersión tipo Bowen tamaño laboratorio, prefiriéndolo al secador de tambor al vacío; debido a que se estima que el secador de aspersión rinde un producto uniforme y de buena calidad.

#### E) PREPARACION DEL SUSTRATO PARA SER CURTIDO:

Para las pruebas de curtido se empleó una piel de becerro en picle proporcionado por una tenería local; la piel se sujetó al siguiente tratamiento (6):

1.—Se cortó en rectángulos de 10 cm por 2.5 cm los cuales se lavaron por inmersión en agua, cambiándose ésta hasta que tuviera una acidez (pH) de 4.5.



- 2.—Se desgrasó utilizando acetona industrial por 125 horas.
- 3.—Se dejó secar la piel a la temperatura del laboratorio.
- 4.—Se analizó la piel molida para conocer su contenido de sustancia piel (método A.L.C.A.) y dió los resultados siguientes:

Sustancia piel (nitrógeno $\times$ 5.62) .....	82.3 por ciento
Humedad .....	15.66 por ciento
Cenizas .....	0.17 por ciento

#### F) PRUEBAS DE CURTIDO:

Para poder hacer una evaluación del poder curtiente del extracto obtenido, se prepararon licores con otros extractos en mezclas a diferentes porcentajes. Estos extractos fueron analizados y los resultados obtenidos, comparados con los del Canshan se encuentran en la Tabla V.

Se preparó la piel remojándola durante tres días, pesando la piel, primero seca y luego húmeda, para poder determinar la cantidad de agua que absorbió. Dicho volumen fué restado de los 500 ml de agua que forman el volumen total fijado.

Para efectuar el curtido de la piel preparada con los extractos seleccionados, se tomaron en cuenta las siguientes condiciones:

Tiempo de contacto .....	175 horas
Velocidad de agitación .....	60-70 r.p.m.
Relación de licor a sustancia piel	500 ml/25 g
Concentración del licor curtiente ...	5 por ciento (taninos)

Con estas condiciones se hicieron curtidos con los extractos en las siguientes proporciones (base taninos) y acidez:

1.—100% Canshan (pH natural 3.8) .....	pH 3, 3.5, 4, 4.5
2.— 25% Canshan + 75% Quebracho .....	pH 3, 3.5, 4, 4.5
3.— 50% Canshan + 50% Quebracho .....	pH 3, 3.5, 4, 4.5
4.— 50% Cascalote + 50 por ciento Quebracho	pH 3, 3.5, 4, 4.5
5.— 50% Castaño D. + 50% Quebracho .....	pH: 3, 3.5, 4, 4.5

Una vez preparados todos los licores, fueron agregados a las pieles, habiendo ajustado previamente la acidez (con ácido acé-

lico) requerida para el curtido. Para mantener una acidez uniforme se usó acetato de sodio como estabilizador (2 por ciento sobre sólidos totales).

Se colocaron los frascos en el agitador con una velocidad de 60-70 r.p.m.; cada 24 horas se hicieron cortes en los rectángulos de piel para ver el grado de curtimiento alcanzado. La penetración total se logró a las 175 horas en todos los casos.

Cuando la penetración del curtiente fué completa, se suspendió la agitación, se sacaron los rectángulos de piel y el licor se separó para analizarlo.

A los licores residuales se les hicieron las siguientes determinaciones:

- 1.—Volumen.
- 2.—pH.
- 3.—Sólidos Totales (A.L.C.A. A-20).
- 4.—Sólidos Solubles (A.L.C.A. A-21).
- 5.—No Taninos (A.L.C.A. A-22).
- 6.—Taninos (por diferencia).

Estos resultados se encuentran en la Tabla VI.

De la piel curtida se separaron dos rectángulos de cada prueba para poder medir su temperatura de contracción y su espesor, los demás se sometieron a un prensado doble en una prensa hidráulica Carver (tipo laboratorio) a 200 Kg/cm<sup>2</sup>, para eliminarles el licor residual. Ya prensadas las pieles se acondicionaron a humedad constante, después de lo cual se pesaron para determinar el aumento de peso logrado por el curtido y se molieron en un molino de cuchillas Wiley.

La piel molida se analizó de acuerdo con los métodos A.L.C.A.:

- 1.—Humedad (B-2).
- 2.—Cenizas insolubles (B-11).

- 3.—Sólidos solubles a 35° (B-8)
- 4.—Sustancia piel (B-5)
- 5.—Extractables en éter de petróleo (B-3)
- 6.—pH (B-20)
- 7.—Tanino combinado (B-12)
- 8.—Grado de curtimiento (B-12)
- 9.—Espesor
- 10.—Temperatura de contracción
- 11.—Aumento de peso

Los resultados de las determinaciones anteriores se encuentran en la Tabla VI, Gráficas 4, 5, 6 y 7.

### III.—DISCUSION DE RESULTADOS

La corteza de Canshan que contiene un tanino pirogálico en cantidad del orden del 14 por ciento, resulta un material susceptible de aprovechar para la obtención de un extraccio tánico. Entre los materiales existentes en el país que son fuente de taninos, la corteza de Canshan presenta algunas ventajas para su aprovechamiento por ser un desperdicio en gran volumen en una industria por establecerse.

El estudio de las condiciones de extracción en escala de laboratorio señalaron la importancia de efectuar la extracción a una temperatura elevada (90°) para obtener un máximo rendimiento y pureza del tanino (Tabla I; Gráfica 1). Asimismo, la necesidad de utilizar una relación de agua a material, relativamente elevada (7:1) con objeto de reducir en forma considerable el tiempo de contacto para cada paso de extracción (Tabla II; Gráfica 2).

Las pruebas de extracción efectuadas para determinar en forma aproximada el número de extracciones sucesivas a que se debe someter el material para una extracción óptima en las condiciones antes mencionadas, señalaron que con 5 pasos se obtenía una eficiencia de 90 por ciento (Base sólidos totales) (Tabla III; Gráfica 3). Esta eficiencia puede ser incrementada, así como el tiempo de contacto disminuído considerablemente, utilizando agitación en la extracción y a temperatura constante.

Las pruebas de evaluación del tanino de Canshan como curtiante fueron efectuadas utilizando el tanino solo y en mezclas con otros tipos de tanino. Si el tanino de Canshan es empleado únicamente se logran cueros con grado de curtimiento de 58 a 69 por ciento, entre límites de acidez de 3 a 4.5 de pH, obteniéndose el máximo grado de curtimiento a 3.8 de pH. Mezclas de otros

taninos rinden un grado de curtimiento ligeramente superior a pH más bajo (3.5) (Tabla VI; Gráfica 4). Mezclas de tanino de Canshan con tanino de quebracho no incrementan el grado de curtimiento (Gráfica 5).

Los cueros curtidos con mezcla de tanino de Canshan y quebracho resultaron con una temperatura de encogimiento mayor a la obtenida con tanino de Canshan únicamente. Igualmente los cueros curtidos con mezclas de otros taninos resultan con una temperatura de encogimiento superior a la de los cueros curtidos con tanino de Canshan solo (Tabla VI; Gráfica 6).

Otras características de importancia en el curtido de pieles son: obtención de un peso relativamente alto del cuero, mejoramiento de apariencia y un contenido comparativamente bajo de material soluble. Este último en el caso del Canshan es particularmente bajo, en comparación con mezclas de otros taninos, como puede observarse en la Tabla VI.

#### IV.—CONCLUSIONES

- 1.—El tanino de Canshan por su tipo y cantidad existente en la corteza, presenta características de interés para su aprovechamiento.
- 2.—La obtención del extracto de tanino en las condiciones óptimas determinadas rinde un extracto con 80 por ciento de pureza.
- 3.—Las propiedades curtientes del tanino de Canshan ya sea sólo o en mezclas con quebracho, permiten un curtimiento de las pieles similar al obtenido con otros taninos.



## BIBLIOGRAFIA

- 1.—Allen's Commercial Organic Analysis. Quinta Edición, vol. 5, págs. 106, 112, 117, 173 (1948).
- 2.—Gustavson, K. H.  
"The Chemistry of Tanning Processes", págs. 143-48 (1956).  
Academic Press, Inc. Publishers, N. Y.
- 3.—Hibert, L. F.  
"Quebracho Wood".  
The Tannery, pág. 20, Marzo (1937).
- 4.—Howes, F. N.  
"Vegetable Tanning Materials", págs. 1-7 (1953).  
Butter Worths Scientific Publication, Londres.
- 5.—Lollar, M. R. y Stuewe, A. H.  
"Bisulfito del extracto de quebracho".  
J. Am. Chem. Assoc., 45, 194 (1950).
- 6.—Mc Laughlin, G. y Theis, E. R.  
"The Chemistry of Leather Manufacture", págs. 548, 617 (1945).  
Reinhold Publishing Corp., N. Y.
- 7.—Miranda, F.  
"La vegetación de Chiapas", pág. 247 (1952).  
Sección Autográfica, Departamento de Prensa y Turismo, Tuxtla Gutiérrez, Chis.
- 8.—Molina, F. J.  
Diccionario Químico, pág. 170 (1949).  
Editora de Libros Científicos, México.
- 9.—O'Flaherty, F., Roddy, W. y Lollar, R.  
"Chemistry and Technology of Leather", pág. 479 (1956).  
Reinhold Publishing Corp., N. Y.
- 10.—Pagans, R.  
"Estudio presentado a la Quinta Asamblea de la Asociación Química Española de la Industria del Cuero".  
Curtiduría de México, No. 39, pág. 13 (1957).
- 11.—Record, S. J., y Hess, W.  
"Timbers of the New World", pág. 130 (1949).
- 12.—The American Leather Chemist's Association.  
"Methods of Sampling and Analysis", A5-A25, B1-B30, E20, 110 (1954).
- 13.—Walthiez, N. y Stemon, F.  
"Elements de Chimie Vegetale", págs. 153 (1942).  
Masson et Cte edituers, Paris.
- 14.—Wilson, J. A.  
"The Chemistry of Leather Manufacture", pág. 569 (1929).  
The J. J. Little and Givies Co., N. Y.

**APENDICE**

TABLA I  
 VARIACIONES DE LA TEMPERATURA DE EXTRACCION

Determinaciones	T E M P E R A T U R A			
	40°	60°	80°	90°
Sólidos Totales %	16.18	18.14	19.57	21.00
Sólidos Solubles %	14.12	16.62	17.23	18.68
No Taninos % .....	3.06	3.67	3.77	4.03
Taninos % .....	10.96	12.95	13.46	14.65
Insolubles % .....	2.06	1.52	2.54	2.33
Pureza % .....	77.62	78.50	78.11	78.45

TABLA II  
DETERMINACION DE LA RELACION AGUA A MATERIAL Y TIEMPO DE CONTACTO

Tiempo min.	Relación agua		Tempe ratura °C	SOLIDOS TOTALES			T A N I N O S		
	material g/g			Conc. g/100 ml.	Por ciento	Eficiencia por ciento	Conc. g/100 ml.	Por ciento	Eficiencia por ciento
30	5:1		80	2.58	8.59	41.58	1.57	4.80	32.54
60				2.66	9.13	44.22	1.99	5.86	39.75
90				2.66	9.13	44.84	2.60	8.33	56.76
120				3.59	10.60	51.33	3.29	8.22	55.52
30	7:1		80	2.33	9.22	44.64	1.41	5.58	37.83
60				2.59	12.34	59.65	1.48	7.92	47.65
90				2.69	11.85	57.38	1.60	7.30	49.50
120				2.71	12.48	60.43	1.59	7.30	49.50
30	5:1		90	3.64	8.92	43.19	2.17	5.32	36.08
60				3.86	9.45	46.79	2.42	5.93	40.25
90				3.50	10.33	50.06	2.08	6.14	41.65
120				4.63	11.74	56.88	2.79	7.09	48.11
30	7:1		90	2.40	11.85	57.10	1.33	6.58	44.66
60				2.73	12.84	62.17	1.62	7.65	51.88
90				2.93	14.11	68.32	1.87	8.98	60.88
120				2.95	14.18	68.66	2.09	10.04	68.09

TABLA III  
DETERMINACION DEL NUMERO DE PASOS

Número de extracción	Por ciento	Por ciento acumulativo	Por ciento extraídos <sup>1</sup>	g/100 ml.
1	9.06	9.06	43.91	1.89
2	5.15	14.22	24.97	0.86
3	2.14	16.37	10.38	0.31
4	1.31	17.68	6.34	0.19
5	1.03	18.75	4.99	0.15
6	0.65	19.36	3.18	00.10
7	0.64	20.00	3.10	0.09
8	0.44	20.45	2.15	0.06
9	0.33	20.78	0.06	0.01

<sup>1</sup> Está dado en relación al por ciento máximo 21.

TABLA IV  
DETERMINACION DEL TIEMPO DE AGITACION

Tiempo de agitación minutos	SOLIDOS TOTALES		
	Concentración g/100 ml.	por ciento	Eficiencia por ciento
15	2.3	9.70	47.0
30	2.4	10.30	50.0
45	2.5	10.82	52.4

TABLA V

ANÁLISIS DE LOS EXTRACTOS UTILIZADOS EN EL CURTIDO

Extracto de	Sólidos Totales por ciento	Sólidos Solubles por ciento	No Taninos por ciento	Taninos por ciento	Insolubles por ciento	Pureza por ciento
Canshan .....	93.18	89.77	20.83	68.92	3.41	76.77
Cascalote .....	96.41	91.24	37.61	53.64	5.17	58.79
Quebracho sulfitado	85.34	84.48	14.17	70.31	0.87	83.22
Castaño dulcificado	90.34	88.91	26.26	62.64	1.43	70.43

## ANÁLISIS DE LA PIEL CURTIDA

TABLA VI

Contenido Tanino	pH	% Sust. Piel	% Grasa	% Conixa Ins.	% Sólido Sol.	% Humedad	% Tanino Comb.	Aumento de Peso	Cm. Espesor	pH	Color	Grado de Curtimiento	Tem. C
Canshan 100%	3	50.65	277	150	6.50	14.34	29.08	76.27	175	3	Oscuro	57.41	
Canshan 100%	3.5	48.05	263	167	6.20	15.31	30.01	82.8	26	3.5	Oscuro	62.45	
Canshan 100%	3.8	46.19	253	226	7.42	14.07	31.84	82.8	204	4.2	Oscuro	58.93	
Canshan 100%	4	46.81	256	294	6.35	15.40	30.89	81.21	156	4	Normal	65.99	
Canshan 100%	4.5	48.01	263	241	6.35	13.43	31.70	72.35	26	4.6	Oscuro	66.02	
Canshan 50% Quebracho 50%	3	49.45	270	690	9.66	14.76	25.17	62.4	176	3.1	Normal	50.89	
Canshan 50% Quebracho 50%	3.5	44.11	142	688	9.64	15.84	29.60	84.84	160	3.6	Oscuro	67.10	
Canshan 50% Quebracho 50%	4	48.06	263	735	9.84	14.61	26.50	73.30	270	4.2	Oscuro	55.13	
Canshan 50% Quebracho 50%	4.5	48.05	262	353	8.47	14.95	27.91	73.64	203	4.6	Oscuro	58.09	
Canshan 25% Quebracho 75%	3	50.2	275	291	9.40	13.32	26.52	74.6	201	3.2	Oscuro	52.82	
Canshan 25% Quebracho 75%	3.5	49.06	268	299	8.51	15.27	26.59	76.27	216	3.7	Oscuro	54.2	
Canshan 25% Quebracho 75%	4	48.67	278	225	9.28	14.26	27.29	73.6	167	2.3	Normal	56.07	
Canshan 25% Quebracho 75%	4.5	47.88	262	230	9.48	15.35	26.80	79.57	167	4.5	Normal	55.97	
Cascalote 50% Quebracho 50%	3	44.96	246	211	8.14	14.65	31.83	62.40	176	3.4	Normal	70.81	
Cascalote 50% Quebracho 50%	3.5	44.51	227	322	8.20	13.95	32.79	85.50	249	3.5	Normal	73.66	
Cascalote 50% Quebracho 50%	4	45.52	249	102	7.16	15.38	31.58	75.60	240	3.9	Normal	69.39	
Cascalote 50% Quebracho 50%	4.5	46.36	253	333	9.48	14.61	28.95	85.83	295	4.6	Claro	62.44	
Castaño 50% Quebracho 50%	3	46.08	252	365	8.20	12.5	32.61	62.4	212	3.4	Oscuro	70.76	
Castaño 50% Quebracho 50%	3.5	46.93	256	379	5.74	14.32	32.28	76.27	185	3.4	Oscuro	68.9	
Castaño 50% Quebracho 50%	4	48.50	261	286	6.35	13.41	31.19	70.01	176	4.5	Oscuro	64.31	
Castaño 50% Quebracho 50%	4.5	47.88	262	295	6.56	14.67	30.33	71	172	4.5	Oscuro	63.34	

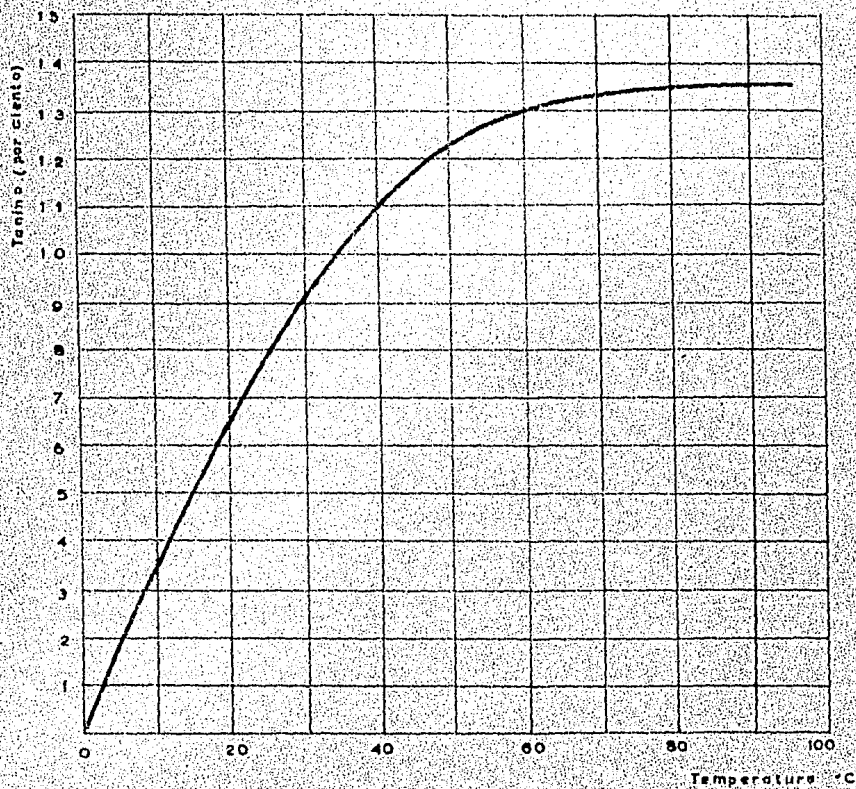


TABLA VI

## ANÁLISIS DEL LICOR RESIDUAL

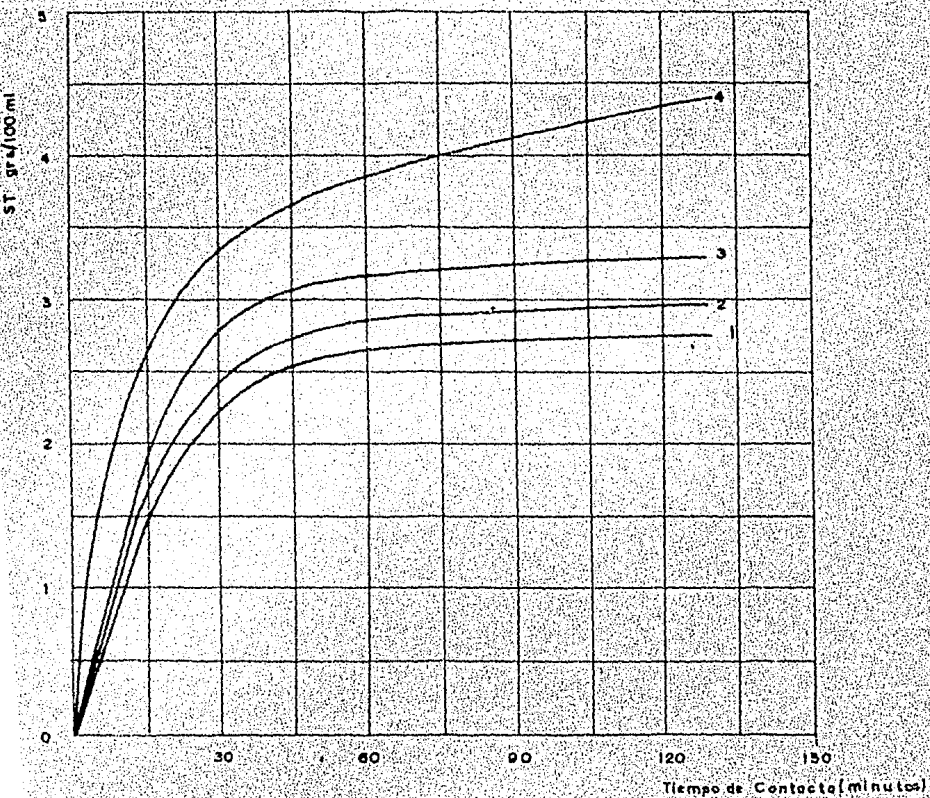
% Sólido Sol.	% Humedad	% Tanino Comb.	Aumento de Peso	Cm. Espesor	pH	Color	Grado de Curtimiento	Temp. de Contracción °C	pH	g/100 ml Sol. Tot.	g/100 ml Sólido Sol.	g/100 ml Tanino
6.50	14.34	29.08	76.27	175	3	Oscuro	57.41	66.5	3.35	3.10	2.93	1.44
6.20	15.31	30.01	82.8	26	3.5	Oscuro	62.45	69	3.8	2.88	2.78	1.22
7.42	14.07	31.84	82.8	204	4.2	Oscuro	68.93	69	4.2	3.32	2.11	17
6.35	15.40	30.89	81.21	156	4	Normal	65.99	69.5	4.15	4.44	3.11	31
6.35	13.43	31.70	72.35	26	4.6	Oscuro	66.02	70	4.62	2.44	2.39	1.36
9.66	14.76	25.17	82.4	176	3.1	Normal	50.89	72.5	3.3	2.65	2.40	80
9.64	15.84	29.60	84.84	160	3.6	Oscuro	67.10	69.5	3.7	3.09	2.45	86
9.84	14.61	26.50	73.30	270	4.2	Oscuro	55.13	73	4.3	3.08	2.92	1.32
8.47	14.95	27.91	73.64	203	4.6	Oscuro	58.09	75.5	4.65	3.09	2.45	84
9.40	13.32	26.52	74.6	201	3.2	Oscuro	52.82	76	3.3	3.05	2.56	96
8.51	15.27	26.59	76.27	216	3.7	Oscuro	54.2	74.5	3.85	3.07	2.60	95
9.28	14.26	27.29	73.6	167	2.3	Normal	56.07	75	4.3	3.25	3.12	1.46
9.48	15.35	26.80	79.57	167	4.5	Normal	55.97	74.7	4.75	3.08	2.60	96
8.14	14.65	31.83	82.40	176	3.4	Normal	70.81	72	3.3	3.79	3.16	1.14
8.20	13.95	32.79	85.50	249	3.5	Normal	73.66	68	3.85	3.75	3.57	1.97
7.16	15.38	31.58	75.60	240	3.9	Normal	69.39	74	4.4	3.75	3.64	2.04
9.48	14.61	28.95	85.83	295	4.6	Claro	62.44	72	4.65	3.50	3.37	1.76
8.20	12.5	32.61	62.4	212	3.4	Oscuro	70.76	70	3.3	3.51	3.45	1.73
5.74	14.32	32.28	76.27	185	3.4	Oscuro	68.9	72	3.7	3.75	1.10	07
6.35	13.41	31.19	70.01	176	4.5	Oscuro	64.31	74	4.3	3.43	2.92	90
6.56	14.67	30.33	71	172	4.5	Oscuro	63.34	75	4.55	2.76	1.11	09

GRAFICA No. 1  
EXTRACCION DE TANINOS VS. TEMPERATURA



## GRAFICA No. 2

CONCENTRACION DE SOLIDOS TOTALES VS. TIEMPO DE CONTACTO



- 1 Temp. 80°C Rel. 7:1
- 2 Temp. 90°C Rel. 7:1
- 3 Temp. 80°C Rel. 5:1
- 4 Temp. 90°C Rel. 5:1

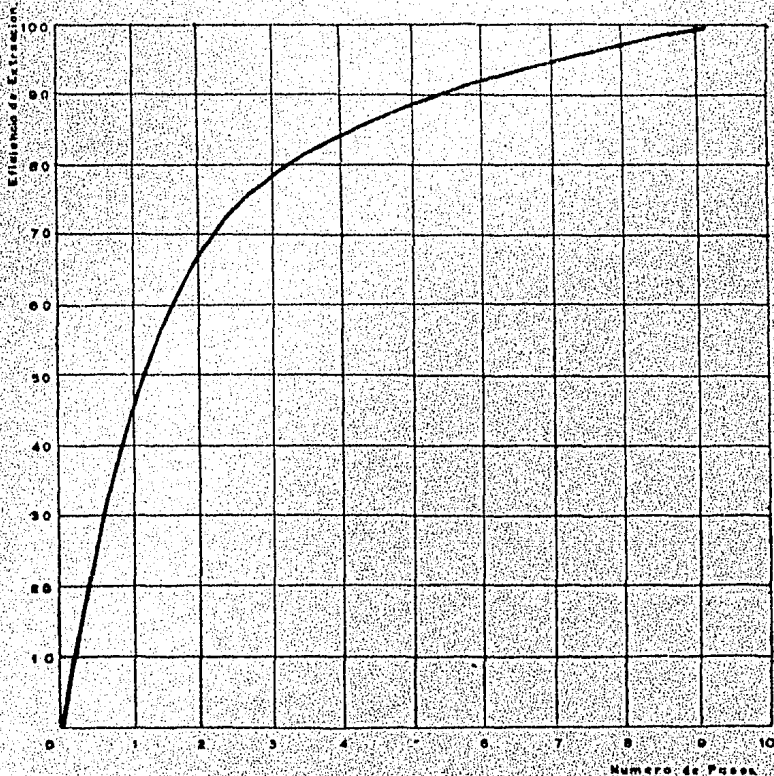
63

### GRAFICA No. 3

EFICIENCIA DE EXTRACCION (ACUMULATIVO) VS. NUMERO DE PASOS

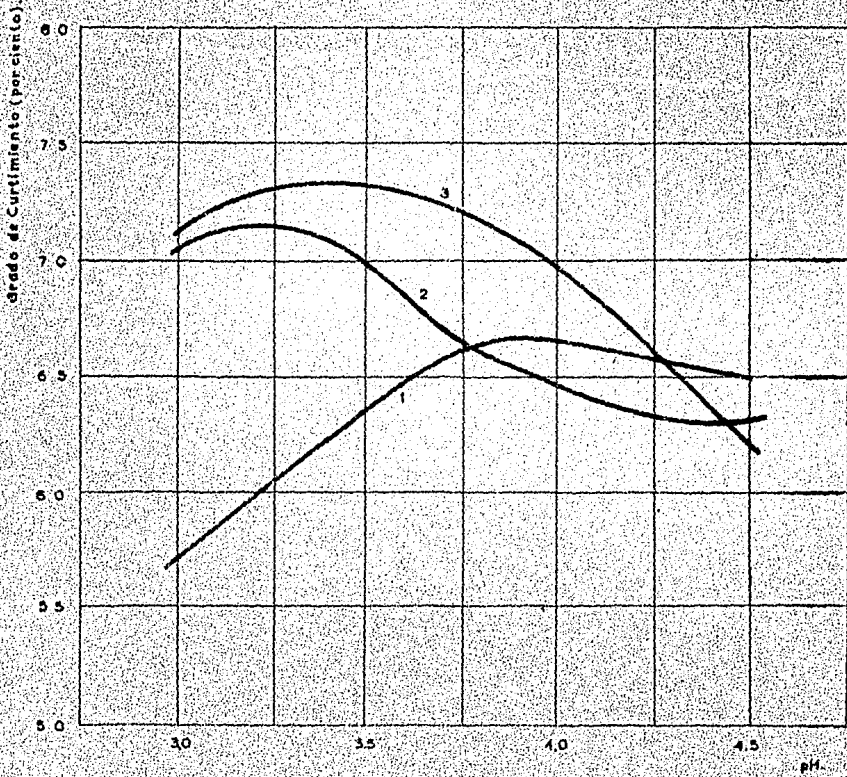
RELACION DE EXTRACCION 7:1

Temperatura 90°C



# GRAFICA No. 4

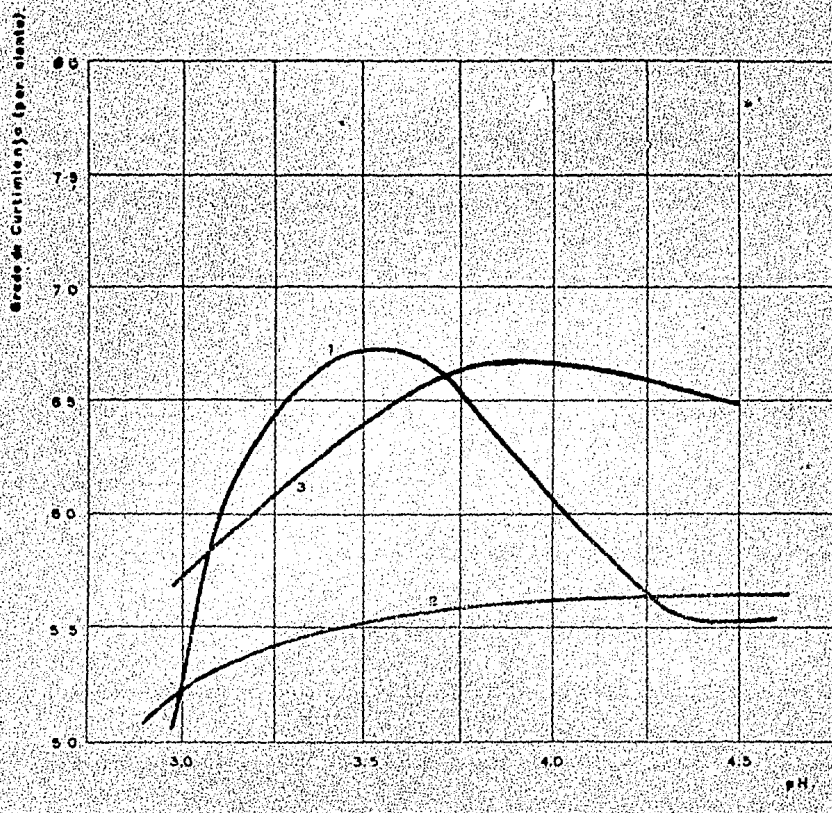
GRADO DE CURTIMIENTO VS. pH



- 1 Canshan 100%.
- 2 Quebracho + Castaño 50%.
- 3 Quebracho + Cascote 50%.

## GRAFICA No. 5

GRADO DE CURTIMIENTO VS. pH



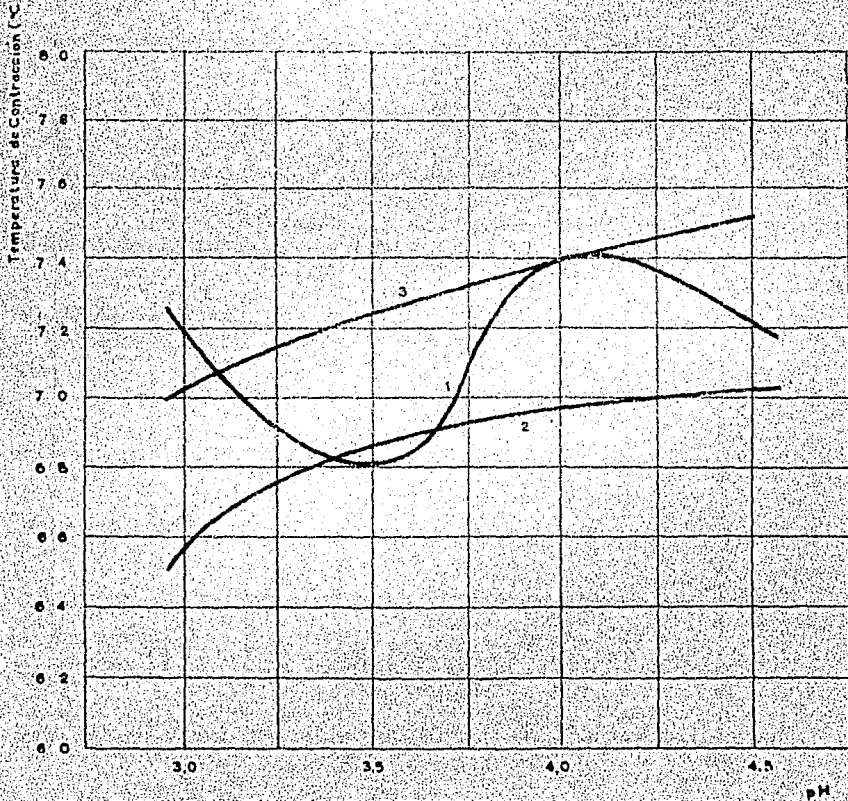
1. Canshan 50% + Quebracho 50%

2. Canshan 25% + Quebracho 75%

3. Canshan 100%

## GRAFICA No. 6

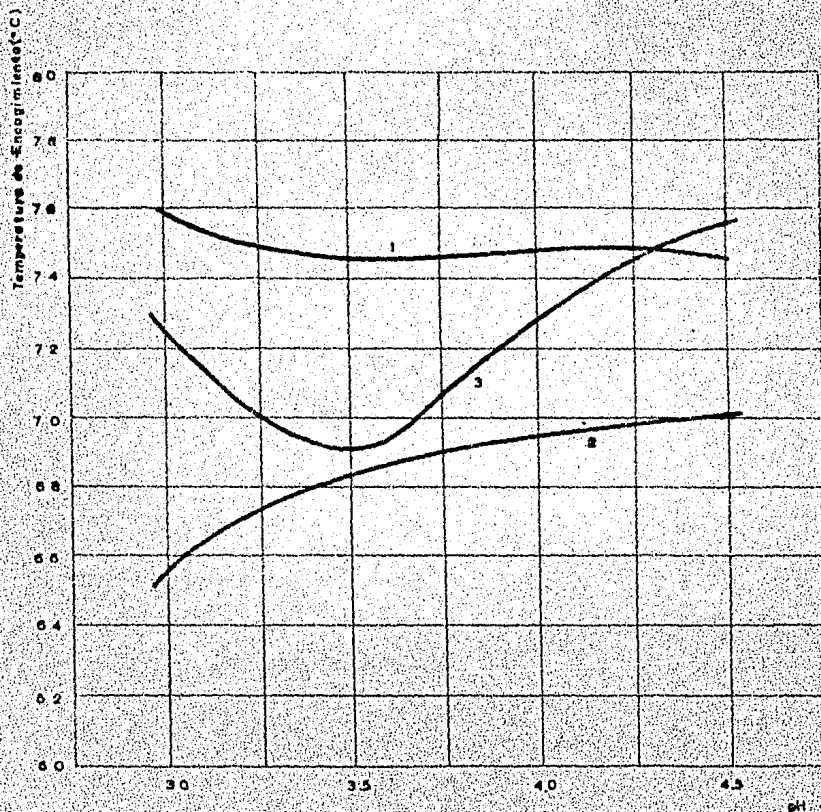
TEMPERATURA DE CONTRACCION (°C) VS. pH



- 1 Cascalote 50% + Quebracho 50%
- 2 Canham 100%
- 3 Castaño 50% + Quebracho 50%

## GRAFICA No. 7

TEMPERATURA DE ENCOGIMIENTO (°C) VS. pH



1 Canshan 25% + Quebracho 75%

2 Canshan 100%

3 Canshan 50% + Quebracho 50%