

Desarrollo de productos a partir de *Caesalpinia spinosa*

Anna Bacardit, Jorge Díaz, Concepció Casas, Luís Ollé

A3 Chair in Leather Innovation. Escola d'Enginyeria d'Igualada (EEI). Universitat Politècnica de Catalunya (UPC). Avda. Pla de la Massa, 8. 08700 – Igualada (Spain)

Corresponding author: anna.bacardit@eei.upc.edu

Resumen

En estudios anteriores se han desarrollado modificaciones químicas y físicas para obtener una tara modificada con un mayor porcentaje de taninos y con una mejor capacidad de penetración y fijación en cuero mediante una molienda y tamizado. La tara molida y tamizada con tamaños de partícula alrededor de 40-50 micrómetros da mejores resultados en términos de propiedades organolépticas y reducción de las cargas contaminantes de los baños finales. En este trabajo, este producto se utilizará como base para diferentes aplicaciones y optimizaciones, y se denominará tara modificada.

El objetivo de este trabajo es estudiar diferentes combinaciones de tara modificada con otros productos, es decir, quebracho, mimosa, dispersantes y taninos sintéticos con el fin de reducir su astringencia y, por tanto, mejorar la penetración en la estructura del cuero.

Palabras clave: tara, curtición vegetal, precurtición.

1 Introduction

La *Caesalpinia spinosa* (Molina) Kuntze, comúnmente conocida como tara, es un pequeño árbol de leguminosas o arbusto espinoso. La tara se cultiva como una fuente de productos de alto valor a partir de sus vainas y semillas. Los taninos obtenidos de la tara presentan una estructura de ácido galocatequínico, y son utilizados en la industria del cuero y en la industria alimentaria. También se cultiva como una planta ornamental debido a sus grandes flores y vainas coloridas¹⁻⁴.

Originaria de la región andina, las civilizaciones preincas utilizaron los frutos del árbol para producir tintes para textiles y cerámicas, taninos para el cuero y

medicamentos. Conocida, por lo tanto, como "oro verde de los Incas", representa un interés estratégico en Perú, Bolivia y Ecuador, y su cultivo es apoyado por organizaciones internacionales de cooperación, para promover procesos productivos bajo criterios de sostenibilidad ambiental y beneficio social⁵.

Debido a su naturaleza salvaje, existe una variedad de plantas según las regiones y las condiciones de vida, por lo que el contenido de taninos, por ejemplo, puede variar de 30% a 80%. Actualmente, las instituciones y universidades realizan investigaciones para caracterizar la variabilidad genética.

La *Caesalpinia spinosa* se puede encontrar creciendo en el norte, oeste y sur de América del Sur, de Venezuela a Argentina, regiones subtropicales y semitropicales entre la latitud 4° a 20° S. Se ha introducido en zonas secas de Asia, Oriente Medio y África y se ha naturalizado en California.

Normalmente la tara crece en áreas con una lluvia anual de 400 a 1.100 mm, y en suelos arenosos o degradados. Es un árbol silvestre, normalmente aislado, pero a veces, puede formar pequeños bosques. Generalmente resistente a la mayoría de los patógenos y plagas, crecerá entre 0 y 3.000 metros sobre el nivel del mar. Los árboles comienzan a producir el fruto después de 4-5 años. Si están bien irrigados, pueden seguir produciendo durante otros 80 años, aunque su mayor producción es entre 15 y 65 años⁶⁻⁸.

El fruto del árbol de tara así como sus derivados tienen un alto interés en una serie de industrias y, por lo tanto, un gran potencial económico mundial para el comercio. Las propiedades de las vainas y las semillas dan como resultado una materia prima sostenible y de calidad para varias aplicaciones.

El peso del fruto de tara está compuesto por: 60-64% de vainas, 34-38% de semillas y 2% de residuos no valiosos. Es importante señalar que de la tara en polvo, el 45-50% está compuesto por taninos, y la goma de tara se puede obtener a partir del 24% del peso de las semillas.

El polvo de tara se obtiene simplemente triturando mecánicamente y tamizando el polvo bruto después de trillar las vainas y separar las semillas. El polvo de tara es un aserrín amarillento fino (100 a 200 mallas).

La industria del cuero aprecia el polvo de tara como fuente de taninos vegetales para obtener colores claros, con buena solidez a la luz, y artículos de cuero completos y blandos, con una flor firme y lisa. La tara es fácilmente soluble en agua y no contiene sustancias de color como otros taninos vegetales.

En nuestros estudios anteriores, el proceso de modificación física de tara no dio un extracto con alto contenido de tanino como el obtenido con el método alternativo de extracción acuosa. (Ver Low carbon products to design innovative leather processes. Part I: determination of the optimal chemical modification of tara)⁹, pero como se demostró en este estudio, la modificación física de tara mejoró la penetración / fijación de sus taninos en el cuero, redujo la demanda de oxígeno y materias en suspensión en los baños residuales del proceso de precurtición.

La mejor modificación física de tara se obtuvo mediante molienda y tamizado, utilizando la fracción de tamaño de partícula de 50-40 micras (ver Low carbon products to design innovative leather processes. Part II: determination of the optimal physical modification of tara)¹⁰.

2 Metodología experimental

El objetivo de este trabajo es estudiar diferentes combinaciones de tara modificada con otros productos, es decir, quebracho, mimosa, dispersantes y taninos sintéticos con el fin de reducir su astringencia y, por tanto, mejorar la penetración en la estructura del cuero.

Más específicamente, se han desarrollado siete ensayos con diferentes mezclas a escala de laboratorio para determinar su grado de curtición, su grado de penetración, la

estabilización de la estructura de piel, así como las propiedades físicas y organolépticas adquiridas.

En la tabla 1 se puede apreciar la composición de las mezclas.

Muestra	Composición	% Taninos teóricos		% Taninos teóricos
		Tara	Producto	
1	Tara modificada/Mimosa	47	70	52.8
2	Tara modificada/Quebracho	47	70	52.8
3	Tara modificada/Naftalensulfónico	47	49	47.6
4	Tara modificada/fenólico	47	50	48.0
5	Tara modificada/Dihidroxidifenilsulfona	47	41	44.8
6	Tara modificada/ácido pirofosfato de sodio	47	-	36.1
0	Tara original	47	-	47.0

Tabla 1. Taninos teóricos de las diferentes mezclas de tara

Se ha realizado una determinación de taninos para cada mezcla, por lo que podemos establecer con certeza su contenido real de taninos. Este cálculo se realiza para conocer las cantidades reales, y para aplicar la misma cantidad de taninos en cada prueba, con el fin de realizar pruebas comparables. Los resultados de la caracterización de las muestras se pueden ver en la Tabla 2.

Determinación	1	2	3	4	5	6	0
Sólidos solubles (%)	66.0	67.1	72.1	72.3	87.3	57.4	57.5
Sólidos totales(%)	92.0	90.7	92.6	89.0	85.1	73.9	87.7
No taninos (%)	15.9	14.2	31.7	26.7	43.0	21.3	13.6
Taninos (%)	50.1	53.0	40.4	45.7	44.3	36.1	43.9
Materia insoluble (%)	25.9	23.5	20.4	16.6	0.0	16.4	30.2
Agua (%)	8.0	9.3	7.4	11.0	12.7	26.2	12.3
pH	3.7	3.8	3.8	3.7	3.7	3.9	3.7

Tabla 2. Caracterización de las diferentes mezclas de tara

Los resultados de contenido tánico teórico y real se describen en la Tabla 3. Este es un estudio comparativo para saber si hay una gran diferencia entre los dos.

Muestras	Composición	% Taninos teóricos, mezcla	% Taninos reales, mezcla
1	Tara modificada/Mimosa	52.8	50.1
2	Tara modificada/Quebracho	52.8	53.0
3	Tara modificada/Naftalensulfónico	47.6	40.4
4	Tara modificada/fenólico	48.0	45.7
5	Tara modificada/Dihidroxi-difenilsulfona	44.8	44.3
6	Tara modificada/Ácido pirofosfato de sodio	36.1	36.1
0	Tara original	47.0	43.9

Tabla 3. Analisis del contenido de taninos teórico y real

Existen algunas diferencias entre el contenido teórico y el contenido real de taninos. Debido al hecho de que el contenido teórico es dado por la marca, es mejor utilizar las cifras reales que se obtuvieron.

Se observa que el contenido de taninos en la tara comercial es del 44%. Los extractos vegetales, quebracho y mimosa, aumentan considerablemente su contenido en taninos, seguidos por los productos sintéticos como naftalensulfónico y fenólico.

En cuanto a la Dihidroxi-difenilsulfona, más que un sintético de curtición, podría considerarse como dispersante; esto significa que mejora la penetración de los taninos sin reaccionar con el colágeno de la piel.

Tal es el caso del ácido pirofosfato de sodio, que puede considerarse como un dispersante, y también puede actuar como secuestrante de hierro.

La aplicación de mezclas de tara sobre el cuero se realizó con piel de vacuno piquelada a pH 3,5. A continuación, se realiza una neutralización a pH 5,0 utilizando un bombo DD Simplex Drum (10 rpm). Una vez neutralizada, la piel se divide en varias piezas de aproximadamente 250 g cada una, para realizar las pruebas de precurtición.

La precurtición se realiza en bombos Drum SIMPLEX-4 (12 rpm).

El procedimiento y la formulación aplicados se describen en la Tabla 4.

OPERACIÓN	°C	%	PRODUCTO	TIEMPO	Observaciones
Precurtición	20				
		X	Mezcla de tara modificada con diferentes productos		
		7	Sintético S-3		
		2	Aceite sulfitado	Noche	
		0.8	Ácido fórmico	2 horas	pH=3.59, escurrir
Lavado	20	300	Agua	20 min.	Escurrir
					Reposar
					Escurrir
					Secado al aire

Tabla 4. Formulación de precurtición utilizando mezclas de tara

El valor de 'X' en la Tabla 4 se refiere el porcentaje de mezclas con tara modificada y los diferentes productos mencionados en la Tabla 5.

Test	Composición	%Taninos reales	% aplicado respecto a la tara original
1	Tara modificada/Mimosa	50.1	7.90
2	Tara modificada/Quebracho	53.0	7.45
3	Tara modificada/Naftalensulfónico	40.4	9.80
4	Tara modificada/fenólico	45.7	8.60
5	Tara modificada/Dihidroxi-difenilsulfona	44.3	8.90
6	Tara modificada/Ácido pirofosfato de sodio	36.1	11.0
0	Tara original	43.9	9.00

Tabla 5. Productos y cantidades aplicados

Los diferentes productos se comparan con la aplicación de la tara original (prueba 0). Esto significa que se aplica un 9% de tara comercial, con un 43,9% de taninos reales; Por lo tanto, para cada ensayo se calcula la

cantidad de mezcla a aplicar para obtener resultados comparables.

La temperatura de contracción de los cueros se determina para evaluar su estabilidad a la temperatura.

3 Resultados

La Tabla 6 muestra los resultados obtenidos de las pruebas de temperatura de contracción, dureza (suavidad) y apariencia de los cortes de las pieles (penetración).

Test	Composición	Ts (°C)	Suavidad (mm)	Cortes
1	Tara modificada/Mimosa	60	1.1	
2	Tara modificada/Quebracho	59	1.0	
3	Tara modificada/ Naftalen sulfónico	64	0.7	
4	Tara modificada/ fenólico	64	0.6	
5	Tara modificada/ Dihydroxidifenilsulfona	62	1.1	
6	Tara modificada/ Ácido pirofosfato de sodio	62	0.9	
0	Tara original	61	0.6	

Tabla 6. Resultado de temperature de contracción, suavidad y penetración

Los mejores resultados con respecto a la temperatura de contracción se observaron con la mezcla naftalenosulfónica y con la mezcla de sintéticos fenólicos, seguidos por los compuestos de pirofosfato y dihidroxidifenilsulfona.

La Tabla 7 muestra los resultados en términos de evaluación del color de las muestras de piel.

Test	Composición	Data Color				
			DL	Da	Db	Intensidad (%)
1	Tara modificada/Mimosa		-23.09	2.59	17.99	9108
2	Tara modificada/Quebracho		-16.76	4.42	22.16	6505
3	Tara modificada/ Naftalensulfónico		-12.61	0.39	19.39	4077
4	Tara modificada/ fenólico		-19.65	0.95	20.65	8092
5	Tara modificada/ Dihydroxidifenilsulfona		-10.53	0.03	20.51	3585
6	Tara modificada/ Ácido pirofosfato de sodio		-10.53	0.25	21.17	3749
0	Tara original		-18.00	0.69	21.16	7361

Tabla 7. Resultados del Data Color

Las diferencias de color con respecto a la tara original corresponden a las mezclas de tara con extractos vegetales, debido a sus características intrínsecas (color marrón o rojizo) y a la facilidad de oxidación. Entre los extractos vegetales, la tara se caracteriza por proporcionar poca coloración a la piel.

La prueba del Data Color muestra buenos resultados para la tara modificada y la mezcla con naftalensulfónico, así como con la dihidroxidifenilsulfona y el ácido de pirofosfato sódico.

4 Conclusiones

En general, las pieles obtenidas son rígidas y el nivel de penetración alcanzado no es el más adecuado debido al hecho de realizar las pruebas a nivel de laboratorio.

Como conclusión, el producto auxiliar ácido naftalensulfónico ha sido elegido para su utilización en la optimización de un proceso de precurtición, debido a los resultados obtenidos en la temperatura de contracción, el Data Color y las propiedades organolépticas.

El ácido de pirofosfato sódico también posee cualidades dispersantes, y también actúa como secuestrante de hierro. Debido a que se han observado buenas propiedades organolépticas de la mezcla de pirofosfato con la tara modificada, se desarrollarán más pruebas utilizando este producto. Y se evaluará, por su capacidad para mejorar el comportamiento de tara contra la contaminación de las partículas de hierro generadas por los procesos de rebajado del cuero. Además, se considerará la posibilidad de eliminar las sales disminuyendo la cantidad de cloruro sódico en el proceso de curtido.

Aquí se muestra el poder secuestrador de hierro del pirofosfato, aplicando una gota de cloruro férrico en la superficie mojada del cuero y observando el cambio de color en comparación con una muestra de cuero sin pirofosfato.

La Figura 1 muestra el cambio de color después de dos horas y dos semanas para el ensayo 6 (tara con pirofosfato) y el ensayo 0 (tara original).

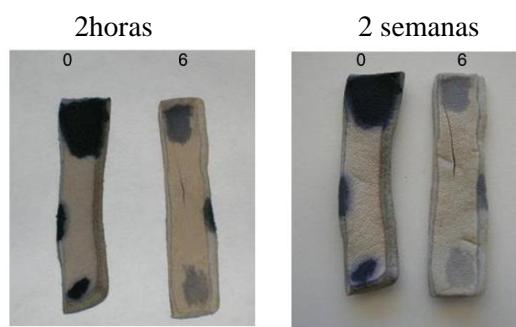


Figura 1. Reacción de cloruro férrico después de 2 horas y después de 2 semanas

Obviamente, cuando se añade pirofosfato de hierro, la mancha se desvanece con el tiempo; a diferencia de la muestra con tara original donde permanece la mancha. La diferencia entre ambos es notable. Esta es una prueba clara del poder secuestrador de hierro del pirofosfato y la gran importancia de usarlo en términos de reducir la posibilidad de manchas resultantes del hierro en el proceso de rebajado.

5 Agradecimientos

Este trabajo es parte del proyecto “Low carbon products to design leather processes based on sustainable tannins to improve leather manufacture.” E! 6565 LOWEST (Eurostars Project).

6 Bibliografía

1. Agroforestry Database 4.0. World Agroforestry Center. Nairobi. (Date of consultancy October, 24, 2009)
2. http://www.worldagroforestry.org/treedb2/AFTPDFS/Caesalpinia_spinosa.pdf
3. Almeida e. Taller Regional de la Tara. ECOBONA. Cajamarca 24-27 october 2007
4. BASFOR: Semillas Forestales – Plantas y Asesoramiento técnico. Centro de Semillas Forestales. ESFOR (School of forest science. Universidad San Simón. IC / Cosude. Avda. Atahualopa, final norte s/n. Cochabamba. Bolivia. (Date of consultancy June, 12, 2009) <http://www.umss.edu.bo/Academia/Centros/Basfor/>
5. Mancero L., 2008, La Tara (Caesalpinia spinosa) en Perú, Bolivia y Ecuador: Análisis de la Cadena Productiva en la Región. Programa Regional ECOBONA – INTERCOOPERACIÓN, Quito. Quito, febrero 2009
6. Schiaffino, JC. Estudio del mercado de la Tara. Perú Programa Desarrollo Rural Sostenible, GTZ, Universidad del Pacífico, GOPA. 2004.
7. Tara Casealpina spinosa. Market Survey. Compiled by Swiss Import Promotion Programme (SIPPO) by ProFound – Advisers In Development 2008/2009.
8. United States Department of Agriculture (USDA). Natural Resources Conservation Services. Plants Profile. Caesalpinia Spinosa (Molina) Kuntze. (Date of consultancy December, 13, 2009). <http://www.plants.usda.gov/java/nameSearch>
9. Bacardit, A., Casas, C., Díaz, J., Sorolla, S., Ollé, L.; Low carbon products for the design of innovative leather processes. Part I: determination of the optimal chemical modification of tara. JALCA 108, 386-391, 2013.
10. Bacardit, A., Casas, C., Díaz, J., Sorolla, S., Ollé, L.; Low carbon products for the design of innovative leather processes. Part II: determination of the optimal physical modification of tara. JALCA 109, 25-31, 2014.