

**UNIVERSIDAD NACIONAL MICAELA BASTIDAS DE
APURÍMAC
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA ACADÉMICO PROFESIONAL DE INGENIERÍA
AGROINDUSTRIAL**



**“INFLUENCIA DE LOS MÉTODOS DE EXTRACCIÓN Y
TAMAÑO DE PARTÍCULAS, SOBRE LAS PROPIEDADES
FÍSICOQUÍMICAS Y CAPACIDAD CURTIENTE DE TANINOS DE
TARA (*Caesalpinia spinosa*)”**

10860

TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO DE INGENIERO AGROINDUSTRIAL

HÉCTOR JUNIOR BAZÁN JURO

Abancay, Noviembre del 2012

PERÚ

UNIVERSIDAD NACIONAL MICAELA BASTIDAS DE APURIMAC	
CÓDIGO	MFN
T 1AG B. 2012	BIBLIOTECA CENTRAL
FECHA DE INGRESO:	14 ENE 2013
Nº DE INGRESO:	00301

UNIVERSIDAD NACIONAL MICAELA BASTIDAS DE
APURÍMAC

FACULTAD DE INGENIERÍA

ESCUELA ACADÉMICO PROFESIONAL DE INGENIERÍA AGROINDUSTRIAL

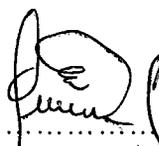
PROYECTO DE TESIS

INTITULADO: “Influencia de los métodos de extracción y tamaño de partículas, sobre las propiedades fisicoquímicas y capacidad curtiende de taninos de Tara (*Caesalpinia spinosa*)”

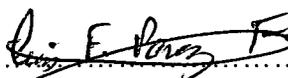
Responsable

: 
Bach. Héctor Junior Bazán Juro

Asesor

: 
Mgt. Guadalupe Chaquilla Quilca

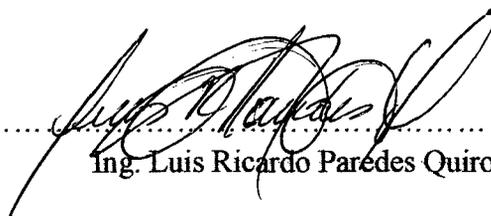
Presidente del Jurado

: 
Mgt. Luis Fernando Pérez Falcón

Primer Miembro del Jurado

: 
Ing. Alfredo Fernández Ayma

Segundo Miembro del Jurado

: 
Ing. Luis Ricardo Paredes Quiroz

**“INFLUENCIA DE LOS MÉTODOS DE EXTRACCIÓN Y
TAMAÑO DE PARTÍCULAS, SOBRE LAS
PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS
Y CAPACIDAD CURTIENTE
DE TANINOS DE LA TARA
(*Caesalpinia spinosa*)”**

DEDICATORIA

A ti Dios Mío, porque no me abandonas, me demuestras tu amor, me levantas de las caídas, permites mi existencia en estos días y sobre todo, hoy me concedes realizar el sueño más importante de mi vida.

“A mis padres Hilarión y Ana, por creer en mí y sacarme adelante, con sus ejemplos dignos de superación y entrega, porque gracias a ustedes, hoy puedo ver alcanzada mi meta, les debo mucho, ahora me toca corresponder”. Dios los bendiga y cuide siempre.

“A Sabina Bazán y Aurelio Chacón, *In memoriam*, por sus ejemplos de bondad y humildad, perseverancia y perfección, cuídenos desde el cielo”.

A mis amigos, mis profesores y colaboradores por dedicarme su apoyo.

AGRADECIMIENTO

A la Universidad Micaela Bastidas de Apurímac, mi querida alma mater, fiel testigo de mi formación profesional, y de cuyos aposentos tuve el honor de gozar.

A la Escuela Académico Profesional de Ingeniería Agroindustrial, por facilitarme todos los medios para llevar a cabo mi investigación.

Al Ministerio de Educación-OBEC y la Dirección de Investigación de la UNAMBA, por el apoyo económico brindado para concretar mi investigación y titulación.

Al CITEccal, por su valiosa contribución en la realización de ensayos físicos en cueros. A mis asesores Msc. Guadalupe Chaquilla Quilca y al Ing. Víctor Huamaní Meléndez, por su paciencia, preciado tiempo y sus conocimientos, que fueron de valiosa ayuda; deseo contar siempre con su sabiduría y amistad.

A mis profesores, con profunda admiración, por todas sus enseñanzas, por compartir sus conocimientos y experiencias, por su tiempo y dedicación, por ser forjadores de mi formación profesional, a mis jurados de tesis Ing. Luis Fernando Pérez Falcón, Ing. Luis Ricardo Paredes Quiroz, Ing. Alfredo Fernández Ayma, así mismo, una mención especial al Quim. Melquiades Barragán Condori, Ing. Dimas Melgar Oncebay y Quim. Jorge Arizaca Oblitas, quienes con su valioso conocimiento y dedicación, han permitido la consecución de esta investigación.

A Katy, Paola y Henry, quienes con su apoyo en momentos cruciales y determinantes, contribuyeron a finalizar mi investigación, los quiero mucho.

A mis amigos de la Universidad, por su afecto, su comprensión, por todos los momentos difíciles que pasamos juntos y los momentos de diversión, por apoyarme, aconsejarme, por esos pequeños y grandes detalles que tuvieron conmigo.

A todas aquellas personas que en algún momento de mi vida estuvieron allí, me dieron la mano, pero sobre todo, a quienes creyeron en mí y me impulsaron a seguir siempre adelante.

ÍNDICE

	Pág.
ÍNDICE DE CONTENIDO	
RESUMEN	
I. INTRODUCCIÓN	1
1.1. OBJETIVOS	3
1.2. HIPÓTESIS	3
II. MARCO TEÓRICO	4
2.1. LA TARA (<i>Caesalpinia spinosa</i>)	4
2.1.1. Descripción de la tara	4
2.1.2. Descripción botánica	4
2.1.3. Descripción morfológica	6
2.1.3.1. Composición física del fruto	6
2.1.3.2. Composición química del fruto	7
2.1.4. Subproductos y utilización de la tara	8
2.2. TANINOS	10
2.2.1. Definición y características fisicoquímicas	10
2.2.1. Clasificación	11
2.2.2.1. Taninos hidrolizables o pirogálicos	12
2.2.3. Propiedades de los taninos	15
2.2.3.1. Propiedades químicas	15
2.2.3.2. Propiedades físicas	17
2.3. SEPARACIÓN SÓLIDO – LÍQUIDO DE METABOLITOS	18
2.3.1. Tamaño de partícula del material extractable	19

2.3.1.1. Caracterización de partículas	19
2.3.1.2. Medida del tamaño de partículas	20
2.3.2. Naturaleza del disolvente	24
2.3.2.1. Etanol	24
2.3.2.1.1. Solvatación, polaridad y solubilidad	25
2.3.2.2. Agua como solvente	27
2.3.2.3. Mezcla de disolventes (etanol-agua)	28
2.3.3. Variables de la extracción sólido – líquido	31
2.3.3.1. Equilibrio sólido – líquido	34
2.4. EXTRACTOS CURTIENTES	36
2.4.1. Composición	36
2.4.2. Métodos de extracción	39
2.5. CURTICIÓN VEGETAL	42
2.5.1. Teorías sobre la fijación de extractos curtientes en la piel	42
2.5.2. Efecto de la curtición vegetal en las características finales del cuero	45
III. MATERIALES Y MÉTODOS	48
3.1. MATERIA PRIMA	48
3.2. LUGAR DE DESARROLLO	48
3.3. EQUIPOS, MATERIALES Y REACTIVOS	48
3.3.1. Equipos	48
3.3.2. Materiales	49
3.3.3. Reactivos	49
3.4. EXTRACCIÓN DE LA SOLUCIÓN TÁNICA DE LA TARA	50
3.4.1. Obtención del polvo de las vainas de tara	50

3.4.2. Extracción de las soluciones tánicas	52
3.4.2.1. Método 1: Extracción de una etapa con solución etanólica (80%)	52
3.4.2.2. Método 2: Extracción de etapas sucesivas con solución acuosa de sulfito de sodio al 2%	54
3.5. EVALUACIÓN FISICOQUÍMICA DE LOS EXTRACTOS TÁNICOS	55
3.5.1. Densidad real	55
3.5.2. Solubilidad en agua	55
3.5.3. Porcentaje de taninos	55
3.5.4. Ácido gálico	56
3.6. PROCESO DE CURTIEMBRE	56
3.6.1. Método para la obtención de cuero badana	56
3.7. EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD CURTIENTE EN PIELES	58
3.7.1. Temperatura de encogimiento del cuero	58
3.7.2. Resistencia a la tracción del cuero	58
3.7.3. Porcentaje de elongamiento del cuero	59
3.8. DISEÑO EXPERIMENTAL	59
IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES	61
4.1. ANÁLISIS DE LAS EVALUACIONES FISICOQUÍMICAS	61
4.1.1. Resultados del análisis de la densidad real	61
4.1.2. Resultados del análisis de la solubilidad	64
4.1.3. Resultados del análisis del porcentaje de taninos	66
4.1.4. Resultados del análisis del ácido gálico (AG)	72
4.2. RESULTADOS DEL ANÁLISIS DE LA EVALUACION DE LA CAPACIDAD CURTIENTE	76

4.2.1. Resultados del análisis de la temperatura de encogimiento	77
4.2.2. Resultados del análisis de la resistencia a la tracción	81
4.2.3. Resultados del análisis del porcentaje de elongación	83
V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	88
5.1. CONCLUSIONES	88
5.2. RECOMENDACIONES	90
VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91
VII. ANEXOS	100
ÍNDICE DE TABLAS	
ÍNDICE DE FIGURAS	

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1: Análisis porcentual del fruto de tara (valor promedio de 5 muestras)	7
Tabla 2: Propiedades físicas de extractos tánicos comerciales y no purificados	18
Tabla 3: Tamaños estándar de tamiz	21
Tabla 4: Rendimiento de taninos de tara en función al tamaño de partícula	23
Tabla 5: Selección de los valores de acidez, A_j , y basicidad, B_j de disolventes	25
Tabla 6: Clasificación de los solventes con su respectiva constante dieléctrica	26
Tabla 7: Propiedades físicas del agua y etanol	27
Tabla 8: Especificaciones del extracto de tara en polvo	38
Tabla 9: Efectos de la modificación química en la temperatura de contracción	46
Tabla 10: Operacionalización de variables	60
Tabla 11: Densidad promedio de los extractos tánicos	61
Tabla 12: Análisis de varianza para la densidad de los extractos tánicos	62
Tabla 13: Prueba de Tukey para tratamientos influenciados por el método de extracción – Densidad	63
Tabla 14: Solubilidad promedio de los extractos tánicos	64
Tabla 15: Análisis de varianza (ANOVA) para la solubilidad de los extractos tánicos.	65
Tabla 16: Porcentaje de taninos promedio de los extractos tánicos.	67
Tabla 17: Análisis de varianza (ANOVA) para el porcentaje de taninos de los extractos.	68
Tabla 18: Prueba de Tukey para tratamientos influenciados por el método de extracción – Porcentaje de taninos	68

Tabla 19: Prueba de Tukey para tratamientos influenciados por el tamaño de partículas – Porcentaje de taninos	69
Tabla 20: Prueba de Tukey para tratamientos influenciados por la interacción del método de extracción y el tamaño de partículas – Porcentaje de taninos	69
Tabla 21: Ácido gálico promedio de los extractos tánicos	72
Tabla 22: Análisis de varianza (ANOVA) para el ácido gálico de los extractos.	73
Tabla 23: Prueba de Tukey para tratamientos influenciados por el método de extracción – Ácido gálico	74
Tabla 24: Prueba de Tukey para tratamientos influenciados por el tamaño de partículas – Ácido gálico	74
Tabla 25: Prueba de Tukey para tratamientos influenciados por la interacción del método de extracción y el tamaño de partículas – Ácido gálico	75
Tabla 26: Temperatura de contracción promedio de cueros curtidos con taninos	77
Tabla 27: Análisis de varianza (ANOVA) para la temperatura de contracción de los cueros.	78
Tabla 28: Prueba de Tukey para la temperatura de contracción influenciada por el método de extracción.	79
Tabla 29: Prueba de Tukey para la temperatura de contracción influenciada por el tamaño de partículas.	79
Tabla 30: Prueba de Tukey para la temperatura de contracción influenciada por la interacción del método de extracción y el tamaño de partículas.	80
Tabla 31: Resistencia a la tracción promedio de cueros curtidos con taninos	81
Tabla 32: Análisis de varianza para la resistencia a la tracción de los cueros	82
Tabla 33: Porcentaje de elongación promedio de cueros curtidos taninos	83
Tabla 34: Análisis de varianza para el porcentaje de elongación de los cueros	84

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1: Fotografía de un árbol de tara y sus frutos (vainas)	5
Figura 2: Estructura morfológica de la semilla	6
Figura 3: Estructura del tanino de tara	7
Figura 4: Esquema ilustrativo sobre la composición de la tara	9
Figura 5: Clasificación de los taninos	12
Figura 6: Taninos hidrolizables y elagitaninos	13
Figura 7: Estructura química del ácido tánico	14
Figura 8: Estructura del ácido quínico, tanino de tara	14
Figura 9: Estructura química de los esteres elagitaninos	15
Figura 10: Estructura química del etanol	24
Figura 11: Enlaces de hidrógeno del agua en su momento polar	28
Figura 12: Modelo de enlace de puentes de hidrógeno entre los polifenoles de las plantas y el colágeno	44
Figura 13: Vainas y polvo de tara	51
Figura 14: Diagrama para la obtención de polvo de tara	52
Figura 15: Gráfico comparativo de las densidades	62
Figura 16: Gráfico comparativo de las solubilidades	65
Figura 17: Gráfico comparativo del porcentaje de taninos	67
Figura 18: Gráfico comparativo del ácido gálico	73
Figura 19: Gráfico comparativo de la temperatura de contracción	78
Figura 20: Gráfico comparativo de la resistencia a la tracción	82
Figura 21: Gráfico comparativo del porcentaje de elongación	84

Figura 22: Determinación de la densidad real	100
Figura 23: Determinación de la solubilidad	101
Figura 24: Determinación del porcentaje de taninos	103
Figura 25: Determinación del ácido gálico	105

RESUMEN

El objetivo de la investigación fue, determinar la influencia de los métodos de extracción y el tamaño de partículas, sobre las propiedades fisicoquímicas y curtientes de los taninos de tara. Se utilizaron vainas de tara (*Caesalpinia spinosa*) recolectadas del distrito de Soraya, provincia de Aymaraes de la región Apurímac, extrayendo bajo dos métodos de extracción: Extracción de una etapa o M1 (20% agua/80% etanol) y Extracción de etapas sucesivas o M2 (100% agua y bisulfito de sodio al 2%) y tres tamaños de partículas de polvo de tara: 3,5 mesh; 16 mesh y 60 mesh. La extracción de taninos, se realizó a sistema de reflujo, en una plancha de calentamiento con agitación magnética, bajo las condiciones de 45 minutos y 65 °C para M1 (mientras, para M2 se aplicaron las mismas condiciones en cada una de las 3 etapas); posteriormente, se filtró al vacío, se desecó en una estufa a 55 °C, se trituro en un mortero y los extractos tánicos en polvo, se almacenaron en frascos de color ámbar hasta el inicio de los análisis.

La caracterización fisicoquímica, reportó que los mejores resultados en los extractos tánicos fueron: 1,18 g/ml para densidad real; 96,3% para solubilidad; 63,7% para el porcentaje de taninos y 493,26 mg AG/g tara para el ácido gálico. Sin embargo, se concluyó que, tanto los métodos de extracción, como los tamaños de partícula, influyen sobre las propiedades fisicoquímicas: Para la densidad (de forma independiente solo influyo M2), para la solubilidad (de forma independiente solo influyo 60 mesh), y para el porcentaje de taninos y ácido gálico (la mejor influencia independiente fue M1 y 60 mesh, mientras como interacción fue M1-60 mesh).

Finalmente, la evaluación de la capacidad curtiente se determinó sobre la curtición de piel ovina (cuero badana), utilizando el método tradicional de curtido al vegetal y examinando las propiedades de temperatura de contracción (66,1 °C), resistencia a la tracción (16,66 N/mm²) y porcentaje de elongación (50,7%), quienes mostraron diferencias que no se relacionan, coincidiendo en la prueba de temperatura de contracción como la más indicada (la mejor influencia fue M1 y 16 mesh, mientras como interacción fue M1-60 mesh).

ABSTRACT

The objective of the research was to determine the influence of the extraction methods and particle size on physicochemical and tanning tara tannins. Pods were used tara (*Caesalpinia spinosa*) district of Soraya, province Aymaraes of the region Apurímac collected, extracted under two extraction methods: Leaching of a stage or M1 (20% water / 80% ethanol) and leaching of successive stages or M2 (100% water and sodium bisulphite to 2%) and three particle sizes tara powder: 3,5 mesh; 16 mesh and 60 mesh. The tannin extraction system was held at reflux in a hot plate with magnetic stirring under the conditions of 45 minutes and 65 °C for M1 (while M2 was applied to the same conditions in every one of the 3 stages), and subsequently vacuum filtered, dried in an oven at 55 °C, crushed in a mortar and powdered tannin extracts were stored in amber bottles until the start of the analysis.

Physicochemical, reported that the best results in tannin extracts were: 1,18 g/ml for real density; 96,3% for solubility; 63,7% for the percentage of tannins and 493,26 mg AG / g tare for the gallic acid. However, it was concluded that both extraction methods such as particle size, influence on physicochemical properties: For density (only influenced independently M2), to the solubility (independently influenced only 60 mesh), and the percentage of tannins and gallic acid (best influence was independent M1 and 60 mesh, while interaction was as M1-60 mesh).

Finally, the tanning capacity evaluation was determined on sheep skin tanning (sheepskin leather) using the traditional method vegetable tanning and examining properties shrinkage temperature (66,1 °C), tensile strength (16,66 N/mm²) and percent elongation (50,7%), who showed differences unrelated to coincide in the shrinkage

temperature test as needed (the best influence was M1 and 16 mesh, while such interaction was M1-60 mesh)

I. INTRODUCCIÓN

La *Caesalpinia spinosa* (Molina) Kuntze, comúnmente conocida como tara o taya, es una leguminosa de porte arbustivo natural del Perú, cultivada en los valles interandinos del país, como una fuente importante de gomas y taninos, este último extraído del polvo de las vainas, principal producto de exportación (Villanueva, 2007).

En la actualidad, el Perú es el primer productor de tara con el 80% de la producción mundial, a esto se ha sumado la creciente demanda internacional en el último decenio, de los sub-productos (principalmente el polvo), ello ha motivado que este cultivo no tradicional ocupe un sitio importante en la cadena de valor de la tara; siendo, Apurímac uno de los principales productores de este cultivo en el país, y su contribución resulta significativa en las industrias de transformación de subproductos, puesto que es utilizada para combinarlas con otras variedades por sus excelentes cualidades (Asociación de Productores Agropecuarios de Soraya, 2011).

El principal sub-producto es el polvo de las vainas de tara, fuente para la extracción de taninos, ampliamente utilizados en la industria curtiente, farmacéutica, química, cosmética y alimenticia, por sus excelentes propiedades fisicoquímicas (Villanueva, 2007). Ello se ha denotado en diversas investigaciones exploratorias. Al respecto, el presente estudio pretende explicar la influencia de las variables: métodos de extracción y el tamaño de partículas del polvo, en las propiedades fisicoquímicas y la capacidad curtiente de los taninos de tara; como indicadores para su aplicación en el ámbito tecnológico-industrial, los que, proporcionan una base muy útil para determinar

las causas de algunos fenómenos que se presentan al modificar los procesos de fabricación y/o la materia prima, y su consecuente utilidad.

Finalmente, la presente investigación es una respuesta a las exigencias de aplicación, mejora y adaptación de los actuales procesos industriales de transformación, que proporciona además, criterios para un aprovechamiento integral de la tara con respecto a los taninos, dado sus fines industriales, comerciales, agrarios, botánicos y biotecnológicos.

1.1 OBJETIVOS

Objetivo general:

- ✓ Determinar la influencia de los métodos de extracción y el tamaño de partículas sobre las propiedades fisicoquímicas y curtientes de los taninos de tara.

Objetivos específicos:

- ✓ Determinar la influencia de los métodos de extracción: extracción de una etapa y extracción de etapas sucesivas; sobre las propiedades fisicoquímicas y curtientes de los taninos de tara.
- ✓ Determinar la influencia de los tamaños de partícula: 3,5 mesh; 16 mesh y 60 mesh, sobre las propiedades fisicoquímicas y curtientes de los taninos de tara.
- ✓ Evaluar la interacción de los métodos de extracción y el tamaño de partículas, respecto a las propiedades fisicoquímicas y curtientes de los taninos de tara.

1.2 HIPÓTESIS

Hipótesis general:

Las propiedades fisicoquímicas y curtientes de los taninos de la tara, están influenciados por su método de extracción y tamaño de partícula.

Hipótesis específica:

- H_{1.1}: Los métodos de extracción del tanino de tara, tienen influencia en sus propiedades fisicoquímicas y su capacidad curtiente.
- H_{1.2}: El tamaño de partícula, influye significativamente en las características fisicoquímicas y la capacidad curtiente de los taninos de tara.
- H_{1.3}: La interacción de los métodos de extracción y el tamaño de partículas del polvo de tara, tiene efecto sobre las propiedades fisicoquímicas y curtientes de sus taninos.

II. MARCO TEÓRICO

2.1. LA TARA (*Caesalpinia spinosa*)

2.1.1. Descripción de la tara

La tara (*Caesalpinia spinosa* Kuntze) es una especie forestal nativa de los andes, con una población importante en el Perú. Dependiendo su ubicación geográfica se denomina: tara, taya (Perú), tara (Venezuela, Bolivia y Chile), guarango, vinillo (Ecuador), dividive, dividivi de tierra fría, guarango, cuica, serrano, tara (Colombia), acacia amarilla, dividi de los andes, sping holdback (Europa). (Villanueva, 2007).

2.1.2. Descripción botánica

Especie botánica: *Caesalpinia spinosa* (Molina) Kuntze, según Correa y Bernal (1990), Barriga (2008) y Perú ecológico (2009); la clasificación taxonómica es:

Reino	: Plantae
Filo	: Magnoliophyta (Angiospermae)
Clase	: Magnoliopsida (Dicotyledoneae)
Sub-Clase	: V Rosidae
Orden	: Fabales
Familia	: Caesalpinaceae
Género	: <i>Caesalpinia</i>
Especie	: <i>Caesalpinia spinosa</i> o <i>C. tinctoria</i>

Arbusto: La tara (Figura 1a), es un árbol de copa irregular, de fuste corto, cilíndrico y a veces tortuoso, de 2 a 4 metros de altura, pudiendo llegar hasta 12 metros, su tronco está provisto de una corteza gris espinosa, con ramillas densamente pobladas. En muchos casos las ramas se inician desde la base dando la impresión de varios tallos (De la Cruz, 2004; Villanueva, 2007).

Frutos: Como se observa en la Figura 1b, son vainas encorvadas e indehiscentes de color naranja-rojizo, oblongas, ligeramente comprimidas de 6-11 cm de longitud, 2 cm de ancho, indehiscentes de color rosado, 4 – 6 semillas de unos 1 x 0,5 x 0,3 cm, reniformes, de color marrón pardo a negro brillante, con la superficie lustrosa dura, y con uno de los dos lados más grande. Cada árbol de tara puede rendir un promedio de 20 kg a 40 kg de vaina cosechándolos dos veces al año, generalmente, un árbol de Tara da frutos a los tres años; y si es silvestre, a los cuatro años (Villanueva, 2007).

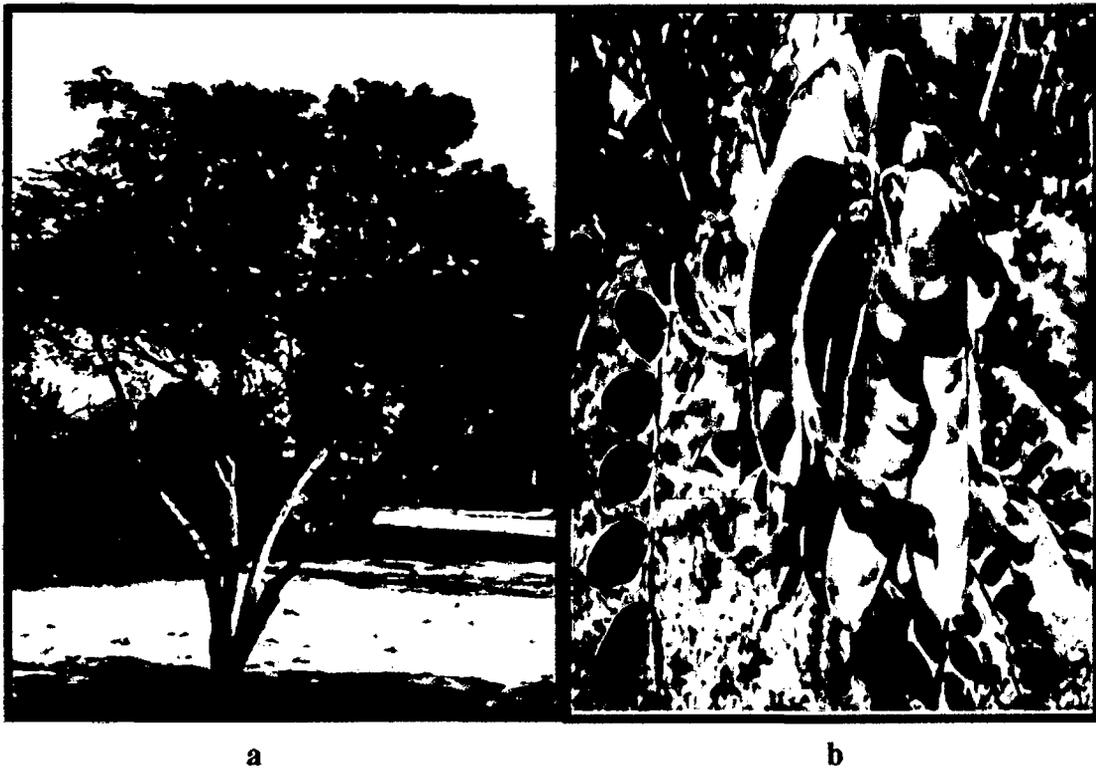


Figura 1. Fotografía de un árbol de tara y sus frutos (Recopilación propia, 2011).

2.1.3. Descripción morfológica

2.1.3.1. Composición física del fruto

Según se indica en la Figura 4, el fruto de tara se compone de 2 partes, la vaina (62%) y la semilla (38%); de la vaina se obtiene el polvo de tara (60%), y la fibra (< 3%). La vaina representa el 66,38% del peso de los frutos y es la que precisamente posee la mayor concentración de taninos, que oscila entre 40 y 68%. El polvo de tara se consigue mediante un proceso mecánico simple de trituración de vaina, previamente despepitada, obteniendo un aserrín fino de coloración amarilla clara (De la Cruz, 2004). En lo referente a las partes principales de los frutos, el valor promedio de 40:

$$\begin{array}{r} \text{Epicarpio} \\ (1,58\%) \end{array} + \begin{array}{r} \text{Mesocarpio} \\ (60,83\%) \end{array} + \begin{array}{r} \text{Endocarpio} \\ (3,97\%) \end{array} + \begin{array}{r} \text{Semilla} \\ (33,62\%) \end{array} = \begin{array}{r} \text{Vaina o Fruto} \\ 100\% \end{array} \dots\dots (I)$$

La figura 2 muestra el corte transversal de la semilla en la que se aprecia: (a) cutícula o cáscara, adherida al endosperma, (b) endosperma o goma, es semitransparente y duro y (c) germen, que representa el núcleo de las semillas, es de color amarillo y con alto contenido de proteínas (Siccha y Lock, 1993).

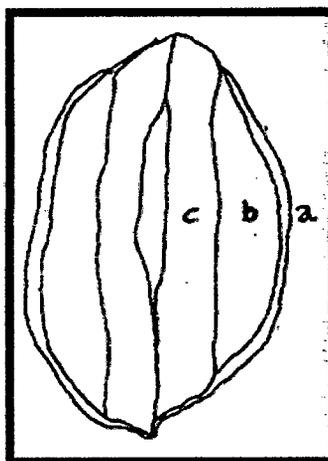


Figura 2. Estructura morfológica de la semilla (Cabello, 2009).

2.1.3.2. Composición química del fruto

La composición química de los frutos de la tara, según la Tabla 1, denota una mayor composición de carbohidratos y taninos en la cáscara del fruto de la tara (vainas).

TABLA 1. Análisis porcentual del fruto de la tara (Valor promedio de cinco muestras).

Análisis	Vainas	Semilla	Goma	Cascara	Germen
Humedad	11,7%	12,01%	13,76%	11,91%	10,44%
Proteínas	7,17%	19,62%	2,50%	40,22%	1,98%
Cenizas	6,24%	3,00%	0,53%	8,25%	3,05%
Fibra Bruta	5,30%	4,00%	0,86%	1,05%	1,05%
Extracto Etéreo	2,01%	5,20%	0,48%	12,91%	0,97%
Carbohidratos	67,58%	56,17%	81,87%	25,66%	83,56%
Azucares	-	-	83,00%	-	-
Aceites	-	0,02%	-	-	-
Taninos	62,00%	-	-	22,67%	-

Fuente: Siccha, 1993.

Garro et al (1997), demostraron que las vainas de tara, contienen taninos hidrolizables (galotaninos), siendo el ácido gálico (Figura 3) el principal constituyente (53%), seguido del ácido elágico (6,9%). Kondo et al (2006), señala que el porcentaje tánico (40-60%), obedece a las condiciones ecológicas en las que vegeta la tara.

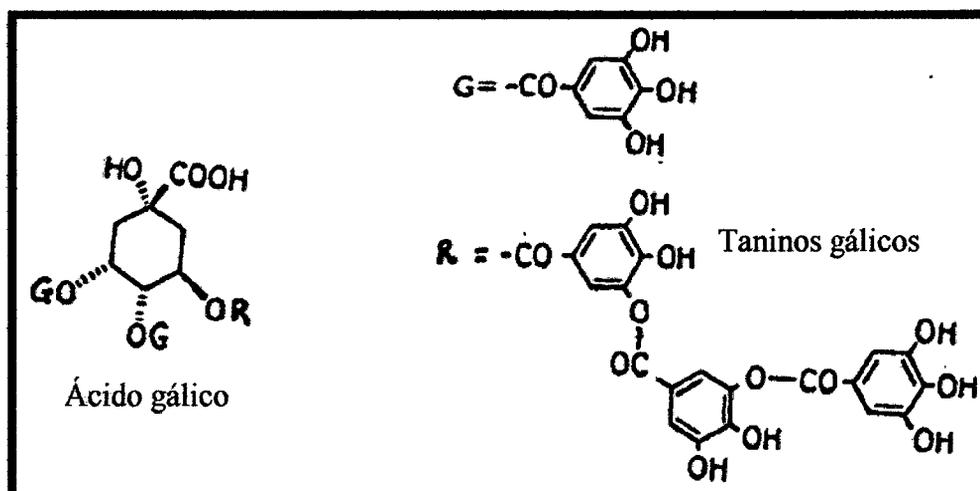


Figura 3. Estructura del tanino de tara (Cabello, 2009).

2.1.4. Subproductos y utilización de la tara

El aprovechamiento integral de la tara requiere de una estructura agroindustrial, que incluya el acopio, el procesamiento y la comercialización. Es así que el interés industrial son sus vainas, de las cuales se obtienen, en peso, alrededor de 60 a 64% de polvo o harina, de donde se aprovechan sus taninos, la semilla entre 34% a 38% de las que se aprovechan sus gomas y 2% de fibra (Villanueva, 2007; Mancero, 2008).

Según Mancero, (2008), los taninos contenidos en el polvo de tara son muy apreciados en la industria de la curtiembre, la ventaja de la utilización de polvo de tara, es que se reemplaza la utilización de cromo que es altamente contaminante y causa graves efectos en la salud humana y animal; además, que produce un cuero de color blanquecino y permiten obtener una estructura firme, resistente y sólido a la luz. En la industria es utilizado para: la fabricación de plásticos y adhesivos, la elaboración de bactericidas y fungicidas, la conservación de los aparejos de pesca, clarificar bebidas como vinos y jugos, sustituir la malta en la elaboración de la cerveza, la protección de metales, la cosmetología, la fabricación de productos de caucho, el mantenimiento de pozos de petróleo, la obtención de ácido gálico, la elaboración de tintes, la manufactura del papel, elaboración de productos de farmacia. (De la Cruz, 2004; Mancero, 2008)

De las semillas se pueden extraer las gomas, las cuales son utilizadas en la industria de los alimentos como espesantes o estabilizantes. En Perú, se aprovecha también los cotiledones, para la elaboración de alimentos balanceados que tienen un alto contenido de proteínas de buena calidad, además de grasas y aceites (De la Cruz, 2004).

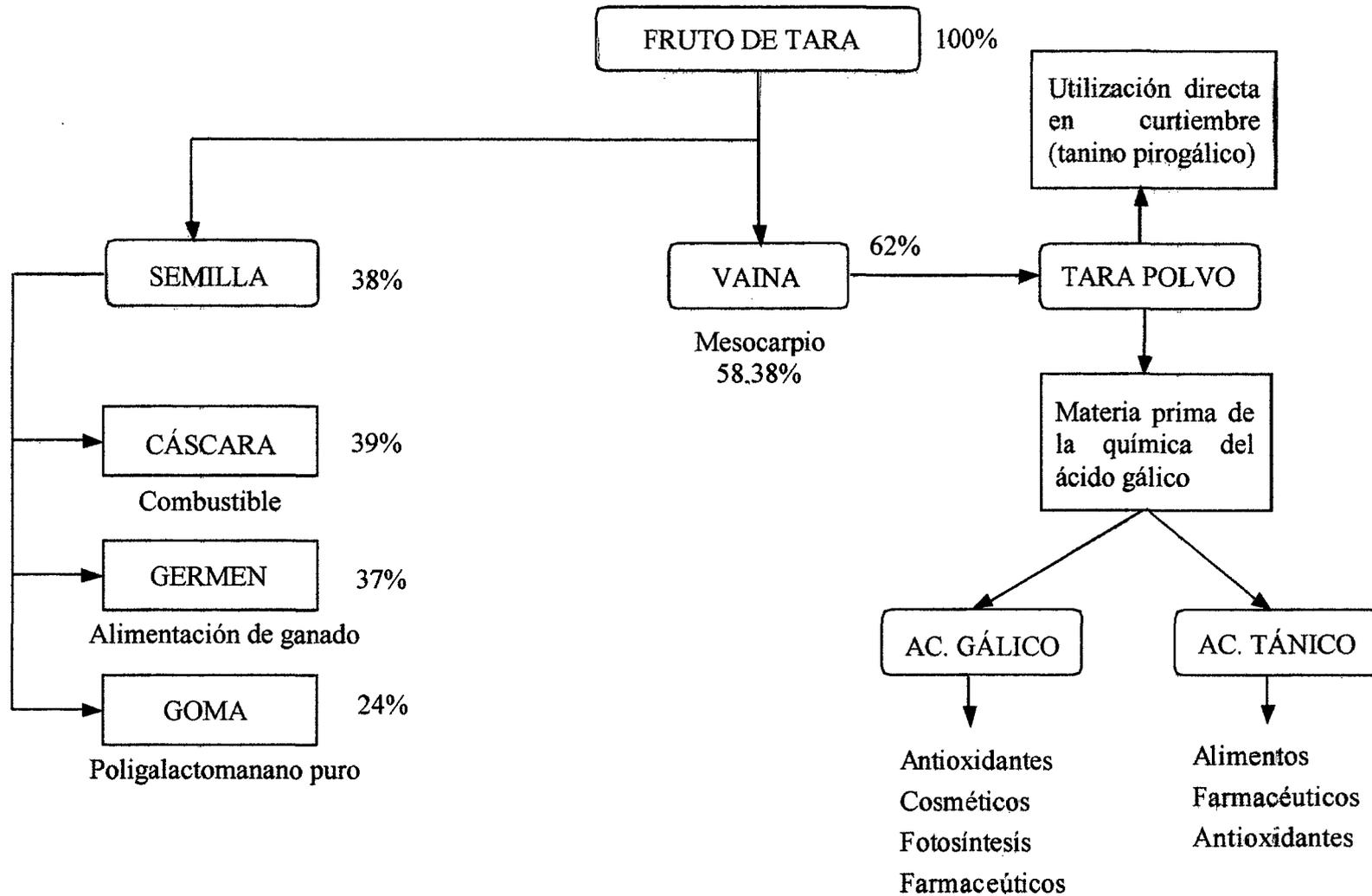


Figura 4. Esquema ilustrativo sobre la composición de la tara (Fernández, 2006).

2.2. TANINOS

2.2.1. Definición y características físicoquímicas

Haslam (1989) y Hagerman (1991), señalan que tradicionalmente se utiliza en la química vegetal, el término tanino haciendo referencia a una numerosa serie de compuestos propios de las plantas, que presentan propiedades físicoquímicas y funcionales comunes, pero no necesariamente estructuras químicas análogas. Matuschek (2005), define los taninos vegetales como compuestos fenólicos solubles en agua, alcohol y acetona, con una masa molar entre 500 y 30 000 \square , y en su estructura tienen la cantidad suficiente de grupos hidroxilo para formar complejos con macromoléculas, como las proteínas, alcaloides, gelatinas y otras proteínas.

El término “tanino” se refiere más a su función que a su carácter químico, puesto que en inglés el término *tanning* significa curtir. Únicamente se encuentran sustancias curtientes utilizables en los productos de esterificación del ácido gálico y del ácido m-digálico con los hidratos de carbono (generalmente glucosa) de pesos moleculares considerablemente altos, que aparecen en la naturaleza de formas diversas con el nombre de taninos (UNLPAM, 2011).

Físicamente, se pueden distinguir por las siguientes características: masa molecular entre 500 y 3000-30000 \square (Haslam, 1998; Matuschek, 2005); así mismo son catalogados como polvos amorfos de color amarillo, aspecto grasiento, poco densos, solubles en agua, alcohol y acetona e insolubles en éter, benceno y cloroformo; cuando se calientan a 210°C se descomponen produciendo dióxido de carbono y pirogalol

(Roersch, 2004). También se oxidan al contacto con el aire, son inodoros y de sabor agrio; combustibles con un punto de inflamación de 199°C y una temperatura de autoignición de 528,5°C (Evans, 2004).

Químicamente se definen, como compuestos químicos no cristalizables de estructura y carácter polifenólico (12-16 grupos fenólicos y 5-7 anillos aromáticos por cada 1000 unidades de masa molecular relativa), cuyas soluciones acuosas son coloidales, de reacción ácida y sabor astringente (complejación intermolecular), se precipitan con gelatina, albúmina y alcaloides en solución y se combinan con ellas, haciéndolas resistentes a las enzimas proteolíticas. Son hidrolizados con facilidad por la acción de los ácidos, bases o enzimas. Los productos de la hidrólisis de una molécula de tanino son un azúcar, un polialcohol y un ácido fenol carboxílico. También se pueden combinar con la celulosa y pectina para formar compuestos insolubles (Muller-Harvey y Mcallen, 1992; Haslam, 1998).

2.2.2. Clasificación

Khanbabaee y van Ree (2001), en base de sus características estructurales, clasifican a los taninos en 4 grupos principales: galotaninos y elagitaninos (agrupados en los taninos hidrolizables), taninos complejos y taninos condensados (fig. 5).

(1) galotaninos son todos aquellos taninos en las que las unidades galoiol o sus derivados *meta*-depsídicos, están ligados a diversas unidades de poliol, catequina, o triterpenoides.

(2) elagitaninos son aquellos taninos en los que al menos dos unidades galoiol están unidos entre sí C-C, y no contienen unidad de catequina glicosídicamente ligado.

(3) taninos complejos son los taninos en el que, una unidad de catequina está ligado glicosídicamente a un galotanino o una unidad de elagitanino.

(4) taninos condensados son todas las proantocianidinas oligoméricas y poliméricas, formados por ligamiento de C-4 de una catequina con C-8 o C-6 de la siguiente catequina monomérica.

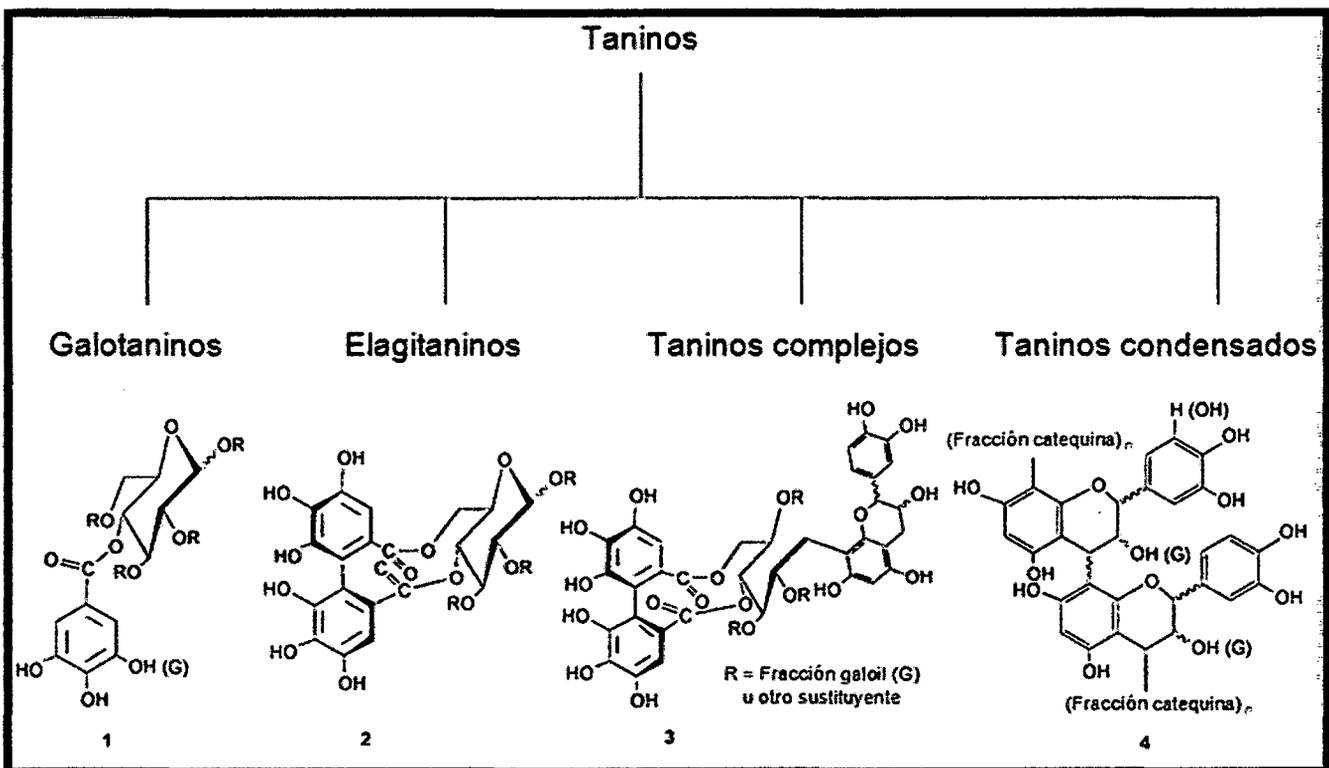


Figura 5. Clasificación de los taninos (Khanbabaee y van Ree, 2001).

2.2.2.1. Taninos hidrolizables o pirogálicos

Son derivados del ácido gálico, este es esterificado (unidos por enlaces éster-carboxilo) en el centro de un poliol, generalmente glucosa, donde los hidroxilos pueden estar parcial o totalmente esterificados con grupos fenólicos para formar taninos hidrolizables más complejos. La Figura 6, muestra que los taninos hidrolizables son

hidrolizados por ácidos (o enzimas), en un azúcar (unidad estructural, D-glucosa) (a) o en un alcohol polihídrico y un ácido fenólico carboxílico. Dependiendo de la naturaleza del ácido fenólico carboxílico; son subdivididos en galotaninos (b) y elagitaninos (d). La hidrólisis de los galotaninos, da como resultado el ácido gálico (c) mientras la de los elagitaninos el ácido hexahidroxidifénico (e), que es aislado normalmente como su dilactona estable, el ácido elágico (f). (Haslam 1966, 1989; Hagerman y Butler, 1981).

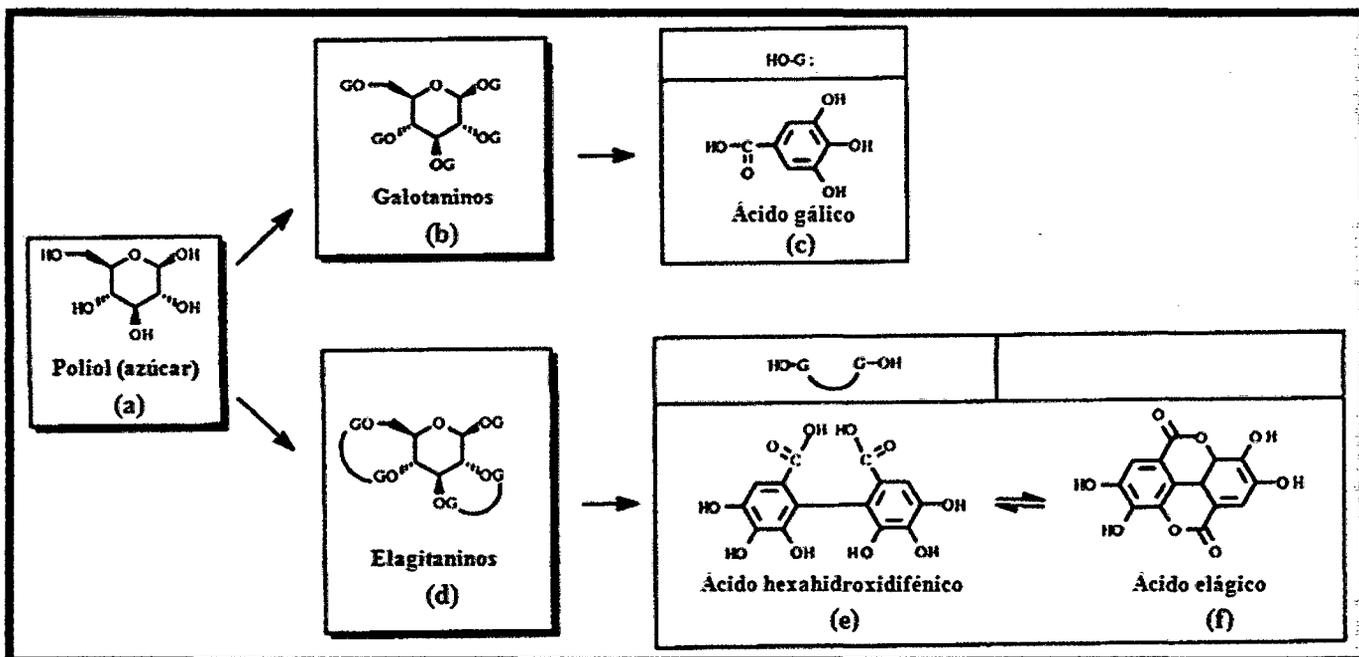


Figura 6. Taninos hidrolizables y elagitaninos (Garro et al., 1997).

A. Galotaninos

Hagerman (2002), describe a los galotaninos como esteres simples de poligaloil de glucosa, en cuya estructura (Figura 8), los grupos fenólicos que esterifican un núcleo glicosídico son constituidos por ácido gálico (Figura 6c). Las moléculas son compuestas de un núcleo de glucosa de 6 a 9 grupos galoil. Una mezcla de galotaninos es precisamente el ácido tánico (Figura 7).

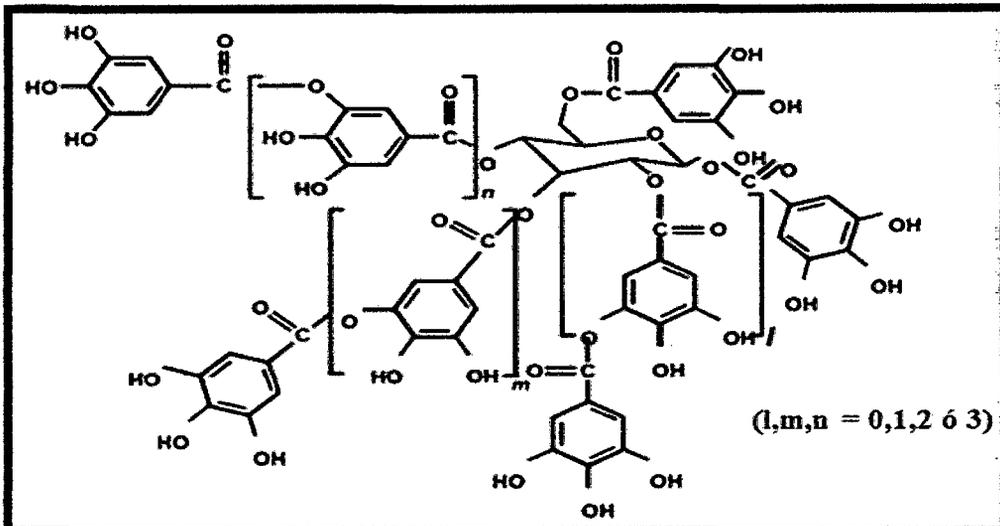


Figura 7. Estructura química del ácido tánico (Nakamura et al., 2003).

Entre los galotaninos, se pueden mencionar al que se obtiene de los frutos de *Caesalpinia spinosa*, este tanino es fácilmente hidrolizable por la acción de la enzima tanasa, esto permitió asignar la estructura de un éster poligaloilo del ácido quínico a dicho tanino, con un peso molecular aproximado de 800. Estudios efectuados por Haslam y Horler y Nursten, demostraron que los principales componentes del tanino de la tara tiene la estructura de ácido quínico de galotanino. (Figura 8) (Garro et al., 1997).

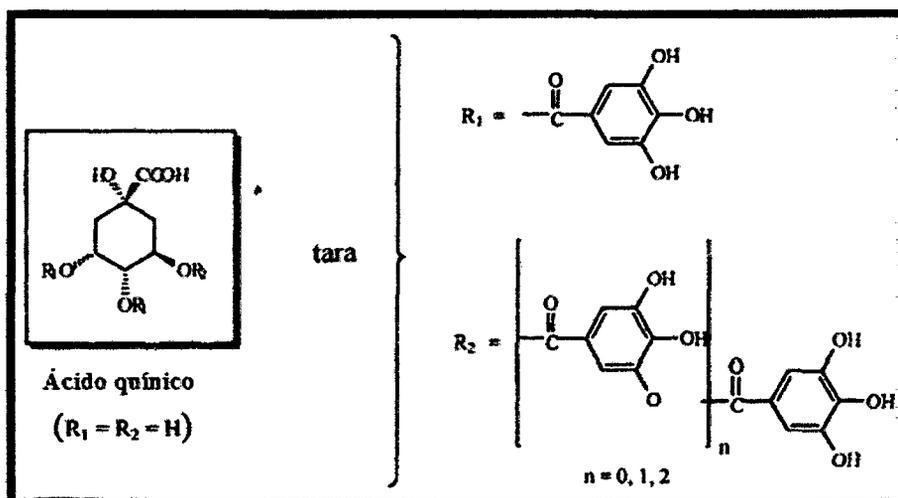


Figura 8. Estructura del ácido quínico, tanino de tara (Garro et al., 1997).

B. Elagitaninos

Los elagitaninos (Figura 9), son esteres simples de ácido hexahidroxidifénico (HHDP); los grupos fenólicos utilizados son moléculas de ácido HHDP, que pueden espontáneamente ser deshidratados para formar su dilactona estable o ácido elágico en solución acuosa (Figura 6f) (Hagerman, 2002). Estos taninos presentan un peso molecular entre 2000 y 5000 u.m.a (Deshpande et al., 1984).

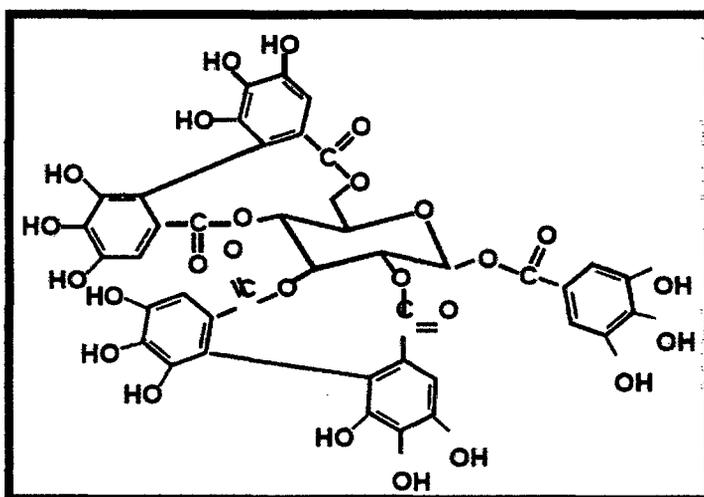


Figura 9. Estructura química de los esteres elagitaninos (Bhat et al., 1998).

2.2.3. Propiedades de los taninos

2.2.3.1. Propiedades químicas

La determinación de la estructura de los taninos hidrolizables, se ha basado en gran medida, en sus posibilidades de degradación química y en el estudio de los productos obtenidos, mediante técnicas espectroscópicas, así tenemos los siguientes:

Hidrólisis.- Los taninos pirogálicos son fácilmente hidrolizables, debido a su estructura de ésteres, mediante calentamiento en medio ácido o básico se produce la ruptura completa de los enlaces éster, con liberación del poliol y de los ácidos gálico, elágico u otros (Porter, 1989).

Interacción con proteínas.- Los taninos tienen la capacidad de formar complejos tanino-proteína, es la forma más común de interacción y como ejemplo es el curtimiento de pieles. Ello implica la aparición de enlaces de hidrógeno entre los grupos carbonílicos peptídicos de la proteína y los grupos hidroxilo fenólicos del tanino, sin la intervención de enlaces iónicos o covalentes (Hagerman y Butler, 1981). Debido a su estructura molecular, los taninos son capaces de deshacer enlaces cruzados con diferentes moléculas proteicas. En este contexto, el peso molecular de la molécula de tanino presenta destacada importancia. Al comparar di-, tri-, tetra-, y penta-galoil-glucosa, se observó que con la adición de cada galoil aumenta la eficacia de asociación con proteínas (Haslam y Lilley, 1988).

Interacción con polisacáridos.- Algunos polisacáridos permiten la inclusión de taninos y otras moléculas, capaces de hacer interacciones hidrofóbicas.

Quelantes de metales.- Los taninos pueden afectar la actividad de los iones metálicos por la quelación, debido a su naturaleza polifenólica, la quelación produce grandes pesos moleculares, por la formación de estructuras reticuladas, aumentando su insolubilización y reduciendo así, su biodisponibilidad.

Astringencia.- Es la percepción sensorial de la presencia de taninos, que promueven el acomplejamiento y precipitación de proteínas y glicoproteínas de la mucosa bucal, por la capacidad de interacción con macromoléculas (Bate-Smith, 1954).

2.2.3.2. Propiedades físicas

Los polifenoles de los cuales están compuestos los taninos, tienen características particulares, por ejemplo, el ácido tánico es un sólido blanco, incristalizable, sin olor, de sabor muy astringente, muy soluble en el agua y alcohol y poco soluble en el éter puro, precipitan en blanco por la presencia de ácidos minerales como sulfúrico, fosfórico y clorhídrico; es absorbido por las pieles y se combina con ellos. Mientras, el ácido gálico es un sólido cristalizable, de sabor astringente y ligeramente ácido, sin olor, soluble en 100 partes de agua fría y en 3 de agua caliente, y muy soluble en alcohol; no es absorbido por las pieles (Brunet y Talleda, 1867).

Así mismo, las propiedades físicas de los taninos como extractos, difieren entre sí, dependiendo de su procedencia y forma de extracción, teniendo como características físicas: aspecto, color, astringencia, humedad, pH, solubilidad en agua y alcohol (peso molecular y grado de polimerización), densidad, viscosidad e índice de refracción.

Por otra parte, los extractos tánicos comerciales, son modificados en el proceso de extracción mediante sulfitación, debido a que estos extractos si son obtenidos mediante extracción acuosa son poco solubles en agua a temperatura ambiente, presentando elevada tendencia a flocular en disolución; por ello esa modificación permite que la solubilidad en agua sea del 100% (Von Leyser y Pizzi, 1990). A continuación se muestran algunos extractos con sus respectivas propiedades físicas:

TABLA 2. Propiedades físicas de extractos tánicos comerciales y no purificados.

EXTRACTO	Humedad (%)	pH	Insolubles (%)	Densidad (g/ml)	Viscosidad (mPa.s)	Índice de Refracción
Mimosa	6,2	4,0 – 4,5	0,9	1,114	175	1,3974
Quebracho sulfitado	8,0	4,3 – 4,5	0,5	1,110	130	1,2980
Pino sulfitado		4,5	0,0	1,117	385	1,5606
Castaño vinitanón	13,8	4,1	0,0	1,130	150	1,3976
Castaño pasa	< 7	3,2	0,0	1,120	120	1,3979

Fuente: Peña, 2007.

2.3. SEPARACIÓN SÓLIDO – LÍQUIDO DE METABOLITOS

El intercambio de materia entre una fase sólida y una líquida interviene en numerosos procesos de interés químico-técnico, cuya denominación genérica es extracción. La disolución de materias sólidas, con o sin transformaciones químicas, constituye uno de los primeros pasos en un buen número de industrias, en las que se trata de utilizar un componente valioso presente entre los sólidos.

La extracción, se trata de la disolución en un disolvente apropiado de un componente o grupo de componentes que forman parte de un sólido, el cual contiene otros componentes insolubles. Existen, por tanto, dos fases: la sólida y la disolución.

Aplicaciones importantes de la extracción de sólidos con líquidos, son la extracción de aceites y grasas animales y vegetales, la extracción de minerales, el lavado de precipitados, la obtención de extractos de materias vegetales o animales, el proceso de disolución en obtención de azúcar de remolacha.

2.3.1. Tamaño de partícula del material extractable

Con frecuencia es necesario separar los componentes de muchos materiales sólidos que se presentan con dimensiones demasiado grandes para su uso, las partes vegetales se muelen hasta la obtención de virutas o astillas de pequeñas dimensiones (Geankoplis, 1998), así las tres características más importantes de una partícula individual son su composición, su tamaño y su forma. La composición determina las propiedades como la densidad. En muchos casos, sin embargo, la partícula es porosa o puede consistir en una matriz continua en la que, pequeñas partículas de un segundo material se distribuyen (Richardson's et al, 2002).

El tamaño de partícula es importante, ya que esto afecta a las propiedades tales como la superficie por unidad de volumen y la velocidad a la que una partícula se asentará en un fluido. La forma de las partículas puede ser regular, esférica o cúbica, o puede ser irregular. Las fracciones pueden diferir entre sí en el tamaño de partícula, fases o composición química (Richardson's et al, 2002; Rhodes, 2008).

2.3.1.1. Caracterización de partículas

La forma más simple de una partícula es la esfera en la que, debido a su simetría, cualquier cuestión de orientación no tiene que ser considerado, puesto que la partícula se ve exactamente de la misma forma desde cualquier dirección que se mire. Con frecuencia, el tamaño de una partícula de forma irregular se define en términos del tamaño de una esfera equivalente aunque la partícula está representada por una esfera de tamaño diferente de acuerdo con la característica seleccionada (Richardson's et al, 2002; Rhodes, 2008).

2.3.1.2. Medida del tamaño de partículas

La medición del tamaño de partícula y de la distribución del tamaño de partícula es un tema altamente especializado, por ello se disponen de diferentes técnicas para su realización.

Tamizado.- El análisis de tamices puede llevarse a cabo con un conjunto de tamices normalizados, cada tamiz inferior debe tener un tamaño de abertura más pequeño. Los tamices están disponibles en un número de serie estándar, existen varias series estándar de malla y los tamaños de las aberturas están determinados por el espesor de hilo utilizado. En el Reino Unido, British Standard (BS)⁽¹⁾ las mallas se fabrican en tamaños de malla de 300 hacia arriba. El Instituto de minería y metalurgia (IMM)⁽²⁾ son mallas más robustas. La serie Tyler, que es estándar en los Estados Unidos, es intermedio entre las dos series británicas. Los detalles de las tres series de mallas⁽¹⁾ se presentan en la Tabla 3, junto con las series de la Sociedad Americana para la evaluación de materiales (ASTM)⁽³⁾.

TABLA 3. Tamaños estándar de tamiz

Malla Fina Británica (B.S.S. 410) ⁽¹⁾			I.M.M. ⁽²⁾			U.S. Tyler ⁽³⁾			U.S. A.S.T.M. ⁽³⁾		
Tamiz	Apertura Nominal		Tamiz	Apertura Nominal		Tamiz	Apertura Nominal		Tamiz	Apertura Nominal	
Nº.	in.	µm	Nº.	in.	µm	Nº.	in.	µm	Nº.	in.	µm
						325	0,0017	43	325	0,0017	44
						270	0,0021	53	270	0,0021	53
300	0,0021	53				250	0,0024	61	230	0,0024	61
240	0,0026	66	200	0,0025	63	200	0,0029	74	200	0,0029	74
200	0,0030	76							170	0,0034	88
170	0,0035	89	150	0,0033	84	170	0,0035	89			
150	0,0041	104				150	0,0041	104	140	0,0041	104
120	0,0049	124	120	0,0042	107	115	0,0049	125	120	0,0049	125
100	0,0060	152	100	0,0050	127	100	0,0058	147	100	0,0059	150
			90	0,0055	139	80	0,0069	175	80	0,0070	177
85	0,0070	178	80	0,0062	157	65	0,0082	208	70	0,0083	210
			70	0,0071	180				60	0,0098	250
72	0,0083	211	60	0,0083	211	60	0,0097	246	50	0,0117	297
60	0,0099	251							45	0,0138	350
52	0,0116	295	50	0,0100	254	48	0,0116	295	40	0,0165	420
			40	0,0125	347	42	0,0133	351	35	0,0197	500
44	0,0139	353				35	0,0164	417	30	0,0232	590
36	0,0166	422	30	0,0166	422	32	0,0195	495			
30	0,0197	500				28	0,0232	589			
25	0,0236	600									
22	0,0275	699	20	0,0250	635	24	0,0276	701	25	0,0280	710
18	0,0336	853	16	0,0312	792	20	0,0328	833	20	0,0331	840
16	0,0395	1003				16	0,0390	991	18	0,0394	1000
14	0,0474	1204	12	0,0416	1056	14	0,0460	1168	16	0,0469	1190
12	0,0553	1405	10	0,0500	1270	12	0,0550	1397			
10	0,0660	1676	8	0,0620	1574	10	0,0650	1651	14	0,0555	1410
8	0,0810	2057				9	0,0780	1981	12	0,0661	1680
7	0,0949	2411				8	0,0930	2362	10	0,0787	2000
6	0,1107	2812	5	0,1000	2540	7	0,1100	2794	8	0,0937	2380
5	0,1320	3353				6	0,1310	3327			
						5	0,1560	3962	7	0,1110	2839
						4	0,1850	4699	6	0,1320	3360
						3,5	0,2209	5613	5	0,1570	4000
						3	0,2629	6680	4	0,1870	4760

Fuente: Richardson et al, 2002.

En el uso comercial del polvo de tara, se han adoptado los tamaños de partículas, en función de los tamices normalizados, por ello la separación en el intervalo de

tamaños entre 4 y 48 mallas recibe el nombre de «tamizado fino» y para tamaños inferiores a 48 mallas el tamizado se considera «ultra fino» (Mc Cabe et al., 1998).

Los estudios con taninos de tara, trabajaron muestras de polvo con diversa granulometría y grados o normas (que no difieren sustancialmente en las escalas); así, se utilizaron tamaños de 6 mm (Garro et al, 1996; Garrido, 2003), polvo de la malla 70 mesh (Wang et al, 2002). Por otro lado, el tamaño de partícula ha sido investigado, como factor en la extracción de taninos, encontrándose para la tara, un valor óptimo de 0.087 cm (Pérez y Quintana, 1995), mientras, Villanueva (2007), menciona que es importante denotar que el tamaño óptimo para la extracción de taninos de tara influye en la eficiencia de extracción, citando los resultados del rendimiento en función al tamaño de partícula en la Tabla 4; de forma análoga los resultados de Vásquez et al (2001), concluyeron que el bajo rendimiento de extracción de polifenoles, es consecuencia del aumento de tamaño de partícula (que limita la difusión) y la variación de la composición de las partículas con el tamaño.

Tal como muestran las referencias citadas, no existe concordancia respecto al tamaño óptimo de la partícula del polvo de la tara, utilizada para la extracción de taninos; sin embargo la extracción de taninos de especies arbóreas como el encino, arrayán, teca, melina, ciprés, mangle colorado, pino blanco y eucalipto, ha tenido valores homogéneos para el polvo de la corteza y madera, con tamaños de tamiz N° 40; 50; 60 y 70 (Akú, 2000; Saravia et al, 2002; Suchinni, 2002; Equité de León, 2004; Gómez, 2004; Cerezo, 2005; Marroquín, 2008).

TABLA 4. Rendimiento de taninos de tara en función al tamaño de partícula

Tamaño de partícula	5 mm	10 mm	15 mm	18 mm
Taninos extraídos	61,5%	60,5%	51,0%	47,0%

Fuente: Villanueva, 2007.

El efecto positivo de reducir el tamaño de las partículas han sido previamente reportados en otros estudios sobre la extracción fenólica, dando buenos resultados en otros materiales vegetales, sin embargo, los efectos positivos de la reducción del tamaño de partícula no siempre son obvios, pues, una reducción del tamaño de partícula puede obstruir el acceso disolvente a toda la superficie expuesta del sólido para liberar los compuestos fenólicos (Pinelo et al, 2005).

Kossah et al (2010), observaron una disminución en la extracción de taninos hidrolizables del zumaque cuando el tamaño de partícula aumentó de 0,5 a 2,5 mm, sin embargo, su contenido con tamaños de partícula de 0,5 y 1,0 mm no fueron significativamente diferentes, dado que las partículas pequeñas (0,5 mm) dieron lugar a dificultades como la generación de polvo, calor durante la molienda y el bloqueo de los filtros durante la extracción; 1,0 mm fue seleccionado como el tamaño de partícula óptimo. Pinelo et al (2007), reportaron que, el contenido fenólico de los extractos mejora de forma asociada con la disminución de los tamaños de partículas (125; 250; 500 y 1000 μm), siguiendo una tendencia logarítmica; no habiendo variación significativa de la densidad aparente para las partículas que oscilan entre 500 y 1000 μm , mientras que una disminución de la densidad se observó para 500 a 250 y 125 μm .

2.3.2. Naturaleza del disolvente

Un solvente es un líquido en el cual se introduce una o más sustancias para constituir una fase homogénea llamada solución. El solvente no es definido por su estructura química sino más bien por su estado físico, el estado líquido y por su uso.

2.3.2.1. Etanol

Conocido como alcohol etílico, se presenta en condiciones normales de presión y temperatura como un líquido incoloro e inflamable con un punto de ebullición de 78 °C. Mezclable con agua en cualquier proporción; a la concentración de 95% en peso se forma una mezcla azeotrópica. Su fórmula química es $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$).

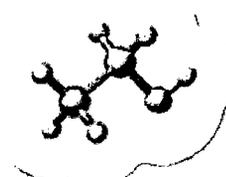
NAME	MOLECULAR FORMULA	CONDENSED FORMULA	STRUCTURAL FORMULA	MOLECULAR MODEL
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	

Figura 10. Estructura química del etanol (Kotz et al., 2008).

La figura 10, denota que etanol posee un grupo OH, y una superficie de potencial electrostático en el extremo, de carácter polar con un átomo de O parcialmente negativo y un átomo de H parcialmente positivo. El resultado es que el enlace de hidrógeno entre las moléculas de etanol es posible y hace una contribución importante a sus fuerzas intermoleculares (Kotz et al., 2008).

2.3.2.1.1. Solvatación, polaridad y solubilidad

El papel del disolvente no es pequeño, las moléculas del soluto no existen en solución como partículas desnudas; están solvatadas. En realidad, un buen solvente debe presentar el llamado poder de solvatación, o la capacidad de formar enlaces, de acuerdo a la naturaleza de los enlaces químicos formados, esto se explica con la Tabla 5, mostrando el poder de solvatación de los solventes (Recinos, 2004).

TABLA 5. Selección de los valores de acidez, A_j , y basicidad, B_j de disolventes

Solventes j	A_j	B_j	$(A_j + B_j)^{a*}$
Benceno	0,15	0,59	0,73
Acetona	0,25	0,81	1,06
Etanol	0,66	0,45	1,11
Metanol	0,75	0,50	1,25
Agua	1,00	1,00	2,00

^{a*} Los disolventes se enumeran en orden de su suma ($A_j + B_j$), que se considera como medida razonable de la "polaridad del disolvente" en términos de la capacidad de solvatación general de un disolvente

Fuente: Reichardt, 2004.

La polaridad es una de las características más importantes, ya que establece una diferencia en la carga eléctrica sobre varias porciones de una molécula. Ésta es la diferencia fundamental entre los solventes, ya que establece un punto a partir del cual pueden clasificarse. La Tabla 6, cataloga a los solventes de dos maneras: polares y no polares, entre los primeros, los más importantes son los próticos. Un solvente polar prótico es aquel que puede liberar un hidrógeno por ionización o bien es aquel que dona protones y forma puentes de hidrogeno, por ejemplo el agua y etanol (Recinos, 2004).

TABLA 6. Clasificación de los solventes con su respectiva constante dieléctrica

	División	Sub-división	Solvente	Cte. Dieléctrica a 25° C
Solventes	Polares		Agua	78,3
		Próticos	Etanol	24,3
			Acetona	20,7
		Apróticos	Acetato de etilo	6,02
	No Polares		Hidrocarburos oxigenados	Éter etílico
		Hidrocarburos no oxigenados	Hexano	1,89

Fuente: Recinos, 2004.

Al respecto, el etanol es buen disolvente de aplicación muy general, que puede ser atribuida a su polaridad intermedia y su capacidad de interaccionar con el agua mediante enlaces hidrógeno, que determinan la solubilidad mutua. El grupo hidroxilo es muy polar y, lo que es más importante, contiene un hidrógeno enlazado a un elemento altamente electronegativo: el oxígeno. Estructuralmente, el grupo hidroxilo de las moléculas de un alcohol, es capaz de formar puentes de hidrógeno.

2.3.2.2. Agua como solvente

Es evidente que el agua tiene algunas características que hacen que su uso como un disolvente sea bastante único, estas se muestran en la Tabla 7. Tiene un tamaño muy pequeño que permite a muchas moléculas de agua rodear un soluto dado y solvatarlo sin aglomeración. La superioridad del agua como disolvente, está marcada por el gran índice de polaridad, y una capacidad de donación por enlace de hidrógeno, que permiten solvatar a solutos fuertemente polares, especialmente aquellos que llevan una carga negativa (Figura 11) (Yizhak, 1998).

TABLA 7. Propiedades físicas del agua y etanol

Solvente	Tamaño (nm)	Polaridad E_T30 (kcal/mol)	Entalpía molar ΔH_v (kJ/mol)	Calor específico C_p (J/°K-mol)	Viscosidad η (mPa.s)
Agua	0,343	63,10	43,91	75,30	0,8903
Etanol	0,469	51,90	42,32	112,30	1,0830

Fuente: Yizhak, 1998.

Cuando un compuesto iónico o polar entra en el agua, que está rodeado por moléculas de agua. El tamaño relativamente pequeño de las moléculas de agua, típicamente permite a muchas moléculas de agua rodear una molécula del soluto. Los dipolos parcialmente negativos del agua son atraídos a los componentes de carga positiva del soluto, y viceversa para los dipolos positivos (Yizhak, 1998).

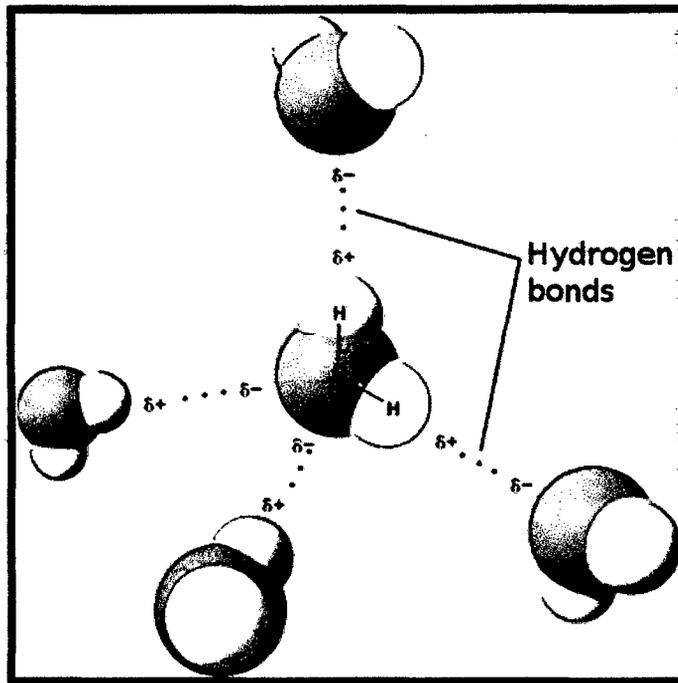
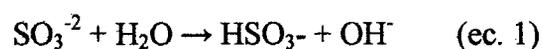


Figura 11. Enlaces de hidrógeno del agua en su momento polar (Kotz et al., 2008).

2.3.2.3. Mezcla de disolventes (etanol-agua)

Usualmente la mezcla de disolventes tiene el fin de facilitar el proceso de extracción con dos fines:

Realizar un cambio en el pH.- Por medio de una sal, un ácido o una base se puede modificar el pH de la solución extractiva, por ejemplo puede utilizarse una base como el sulfito de sodio para crear una solución alcalina que por medio de hidrólisis permita neutralizar los iones ácidos provenientes de los taninos y así permitir la extracción de los últimos. Esto debido a que la hidrólisis del sulfito de sodio produce una disolución alcalina (Montenegro, 2009).



de agua con etanol, en un porcentaje determinado, por ejemplo al 70% (p/p), puede conseguirse una solución con una constante dieléctrica adecuada para la extracción (Montenegro, 2009).

$$\kappa = \frac{78,3(30\%) + 24,3(70\%)}{100} = 40,5 \quad (\text{ec. 4})$$

Al respecto, resulta importante la selección del disolvente en la extracción de taninos; muchos han recomendado el uso de mezclas de disolventes, para poder aumentar los rendimientos. Se debe tener en cuenta, que la presencia de agua en los disolventes puede aumentar el rendimiento de extracción, pero también facilita la degradación después de la extracción (Lindroth y Pajutee, 1987), en este sentido, la elección del contenido de agua en la mezcla parece haber sido arbitraria:

En la extracción de taninos se han utilizado mezclas de solventes como: agua con el 80% de metanol, 80% de etanol y 70-80% de acetona, concluyendo que el mejor solvente de extracción de taninos de la tara fue la acetona al 80%, seguido del etanol 80% y metanol 80% (Seigler et al, 1986; Garro et al, 1996; Garrido, 2003 y Escobar y Chávez, 2008); mientras, utilizando solamente como solvente el agua destilada, se obtuvieron resultados similares respecto al porcentaje de taninos (54-58%) de tara (Pérez y Quintana, 1995; Wang et al, 2002; Lin et al, 2007 y Añanca, 2009).

Chew et al (2011), demostraron que el sistema binario-solvente da un mayor rendimiento de compuestos fenólicos, en comparación al sistema mono-solvente, sin embargo, la mayor recuperación de taninos se expuso en la concentración de etanol 100% (mono-disolvente). Este resultado podría deberse a la mayor parte de los taninos

que se presentan en formas limitadas o polimerizados son más solubles en medios moderadamente polares.

De la misma forma, Koffi et al (2010), demostraron que el sistema acuoso de etanol, era mejor en comparación a los sistemas individuales como etanol y agua, dado que la extracción acuosa de órganos de la planta deja una gran cantidad de polifenoles residuales que sólo una combinación apropiada de disolventes los extraería.

Por otra parte, la solubilidad de los compuestos fenólicos depende de su grado de polimerización, en las interacciones con otros componentes, y de la polaridad del disolvente (Mujica et al, 2009).

2.3.3. Variables de la extracción sólido - líquido

En general, los factores que afectan la extracción sólido – líquido son las siguientes:

Tamaño de las Partículas.- Los sólidos de tamaño pequeño tienen un área interfacial más grande, la distancia de difusión del soluto en el interior del sólido es más pequeña por lo que es más alta la cantidad de masa transferida, dependiendo la cantidad de masa utilizada en relación al volumen de solvente. Sin embargo, al romper completamente la estructura se puede perder la selectividad y obtener muchos productos indeseables, por lo que es necesario evaluar el tamaño de partícula óptimo.

Entre algunas consideraciones se encuentran las siguientes. El molido fino es más costoso, pero proporciona una extracción más completa y más rápida. Tiene la desventaja de que siendo el peso del líquido asociado con el sólido sedimentado tan

grande como el peso del sólido, se utilizará una cantidad considerable de disolvente para eliminar del sólido lixiviado el soluto y la solución resultante estará diluida. Las partículas trituradas grandes, por otra parte, se lixivian con más lentitud y posiblemente de modo menos completo, pero a lo largo del drenado pueden retener relativamente poca solución, requieren menos lavado y, por lo tanto, proporcionan una solución final más concentrada.

Asimismo, debe estudiarse la geometría de la partícula, pudiendo ser ésta irregular o regular. Si es regular pueden encontrarse formas cúbica, hexagonal, esférica o cilíndrica.

Otra característica importante es la porosidad, ya que esta propiedad permite que el líquido penetre a través de los canales formados por los poros dentro del sólido, aumentando así el área activa para la extracción. Sin embargo, pueden existir sólidos no porosos o con poros cerrados; causando mayor dificultad en el momento de extracción.

Finalmente, debe determinarse la densidad de la partícula observando la existencia o no de un cambio en la misma al cambiar el tamaño de la partícula, lo cual puede dar una idea de su porosidad. Esto puede llevarse a cabo con el uso de un matraz de Le Chatelier.

Tipo de Solvente.- El líquido escogido debe ser selectivo y con baja viscosidad, generalmente se usa solvente en estado puro conforme transcurre la extracción la concentración del soluto incrementa y el gradiente de concentración disminuye, y aumenta la viscosidad del líquido.

Temperatura.- La temperatura influye de manera positiva en la solubilidad del sólido en el líquido, incrementando la velocidad de extracción. Sin embargo para

extracciones de solutos orgánicos se debe tener cuidado con la influencia de la temperatura en la estructura molecular del sólido.

Agitación del fluido.- La agitación del solvente es importante, incrementa la difusión de la masa en el líquido, aumentando la transferencia de masa, la agitación de partículas finas evita sedimentaciones y da uso al área interfacial generando mayor efectividad.

Etapas de extracción.- La extracción puede llevarse a cabo en una única etapa o en etapas múltiples. Esto dependerá del equipo utilizado y de las condiciones del proceso. Por ejemplo utilizando soxhlet, el mismo sistema permite la obtención de varias etapas, sin embargo en otro tipo de equipo como un tanque o recipiente cualquiera en el que se permite que ocurra la maceración, puede trabajarse solamente en una etapa o bien en etapas múltiples.

En este último caso las diversas etapas no pueden lograrse automáticamente, sino que deberán conseguirse por medio del experimentador que deberá realizar la separación del sólido del líquido y la renovación del solvente continuamente para cada etapa. Entonces, en el caso de las etapas múltiples, sí interesa que el solvente llegue a saturación, no así en el caso de una etapa en el que este aspecto realmente no es relevante.

Finalmente, para una única etapa el gradiente de concentración disminuye en función del tiempo y para etapas múltiples también, pero en este último caso el gradiente puede recuperarse gracias a la renovación del solvente.

2.3.3.1. Equilibrio sólido - líquido

Según y Ocon y Tojo (1970) citado por Ullari (2010) e Ibarz y Barbosa-Canovas (2003); el mecanismo de la extracción de un soluto contenido en una partícula sólida mediante un líquido, se considera que ocurre en tres etapas sucesivas hasta que se alcanza el equilibrio. Estas etapas se estudian a continuación:

1ª. *Cambio de fase del soluto por inmediato contacto sólido-solvente.*- Es el paso del soluto desde la fase sólida al líquido. La disolución del soluto se realiza a través de una interfase sólido-líquido. Aunque para el estudio de esta etapa podría aplicarse la teoría de la capa límite, no ha sido desarrollada en este caso, y es por ello que suele considerarse que este fenómeno de disolución es instantáneo, por lo que no influye en la velocidad global de extracción.

2ª. *Difusión del soluto en el solvente contenido dentro de los poros del sólido por difusión cinética o molecular sin convección.*- En la mayoría de los casos, el soluto se encuentra en el interior de las partículas sólidas, siendo preciso que el disolvente se ponga en contacto con él, por lo que debe llenar los poros del sólido inerte. La transferencia del soluto desde el interior de la partícula sólida hasta su superficie, se realiza debido al gradiente de concentración existente entre la interfase sólido-líquido y la superficie exterior del sólido. Se considera que el disolvente en el interior de los poros permanece prácticamente estacionario, por lo que la transferencia de soluto desde zonas de mayor concentración al exterior, se realiza únicamente por difusión molecular. La expresión de la velocidad de transferencia de materia en esta etapa vendrá dada por:

$$N_S = -D_L \frac{dC}{dz} \quad (\text{ec. 5})$$

Donde: N_S = Densidad de flujo de materia en $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$.

D_L = Difusividad del soluto a través del disolvente en $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$.

C = Concentración de la disolución en kg/m^3 .

z = Distancia en el interior del poro en m.

Con lo que si se quiere aumentar la transferencia de materia se logrará aumentando la temperatura, ya que ello provoca un aumento de la difusividad. Además, si las partículas se desmenuzan se logra que la longitud de los poros disminuya, lo que trae consigo el que la velocidad de transferencia aumente. Aunque, en algunos casos puede ocurrir que el disolvente rompa la estructura de los sólidos inertes produciéndose partículas finas que pueden llegar a obstruir los poros, dificultando de este modo la penetración del disolvente.

3ª. Paso del soluto de la superficie del sólido a la masa de la solución, dada por la difusión y convección de la masa líquida.- Una vez que el soluto ha alcanzado la superficie de la partícula, se transfiere desde este punto hasta el seno de la disolución gracias a un gradiente de concentración, realizándose esta transferencia de materia por transporte molecular y turbulento, de forma simultánea. En esta etapa la velocidad de transferencia de materia viene dada por la expresión:

$$N_S = \frac{dM}{A dt} = K_L(C_S - C) \quad (\text{ec. 6})$$

Donde: M = Masa del soluto transferido en kg.

A = Superficie de contacto partícula-disolución en m^2 .

t = Tiempo en s.

C_s = Concentración del soluto en la superficie del sólido en kg.m^{-3} .

C = Concentración del soluto en el seno de la disolución en un instante determinado en kg.m^{-3} .

K_L = Coeficiente de transferencia de materia en m.s^{-1} .

Cada una de las etapas descritas posee su propia velocidad de transferencia, siendo la más lenta la que controla el proceso de extracción. Tal como se ha indicado más arriba, en la primera etapa la disolución del sólido se considera instantánea, por lo que no va a influir en el proceso. De las otras dos etapas, es la segunda la que suele controlar la velocidad del proceso, ya que normalmente se desarrolla lentamente, si el sistema ha llegado al equilibrio, al dejar en reposo se separarán dos fases:

- Extracto o flujo superior: es la disolución separada, formada por soluto y disolvente. También se denomina miscela.

- Refinado o flujo inferior: es el residuo formado por los sólidos inertes y la solución retenida en su seno. Si se ha alcanzado el equilibrio esta solución tendrá la misma concentración en soluto que el extracto. Y si la solución está saturada, el sólido inerte puede contener además soluto sin disolver.

2.4. EXTRACTOS CURTIENTES

2.4.1. Composición

Los extractos curtientes en general, están constituidos por:

a) La parte de los taninos (que reaccionan con el cuero crudo) y tienen fuerte *afinidad* por la estructura colagénica de la piel y son la parte curtiente del extracto.

b) Un porcentaje más o menos elevado de sustancias insolubles en agua, encontrándose en forma de suspensión o precipitado, originados de sales inorgánicas y microresiduos de fibras vegetales presentes en la materia prima. Cuando provienen de la materia vegetal extraída, son taninos de un grado de polimerización elevado y no pueden mantenerse en suspensión por el efecto peptizante de los otros componentes del extracto. Las sustancias insolubles que poseen los taninos favorecen el curtido, porque si lo que se utiliza como sustancia curtiente fuera un 100% sustancia tánica, sustancia curtiente, se produciría (a pesar de que estos fueran condicionados al pH ideal de los taninos, alrededor de 4.5-5) una sobrecurtición superficial que impediría la difusión de los taninos hacia dentro de la piel. Pero, las gomas o resinas pueden influir en la formación de precipitados que entorpecen la difusión del tanino hacia el interior de la piel. Cuando los sedimentos se originan en la curtición proceden de la hidrólisis de los taninos por precipitación de proteínas solubles o por floculación debido a cambios en las condiciones fisico-químicas originadas por la incorporación de sales de ácidos (Adzet, 1995).

c) La parte correspondiente a los no taninos, que está constituida por carbohidratos (hexosas, pentosas, disacáridos, etc.), glucoronatos complejos (gomas, hidrocoloides, etc.), ácidos orgánicos, fenoles simples que no alcanzaron la magnitud molecular de los taninos, proteínas y compuestos de lignina. Entre estos no taninos hay sustancias que no son absorbidas por la piel, pero que durante el proceso de curtición pueden evolucionar y transformarse por polimerización en verdaderos taninos que

contribuyen al curtido para el llenado de los cueros. Los no taninos intervienen activamente en el curtido porque los azúcares por fermentación de los ácidos y su aumento modifican la relación de ácido a sal (Adzet, 1995).

Todas estas sustancias son las que favorecen la penetración del tanino y evitan la sobrecurtición (Adzet, 1995; Equité de León, 2004; Gómez, 2004).

En la Tabla 8, se muestra la composición de una muestra de extracto seco de *Caesalpinia spinosa*, en la cual se indica que cerca del 70% está formada por taninos, el 25% por no-taninos y menos del 1% por insolubles. El resto corresponde a la humedad de la muestra. Esto implica que cerca del 75% de los sólidos de la mezcla está compuesta por taninos.

TABLA 8. Especificaciones del extracto de tara en polvo

Especificaciones técnicas	
Apariencia	polvo fino
Color	beige
Taninos	66 – 71,5 %
No-taninos	19 - 27 %
Insolubles	3 – 5,5 %
Densidad aparente	0,45 ± 0,05 g/cm ³
Humedad	4-5 %
Ph	3 – 4

Fuente: De la Cruz, 2004.

2.4.2. Métodos de extracción

Según lo citan: Saravia et al (2002), Gómez (2004), Cerezo (2005) y Wikipedia (2011); el procedimiento para extraer puede ser de tipo rural o industrial.

En la extracción de tipo rural, se coloca el material triturado en cubas de madera o barro y se agrega agua a la primera, hasta cubrir por completo el material vegetal, al día siguiente se transvasa el agua a la segunda y se vuelve a agregar agua caliente (no hirviendo) a la primera, al tercer día se transvasa de la segunda a la tercera y de la primera a la segunda, volviéndose a agregar agua en la primera y se repite así el procedimiento por 12 días, durante los cuales se va llenando un depósito de reserva con el agua que se considera extrajo la suficiente cantidad de material. Para evitar reacciones adversas, el agua utilizada no debe contener cal ni hierro.

En el procedimiento de tipo industrial, encontramos distintos métodos, siendo cada uno, útil para extraer los taninos de partes diferentes de la planta:

Difusión en tanque abierto.- Adecuado para corteza, frutos y hojas, se utilizan tanques de madera o cobre con agua calentada a vapor, en los que se coloca el material desmenuzado por tiempos y se rota, de forma que el agua nueva entre en contacto con el material más lixiviado, en contracorriente con el llenado de material. La temperatura debe estar por debajo del punto de ebullición (60-82 °C) para evitar que los taninos precipiten y se oscurezcan. El procedimiento dura unos 3 o 4 días.

Colado.- Recomendado para cortezas y hojas, se llena un depósito con el material desmenuzado y se lo somete a vapor de agua. Posteriormente se rocía con agua

caliente y el agua, que ya es "jugo curtiente", se retira o "cuela" por el fondo del depósito. Tarda la mitad de tiempo del de difusión en tanque abierto.

Cocción.- Utilizado en madera, el material se desmenuza y se vierte en depósitos con agua y se hierve. Cuando se alcanza el mayor concentrado posible de taninos, el que sale del primer depósito se vierte en el segundo, repitiendo el proceso y luego a un tercero. El calentado produce tanato de hierro, por lo que en la última etapa se agrega sulfito sódico o bisulfito sódico y se mantiene en agua fría. El proceso tarda un día.

Autoclave.- Utilizado en madera muy desmenuzada, se utilizan las autoclaves, donde se alcanzan temperaturas mayores al punto de ebullición del agua. El método es más económico que el de cocción porque utiliza menos agua.

Contra corriente o Sistema de lixiviación.- Se utilizan unos compartimentos, donde se coloca el material, en éstas el disolvente circula a contracorriente en forma continua, hasta salir concentrado por un vertedero. El aparato utilizado es el "clasificador de plataformas múltiples", tanque de 2 a 6 compartimentos.

Al respecto, el método de extracción dinámica o maceración dinámica de una etapa a nivel de laboratorio, utilizando agua como solvente, ha sido utilizado en forma general para la extracción de taninos de la corteza y madera del encino, arrayán, teca, melina, ciprés (Gómez, 2004; Cerezo, 2005; Marroquín, 2008).

Akú (2000), determinó el contenido tánico en la corteza de mangle colorado y pino blanco, concluyendo que se alcanza mayores rendimientos, utilizando como solvente: solución acuosa de sulfito de sodio al 1%; así también, Saravia et al (2002), aplicaron el método de extracción en etapas sucesivas con agua y solución acuosa de sulfito de sodio al 2%, para determinar el contenido tánico de la corteza de pino ocote,

encino negro y aliso común; mientras Equité (2004), determinó, que el mayor porcentaje de extracto tánico se obtiene con sulfito de sodio al 2% y el mayor porcentaje de ácido tánico se dio al utilizar agua como solvente. Suchinni (2002), concluyó que existe diferencia significativa en rendimientos de extracto tánico entre el método I de extracción sucesiva (varias etapas, utilizando soxhlet) y el método II de extracción con maceración mecánica (de una etapa, a distintas concentraciones de sulfito de sodio al 2%); mostrando que con el método I, se logra obtener un rendimiento superior pero no significativo con respecto al método II.

Por otro lado se han aplicado diversas metodologías para la obtención del extracto tánico a partir de las vainas de tara seca y molida, las cuales han sido adoptadas de forma genérica para su aplicación en diversas investigaciones:

Villacencia (1949) citado por Cacho (1974), utilizó el extractor de Koch, que consiste en una capa de cuarzo (arena), sobre la cual se coloca la cantidad de materia prima indicada para la extracción (10-15 g) se llena con agua destilada y se calienta a 65°C/40 min, mientras Antonio (1992), citado por Fernández (2006), muestra una metodología para extraer taninos hidrolizables usando agua desionizada a una temperatura de 90°C/ 1 hora, aunque existen variaciones entre temperaturas y tiempos, al igual que Saúl (1992). Consecuentemente la metodología más adoptada ha sido la extracción de una etapa extrayendo los taninos a distintos parámetros (Garro et al, 1996; Garrido, 2003; Añanca, 2009; Campos et al, 2009).

Finalmente, los rendimientos encontrados para la extracción de taninos de tara fueron semejantes: Garro et al (1996) y Garrido (2003), obtuvieron 55% de taninos; Pérez y Quintana (1995), obtuvieron un rendimiento de 54%; mientras, Añanca (2009), obtuvo 58% de taninos.

2.5. CURTICIÓN VEGETAL

El proceso de curtición con extractos vegetales, puede considerarse que comprende 2 etapas fundamentales en la marcha total del proceso de curtición vegetal:

- Hacer penetrar la solución curtiente hacia el interior de la piel.
- Que tenga lugar la fijación del tanino sobre el colágeno.

2.5.1. Teorías sobre la fijación de extractos curtientes en la piel

Adzet (1995), señala que, no hay posibilidad material de que exista una forma única de enlace tanino-proteína, ni si quiera que todo el curtiente se encuentre unido por enlaces de tipo químico más o menos fuertes, debido a que no existen suficientes grupos reactivos en las cadenas proteínicas para imaginar una tal unión. Un tanino unido a la piel comprende desde el que ha sido incorporado de una forma puramente física al secarse la solución que impregnaba en la piel y que por lo tanto es un tanino lavable con facilidad hasta el tanino que ha conseguido difundir hacia los grupos reactivos de las protofibrillas formando enlaces químicos más o menos fuertes.

Estudiando el factor espacio en el sistema proteína-tanino se puede observar que las moléculas de taninos pirogálicos pueden tener varias formas, pero en el caso de las moléculas de glucosa esterificada con 5 grupos di-galoilos forman un volumen de unos $5 \times 5 \times 12 \text{ \AA}^{\circ}$. Por parte del colágeno, las zonas del mismo con estructura ordenada o cristalina tienen unas dimensiones entre cadenas adyacentes del orden de $16-17 \text{ \AA}^{\circ}$ por una anchura de unos 10 \AA° (Boleda, 1962). Por consiguiente resulta factible que las moléculas individuales de los taninos alcancen la estructura fina del colágeno, hasta llegar a ponerse en contacto con sus grupos reactivos especialmente en la zona

cristalina, lo cual no debe ocurrir con tanta facilidad en las zonas desordenadas ya que los espacios libres son menos regulares.

En relación a los grupos reactivos del colágeno, éste contiene principalmente grupos neutros de tipo hidroxilo y peptídicos, grupos ácidos formados por carboxílicos y los grupos básicos del tipo amino y guanidino. Las micelas de todos los taninos poseen muchos grupos fenólicos y algunos tipos contienen grupos carboxílicos en pequeña proporción. A pH 3,5 – 4,5 los grupos carboxílicos se encuentran parcialmente ionizados y los grupos hidroxílicos sin ionizar. A parte de estos grupos las moléculas de tanino contienen estructuras con dobles enlaces conjugados y sustituyentes capaces de entrar en resonancia, que forman dipolos débiles pero que al existir en gran cantidad son capaces de múltiples enlaces. Una propiedad característica de los taninos, es su multifuncionalidad que le permite reaccionar al mismo tiempo con varios grupos reactivos del colágeno. De esta manera se estabiliza la estructura de la proteína y se le confiere una cierta estabilidad hidrotérmica (Adzet, 1995; Covington, 1997). Las fuerzas de enlaces entre taninos y el colágeno son de un tipo lábil al agua, es decir, que se hidrolizan fácilmente. Las mezclas de disolventes orgánicos y agua presentan su máxima acción descurtiente a una determinada concentración.

Por otra parte, se indica que la teoría de curtición vegetal más aceptable en la actualidad es que los taninos y el colágeno se unen por enlaces múltiples del tipo puentes de hidrógeno (ver Figura 12) y por enlaces dipolares, es decir por enlaces no covalentes y por consiguiente son reversibles con cierta facilidad. Estos enlaces se forman principalmente entre los grupos hidroxílicos de los taninos y los grupos peptídicos o amídicos de la proteína, pero no se descarta la posibilidad de que se puedan

formar enlaces por puentes de hidrógeno en los cuales intervengan otros grupos reactivos tanto por parte de la sustancia piel como de los taninos (Adzet, 1995).

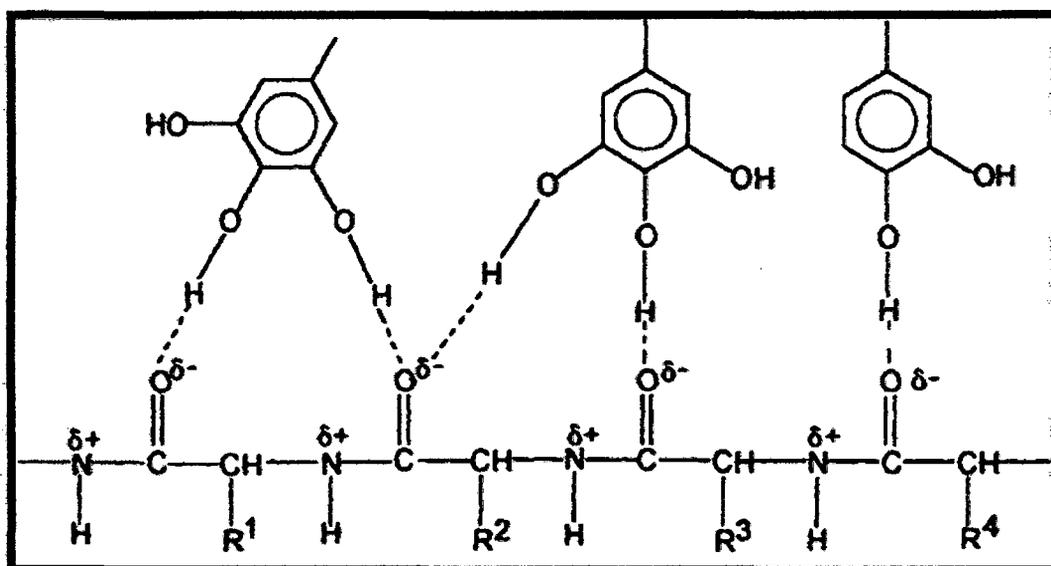


Figura 12. Modelo de enlace de puentes de hidrógeno entre los polifenoles de las plantas y el colágeno (Covington., 2011).

La cantidad de tanino que es capaz de penetrar hasta las protofibrillas y formar uniones transversales que estabilicen la proteína es muy escasa. Las moléculas de taninos o no-taninos unidas a un solo punto reactivo de las cadenas colagénicas impiden que este grupo intervengan en los enlaces transversales. El curtiente depositado entre las fibras evita que durante el secado se unan entre ellas por simple interposición, por lo cual las fibras quedan sueltas y el cuero resulta flexible. El curtiente no combinado proporciona al cuero la curtición vegetal sus características propias (Adzet, 1995).

Naturalmente es posible la formación de agregados superiores unidos a otros que ya están fijados sobre el colágeno, por puentes de hidrógeno a la manera de formación

de una serie de micelas semejantes a las existentes en la solución tánica, siendo por ello indeterminada la cantidad de tanino que pueden fijarse a la piel (Adzet, 1995).

La mayor parte de la curtición vegetal se produce en el lado ácido del punto isoelectrico del colágeno; es decir: que la proteína tiene una carga positiva. Por otro lado, los curtientes, siendo sustancias fenólicas, no es probable que estén cargados negativamente en esos niveles ácidos del pH. Es especialmente improbable que una mayor acidez, esto es, un pH más bajo, aumentara la fijación si intervinieran fuerzas electrovalentes.

2.5.2. Efecto de la curtición vegetal en las características finales del cuero

Estabilidad térmica.- La hidroxiprolina es un aminoácido específico al colágeno, responsable de la estabilidad hidrotérmica. Cuando el colágeno está hidratado, la matriz puede ser degradada por el aumento de la temperatura, al mismo tiempo, los enlaces de hidrógeno en la triple hélice se rompen, observados como contracción, lo que lleva a la gelatinización. La estabilidad hidrotérmica de colágeno puede ser alterada por muchas reacciones químicas diferentes, así los efectos de algunas de estas modificaciones químicas se resumen en la Tabla 9, donde se midió la temperatura de desnaturalización por el inicio perceptible de contracción (Covington et al, 2008).

TABLA 9. Efectos de las modificaciones químicas en la temperatura de contracción

Modificación química	Desnaturalización de la temperatura (°C)
Ninguno	60
Sales metálicas: Al(III), Ti(IV), Zr(IV)	70-85
Polifenoles de plantas: galotaninos o elagitaninos	75-80
Polifenoles de plantas: flavonoides	80-85
Agente sintético de curtido: fenoles polimerizados	75-85
Aldehído: formaldehído o glutaraldehído	80-85
Aldehído: sal de fosfonio u oxazolidina	80-85
Sulfato básico de cromo (III)	105-115
Combinación: galotanino + Al(III)	105-115
Combinación: Polifenoles flavonoides + oxazolidina	105-115

Fuente: Covington et al, 2008.

Con respecto al poder curtiente de la tara, Villanueva (2007), menciona que el tanino del polvo de tara tiene valores poco significativos de sustancias colorantes, por lo que se emplea para producir cueros muy claros y resistentes a la luz; Jianxun et al (2004), estudiaron las propiedades del extracto de tara, comparado con otros extractos, en la curtición de piel de oveja y búfalo para muebles de cuero, los resultados muestran que el extracto tiene más ventajas que otros en sus propiedades. La temperatura de la contracción de la piel curtida aumento a 28 °C, al mismo tiempo, las propiedades físicas del cuero recurtido fueron: estiramiento (41%), resistencia a la tensión (18MPa) y punto de ruptura de la flor (89N/mm), encontrándose dentro de la norma nacional.

Por otro lado, la resistencia a la tracción y el porcentaje de elongamiento, indican la pertinencia de un cuero a elongarse fácilmente sin rompimiento de las fibras de colágeno para poder adquirir la forma del artículo al cual va a ser destinado, que puede deberse a lo manifestado por Artigas, M. (1987). Que indica que las buenas características del material curtiente, se determina en la calidad de las características físicas, sensoriales y la facilidad que tengan durante el curtido de formar enlaces muy fuertes entre el curtiente y los grupos carboxílicos del colágeno; y, su intervención es primordial para la elongación que presenten las pieles. El extracto de tara, impide que las fibras de colágeno se aglutinen en granos al secar, para que quede un material poroso, suave y flexible y que es muy resistente a la tracción y abrasión (Guaminga, 2011).

En cuanto a los taninos, un peso molecular (PM) alto y un impedimento estérico, no le permitiría fijarse a las proteínas (Hagerman, 1992; Mueller-Harvey y Mc Allan, 1992). La unión de la proteína depende igualmente de la naturaleza química de los taninos (Bennick, 2002). En el caso de las proteínas, los taninos son muy afines a las proteínas de conformación abierta, de un PM superior a los 20kDa y ricas en aminoácidos como la prolina y la hidroxiprolina (Hagerman, 1992; Clauss et al., 2005). Además, la precipitación de las proteínas se ve favorecida en pH isoelectrico de las proteínas implicadas (Hagerman, 1992; Mueller-Harvey y Mc Allan, 1992).

III. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. MATERIA PRIMA

Para la experimentación, se utilizaron muestras del fruto de la tara (*Caesalpinia spinosa*), procedentes del distrito de Soraya, provincia de Aymaraes, región de Apurímac y suministradas por la Asociación de Productores Agropecuarios de Soraya. La recolección y acondicionamiento de los frutos, estuvieron sujetas a los parámetros indicados por la publicación de Solid OPD et al (2008), siendo el factor controlado la humedad de las vainas (< 10-12%).

3.2. LUGAR DE DESARROLLO

Laboratorio de Química General y Ambientes para el ensayo de curtiembre de la Escuela Académico Profesional de Ingeniería Agroindustrial de la Universidad Nacional Micaela Bastidas de Apurímac, así como el laboratorio de ensayos físicos para cueros del CITEccal (Centro de Investigación Tecnológica del Calzado).

3.3. EQUIPOS, MATERIALES Y REACTIVOS

3.3.1. Equipos

- Balanza analítica Adventure
Marca: Ohaus Modelo: AR1140
- Bomba de vacío Vacuubrand,
Modelo: MZ2C CE00
- Plancha de calentamiento
AXIOM, Modelo: 2MLH
- Estufa eléctrica Memmert, Modelo:
GMbHtCo.KG

- Baño maría Kernnel
- Espectrofotómetro GENESYS 20, Modelo: 4001/4
- Molino de martillos DEL KYRIOS, Modelo: motovario
- Tamizador Sound Enclosure W.S. TYLER, Modelo: R - 30050
- Termocupla (0-100°C)

3.3.2. Materiales

- Picnómetro de 10 ml
- Matraces esféricos de fondo plano de: 250 y 500 ml
- Matraz kitasato de 100 y 250 ml
- Condensador de bolas y de serpentín
- Probetas de 25, 50 y 100 ml
- Beakers de 50, 100 y 250
- Fiolas de 25, 50 y 100 ml
- Frascos de vidrio de color ámbar
- Tubos de ensayo de 5 y 10 ml
- Bureta de 25 y 50 ml
- Pipetas de 0.5, 1, 2 y 5 ml
- Placas Petri
- Embudo de vidrio
- Varilla de agitación
- Mortero y pilón
- Espátula
- Embudo buchner
- Papel filtro N° 4
- Recipientes de polietileno
- Marcadores

3.3.3. Reactivos

- Agua
- Agua destilada
- Etanol (96%)
- Sulfito de sodio (grado analítico)
- Éter de petróleo

- Indicador: Índigo de Carmín 0.1%
- Titulante: Permanganato de potasio 0.5N
- Ácido sulfúrico (2 N)
- Rodanina
- Metanol puro
- Solución de hidróxido de potasio (0.5 N)
- Ácido gálico extra puro Aldrich
- Sulfuro de sodio
- Cal
- Sulfato de amonio
- Bisulfito de sodio
- Enzimas Oropon
- Ácido fórmico
- Sal de mesa
- Sal de alumbre

3.4. EXTRACCIÓN DE LA SOLUCIÓN TÁNICA DE LA TARA

3.4.1. Obtención del polvo de las vainas de tara

Para la obtención del polvo de tara, se realizó el siguiente procedimiento:

Selección.- Se limpiaron las vainas y se eliminó todo material extraño como palos, piedras y otros materiales, así mismo, se seleccionaron las vainas y se descartaron las que se encontraban en mal estado: húmedas, podridas, partidas, etc.

Trillado o Molienda gruesa.- Llamada también despepitado, el cual, se realizó manualmente debido a las características físicas de las vainas. En este proceso se separó el polvo de la vaina y la fibra de la semilla. Cabe mencionar que parte de la vaina

trillada de tamaño considerable, que no se encontraba en forma de polvo, se separó para pasarlo directamente en el proceso de tamizado.

Molienda fina.- Posteriormente, el polvo de la vaina y la fibra fueron sometidos a este proceso para homogenizar el tamaño de la partícula, para ello se dispuso de 2 tipos de molienda de acuerdo a los tamices estándar del molino. Esto fue realizado con un molino eléctrico.

Tamizado.- Luego, tanto la harina como parte de la vaina trillada obtenida se pasaron por una serie Tyler de tamices normalizados, de las cuales, se separaron las muestras provenientes de los tamices N° 3,5; 16 y 60 mesh.

Almacenado.- Las muestras colectadas, fueron almacenadas en bolsas plásticas y en un lugar fresco y seco (15–18°C; 65% HR), sin exposición a la luz; así se evitó que sufrieran alteraciones por factores ambientales.

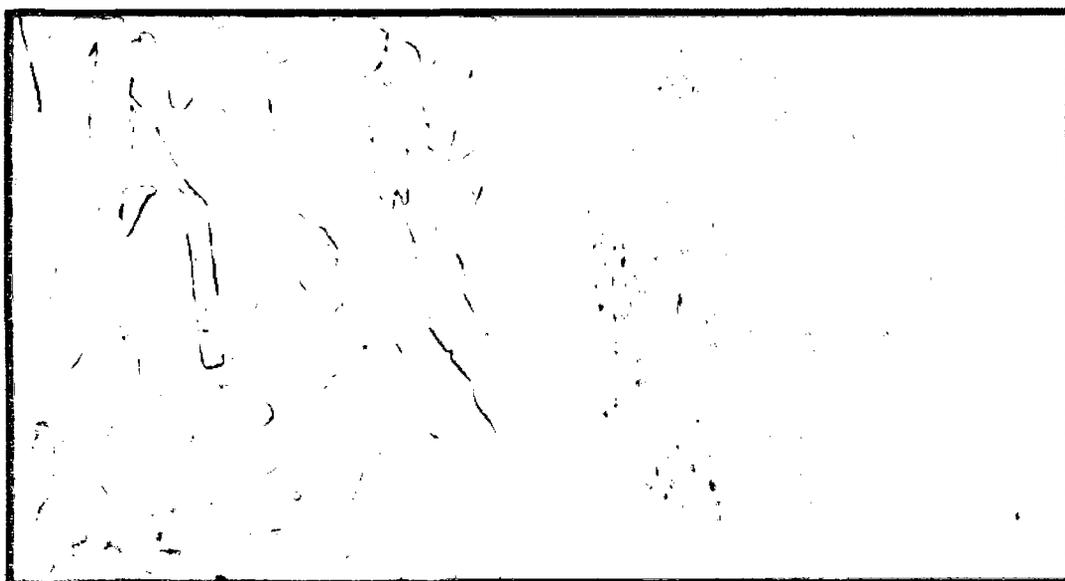


Figura 13. Vainas y polvo de tara.

En la Figura 13, se aprecian las vainas de tara como materia prima y el polvo como producto terminado y en la Figura 14, se presenta el diagrama del proceso seguido para obtener el polvo de tara.

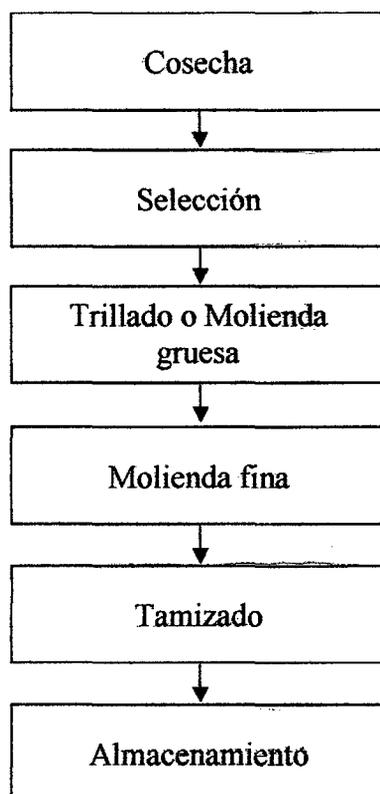


Figura 14. Diagrama para la obtención de polvo de tara.

3.4.2. Extracción de las soluciones tánicas

Se estudiaron 2 métodos de extracción como planteamiento de la investigación, los cuales son detallados a continuación mediante diagramas de flujo:

3.4.2.1. Método 1: Extracción de una etapa con solución etanólica (20% agua)

El método utilizado, se basó en los estudios y modificaciones de: Garro et al (1996), Garrido (2003), Añanca (2009) y Campos et al (2009), adoptando los parámetros convenientes, este se describe continuación:

Paso 1.- Se pesaron las muestras de polvo de tara para cada observación, y cada muestra se colocó en un matraz esférico de fondo plano de 250 ml. Conteniendo en su interior, un magneto de agitación.

Paso 2.- Luego, se agregó la solución etanólica (95°) al 80% y agua al 20%, haciendo una relación polvo/solvente de 1:5.

Paso 3.- Seguidamente, se armó e incorporó el sistema de reflujo, para mantener la solución en la plancha de calentamiento con agitación a una temperatura de 65 °C, durante 45 minutos.

Paso 4.- Posteriormente, la solución obtenida se filtró al vacío en un matraz con pico, conectado a una bomba de vacío y un embudo buchner con papel filtro N° 4, a una temperatura menor a 50 °C.

Paso 5.- A continuación, el extracto filtrado se colocó en placas petri y se llevó a secar en la estufa a una temperatura de 55 °C, hasta obtener una película de extracto seco.

Paso 6.- Luego, se colectaron las películas secas de las placas, y se condujeron a un mortero para triturarlas con un pilón hasta obtener un polvo fino.

Paso 7.- Finalmente, el extracto tánico seco molido, se almacenó en un envase hermético de color ámbar, alejado de la luz y humedad.

3.4.2.2. Método 2: Extracción de etapas sucesivas con solución acuosa de sulfito de sodio al 2%

El método utilizado, se basó en los estudios y modificaciones de: Saravia et al (2002) y Equite (2004), este se describe en la Figura 15.

Paso 1.- Se pesaron las muestras de polvo de tara para cada observación, y cada muestra se colocó en un matraz esférico de fondo plano de 250 ml. Conteniendo en su interior, un magneto de agitación.

Paso 2.- Luego, se agregó agua destilada al 100% haciendo una relación polvo/solvente de 1:5.

Paso 3.- Seguidamente, se armó e incorporó el sistema de reflujo, para mantener la solución en la plancha de calentamiento con agitación a una temperatura de 65 °C, durante 45 minutos.

Paso 4.- Posteriormente, la solución obtenida se filtró (primer residuo) al vacío en un matraz, con embudo buchner y papel filtro N° 4, conectado a una bomba de vacío, a temperatura < 50 °C, el filtrado se secó en una estufa a 55 °C (primer extracto).

Paso 5.- A continuación, el primer residuo se sometió a una segunda extracción (segundo residuo), bajo las mismas condiciones de la primera, con el mismo volumen de agua adicionando sulfito de sodio al 2%. Luego se filtró y seco (segundo extracto).

Paso 6.- Seguidamente, el segundo residuo se sometió a una tercera extracción, bajo las mismas condiciones anteriores, con el mismo volumen de agua adicionando sulfito de sodio al 2%. Luego se filtró al vacío y seco en estufa (tercer extracto).

Paso 7.- Finalmente, los tres extractos tánicos secos, se molieron finamente y se almacenaron en envases herméticos de color ámbar.

3.5. EVALUACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LOS EXTRACTOS TÁNICOS

3.5.1. Densidad real

Para la determinación de la densidad real se aplicó el método del picnómetro a una temperatura de 20 °C, utilizado exclusivamente para partículas o polvos, su desarrollo se registra en el Anexo 1.

3.5.2. Solubilidad en agua

Para la determinación de la solubilidad en agua a temperatura ambiente, se aplicó la Norma TAPPI T 207 om-93. (TAPPI., 1999), el desarrollo se registra en el Anexo 2.

3.5.3. Porcentaje de taninos

Se utilizó el método modificado de Lowenthal (Adaptado del Método volumétrico de la A.O.A.C. Edición 14 -1984), para determinar cuantitativamente el

contenido (en porcentaje) de taninos presentes en una muestra de extracto tánico en polvo; el desarrollo se registra en el Anexo 3.

3.5.4. Ácido gálico

Se utilizó el método de la Rodanina Metanólica (Inoue y Hagerman, 1988), su principio se basó en la reacción de la rodanina con la estructura de ácido gálico libre (grupos hidroxilo adyacentes del ácido gálico), para dar un cromóforo leído a una longitud de onda de 520 nm.; el desarrollo se registra en el Anexo 4.

3.6. PROCESO DE CURTIEMBRE

3.6.1. Método para la obtención de cuero badana

La fabricación de cuero badana, se realizó de la siguiente forma:

Selección y acondicionamiento.- Se utilizó piel fresca de ovino proveniente del camal frigorífico de la ciudad de Abancay, previo a los criterios de selección: raza, sexo, promedio cercano de edades, y descartando a su vez, aquellas con defectos físicos. Una vez seleccionadas, inmediatamente se pesaron las pieles y se condujo al Laboratorio de Operaciones Unitarias, para efectuar un lavado con agua.

Pelambre.- Seguidamente, se utilizó agua en la proporción (1:2) piel/agua, en la que previamente se disolvió, solo en agua 2/3 del sulfuro de sodio (2,5%) y 1/3 de cal, y luego de ello se colocó la piel añadiendo la diferencia de sulfuro de sodio y cal, esto se

rodó o removió constantemente durante 8 horas. Posteriormente, se limpió la lana, se descarnó en el lado carne y enjuagó 2 veces con agua y se realizó el pesado.

Encalado.- A continuación, se utilizó agua en la proporción (1:2) piel en tripa/agua, en la que se disolvió cal (2%) y colocando la piel, se removió y dejó en reposo 1 día. Posteriormente se lavó y enjuagó 2 veces con agua.

Desencalado.- Luego, se utilizó agua en la proporción (200%) a 35°C y en ella se disolvió sulfato de amonio (1,2%) con bisulfito de sodio (1,8%) y se adicionó la piel, para rodar o remover por un espacio de 2 horas. Posteriormente, se enjuagó la piel.

Rendido.- Seguidamente, se utilizó agua en la proporción (1:2) piel/agua a 35°C, y en ella se disolvieron las enzimas OROPON (2%), y se adicionó la piel para mantenerla por espacio de 2 horas, removiendo constantemente. Posteriormente, se enjuagó y pesó nuevamente la piel.

Piquelado.- A continuación, se utilizó agua (200%), 10% de sal y 2% de ácido fórmico. En primer lugar se disolvió la sal en el agua e incorporo la piel, para rodarla por espacio de 15 minutos. Luego se añadió 10% de ácido fórmico (1:10) ácido fórmico/agua, rodando por espacio de 5 horas consecutivas hasta el día siguiente. Posteriormente se enjuagó la piel, para cortarla en 6 muestras (30cm x 30cm); pesando cada muestra para trabajar posteriormente en el curtido.

Curtido.- Se, utilizó una concentración de 10% del extracto tánico de tara en polvo, el cual se preparó, hirviendo el extracto en agua. Primero, en cada recipiente para

cada muestra, se adicionó agua (1:2) piel/agua, luego, se adicionó el extracto tánico hervido, con sal de alumbre 1,2% y sal 1%; se mezcló y añadió las muestras de piel. Se dejaron las muestras por un espacio de 2 días a 35 °C, removiendo constantemente, hasta observar que la piel al lado carne se hizo áspera y de color amarillento. Posteriormente se escurrieron las pieles y enjuagaron con agua.

Secado.- Finalmente, las muestras de piel curtidas se estiraron en un tablero y se dejaron secar a la sombra. Posteriormente, se almacenaron hasta su análisis.

3.7. EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD CURTIENTE EN PIELES

3.7.1. Temperatura de encogimiento del cuero

Se aplicó el método descrito en la NTP 291.036:2007. PELETERÍA. Ensayos físicos. Determinación de la temperatura de contracción, para determinar la temperatura de encogimiento del cuero curtido al vegetal, la cual es directamente proporcional al contenido de tanino fijado en el colágeno.

3.7.2. Resistencia a la tracción del cuero

Se aplicó el método descrito en la NTP ISO 3376 2007. CUERO. Ensayos físicos y mecánicos. Determinación de la resistencia a la tracción y del alargamiento. En el cual, el cuero se extiende a una velocidad específica, hasta que las fuerzas llegan a un valor predeterminado o hasta que se rompa la pieza de ensayo.

3.7.3. Porcentaje de elongamiento del cuero

Se aplicó el método descrito en la NTP ISO 3376 2007. CUERO. Ensayos físicos y mecánicos. Determinación de la resistencia a la tracción y del alargamiento.

3.8. DISEÑO EXPERIMENTAL

El análisis estadístico se realizó con un arreglo factorial al azar de 2 x 3, que consiste en 6 tratamientos, cada tratamiento se realizó por triplicado con un total de 18 observaciones, cuyos resultados fueron evaluados estadísticamente a fin de determinar las diferencias significativas entre ellos. Se utilizó el software StatGraphics Centurion versión 16.1.11 e Infostat versión libre 2011.

Modelo estadístico

El diseño factorial a*b se describe mediante el comportamiento de la respuesta Y.

$$Y_{ij} = \mu + A_i + B_j + (AB)_{ij} + \varepsilon_{ij}$$

$$i = 1, 2, \dots, a$$

$$j = 1, 2, \dots, b$$

Donde:

Y_{ij} : Observación individual.

μ : Media general.

A_i : Efecto del nivel i -ésimo del factor A.

B_j : Efecto del nivel j del factor B.

$(AB)_{ij}$: Efecto de la interacción doble en el nivel ij .

ε_{ij} : Error aleatorio en la combinación ij .

Todos los efectos cumplen la restricción de sumar cero, es decir, son desviaciones respecto a la media general μ .

A_i : Método de extracción: (2 niveles; i = 1; 2)

A₁ = Extracción de una etapa (20% agua y 80% etanol)

A₂ = Extracción de etapas sucesivas (100% agua)

B_j : Tamaño de partícula del polvo de tara: (3 niveles; j = 1; 2; 3)

B₁ = 3,5 mesh

B₂ = 16 mesh

B₃ = 60 mesh

Tabla 10. Operacionalización de variables

Observaciones	Tamaños de partícula								
	3,5 mesh			16 mesh			60 mesh		
Métodos de Extracción	R ₁	R ₂	R ₃	R ₁	R ₂	R ₃	R ₁	R ₂	R ₃
Extracción de una etapa (20% agua y 80% etanol)	O ₁	O ₂	O ₃	O ₄	O ₅	O ₆	O ₇	O ₈	O ₉
Extracción de etapas sucesivas (100% agua)	O ₁₀	O ₁₁	O ₁₂	O ₁₃	O ₁₄	O ₁₅	O ₁₆	O ₁₇	O ₁₈

Donde:

R₁, R₂ y R₃: Son las repeticiones, y O_{1; 2; ...; 24}: Son las observaciones realizadas

Para el análisis de comparación de medias, se utilizó la prueba de Tukey, para testar la hipótesis nula, con α siendo exactamente el nivel global de significancia, cuando las muestras tienen tamaños iguales, al ser una prueba más rigurosa a Duncan.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1. ANÁLISIS DE LAS EVALUACIONES FISICOQUÍMICAS

4.1.1. Resultados del análisis de la densidad real

En la Tabla 11 y Figura 15, se presentan los resultados para los valores de la densidad real de 18 extractos tánicos, en función al método de extracción y tamaño de partículas; los resultados son la media de 3 mediciones.

Tabla 11. Densidad promedio de los extractos tánicos

Experimentos	Tamaño de partículas			Desviación estándar
	3,5 mesh	16 mesh	60 mesh	
Método de extracción	Densidad real (g/ml)			
M1: Extracción de una etapa (20% agua y 80% etanol)	1,18 ± 0,09	1,43 ± 0,09	1,39 ± 0,09	0,13452
M2: Extracción de etapas sucesivas (100% agua)	1,51 ± 0,09	1,55 ± 0,09	1,53 ± 0,09	0,01711
Desviación estándar	0,23698	0,08363	0,09435	-

La Tabla 11, denota que existe un mayor grado de dispersión en las densidades reales, que corresponden a la Extracción de una etapa o M1 (independientemente de los tamaños de partícula); por el contrario, independientemente del método de extracción, los tamaños de partícula muestran menor grado de dispersión.

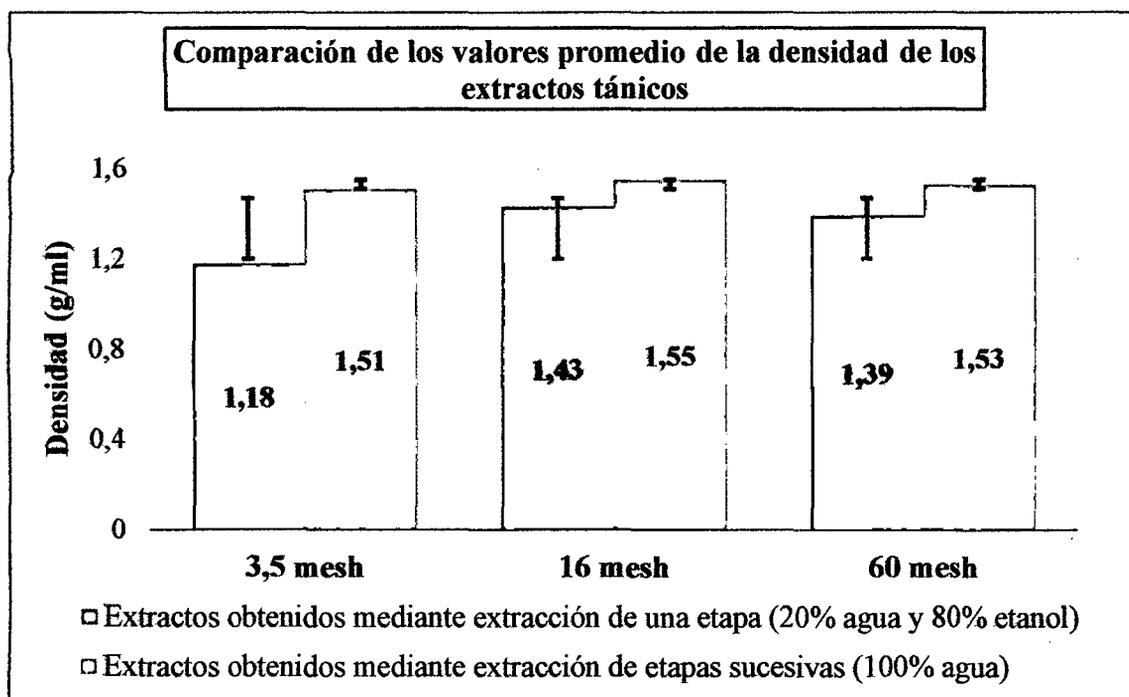


Figura 15. Gráfico comparativo de las densidades (Elaboración propia, 2012).

Gráficamente, se deduce que el extracto obtenido de la extracción de etapas sucesivas con el tamaño 16 mesh, reporta el mayor valor de la densidad; sin embargo, el mejor valor que se acerca a la densidad real, es el extracto obtenido de la extracción de una etapa con el tamaño 3,5 mesh. En la Tabla 12 se muestra el análisis de varianza.

Tabla 12. Análisis de varianza (ANOVA) para la densidad de los extractos tánicos

Fuente	Gl	Suma de Cuadrados	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
EFFECTOS PRINCIPALES					
A: Método de extracción	1	0,182006	0,182006	7,47	0,0162*
B: Tamaño de partícula	2	0,0660778	0,0330389	1,36	0,2894
INTERACCIONES					
AB	2	0,0400111	0,0200056	0,80	0,4729
RESIDUOS	12	0,341011	0,0243579		
TOTAL (CORREGIDO)	17	0,589094			

* Denota un efecto altamente significativo sobre la densidad con un 95% de confianza.

El análisis de varianza de la Tabla 12, reporta una alta influencia del método de extracción sobre los extractos tánicos, por el contrario, no se reporta una influencia significativa del tamaño de partículas. El análisis riguroso de comparación de medias, para los métodos de extracción se muestra a continuación, usando la prueba de Tukey.

Tabla 13. Prueba de Tukey para tratamientos influenciados por el método de extracción - Densidad.

Método	Medias	N	
M2: Extracción de etapas sucesivas (100% agua)	1,53	9	A
M1: Extracción de una sola etapa (20% agua y 80% etanol)	1,33	9	B

Medias con una letra distinta son significativamente diferentes ($p \leq 0,05$).

Al respecto, los resultados de la Tabla 13 denotan una considerable diferencia significativa entre los métodos de extracción, teniendo la mejor coincidencia bibliográfica la perteneciente a M1; este hecho se atribuye a las diferencias en las masas moleculares de los extractos, dado que el poder de solvatación o polaridad y la constante dieléctrica del agua-M2 (100% agua) es mayor al etanol-M1 (20% agua/80% etanol) (Yizhak, 1998; Reichardt, 2004; Recinos, 2004). Es por ello, la alta densidad de M2, que no solo se compone de taninos, sino también en su extracción se compone de carbohidratos (hexosas, pentosas, disacáridos, etc.), glucoronatos complejos (gomas, hidrocoloides, etc.), ácidos orgánicos, fenoles simples que no alcanzaron la magnitud molecular de los taninos, que incidieron en la elevada densidad (Adzet, 1999).

Por otro lado, a pesar que el tamaño de partículas no influye significativamente, los resultados de Pinelo et al (2007), hacen referencia a que no existe variación significativa en la densidad, para los tamaños entre 32 y 16 mesh; observando además una disminución de la densidad para tamaños de 32; 60 y 115 mesh; este efecto se

muestra en los resultados del presente estudio para los métodos M1 y M2; así mismo, los resultados de la densidad de este estudio, son mayores a los reportados por Peña (2007) y Cano (2009), para otras fuentes de taninos (1,11-1,12 g/cm³).

4.1.2. Resultados del análisis de la solubilidad

En la Tabla 14 y Figura 16, se presentan los resultados para los valores de la solubilidad de 18 extractos tánicos, en función al método de extracción y tamaño de partículas; los resultados son la media de 3 mediciones.

Tabla 14. Solubilidad promedio de los extractos tánicos.

Experimentos	Tamaño de partículas			Desviación estándar
	3,5 mesh	16 mesh	60 mesh	
Método de extracción	Solubilidad (%)			
M1: Extracción de una etapa (20% agua y 80% etanol)	93,9 ± 0,64	95,5 ± 0,64	95,6 ± 0,64	0,0092
M2: Extracción de etapas sucesivas (100% agua)	95,5 ± 0,64	96,1 ± 0,64	96,3 ± 0,64	0,0128
Desviación estándar	0,0113	0,0186	0,0079	-

La Tabla 14, reporta un mayor grado de dispersión en la solubilidad de extractos, que corresponden al tamaño 16 mesh y al M2; por el contrario, el tamaño 60 mesh y el M1 exponen la menor desviación estándar y por ende tienen datos menos dispersos, acercándose más a sus respectivas medias.

Como se puede observar en la Figura 17, no existe mayor grado de dispersión en los datos registrados para las solubilidades correspondientes a los todos las observaciones, independientemente del método de extracción y el tamaño de partículas.

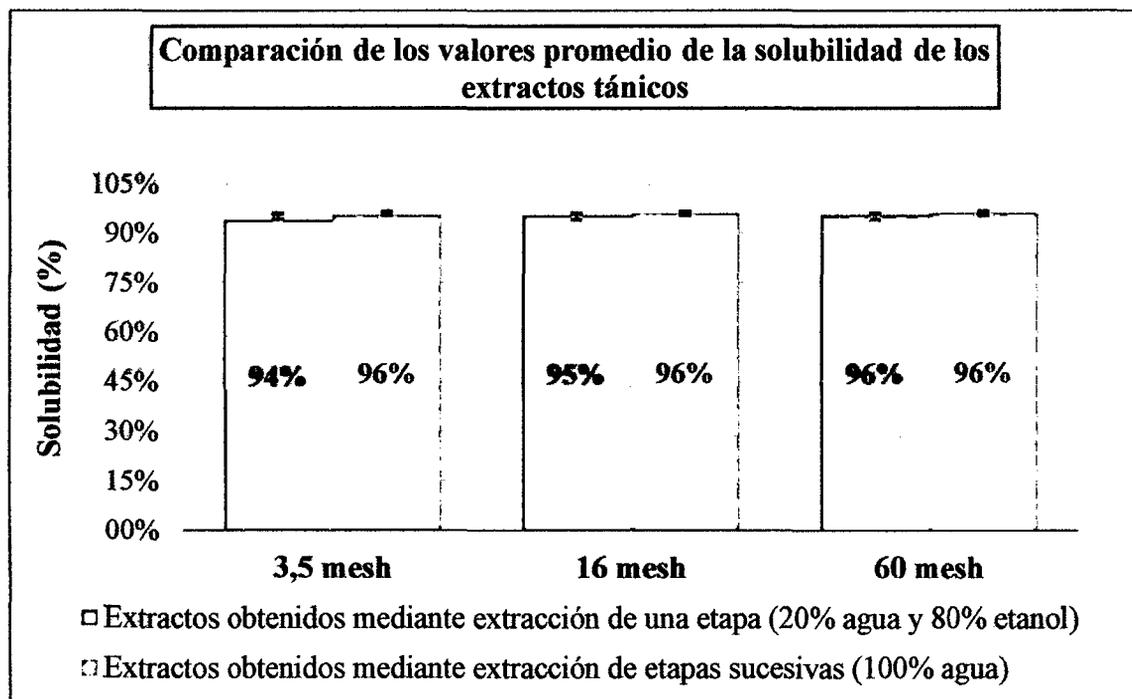


Figura 16. Gráfico comparativo de las solubilidades (Elaboración propia, 2012).

Por consiguiente, gráficamente se puede aseverar que pueden no existir diferencias significativas, ello se corrobora con el análisis de varianza de la Tabla 15.

Tabla 15. Análisis de varianza (ANOVA) para la solubilidad de los extractos tánicos.

Fuente	gl	Suma de Cuadrados	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
EFFECTOS PRINCIPALES					
A: Método de extracción	1	4,30222	4,30222	3,50	0,0858
B: Tamaño de partícula	2	5,46778	2,73389	2,23	0,1506
INTERACCIONES					
AB	2	0,0400111	0,393889	0,32	0,7317
RESIDUOS	12	0,301	1,22833		
TOTAL (CORREGIDO)	17	0,589094			

Valor P con un 95% de nivel de confianza.

Del análisis de varianza en la Tabla 15, se desprende que ninguna variable tiene una influencia altamente significativa, por tanto, ni el método de extracción, ni el tamaño de partículas o sus interacciones tienen un efecto estadísticamente significativo sobre la solubilidad con un 95.0% de confianza.

Al respecto, estos resultados denotan que la composición de los extractos tánicos, muestran alta solubilidad y consecuentemente se puede aseverar que sin exclusión de los métodos de extracción y tamaños de partícula empleados, estos se componen de taninos solubles en agua (Brunet y Talleda, 1867). Así mismo, era de suponerse que la sulfitación favorecería los tratamientos sometidos a la extracción con el M2 (100% agua), ya que permite que la solubilidad en agua sea cercana al 100% (Von Leyser y Pizzi 1990), pues el sulfito crea una solución alcalina que por medio de hidrólisis permite neutralizar los iones ácidos provenientes de los taninos que son de carácter ácido (pierden H^+ por neutralización o disociación y se transforman a su forma iónica conjugada) y esto permite una eficiente extracción con mayor solubilidad (Montenegro, 2009). Muy a pesar que el agua, por su reactividad acarrea compuestos distintos a los taninos, ello sumado al número de etapas empleadas para la extracción (Método 2), pueden ser muy bien controlados con la adición de sulfito de sodio.

4.1.3. Resultados del análisis del porcentaje de taninos

En la Tabla 16 y Figura 18, se presentan los resultados para los valores del porcentaje de taninos de 18 extractos tánicos, en función al método de extracción y tamaño de partículas; los resultados son la media de 3 mediciones.

Tabla 16. Porcentaje de taninos promedio de los extractos tánicos.

Experimentos	Tamaño de partículas			Desviación estándar
	3,5 mesh	16 mesh	60 mesh	
Método de extracción	Porcentaje de Taninos (%)			
M1: Extracción de una etapa (20% agua y 80% etanol)	60,2 ± 2,34	61,6 ± 2,34	63,7 ± 2,34	0,13452
M2: Extracción de etapas sucesivas (100% agua)	47,2 ± 2,34	52,6 ± 2,34	60,6 ± 2,34	0,01711
Desviación estándar	0,0918	0,0635	0,0221	-

La Tabla 16, refiere un mayor grado de dispersión en el M1 y el tamaño 3,5 mesh; por el contrario, M2 y 60 mesh tienen menor variación respecto a sus medias. Por otro lado, en la Figura 17, gráficamente se reporta una mayor composición de taninos en los tratamientos de M1 y el tamaño 60 mesh; por el contrario los tratamientos sometidos a M2 y 3.5 mesh resultan con la menor composición de taninos de tara.

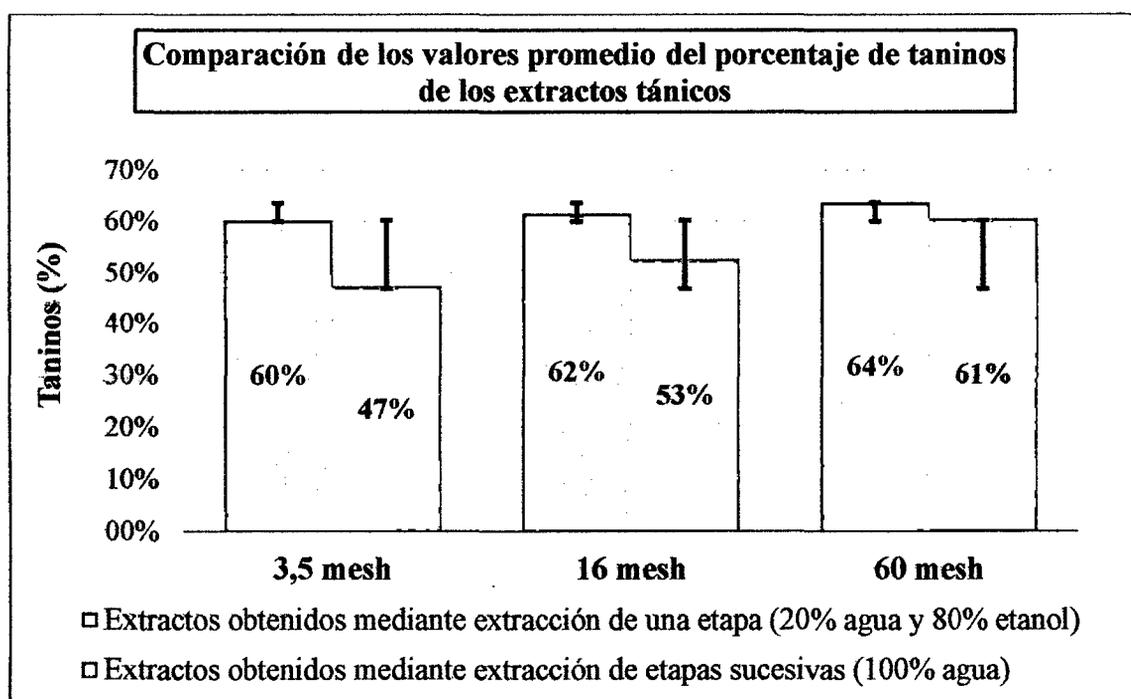


Figura 17. Gráfico comparativo del porcentaje de taninos (Elaboración propia, 2012).

La anterior gráfica, determina que el mejor tratamiento es la combinación de M1 y 60 mesh. En la Tabla 17 se realiza el análisis de varianza para el porcentaje tánico de los extractos.

Tabla 17. Análisis de varianza (ANOVA) para el porcentaje de taninos de los extractos.

Fuente	Gl	Suma de Cuadrados	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
EFECTOS PRINCIPALES					
A: Método de extracción	1	403,28	403,28	24,63	0,0030*
B: Tamaño de partícula	2	147,91	73,96	4,52	0,0345*
INTERACCIONES					
AB	2	130,58	65,29	3,99	0,0470*
RESIDUOS	12	196,45	16,37		
TOTAL (CORREGIDO)	17	878,22			

* Denota un efecto altamente significativo sobre el porcentaje de taninos con un 95% de confianza.

Del análisis de varianza, se observa una alta influencia del método de extracción y el tamaño de partículas, así como la interacción de ambos factores sobre la variable porcentaje de taninos, ello refiere que existen diferencias significativas entre los tratamientos. El análisis riguroso de comparación de medias, se muestra en las Tablas 18; 19 y 20, a través de la prueba de Tukey.

Tabla 18. Prueba de Tukey para tratamientos influenciados por el método de extracción – Porcentaje de taninos.

Método	Medias	N	
M1: Extracción de etapas sucesivas (20% agua y 80% etanol)	61,82	9	A
M2: Extracción de una sola etapa (100% agua)	53,47	9	B

Medias con una letra distinta son significativamente diferentes ($p \leq 0,05$).

De la Tabla 18, se desprende que las medias son significativamente diferentes y entre el par de métodos de extracción se muestra diferencias estadísticamente significativas con un nivel del 95% de confianza.

Tabla 19. Prueba de Tukey para tratamientos influenciados por el tamaño de partículas – Porcentaje de taninos

Tamaño de Partículas	Medias	n	
60	62,13	6	A
16	57,08	6	A B
3,5	53,72	6	B

Medias con una letra distinta son significativamente diferentes ($p \leq 0,05$).

De la tabla anterior, se infiere que las medias son significativamente diferentes entre los tamaños de partícula, estas se expresan con pequeñas diferencias significativas con un nivel del 95.0% de confianza.

Tabla 20. Prueba de Tukey para tratamientos influenciados por la interacción del método de extracción y el tamaño de partículas – Porcentaje de taninos.

Método de Extracción	Tamaño de Partículas	Medias	n	
M1	60	63,70	3	A
M1	16	61,57	3	A
M1	3,5	60,20	3	A
M2	60	60,57	3	A
M2	16	52,60	3	A B
M2	3,5	47,23	3	B

Medias con una letra distinta son significativamente diferentes ($p \leq 0,05$).

En la tabla 20, las medias de los tratamientos influenciados por la interacción del método de extracción y el tamaño de partículas, presentan pequeñas diferencias significativas con un nivel del 95%, ello indica que M1 es el mejor interactuando con cualquier tamaño de partícula, seguido muy de cerca por M2.

Los resultados presentados en esta investigación, respecto al porcentaje de taninos de tara, se corroboran con los datos experimentales obtenidos en otras investigaciones, que reportan una composición entre 40 y 68% de taninos (Siccha, 1993; Garro et al, 1997; De la Cruz, 2004 y Villanueva, 2007). Equité de León (2004), encontró que se obtiene un mayor extracto utilizando una solución acuosa de sulfito de sodio al 2% como solvente, dando porcentajes de extracto tánico de 53,4%; 46,9% y 29,8%; mientras Cerezo (2005), corroboró que la extracción con 70% de alcohol etílico presenta las mayores concentraciones de ácido tánico en comparación al agua, aplicando una sola etapa de extracción; Cortez (2012), extrajo con agua, taninos en porcentajes de 51,7% - 55%. Estos resultados, se vieron afectados por los métodos de extracción, el tamaño de partículas y la interacción de ambos, tal como lo muestra el ANOVA y la prueba de Tukey, a continuación, se exponen las causas que los originaron.

La variación en el tamaño de partículas, afectó a su vez a otros factores de trabajo tales como la superficie por unidad de volumen y la velocidad a la que una partícula se asienta en el solvente para su extracción, que pueden afectar las fases o composición química (Richardson et al, 2002; Rhodes, 2008), esto se refuerza con los resultados encontrados por Pérez y Quintana (1995), quienes, encontraron un valor óptimo de 0,087cm (16-20 mesh) de tamaño de partícula para la extracción de taninos de *Caesalpinia tinctoria*. Por otra parte, Villanueva (2007), reportó que el tamaño

óptimo para la extracción de taninos de tara influye en la eficiencia de extracción, sus resultados (61,5% - 3,5 mesh) coinciden con los obtenidos para el tratamiento M1-3,5 mesh (60,2%); esto denota, un efecto positivo en la reducción del tamaño partículas para el incremento del porcentaje de taninos; así mismo, el contenido fenólico de los extractos mejora de forma asociada con la disminución de los tamaños de partículas (110; 60; 32 y 16 mesh), siguiendo una tendencia logarítmica hasta un cierto tamaño que podría limitar la difusión y obstruir el acceso disolvente a toda la superficie expuesta del sólido para liberar los taninos (Vásquez et al, 2001; Pinelo et al, 2005); sin embargo, este efecto no fue observado en este estudio, dado que la reducción de tamaño hasta 60 mesh reportó el mayor porcentaje de taninos para los métodos M1 y M2.

Por otra parte, las diferencias significativas que se establecen entre los métodos de extracción, denotan que el M1 (20% agua/80% etanol), extrae en mayor porcentaje los taninos de tara, a diferencia de M2 (100% agua); ello se explica porque M1 tiene mayor composición de etanol, que posee un grupo OH, y una superficie de potencial electrostático de carácter polar, el resultado es que el enlace de hidrógeno entre las moléculas de etanol es posible y hace una contribución importante a sus fuerzas intermoleculares (Kotz et al, 2008), sin embargo el mayor potencial del M1 en la extracción de taninos de tara fue el sistema binario de solventes (20% agua y 80% etanol), dado que ambos interactúan a través del enlace especial dipolo-dipolo (puente de hidrógeno), lo cual facilita el proceso de extracción, esta mezcla permite además un cambio en la constante dieléctrica de los solventes, para obtener una solución intermedia que permita una extracción eficiente al combinar un solvente dieléctrico bajo (etanol) con otro que tiene una constante dieléctrica muy alta (agua) (Montenegro, 2009), ello permite que una mayor parte de los taninos que están en forma limitada o

polimerizados se solubilicen en medios moderadamente polares (Chew et al, 2011); a diferencia de su extracción mono-solvente, que deja una gran cantidad de taninos residuales que sólo una combinación apropiada de disolventes los extraería (Koffi et al, 2010), como el caso de M2, muy a pesar que este último, trabajo en 3 etapas sucesivas con la adición de bisulfito de sodio, cuyo efecto hidrolizante y alcalino, sobre la acidez de los taninos mejora la extracción (Montenegro, 2009); parece ser que el agotamiento de la solución tánica de la tara, se manifiesta en un limitado número de etapas. Al respecto, los estudios para la extracción de taninos coinciden en señalar que el etanol 80% resulta ser un buen disolvente en el segundo orden luego de la acetona al 80% (Seigler et al, 1986; Garro et al, 1996; Garrido, 2003 y Escobar y Chávez, 2008); mientras, el agua destilada es de cuarto orden, con resultados inferiores (Pérez y Quintana, 1995; Wang et al, 2002; Lin et al, 2007 y Añanca, 2009).

4.1.4. Resultado del análisis del ácido gálico (AG)

En la Tabla 21 y Figura 18, se presentan los resultados para los valores del ácido gálico de 18 extractos tánicos, en función al método de extracción y tamaño de partículas; los resultados son la media de 3 mediciones.

Tabla 21. Ácido gálico promedio de los extractos tánicos.

Experimentos	Tamaño de partículas			Desviación estándar
	3,5 mesh	16 mesh	60 mesh	
Método de extracción	Ácido gálico (mg AG/g tara)			
M1: Extracción de una etapa (20% agua y 80% etanol)	142,48 ± 23,50	479,33 ± 23,50	493,26 ± 23,50	198,62
M2: Extracción de etapas sucesivas (100% agua)	116,86 ± 23,50	246,82 ± 23,50	325,03 ± 23,50	105,15
Desviación estándar	18,12	164,41	118,96	-

Como se puede observar en la Figura 19, existe un mayor grado de dispersión en los datos registrados para el contenido de ácido gálico correspondiente a los métodos de extracción y el tamaño de partícula (excepto 3,5 mesh), con mayor variabilidad.

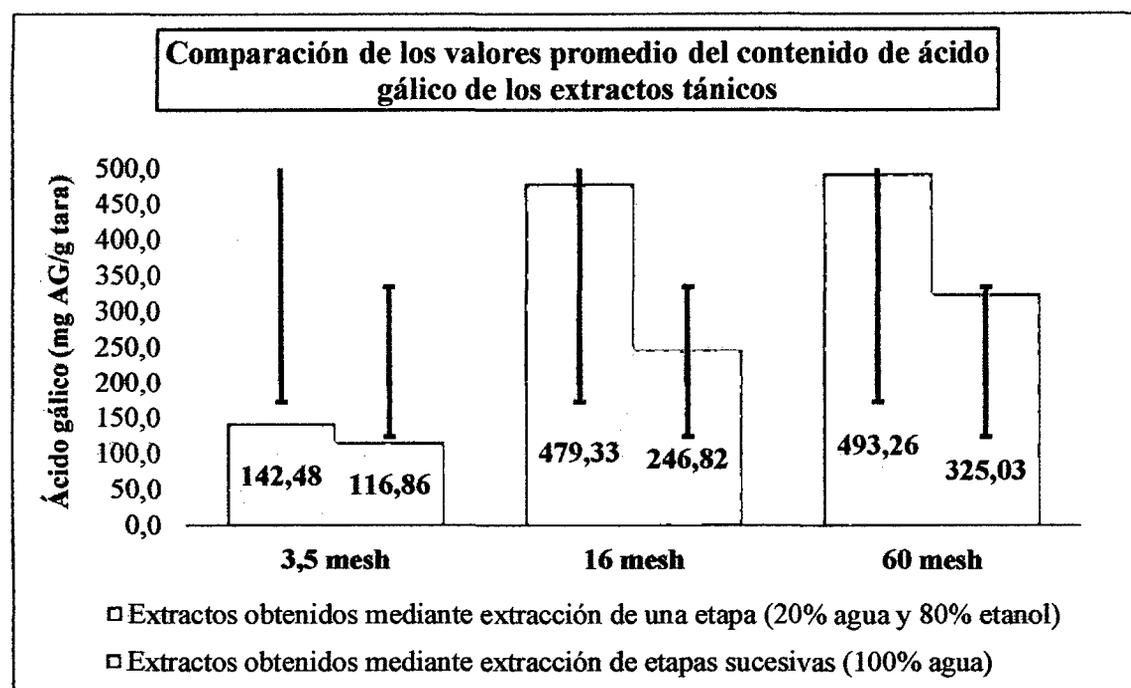


Figura 18. Gráfico comparativo del ácido gálico (Elaboración propia, 2012).

Gráficamente, los mejores resultados para la composición de los extractos en ácido gálico, lo muestran los tamaños 16 y 60 mesh, siendo el mejor método, la extracción de una etapa. En la Tabla 22 se analiza la varianza del ácido gálico.

Tabla 22. Análisis de varianza (ANOVA) para el ácido gálico de los extractos.

Fuente	gl	Suma de Cuadrados	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
EFFECTOS PRINCIPALES					
A: Método de extracción	1	90891,4	90891,4	54,87	0,0000*
B: Tamaño de partícula	2	269408,0	134704,0	81,31	0,0000*
INTERACCIONES					
AB	2	33635,9	16817,9	10,15	0,0026*
RESIDUOS	12	19879,6	1656,6		
TOTAL (CORREGIDO)	17	413815,0			

* Denota un efecto altamente significativo sobre el ácido gálico con un 95% de confianza.

Del análisis de la tabla anterior, se determina una alta influencia del método de extracción y el tamaño de partículas, así como la interacción de ambos factores sobre la variable dependiente ácido gálico, ello refiere que existen diferencias significativas entre los tratamientos. Un análisis más exhaustivo de comparación de medias se muestra en las Tablas 23; 24 y 25, a través de la prueba de Tukey.

Tabla 23. Prueba de Tukey para tratamientos influenciados por el método de extracción – Ácido gálico.

Método	Medias	N	
M1: Extracción de etapas sucesivas (20% agua y 80% etanol)	371.69	9	A
M2: Extracción de una sola etapa (100% agua)	229.57	9	B

Medias con una letra distinta son significativamente diferentes ($p \leq 0,05$).

De la tabla anterior, se desprende que las medias son significativamente diferentes, por tanto entre el par de métodos de extracción existen diferencias estadísticamente significativas con un nivel del 95.0% de confianza.

Tabla 24. Prueba de Tukey para tratamientos influenciados por el tamaño de partículas – Ácido gálico.

Tamaño de Partículas	Medias	n	
60	409,14	6	A
16	363,08	6	A
3,5	129,67	6	B

Medias con una letra distinta son significativamente diferentes ($p \leq 0,05$).

De la tabla anterior, se infiere que las medias de los tamaños de partículas 60 y 16 mesh son estadísticamente iguales y ambos diferentes del tamaño 3,5 mesh, estas se expresan con pequeñas diferencias significativas con un nivel del 95% de confianza.

Tabla 25. Prueba de Tukey para tratamientos influenciados por la interacción del método de extracción y el tamaño de partículas – Ácido gálico.

Método de Extracción	Tamaño de Partículas	Medias	N		
M1	60	493,26	3	A	
M1	16	479,33	3	A	
M2	60	325,03	3	B	
M2	16	246,83	3	B	C
M1	3.5	142,48	3	C	D
M2	3.5	116,86	3		D

Medias con una letra distinta son significativamente diferentes ($p \leq 0,05$).

Como se muestra en la tabla anterior, todas las medias de los tratamientos influenciados por la interacción del método de extracción y el tamaño de partículas, muestran pequeñas diferencias estadísticas, excepto el par M1-60 mesh y M1-16 mesh (estadísticamente iguales), con un nivel del 95,0% de confianza.

Al respecto, los resultados obtenidos demuestran que la tara presenta una composición en ácido gálico de 493,26 mg AG/g tara en base seca, como mayor rendimiento de extracción correspondiente al tratamiento M1-60 mesh y 116,86 mg AG/mg tara en base seca, como el de menor rendimiento correspondiente al tratamiento M2-3,5 mesh. El primer valor se encuentra dentro del rango de resultados encontrados por Garro et al (1997), Bravo (2010) y Játiva (2011), para galotaninos totales, estas diferencias encontradas se pueden atribuir a la diversidad de factores que inciden en la composición y extracción del ácido gálico. Así mismo, se observa que la mayor cantidad de ácido gálico se extrae con el método de extracción de una etapa (M1), en

interacción con el tamaño de 60 mesh; mientras el análisis de varianza indicó que existen diferencias altamente significativas tanto para el método de extracción y el tamaño de partículas, lo cual se corroboró con el análisis de comparación de medias de Tukey. Estos resultados precisarían que el ácido gálico o galotaninos mostrarían mayor afinidad por un solvente de polaridad intermedia como el etanol (80%), así mismo cabe indicar que los resultados inferiores en ácido gálico de M2, pueden deberse a la metodología propuesta, ya que al trabajar en 2 etapas sucesivas con la adición de bisulfito de sodio con efecto hidrolizante y alcalino, sobre la acidez de los taninos (Montenegro, 2009), podría haber alterado en la composición final del ácido gálico con la pérdida de azúcares y polifenoles, explicando el menor contenido de derivados de ácido gálico en los extractos sometidos al M2 (Fernández, 2008). El elevado contenido de taninos y específicamente de galotaninos que presenta la extracción de una sola etapa es debido a que en esta, se realiza una extracción completa entre el material vegetal y el solvente; lo que no sucede con la extracción de varias etapas ya que el contacto de los sólidos lixiviados con un lote fresco de solvente de extracción, ocasiona la disolución o eliminación de soluto adicional del material insoluble (Cortez, 2012).

4.2. RESULTADOS DEL ANÁLISIS DE LA EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD CURTIENTE

La evaluación se presenta en conjunto, ya que la prueba determinante de la capacidad curtierte es la temperatura de contracción del cuero, mientras las pruebas de resistencia a la tracción y porcentaje de elongación fortalecen los resultados mostrados para la temperatura de contracción.

4.2.1. Resultados del análisis de la temperatura de encogimiento

En la Tabla 26 y Figura 19, se presentan los resultados para los valores de la temperatura de contracción de 18 muestras de cuero, sometidos a la curtición con 18 observaciones (extractos); los resultados son la media de 3 mediciones.

Tabla 26. Temperatura de contracción promedio de cueros curtidos con taninos.

Experimentos	Tamaño de partículas			Desviación estándar
	3,5 mesh	16 mesh	60 mesh	
Método de extracción	Temperatura de contracción (°C)			
M1: Extracción de una etapa (20% agua y 80% etanol)	60,5 ± 0,06	63,8 ± 0,06	66,1 ± 0,06	2,8148
M2: Extracción de etapas sucesivas (100% agua)	60,3 ± 0,06	63,8 ± 0,06	59,2 ± 0,06	2,4021
Desviación estándar	0,1414	0,0000	4,8790	-

Como se puede observar en la Figura 19, existe un mayor grado de dispersión en los datos registrados para la temperatura de contracción de los cueros tratados con extractos obtenidos de la extracción de una etapa y extracción de etapas sucesivas, así mismo, existe un menor grado de dispersión respecto a los tamaños 3,5 y 16 mesh.

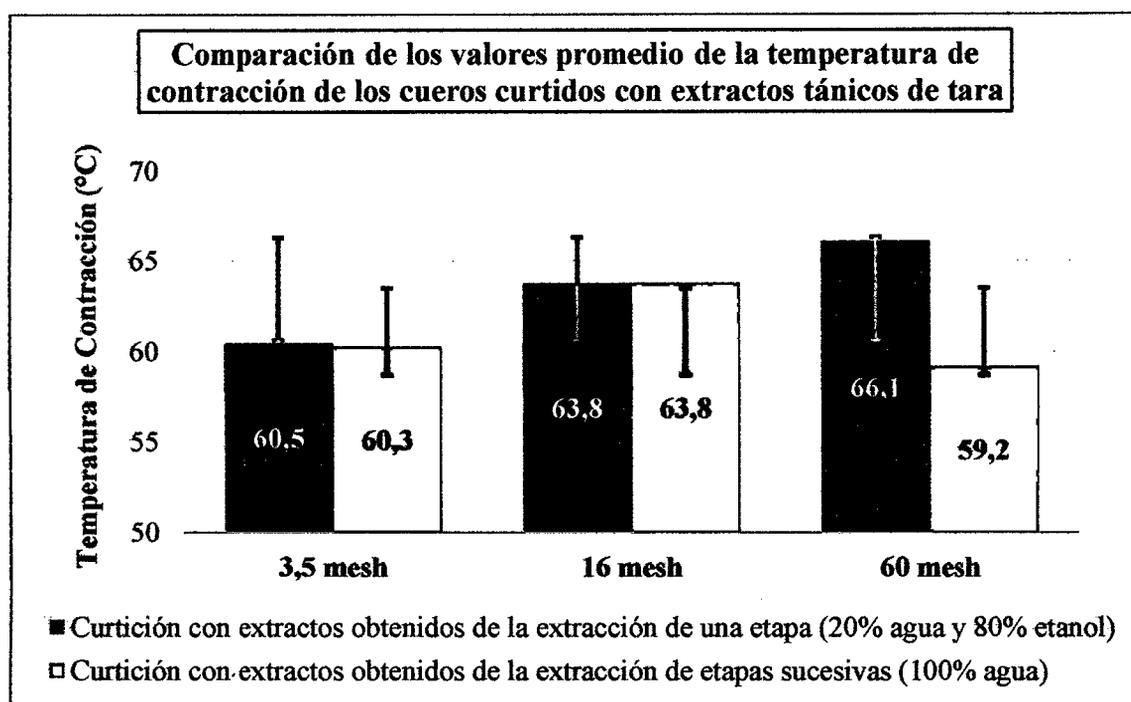


Figura 19. Gráfico comparativo de la temperatura de contracción (Elaboración propia, 2012).

En la Tabla 27 se muestra el análisis multivariado para la temperatura de contracción de los cueros.

Tabla 27. Análisis de varianza (ANOVA) para la temperatura de contracción de los cueros.

Fuente	gl	Suma de Cuadrados	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
EFFECTOS PRINCIPALES					
A: Método de extracción	1	25,205	25,205	2387,84	0,0000*
B: Tamaño de partícula	2	35,071	17,5356	1661,26	0,0000*
INTERACCIONES					
AB	2	46,253	23,1267	2190,95	0,0000*
RESIDUOS	12	0,1267	0,0106		
TOTAL (CORREGIDO)	17	106,656			

* Denota un efecto estadísticamente significativo sobre la temperatura de contracción con un 95% de confianza.

Al analizar la tabla anterior, se observa alta influencia del método de extracción y el tamaño de partículas, así como la interacción de ambos factores sobre la variable dependiente temperatura de contracción, ello refiere que existen diferencias altamente significativas entre los tratamientos. Un análisis más exhaustivo de comparación de medias se muestra en las Tablas 28; 29 y 30, a través de la prueba de Tukey.

Tabla 28. Prueba de Tukey para la temperatura de contracción influenciada por el método de extracción.

Método	Medias	n	
M1: Extracción de etapas sucesivas (20% agua y 80% etanol)	63,46	9	A
M2: Extracción de una sola etapa (100% agua)	61,09	9	B

Medias con una letra distinta son significativamente diferentes ($p \leq 0,05$).

De la tabla anterior, se deduce que las medias son significativamente diferentes entre sí, con un nivel del 95.0% de confianza, el análisis de Tukey estratifica como mejor al método M1 seguido del M2.

Tabla 29. Prueba de Tukey para la temperatura de contracción influenciada por el tamaño de partículas.

Tamaño de Partículas	Medias	n	
16	63,78	6	A
60	62,62	6	B
3,5	60,42	6	C

Medias con una letra distinta son significativamente diferentes ($p \leq 0,05$).

De la tabla anterior, se infiere que las medias son significativamente diferentes entre los tamaños de partícula, estas se expresan con altas diferencias significativas con un nivel del 95,0% de confianza, así mismo, la prueba de Tukey denota que el mejor tamaño para la temperatura de contracción es 16 mesh seguido de 60 y 3,5 mesh.

Tabla 30. Prueba de Tukey para la temperatura de contracción influenciada por la interacción del método de extracción y el tamaño de partículas.

Método de extracción	Tamaño de partículas	Medias	N	
M1	60	66,07	3	A
M1	16	63,80	3	B
M2	16	63,77	3	B
M1	3,5	60,50	3	C
M2	3,5	60,33	3	C
M2	60	59,17	3	D

Medias con una letra distinta son significativamente diferentes ($p \leq 0,05$).

Como se muestra en la tabla anterior, la media del tratamiento M1-60, resulta ser estadísticamente diferente y el mejor o más recomendable respecto al par de medias de los tratamientos M1-16 y M2-16 (estadísticamente iguales) y al par M1-3,5 y M2-3,5 (estadísticamente iguales), así como a la media del tratamiento M2-60, con un nivel del 95,0% de confianza. Lo anteriormente mostrado, explica que los tratamientos M1-16 y M2-16 no tienen diferencias respecto a la temperatura de contracción. Por tanto, según la prueba de Tukey el mejor tratamiento es el M1-60, seguido de M1-16 y M2-16.

4.2.2. Resultados de la resistencia a la tracción

En la Tabla 31 y Figura 20, se presentan los resultados para los valores de la resistencia a la tracción de 18 muestras de cuero, sometidos a la curtición con las 18 observaciones (extractos); los resultados son la media de 3 mediciones.

Tabla 31. Resistencia a la tracción promedio de cueros curtidos con taninos.

Experimentos	Tamaño de partículas			Desviación estándar
	3,5 mesh	16 mesh	60 mesh	
Método de extracción	Resistencia a la tracción (N/mm ²)			
M1: Extracción de una etapa (20% agua y 80% etanol)	16,66 ± 0,00	8,93 ± 0,00	8,33 ± 0,00	4,6458
M2: Extracción de etapas sucesivas (100% agua)	11,27 ± 0,00	12,72 ± 0,00	7,40 ± 0,00	2,7502
Desviación estándar	3,8113	2,6799	0,6576	-

Como se puede observar en la Figura 21, existe un mayor grado de dispersión en los datos registrados para la resistencia a la tracción de los cueros tratados con extractos obtenidos de la extracción de una etapa bajo los tamaños de 3,5 y 16 mesh.

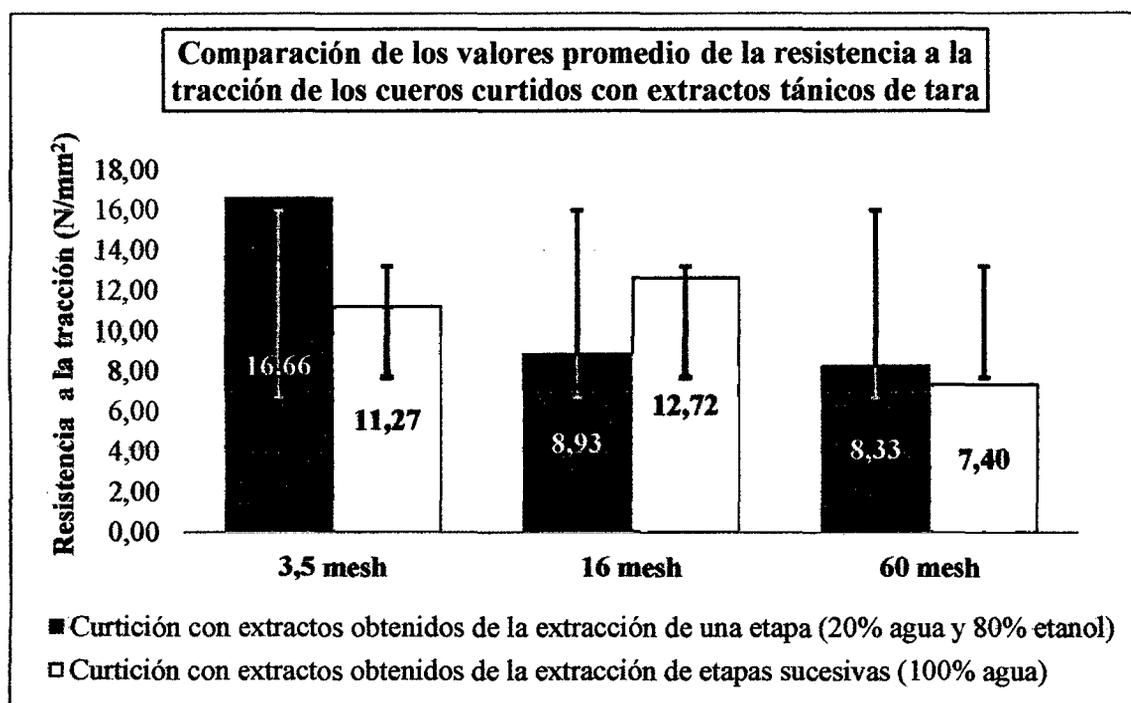


Figura 20. Gráfico comparativo de la resistencia a la tracción (Elaboración propia, 2012).

La Tabla 32 muestra el análisis de varianza para la resistencia a la tracción.

Tabla 32. Análisis de varianza (ANOVA) para la resistencia a la tracción de los cueros.

Fuente	gl	Suma de Cuadrados	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
EFFECTOS PRINCIPALES					
A: Método de extracción	1	3,20045	3,20045	3,032034E+16	0,0000*
B: Tamaño de partícula	2	111,662	55,8312	4,491902E+15	0,0000*
INTERACCIONES					
AB	2	63,2212	31,6106	0,000000E-01	0,0000*
RESIDUOS	12	0	0		
TOTAL (CORREGIDO)	17	178,084			

* Denota un efecto estadísticamente significativo sobre la resistencia a la tracción con un 95% de confianza.

Al analizar la tabla anterior, se observa una alta influencia significativa del método de extracción y el tamaño de partículas, así como la interacción de ambos factores sobre la resistencia a la tracción de los cueros, ello refiere que existen diferencias altamente significativas entre los tratamientos.

4.2.3. Resultados del análisis del porcentaje de elongación

En la Tabla 33 y Figura 21, se presentan los resultados para los valores del porcentaje de elongación de 18 muestras de cuero, sometidos a la curtición con las 18 observaciones (extractos); los resultados son la media de 3 mediciones.

Tabla 33. Porcentaje de elongación promedio de cueros curtidos con taninos.

Experimentos	Tamaño de partículas			Desviación estándar
	3,5 mesh	16 mesh	60 mesh	
Método de extracción	Porcentaje de elongación (%)			
M1: Extracción de una etapa (20% agua y 80% etanol)	44,9 ± 0,00	37,3 ± 0,00	50,7 ± 0,00	6,6773
M2: Extracción de etapas sucesivas (100% agua)	25,6 ± 0,00	22,7 ± 0,00	18,5 ± 0,00	3,5909
Desviación estándar	13,6825	10,3591	22,7688	-

Como se puede observar en la Figura 21, existe un mayor grado de dispersión en los datos registrados para el porcentaje de elongación de los cueros tratados con extractos obtenidos de la extracción de una etapa bajo los tamaños de 3,5; 16 y 60 mesh

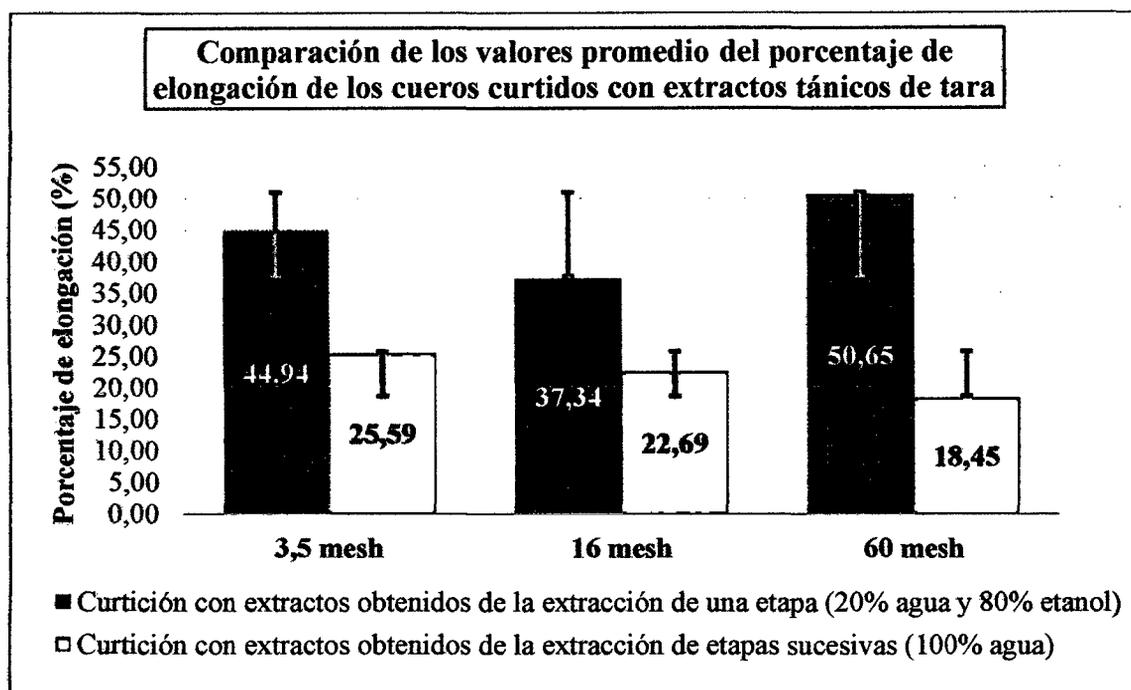


Figura 21. Gráfico comparativo del porcentaje de elongación (Elaboración propia, 2012).

La Tabla 34, muestra el ANVA para el porcentaje de elongación de los cueros.

Tabla 34. Análisis de varianza para el porcentaje de elongación de los cueros.

Fuente	gl	Suma de Cuadrados	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
EFFECTOS PRINCIPALES					
A: Método de extracción	1	2191,22	2191,22	3,032034E+16	0,0000*
B: Tamaño de partícula	2	97,2799	48,6399	4,491902E+15	0,0000*
INTERACCIONES					
AB	2	247,607	123,804	0,000000E-01	0,0000*
RESIDUOS	12	0	0		
TOTAL (CORREGIDO)	17	2536,11			

* Denota un efecto estadísticamente significativo sobre la resistencia a la tracción con un 95% de confianza.

El análisis de la tabla anterior, denota una alta influencia significativa del método de extracción y el tamaño de partículas, así como la interacción de ambos factores sobre el porcentaje de elongación de los cueros.

De forma general, los valores de la temperatura de contracción de las muestras de cuero difieren estadísticamente, siendo el tratamiento M1-60, el que muestra el mejor valor (66,1 °C), seguido de los tratamientos M1-16 y M2-16 (estadísticamente iguales 63,8 °C), valores cercanos al de Castell et al (2011), que reportó 61,5-65 °C para el cuero curtido con taninos de tara, mientras el tratamiento M2-60 provoca un valor de 59,2 °C, siendo el más bajo para todos los tratamientos. Estas diferencias considerables, se explican porque la temperatura de encogimiento es dependiente del grado de separación de las fibras en el cuero, ocasionada por el eficiente enlace del colágeno de la piel con los taninos (Adzet, 1995), dado que los taninos gálicos de la tara ocupan un volumen que facilita a las moléculas individuales de los taninos alcanzar la estructura fina del colágeno entre cadenas adyacentes del colágeno (Boleda, 1962); al respecto, un estudio espectrométrico o microscopía electrónica de barrido, podría contribuir a explicar esta reacción. Estos resultados, infieren sobre la alta influencia del contenido de taninos de tara y sus fenómenos de extracción, que proporciona un considerable aumento de la temperatura de contracción, a pesar que el proceso de curtido se llevó en una sola etapa sin curtir previamente con algún mineral o aumentando la proporción de curtiente (que para el caso del estudio fue solo de 10%, pudiendo variar hasta el 20% según indicaciones bibliográficas).

Por otra parte, de los ensayos físicos realizados, se puede observar las altas diferencias significativas entre todos los tratamientos, a su vez que no existe correlación

entre el ensayo químico de la temperatura de contracción y los ensayos físicos de la resistencia a la tracción y el porcentaje de elongación (ver análisis de Pearson en Anexo 8), dado que al mejor tratamiento (M1-60) respecto a la temperatura de encogimiento (66,1 °C), le corresponde el segundo menor valor de resistencia a la tracción (8,33 N/mm²) y el mejor valor del porcentaje de elongación (50,7%); estas diferencias, pudieron ser originadas por las características de las muestras (zona de la piel, tratamientos, defectos, etc) y la metodología empleada en el análisis; sin embargo, las mismas diferencias se reportaron en el estudio de Castell (2012) utilizando tara como curtiente; parece ser que la variación de la composición de los curtientes: taninos, no taninos e insolubles, juega un papel preponderante para algunas características de los cueros Adzet (1995). Los valores encontrados para la resistencia a la tracción, se corroboran con los requisitos de calidad recomendados para los principales tipos de cuero (se obtuvo un cuero de tipo forro de entresuelas y talonetas de ovino o badana de curtición vegetal), cuyas especificaciones para la resistencia a la tracción se indican entre 10 y 15 N/mm², mientras el porcentaje de elongación se debe situar entre 40% y 70% (Melgar, 2000; Hourdebaigt et al, 2007); así también, otros estudios como el de Castell (2012), reportan un valor de 9,03 N/mm² para la resistencia a la tracción y 44,7% de porcentaje de elongación para la curtición con tara.

Al respecto, el mejor tratamiento para la resistencia a la tracción es el tratamiento M1-3,5 con una media de 16,66 N/mm², seguido de M2-16 (12,72 N/mm²) y M2-3,5 (11,27 N/mm²), este ensayo a su vez, mostró valores semejantes para los tratamientos M1-16 y M1-60, siendo en estos casos insuficientes (por debajo de especificaciones), lo que recomendaría profundizar el estudio variando el porcentaje de curtiente; en tanto, para el ensayo del porcentaje de elongación, quién mostró mejores resultados fue el

tratamiento M1-60 con una media de 50,7%, seguido de M1-3,5 (44,9%) y M1-16 (37,3%), mientras los valores más bajos y semejantes fueron el M2-3,5 (25,6%) y M2-16 (22,7%).

Como se mencionó anteriormente, las variables de resistencia a la tracción y porcentaje de elongación de los cueros, resultan ser variables confirmativas que fortalecen los resultados de la variable temperatura de encogimiento; así mismo, se corroboran diferencias altamente significativas para estas variables, pero a la vez se confirma que no existe correlación entre los indicadores de temperatura de contracción, resistencia a la tracción y porcentaje de elongación (ver Anexo 8).

V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. CONCLUSIONES

1. Los métodos de extracción, Extracción de una etapa o M1 (20%agua/80% etanol) y Extracción de etapas sucesivas o M2 (100% agua), influyen sobre las características fisicoquímicas y curtientes de los taninos de la tara, de la siguiente forma: Respecto a las propiedades fisicoquímicas, ambos métodos son influyentes significativamente ($P < 0,05$), siendo M1 el que reporta la mejor composición y los mejores resultados sobre: Densidad real (1,33 g/ml), Porcentaje de taninos (61,8%) y Ácido gálico (371,69 mgAG/g tara); sin embargo, ningún método influye de forma significativa sobre la Solubilidad. Respecto a las características curtientes, ambos métodos influyen con alta significancia ($P < 0,05$), siendo M1 el que influye en las mejores características de los cueros: Temperatura de contracción (63,5°C), Resistencia a la tracción (16,7 N/mm²) y Porcentaje de elongación (50,7%).
2. Los tamaños de partícula, 3,5 mesh; 16 mesh y 60 mesh; influyen sobre las características fisicoquímicas y curtientes de los taninos de la tara, de la siguiente forma: Referente a las propiedades fisicoquímicas, los tamaños de partícula influyen significativamente ($P < 0,05$), siendo 60 mesh el que mejores resultados y composición presenta sobre: Solubilidad (96,3%), Porcentaje de taninos (62,1%) y Ácido gálico (409,14 mgAG/g tara); sin embargo, ningún tamaño de partícula influye significativamente sobre la Densidad real. Referente a las características curtientes, los tamaños de partícula influyen con alta significancia ($P < 0,05$), siendo 16 mesh el que influye de mejor forma en las características de los cueros:

Temperatura de contracción (63,8 °C), Resistencia a la tracción (12,72 N/mm²) y Porcentaje de elongación (37,3%).

3. La interacción de los métodos de extracción y el tamaño de partículas, influye sobre las características fisicoquímicas y curtientes de los taninos de la tara: En relación a las propiedades físicas, tanto para la Densidad real y la Solubilidad, los métodos de extracción y el tamaño de partículas no influyeron de forma significativa ($P < 0,05$). En relación a las propiedades químicas, tanto para la composición del Porcentaje de taninos (63,7%) y de Ácido gálico (493,26 mg AG/g tara), la interacción de las variables independientes, influye significativamente ($P < 0,05$), siendo el tratamiento M1-60 mesh quien reporta la mejor composición. En relación a las características curtientes, la interacción de las variables en estudio, influyen con alta significancia ($P < 0,05$), siendo el tratamiento M1-60 mesh, el que influye para obtener las mejores características de los cueros: Temperatura de contracción (66,1 °C), Resistencia a la tracción (8,33 N/mm²) y Porcentaje de elongación (50,7%).
4. El mejor tratamiento, que denota las mejores características fisicoquímicas y curtientes de los taninos de tara, es M1 (agua 20%/etanol 80%) en combinación con el tamaño de partícula de 57,4 mesh, cuyos resultados son: Densidad real de 1,41 g/ml, Solubilidad de 95,8%, Porcentaje de taninos de 63,4%, Ácido gálico de 533,73 mg AG/g tara, Temperatura de encogimiento 66,4 °C y Porcentaje de elongamiento de 48,5%.

5.2. RECOMENDACIONES

1. Complementar los resultados de la presente investigación, con estudios a profundidad sobre la optimización de otros factores en la extracción de taninos de tara, que permitan obtener características adecuadas y definidas según el uso industrial y tecnológico de los taninos.
2. Realizar un análisis de comparación costos, y balances energéticos, entre las metodologías propuestas para la extracción de taninos, así como, en los procesos para la reducción del tamaño de partículas, con miras de aplicación industrial.
3. Realizar un estudio diferenciado de las características fisicoquímicas y curtientes de la tara producida en la región Apurímac, como línea de base a futuras investigaciones, las cuales permitan la valoración y aprovechamiento agroindustrial de este cultivo.

VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Adzet, J. (1995). *Química Técnica de la Tenería* (1ª Ed). España, Igualada: Editorial Romanya-Vallas.

Akú, I. (2000). *Evaluación del contenido tánico en la corteza de dos especies forestales guatemaltecas, mangle colorado (Rhizophora mangle) y pino blanco (Pinus ayacahuite), por medio de dos métodos de extracción*. Tesis (Ing). Universidad de San Carlos de Guatemala, Guatemala.

Añanca, E. (2009). *Efecto antibacteriano invitro del extracto acuoso de vainas de Caesalpinia spinosa (tara) en cepas de Staphylococcus aureus y Streptococcus pyogenes*. Tesis (Quim.Farm). Universidad Nacional Jorge Basadre Grohmann, Tacna, Perú.

Artigas, M. (1987). *Manual de Curtiembre. Avances en la curtiembre de pieles*. Barcelona, España: Edit. Latinoamericana.

AOAC Official method 30.018. (1984). *Tannin in cloves and allspice* (14th edition). Official methods of analysis of AOAC international.

Barriga, C. (2008). *Cultivo y aprovechamiento de la tara, Caesalpinia spinosa, en la región andina* (Informe técnico de ECOBONA). Lima, Perú.

Bate-Smith, E. (1954). Astringency in foods. *Food*, 23: 124-135.

Bennick, A. (2002). Interaction of plant polyphenols with salivary proteins. *Critical Reviews in Oral Biology and Medicine*. 13:184-196.

Bhat, K., Singh, B., y Sharma, P. (1998). Microbial degradation of tannins. A current perspective. *Biodegradation*, 9:343-357.

Boleda, J. (1962). *Tecnología Química del Cuero*. España, Barcelona.

Brunet, A., y Talleda. (1867). *Curso de farmacia químico-orgánica*. España, Santiago de Compostela: Universidad de Santiago.

Cabello, I. (2009). *Monografía de tara Caesalpinia spinosa (Molina) Kuntze*. Monografía, Pontificia Universidad Católica del Perú.

Cacho, R. (1974). *Estudio técnico para la obtención de taninos en polvo de tara a partir de las vainas de tara (Caesalpinia tinctoria)*. Tesis (Ing). Universidad Nacional Agraria La Molina, Lima, Perú.

Campos, D., Chirinos, R., Ureña, M., Martínez, P., Betalleluz, I., Chambi, F., y Bravo, N. (2009). *Obtención y caracterización de taninos hidrolizados de tara (Caesalpinia spinosa) y evaluación de su eficacia antioxidante en carnes y aceites vegetales*. (Informe de investigación). Instituto de Biotecnología – Biotecnología Industrial, Universidad Nacional Agraria La Molina, Lima, Perú.

Cassel, E. y Figueiró., R. (2007). *Aplicaciones Industriales de los Taninos Vegetales: Productos y Procesos*. En R. Hourdebaigt, J. Iade, C. Le Rose, y D. Damonte (Eds.), *Estudio comparativo de taninos de tara, mimosa y pino como recurtientes* (pp. 132-141). Brasil: PUCRS.

Castell, J. (2012). *Tara (Caesalpinia spinosa): The sustainable source of tannins for innovative tanning processes*. Tesis (Dr). Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona, España.

Cerezo, J. (2005). *Evaluación del contenido de taninos (ácido tánico) en el extracto acuoso y etanólico a nivel laboratorio, obtenido del fruto del palo de cera o arrayán o cera San Pascual (Myrica cerifera L.) (Recolectados de los bosques naturales del área nor-central de Guatemala)*. Tesis (Ing). Universidad de San Carlos de Guatemala, Guatemala.

Clauss, M., Gehrke, J., Hatt, J.M., Drenfeld, E.S., Flach, E.J., Hermes, R., Castell, J., Streich, W.J., Fickel, J. (2005). Tannin-binding salivary proteins in three captive rhinoceros species. *Comparative Biochemistry and Physiology*. 140:67-72.

Correa, J., y Bernal, H. (1990). *Especies vegetales promisorias de los países del convenio Andrés Bello* (Tomo III). Bogotá, Colombia: Convenio Andrés Bello.

Cortez, D. (2012). *Obtención de extracto tánico y extracto gálico a partir de la harina de vaina de guarango (Caesalpinia spinosa) (Mol.) O. Kuntz, a escala laboratorio*. Tesis (Ing). Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Ecuador.

Covington, J. (1997). Modern tanning chemistry. *Chem. Soc. Rev*, 26:111-126

Convington, A., Song, L., Suparno, O., Koon, H., Collins, M. 2008. Link-Lock: An explanation of the chemical stabilization of collagen. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, 92:1-7.

Chew, K., Ng, S., Thoo, Y., Wan Aida, W., y Ho, C. (2011). Effect of ethanol concentration, extraction time and extraction temperature on the recovery of phenolic compounds and antioxidant capacity of *Centella asiatica* extracts. *Food Journal*, 18:571-578.

De la Cruz, P. (2004). Aprovechamiento integral y racional de la tara *Caesalpinia spinosa* - *Caesalpinia tinctoria*. *Revista del Instituto de Investigación FIGMMG* 7 (14): 64-73.

Deshpande, S., Cheryan, M., y Salunkhe, D. (1984). Tannin analysis of food products. *CRC Crit. Rev. Food. Sci. Nut*, 24(4): 401-449.

Equité, M. (2004). *Determinación del contenido de taninos en el extracto tánico de la corteza de melina (Gmelina arborea Roxb.), utilizando dos métodos de extracción a nivel laboratorio*. Tesis (Ing). Universidad de San Carlos de Guatemala, Guatemala.

Escobar, L., y Chávez, M. (2008). Efecto in vitro de diferentes concentraciones de extracto alcohólico de *Caesalpinia spinosa* (Molina) Kuntze, sobre la viabilidad de *Corynebacterium diphtheriae*. *Rev. Med. Vallejana*. 5:1.

Fernández, P. (2006). *Obtención de ácido gálico a partir de polvo de tara (Caesalpinia spinosa) mediante fermentación en sustrato sólido usando cepas fúngicas de Aspergillus sp.* Tesis (Mag), Universidad Nacional Agraria la Molina, Lima, Perú.

Fernández, A. (2008). *Estudio de las propiedades antioxidante de un extracto supercrítico de la vaina de la tara (Caesalpinia spinosa) para su uso potencial como aditivo alimentario.* Tesis (Ing), Universidad de Chile, Santiago, Chile.

Garro, J., Riedl, B., y Conner, A. (1997). Analytical studies on tara tannins. *Holzforchung*, 51: 235-243.

Garrido, H. (2003). *Efecto antimicrobiano de la Caesalpinia spinosa (tara) y tetraciclina frente al Bacillus actino Mycetemcomitans.* Tesis (Estm), Universidad San Martín de Porras. Lima, Perú.

Geankoplis, C. (1998). *Procesos de transporte y operaciones unitarias* (3ª Ed.). México, D.F, México: Compañía Editorial Continental S.A.

Gómez, E. (2004). *Comparación del porcentaje de extracto tánico de la corteza y de la madera de encino (Quercus tristis Liebm) proveniente de un bosque natural.* Tesis (Ing). Universidad de San Carlos de Guatemala, Guatemala.

Guaminga, L. (2011). *Utilización de tres taninos vegetales con diferentes niveles en la curtición de pieles de cuy.* Tesis (Ing). Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Ecuador.

Hagerman, A., y Butler, L. (1981). The specificity of proantocyanidin-protein interactions. *J. Biol. Chem*, 256: 4494 - 4497.

Hagerman, A., y Butler, L. (1991). Tannins and lignins. In: *Herbivores: Their interactions with secondary plant metabolites. Vol I: The chemical participants.* G.A. Rosenthal and M.R. Berenbaum (Eds.), pp. 355-388. Academic Press, NY, Estados Unidos.

Hagerman, A.E. (1992). Tannin protein interactions. In: *Phenolic compounds in food and their effects on health: Analysis, occurrence and chemistry*. HO, Lee et Huang (Eds.), pp. 236-247. American Chemical Society, Washington DC.

Hagerman, A. (2002). *Tannin chemistry*. Miami University Oxford. EE.UU.

Haslam, E. (1966). *Chemistry of vegetable tannins*. New York, EE.UU: Academic Press.

Haslam, E., y Lilley, T. (1988). Natural astringency in foodstuffs - a molecular interpretation. *CRC Crit. Rev. Food Sci. Nut* 27 (1): 1-40.

Haslam, E. (1989). *Plant polyphenol*. Cambridge University Press. Cambridge, EE.UU.

Haslam, E. (1998). *Practical polyphenols: From structure to molecular recognition and physiological action*. Cambridge University Press, EE.UU.

Inoue, K., y Hagerman, A. (1988). Determination of gallotannin with rhodanine. *Anal. Biochem*, 169: 363.

Játiva, S. (2011). *Determinación del contenido de tanino procedente del guarango (Caesalpinia spinosa) y evaluación de su uso como fungicida*. Tesis (Ing). Universidad de San Carlos de Guatemala, Quito, Ecuador.

Khanbabae, K., and Van Ree, T. (2001). Tannins: Classification and definition. *Nat. Prod. Rep.* (18) 641-649.

Koffi, E., Sea, T., Dodehe, Y., and Soro, S. (2010). Effect of solvent type on extraction of polyphenols from twenty three Ivorian plants. *Journal of Animal & Plant Sciences*, 5 (3): 550- 558.

Kondo, K., Takaishi, Y., Shibata, H., and Hiquti, T. (2006). ILSMRs (intensifier of beta-lactam-susceptibility in methicillin-resistant *Staphylococcus aureus*) from Tara [*Caesalpinia spinosa* (Molina) Kuntze]. *Phytomedicine*, 13 (3): 209- 212.

Kossah, R., Nsabimana, C., Sang, H., y Chen, W. (2010). Optimization of extraction of polyphenols from Syrian Sumac (*Rhus coriara L.*) and Chinese Sumac (*Rhus typhina L.*) Fruits. *Journal of Phytochemistry*, 4 (3): 146-153.

Lemus, M. (1992). *Recuperación de taninos a partir de la corteza de encino (Quercus conspersa benth), por medio de dos métodos de extracción a nivel de planta piloto*. Tesis (Ing). Universidad de San Carlos de Guatemala, Guatemala.

Lin, B., Zhiguo, L., y Jianyun, Z. (2007). Estudio sobre los métodos de análisis de los taninos de tara (*Caesalpinia spinosa* Kuntze). *Southwest China Journal of Agricultural Sciences*, 20:4.

Mancero, L. (2008). *La Tara (Caesalpinia spinosa) en Perú, Bolivia y Ecuador: Análisis de la cadena productiva en la región*. Quito, Ecuador: Editorial ECOBONA.

Matuschek, E., y Svanberg, U. (2005). The effect of fruit extracts with polyphenol oxidase (PPO) activity on the in vitro accessibility of iron in high-tannin sorghum. *Food Chemistry*, 90 (4): 765 -771.

Marroquín, A. (2008). *Obtención del extracto tánico por maceración dinámica de la corteza de árboles jóvenes de cuatro especies forestales, a nivel laboratorio*. Tesis (Ing). Universidad de San Carlos de Guatemala, Guatemala.

Melgar, D. (2000). *Tecnología del Cuero* (Tomo I: Procesos de curtición, Control de calidad y Maquinarias). Huancayo, Perú: Ministerio de Industria, Turismo, Integración y Negociaciones Comerciales Internacionales-Centro de Desarrollo Artesanal.

Muller-Harvey, I., y Mcallen, A. (1992). Tannins: their biochemistry and nutritional properties. *Adv. Plant Cell Biochem. Biotechnol*, 1:151-217.

Mujica, M., Granito, M., and Soto, N. (2009). Importance of the extraction method in the quantification of total phenolic compounds in *Phaseolus vulgaris L.* *Internciencia*, 34 (9).

Nakamura, Y., Tsuji, S., and Tonogai, Y. (2003). Analysis of proanthocyanidins in grape seed extracts, health foods and grape seeds oils. *Journal of Health Science*, 49 (1): 45-54.

Peña, C. (2007). *Caracterización y estudio de la reactividad de extractos tánicos condensables e hidrolizables. Análisis de las propiedades físico-químicas y mecánicas de resinas fenólicas de tipo novolaca modificadas con dichos extractos*. Tesis (Dr). Universidad del País Vasco. Donostia, España.

Pérez, C., y Quintana, P. (1995). Recovery of vegetable tannins from Divi-divi pods. *J. Chem. Tech. Biotechnol*, 64:101-104.

Pinelo, M., Fabbro, P., Manzocco, L., Nuñez, M., and Nicoli, M. 2005. Optimization of continuous phenol extraction from *Vitis vinifera* byproducts. *Food Chem*, 92: 109-117.

Pinelo, M., Tress, A., Pedersen, M., Arnous, A., and Meyer, A. 2007. Effect of Cellulases, Solvent Type and Particle Size Distribution on the Extraction of Chlorogenic Acid and Other Phenols from Spent Coffee Grounds. *Food Technology*, 2 (7): 641-651.

Porter, L. (1989). *Tannins. En methods in plant biochemistry*. New York, EE.UU: Academic Press.

Reátegui, R., y Nakasone, H. (1988). Obtención de ácido gálico a partir de taninos extraídos de la *Caesalpinia spinosa* Kuntze (Tara). *Bol. Soc. Quim del Perú*. 54/1: 12-19.

Richardson's, J.F., Harker, J.H y Backhurst, J.R. (2002). *Chemical Engineering Vol II: Particle Technology and Separation Processes* (5th Ed.). Oxford, England: Butterworth-Heinemann.

Rhodes, M. (2008). *Introduction to Particle Technology* (2nd Ed.). England: John Wiley & Sons Ltd.

Saravia, J., Cano, T., Chávez, B., Cano, E., y Cerezo, O. (2002). Extracción y caracterización de taninos en corteza de tres especies forestales cultivadas en Guatemala, pino ocote (*Pinus oocarpa* Schiede), encino negro (*Quercus brachystachys* Benth) y aliso común (*Alnus jorulensis* HBK). Una alternativa de desarrollo agroindustrial para el uso de taninos naturales. *Proyecto DIGI-CII-FAUSAC*, 6-27.

Saúl A. (1992). *Obtención de ácido gálico por fermentación sumergida en batch del polvo de tara (Caesalpinia spinosa) por una Cepa de Aspergillus niger*. Tesis (Ing). Universidad Agraria la Molina. Lima, Perú.

Seigler, D., Seilheimer, S., Keesy, J., y Huang, H. (1986). Tannins from four common *Acacia* species of Texas and Northeastern Mexico. *Economic Botany*, 40 (2): 220-232.

Siccha, A. (1993). *Estudio comparativo sobre hidrocoloides y contenido tánico en tres Caesalpinias Peruanas: Charán, Tara y Uña de Gato*. Tesis (Msc). Pontificia Universidad Católica del Perú. Lima, Perú.

Solid OPD, IDESI-Ayacucho y Vecinos Perú. (2008). *Programa modular para el manejo técnico del cultivo de tara*. Ayacucho, Perú: Solid OPD.

South, P., y Miller, D. (1998). Iron binding by tannic acid: effects of selected ligands. *Food Chem*, 63(2): 167-172.

Universidad Nacional de La Pampa (UNLPAM), 2011, "Sustancias fenólicas", http://www.agro.unlpam.edu.ar/catedras-pdf/sustancias_fenolicas.pdf, (Junio, 2011).

Vázquez, G., González, J., Freiré, S., López, F., y Antorrena, G. (2001). Characteristics of *Pinus pinaster* bark extracts obtained under various extraction conditions. *Holzais Rohund Werkstoff*, 59: 451-456.

Villanueva, C. (2007). *La tara: El oro verde de los incas*. Lima, Perú: Edic. AGRUM.

Von Leyser, E., y Pizzi, A. (1990). The formulation and commercialization of glulam pine tannin adhesives in Chile. *Holz als Roh Werkstoff* 48(1):25–29 52.

Wang, J., Zhou, X., Wang, S., Li, R., y Fu, X. (2002). Preparation of ellagic acid by chinese gallnut. *Journal of Qingdao*, 23(3).

Wikipedia, La enciclopedia libre. (2011). *Tanino*. Recuperado el 30 de abril de 2011, de: <http://es.wikipedia.org/wiki/Tanino>

Yizhak, M. (1998). *The Properties of Solvents*. New York, USA: Vol 4. Wiley Editorial.

VII. ANEXOS

ANEXO 1

DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD DE EXTRACTOS TÁNICOS

1. Se tomó un picnómetro de 10 ml, limpio y seco, el cual se pesó y se registró (P1).
2. A continuación, se pesaron 0,5 gr del extracto tánico en polvo, el mismo que fue introducido en el picnómetro seco y vacío, anotando el nuevo peso (P2).
3. Seguidamente, se enrasó el picnómetro hasta el capilar con éter de petróleo, de la misma forma se registró el nuevo peso (P3).
4. Finalmente, se secó el picnómetro y fue enrasado únicamente con éter de petróleo, anotando el nuevo peso (P4). Este proceso fue aprovechado para determinar la densidad del benceno (ρ a 20 °C). Los cálculos se sometieron a la siguiente fórmula:

$$\text{Densidad (g/ml)} = \frac{P_2 - P_1}{(P_2 - P_1) - (P_3 - P_4)} \times \rho_{20^\circ\text{C}} \quad (\text{ec. 7})$$

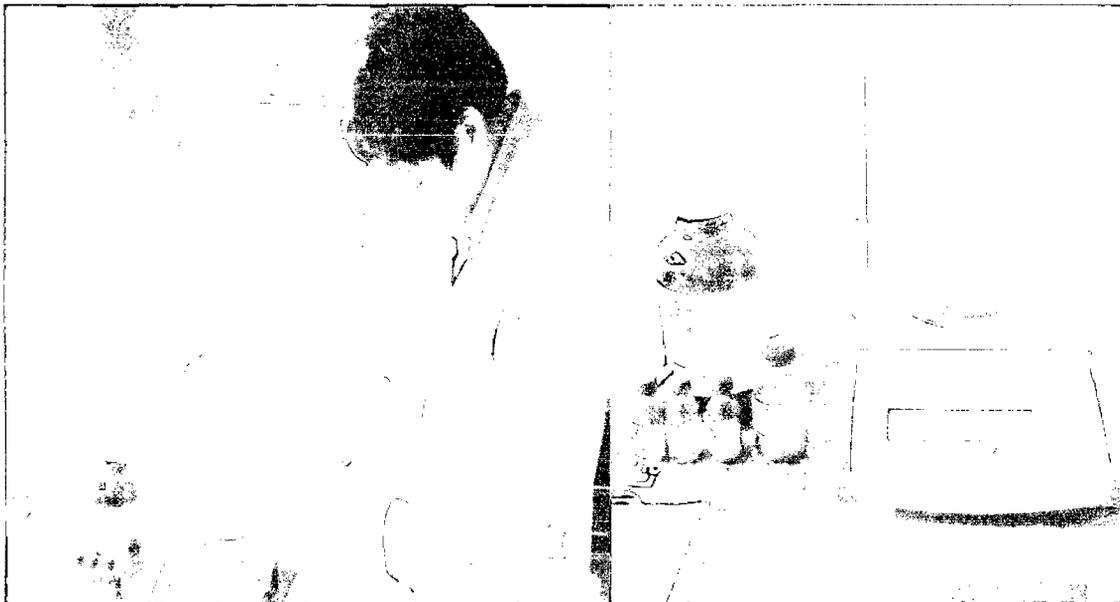


Figura 22. Determinación de la densidad real.

ANEXO 2

DETERMINACIÓN DE LA SOLUBILIDAD DE LOS EXTRACTOS

1. Se pesaron 0,5 gr de extracto tánico en polvo (W1).
2. Seguidamente, el extracto fue introducido en un vaso de precipitado de 100 ml, y se adicionaron 75 ml de agua destilada (20 °C) para disolver.
3. A continuación, la solución se mantuvo en agitación constante durante 48 horas.
4. Posteriormente, la solución se filtró en un embudo buchner con papel filtro N° 4.
5. Finalmente, el residuo del filtrado, se condujo a la estufa para secarlo a 103 ± 2 °C hasta un peso constante (W2). Los cálculos se sometieron a la siguiente fórmula:

$$\text{Solubilidad (\%)} = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100 \quad (\text{ec. 8})$$



Figura 23. Determinación de la solubilidad.

ANEXO 3

DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE DE TANINOS

1. Se pesó 1 gr del extracto tánico en polvo, se colocó en un balón de fondo plano de 250 ml, se agregaron 100 ml de agua destilada y se disolvió.
2. Seguidamente, se instaló el sistema de reflujo y la solución se mantuvo durante 4 horas en ebullición.
3. Posteriormente, se tomaron 12,5 ml de la solución tánica refluja y se vertieron en un matraz Erlenmeyer de 250 ml, a esta muestra se adicionó 10 ml del indicador índigo de carmín al 1% y 375 ml de agua destilada.
4. A continuación, se tituló con permanganato de potasio al 0,1N, hasta un viraje de color amarillo claro, se anotó el gasto del titulante y se registró.
5. Finalmente, se preparó un blanco, solo con agua destilada, adicionando los reactivos en las mismas cantidades y anotando nuevamente el gasto. Los cálculos se sometieron a la siguientes fórmulas:

$$\text{Taninos en el extracto tánico (\%)} = \frac{[(mlo - mlb) \times 0.0042 \times 250]}{g \text{ de extracto} \times 25} \times 100 \quad (\text{ec. 9})$$

Se establece que: 4,2 mg de tanino = 1ml x 0.1N Permanganato de potasio.

Donde:

mlo = mililitros de permanganato de potasio gastados en el extracto tánico.

mlb = mililitros de permanganato de potasio gastados en el blanco con agua.

0,0042 = taninos equivalentes en 1ml de 0.1N de solución acuosa de KMnO_4 .

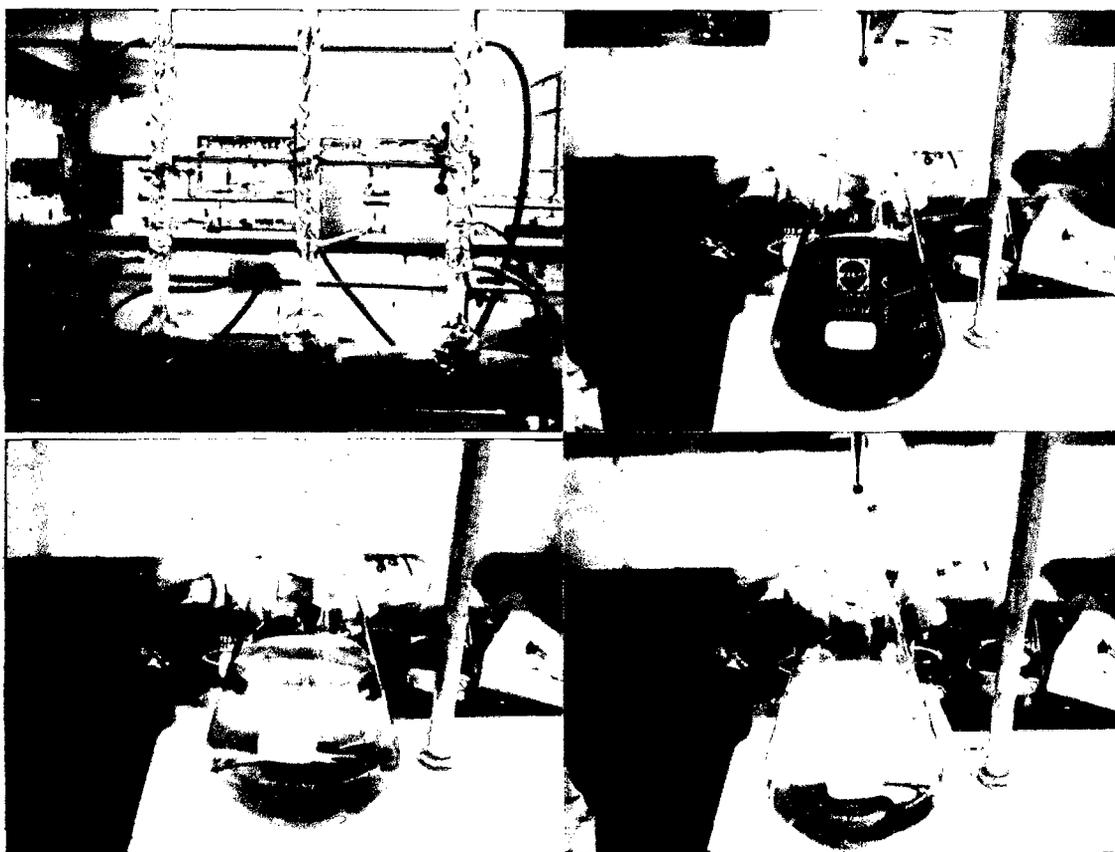


Figura 24. Determinación del porcentaje de taninos.

ANEXO 4

DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE ÁCIDO GÁLICO

1. Se pesó 50 mg de extracto tánico en polvo y se adicionaron a 5 ml de ácido sulfúrico (2 N) dentro de un tubo de ensayo constreñido y congelado de 8ml, fue sellado al vacío y se calentó durante 24 horas a 100 °C en un baño maría.
2. Posteriormente, se retiraron los tubos, se enfriaron y el contenido se vertió en 50 ml de agua destilada.
3. A continuación, se tomó 1 ml de la solución anterior y se adicionó 1,5 ml de rodanina en metanol (0,667% p/v) recién preparada, se mezcló y luego de 5 minutos, se adicionó 1 ml de solución de hidróxido de potasio (0,5 N) y se esperó 2,5 minutos para enrazar toda la mezcla a 25 ml con agua destilada en una fiola, esto reposó por 10 minutos.
4. Seguidamente, se tomó 5ml de la solución anterior para hacer una dilución de 5:25 (solución:agua), y se aforó a 25 ml con agua destilada en una fiola.
5. Luego, se colectó una muestra representativa de la nueva dilución y se colocó en tubos para hacer la lectura en el espectrofotómetro a 520 nm, calibrando previamente las lecturas con una celda conteniendo agua destilada.
6. Finalmente se prepara una solución de ácido gálico stock (0,10 mg ác.gálico/ml H₂SO₄ 0.2N), para obtener la curva patrón, bajo las siguientes concentraciones: 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; y 1,0 ml de ácido gálico, siguiendo el mismo procedimiento y adicionando los mismos reactivos, exceptuando la dilución final de 5:25. Se realizó la misma lectura en el espectrofotómetro a 520 nm.

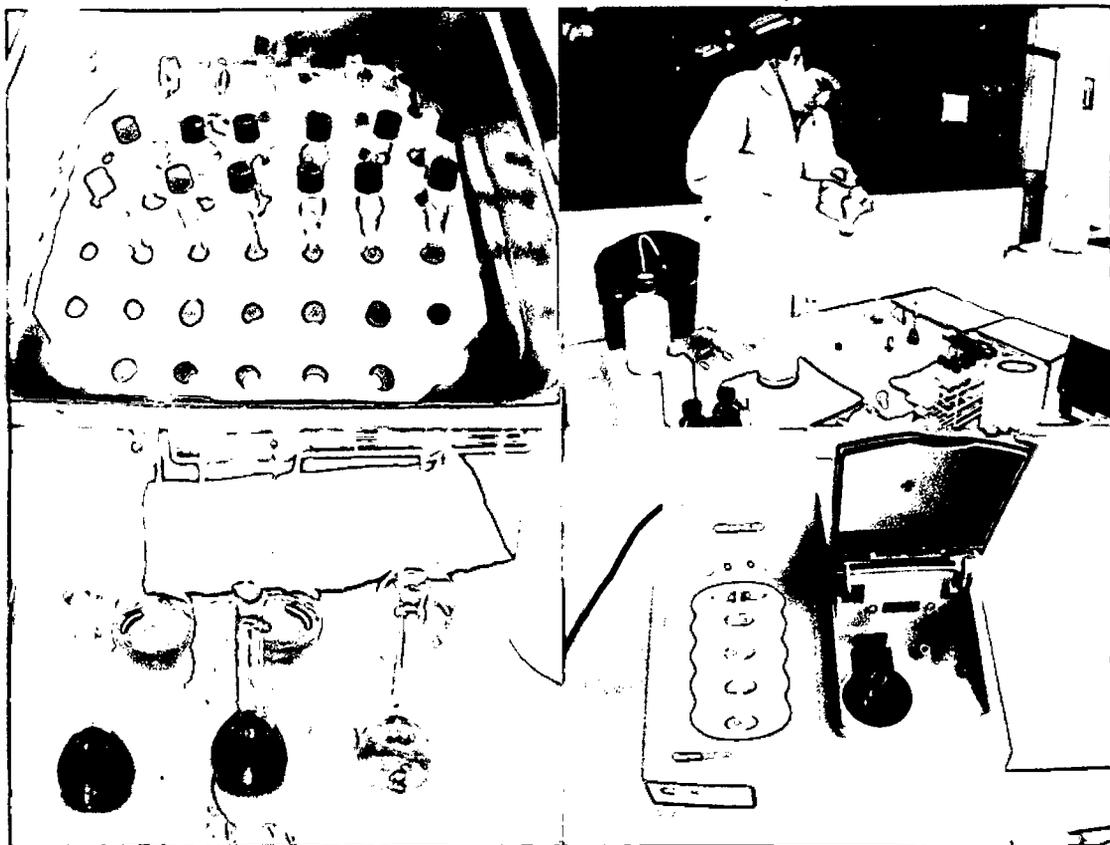


Figura 25. Determinación del ácido gálico (Elaboración propia, 2012).

ANEXO 5

INFORMES DE EVALUACIÓN DE LA TEMPERATURA DE CONTRACCIÓN, RESISTENCIA A LA TRACCIÓN Y PORCENTAJE DE ELONGACIÓN

INFORME DE ENSAYO N° 197-01/2012/LAB/CITEccal

Rímac, 07 de julio de 2012

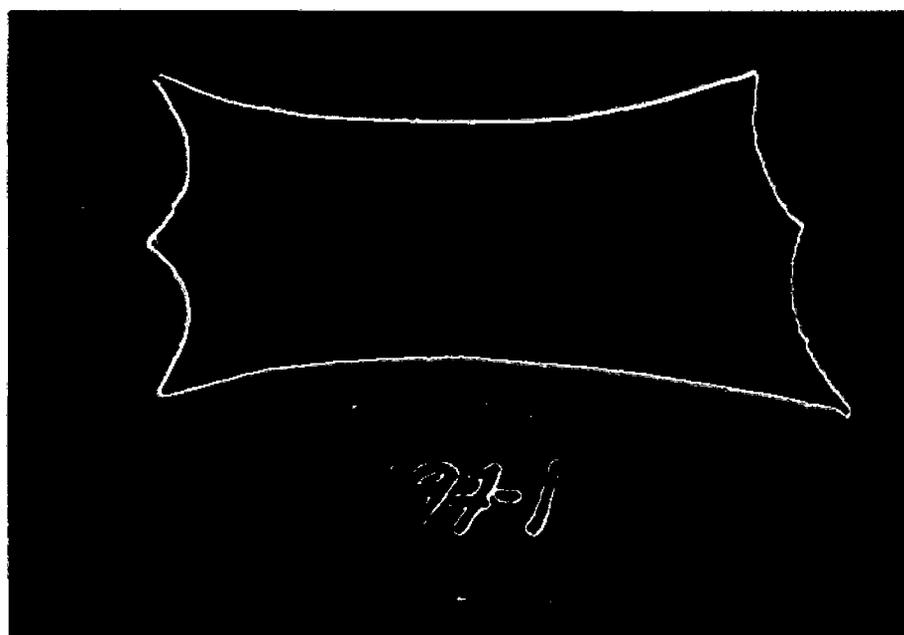
1. DATOS DEL SOLICITANTE:

Nombre: HECTOR BAZAN JURO
Domicilio Legal: Av. Garcilazo de la Vega s/n - Ciudad Universitaria. Abancay.
Apurímac
Teléfono: 083-630968
Correo electrónico: hejubazan@hotmail.com
Objetivo del ensayo: Investigación "Influencia de los métodos de extracción y tamaño de partículas, sobre las propiedades fisicoquímicas y capacidad curtiembre de taninos de tara (CAESALPINIA - SPINOSA)".

2. DATOS DE LA MUESTRA

Nombre del Producto: Cuero
Identificación y descripción de la muestra:

Una pieza, color beige. En el lado carne se lee "M1 - 3.5". La muestra es identificada como "Muestra 1: Método 1 - 3.5, Código: M1 - 3.5, Dimensiones: 24 cm x 13 cm". El uso de la muestra fue identificado por el cliente como "Material para marroquinería".



3. LUGAR Y FECHA DE RECEPCIÓN DE LA MUESTRA: CITEccal, 18 de junio de 2012

4. FECHA DE LOS ENSAYOS: 27, 28 de junio y 02, 03, 04 de julio de 2012

5. LOCALIZACION DE LA ZONA DE TOMA DE MUESTRA:

No aplica

6. ENSAYOS**6.1 Determinación de la resistencia a la tracción de cuero:***Condiciones ambientales del acondicionamiento de la muestra:*

Humedad relativa: 48,0% - 52,7%
 Temperatura: 21,5°C - 22,9°C
 Tiempo de acondicionamiento: 48 horas (se reportan 48 horas de acondicionamiento antes del ensayo)

Condiciones ambientales del ensayo:

Temperatura ambiental: 21,5 °C - 23,2 °C
 Humedad relativa ambiental: 46,3% - 52,6%

*Resultados***Cuero**

Número de probetas ensayadas	Sentido	Espesor (mm)	Fuerza de tracción (N/mm ²)	Fuerza de tracción promedio (N/mm ²)	Fuerza de tracción (N)	Fuerza de tracción promedio (N)
3	A	1,34	20,30	16,66	279,46	215,55
3	B	1,16	13,02		151,64	

Observaciones:

La muestra es una pieza, se desconoce el sentido del espínazo (paralelo o perpendicular); por lo cual se designa A y B (B es perpendicular al A).

6.2 Determinación del porcentaje de elongación de cuero:*Condiciones ambientales del acondicionamiento de la muestra:*

Humedad relativa: 48,0% - 52,7%
 Temperatura: 21,5°C - 22,9°C
 Tiempo de acondicionamiento: 48 horas (se reportan 48 horas de acondicionamiento antes del ensayo)

Condiciones ambientales del ensayo:

Temperatura ambiental: 21,5 °C - 23,2 °C
 Humedad relativa ambiental: 46,3% - 52,6%

Resultados

Cuero

Número de probetas ensayadas	Sentido	Espesor (mm)	Porcentaje de elongación (%)	Porcentaje de elongación promedio (%)
3	A	1,34	34,41	44,94
3	B	1,16	55,48	

Observaciones:

La muestra es una pieza, se desconoce el sentido del espínazo (paralelo o perpendicular); por lo cual se designa A y B (B es perpendicular al A).

6.3 Determinación de la temperatura de contracción.

Del ensayo:

Tamaño de la probeta: 5 cm x 3 cm

Número de probetas ensayadas: 03

Agua: destilada

Resultados:

Muestra	Temperatura de contracción (°C)	% de encogimiento
197-01 (probeta 01)	60,5	10,00
197-01 (probeta 02)	60,5	13,33
197-01 (probeta 03)	60,5	6,67

Métodos de ensayo:

- 1 NTP ISO 3175 2007 CUERO Ensayos Químicos y mecánicos Determinación de la resistencia a la tracción y del alargamiento
- 2 NTP ISO 2419 2007 CUERO Ensayos Químicos y mecánicos Preparación y acondicionamiento de muestras
- 3 NTP ISO 116 2007 FLETERÍA Ensayos físicos Determinación de la temperatura de contracción

INFORME DE ENSAYO N° 197-02/2012/LAB/CITEccal

Rímac, 07 de julio de 2012

1. DATOS DEL SOLICITANTE:

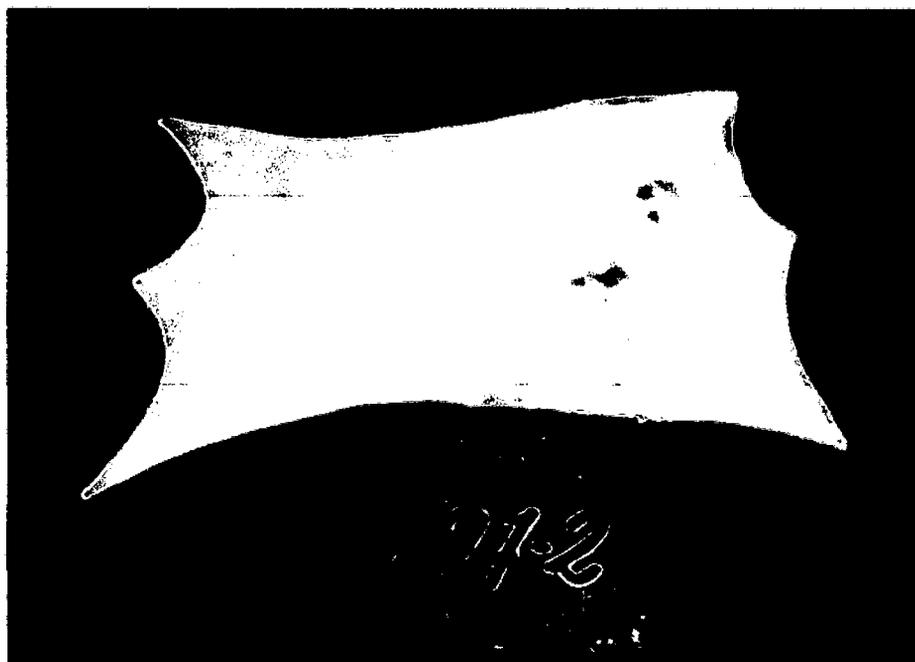
Nombre: HECTOR BAZAN JURO
Domicilio Legal: Av. Garcilazo de la Vega s/n - Ciudad Universitaria. Abancay.
Apurímac
Teléfono: 083-630968
Correo electrónico: hectorbazan@hotmail.com
Objetivo del ensayo: Investigación "Influencia de los métodos de extracción y tamaño de partículas, sobre las propiedades fisicoquímicas y capacidad curtiende de taninos de tara (CAESALPINIA - SPINOSA)".

2. DATOS DE LA MUESTRA

Nombre del Producto: Chero

Identificación y descripción de la muestra:

Una pieza, color beige. En el lado carne se lee "M1 - 16". La muestra es identificada como "Muestra 2: Método 1 - 16. Código: M1 - 16. Dimensiones: 22 cm x 14 cm". El uso de la muestra fue identificado por el cliente como "Material para marroquinería".



3 LUGAR Y FECHA DE RECEPCIÓN DE LA MUESTRA: CITEccal, 18 de junio de 2012

4. FECHA DE LOS ENSAYOS: 27, 28 de junio y 02, 03, 04 de julio de 2012

5 LOCALIZACION DE LA ZONA DE TOMA DE MUESTRA:

No aplica

6. ENSAYOS

6.1 Determinación de la resistencia a la tracción de cuero:

Condiciones ambientales del acondicionamiento de la muestra:

Humedad relativa: 48,0% - 52,7%
Temperatura: 21,5°C - 22,9°C
Tiempo de acondicionamiento: 48 horas (se reportan 48 horas de acondicionamiento antes del ensayo)

Condiciones ambientales del ensayo:

Temperatura ambiental: 21,5 °C - 23,2 °C
Humedad relativa ambiental: 46,3% - 52,6%

Resultados

Cuero

Número de probetas ensayadas	Sentido	Espesor (mm)	Fuerza de tracción (N/mm ²)	Fuerza de tracción promedio (N/mm ²)	Fuerza de tracción (N)	Fuerza de tracción promedio (N)
3	A	1,28	12,41	8,93	164,47	108,34
3	B	0,95	5,45		52,20	

Observaciones:

La muestra es una pieza, se desconoce el sentido del espínazo (paralelo o perpendicular); por lo cual se designa A y B (B es perpendicular al A).

6.2 Determinación del porcentaje de elongación de cuero:

Condiciones ambientales del acondicionamiento de la muestra:

Humedad relativa: 48,0% - 52,7%
Temperatura: 21,5°C - 22,9°C
Tiempo de acondicionamiento: 48 horas (se reportan 48 horas de acondicionamiento antes del ensayo)

Condiciones ambientales del ensayo:

Temperatura ambiental: 21,5 °C - 23,2 °C
Humedad relativa ambiental: 46,3% - 52,6%

Resultados

Cuero

Número de probetas ensayadas	Sentido	Espesor (mm)	Porcentaje de elongación (%)	Porcentaje de elongación promedio (%)
3	A	1,28	30,01	37,34
3	B	0,95	44,67	

Observaciones:

La muestra es una pieza, se desconoce el sentido del espínazo (paralelo o perpendicular); por lo cual se designa A y B (B es perpendicular a A).

6.3 Determinación de la temperatura de contracción.

Del ensayo:

Tamaño de la probeta: 5 cm x 3 cm

Número de probetas ensayadas: 03

Agua: destilada

Resultados:

Muestra	Temperatura de contracción (°C)	% de encogimiento
197-02 (probeta 01)	63,7	6,67
197-02 (probeta 02)	63,8	6,67
197-02 (probeta 03)	63,9	3,33

Método de ensayo:

- 1 NTP ISO 3375 2007 CUERO Ensayo físico y mecánico. Determinación de la resistencia a la tracción y del alargamiento
- 2 NTP ISO 2410 2007 CUERO Ensayo físico y mecánico. Preparación y acondicionamiento de muestras
- 3 NTP 292 026 2007 FIBRERÍA Ensayo físico. Determinación de la temperatura de contracción

INFORME DE ENSAYO N° 197-03/2012/LAB/CITEccal

Rímac, 07 de julio de 2012

1. DATOS DEL SOLICITANTE:

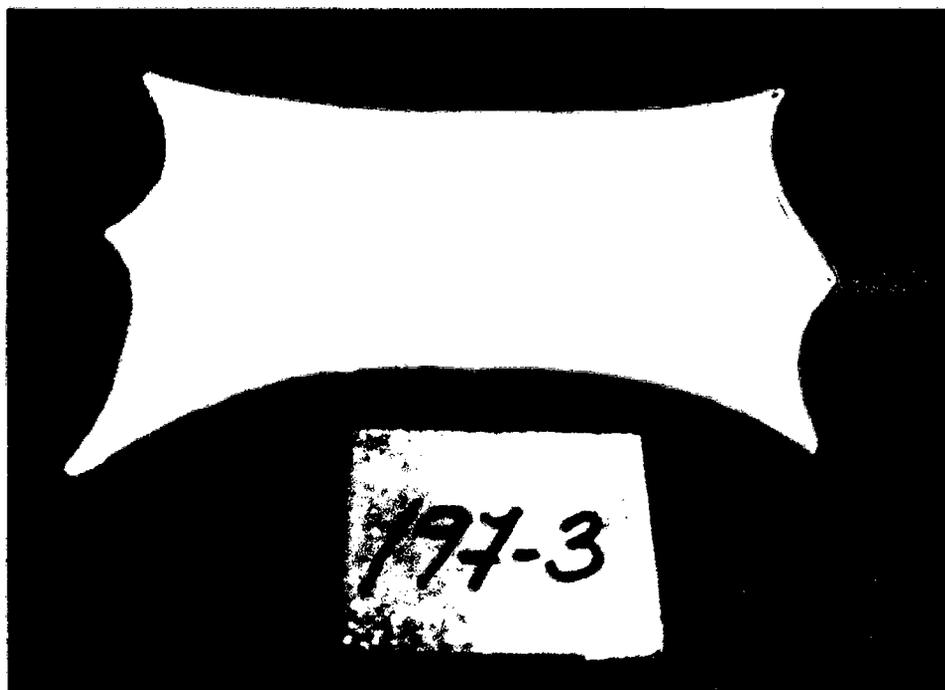
Nombre: HECTOR BAZAN JURO
Domicilio Legal: Av. Garcilazo de la Vega s/n - Ciudad Universitaria. Abancay. Apurímac
Teléfono: 083-630968
Correo electrónico: hectorbazan@hotmail.com
Objetivo del ensayo: Investigación "Influencia de los métodos de extracción y tamaño de partículas, sobre las propiedades fisicoquímicas y capacidad curtiende de taninos de tara (CAESALPINIA - SPINOSA)".

2. DATOS DE LA MUESTRA

Nombre del Producto: Cuero

Identificación y descripción de la muestra:

Una pieza, color beige. En el lado carne se lee "M1 - 60". La muestra es identificada como "Muestra 3: Método 1 - 60, Código: M1 - 60, Dimensiones: 23 cm x 13 cm". El uso de la muestra fue identificado por el cliente como "Material para marroquinería".



3. LUGAR Y FECHA DE RECEPCIÓN DE LA MUESTRA: CITEccal, 18 de junio de 2012

4. FECHA DE LOS ENSAYOS: 27, 28 de junio y 02, 03, 04 de julio de 2012

5. LOCALIZACION DE LA ZONA DE TOMA DE MUESTRA:

No aplica

6. ENSAYOS**6.1 Determinación de la resistencia a la tracción de cuero:***Condiciones ambientales del acondicionamiento de la muestra:*

Humedad relativa: 48,0% - 52,7%
 Temperatura: 21,5°C - 22,9°C
 Tiempo de acondicionamiento: 48 horas (se reportan 48 horas de acondicionamiento antes del ensayo)

Condiciones ambientales del ensayo:

Temperatura ambiental: 21,5 °C - 23,2 °C
 Humedad relativa ambiental: 46,3% - 52,6%

*Resultados***Cuero**

Número de probetas ensayadas	Sentido	Espesor (mm)	Fuerza de tracción (N/mm ²)	Fuerza de tracción promedio (N/mm ²)	Fuerza de tracción (N)	Fuerza de tracción promedio (N)
3	A	1,33	10,74	8,33	146,85	109,52
3	B	1,22	5,92		72,20	

Observaciones:

La muestra es una pieza, se desconoce el sentido del espínazo (paralelo o perpendicular); por lo cual se designa A y B (B es perpendicular al A).

6.2 Determinación del porcentaje de elongación de cuero:*Condiciones ambientales del acondicionamiento de la muestra:*

Humedad relativa: 48,0% - 52,7%
 Temperatura: 21,5°C - 22,9°C
 Tiempo de acondicionamiento: 48 horas (se reportan 48 horas de acondicionamiento antes del ensayo)

Condiciones ambientales del ensayo:

Temperatura ambiental: 21,5 °C - 23,2 °C
 Humedad relativa ambiental: 46,3% - 52,6%

Resultados:

Cuero

Número de probetas ensayadas	Sentido	Espesor (mm)	Porcentaje de elongación (%)	Porcentaje de elongación promedio (%)
3	A	1,33	29,87	50,65
3	B	1,22	71,42	

Observaciones:

La muestra es una pieza, se desconoce el sentido del espínazo (paralelo o perpendicular); por lo cual se designa A y B (B es perpendicular al A).

6.3 Determinación de la temperatura de contracción.

Del ensayo:

Tamaño de la probeta: 5 cm x 3 cm

Número de probetas ensayadas: 03

Agua: destilada

Resultados:

Muestra	Temperatura de contracción (°C)	% de encogimiento
197-03 (probeta 01)	66,1	16,67
197-03 (probeta 02)	66,1	16,67
197-03 (probeta 03)	66,0	20,00

Métodos de ensayo:

1 NTP ISO 1178:2007 CUERO Ensayo de fuerza y resistencia. Determinación de la resistencia a la tracción y del alargamiento

2 NTP ISO 2410:2007 CUERO Ensayo de fuerza y resistencia. Preparación y acondicionamiento de muestras

3 NTP 201 026 2008 EFECTIVIDAD Ensayo de fuerza. Determinación de la temperatura de contracción

INFORME DE ENSAYO N° 197-04/2012/LAB/CITEccal

Rimac, 07 de julio de 2012

1. DATOS DEL SOLICITANTE:

Nombre: HECTOR BAZAN JURO
Domicilio Legal: Av. Garcilazo de la Vega s/n - Ciudad Universitaria. Abancay, Apurimac
Teléfono: 083-630968
Correo electrónico: bazanjuro@hotmail.com
Objetivo del ensayo: Investigación "Influencia de los métodos de extracción y tamaño de partículas, sobre las propiedades físicoquímicas y capacidad curtiende de taninos de tara (CAESALPINIA - SPINOSA)".

2. DATOS DE LA MUESTRA

Nombre del Producto: Cuero

Identificación y descripción de la muestra:

Una pieza, color beige. En el lado carne se lee "M2 - 3.5". La muestra es identificada como "Muestra 4: Método 2 - 3.5, Código: M2 - 3.5, Dimensiones: 20 cm x 16 cm". El uso de la muestra fue identificado por el cliente como "Material para marroquinería".



3. LUGAR Y FECHA DE RECEPCIÓN DE LA MUESTRA: CITEccal, 18 de junio de 2012

4. FECHA DE LOS ENSAYOS: 27, 28 de junio y 02, 03, 04 de julio de 2012

5 LOCALIZACIÓN DE LA ZONA DE TOMA DE MUESTRA:

No aplica

6. ENSAYOS**6.1 Determinación de la resistencia a la tracción de cuero:***Condiciones ambientales del acondicionamiento de la muestra:*

Humedad relativa: 48,0% - 52,7%
 Temperatura: 21,5°C - 22,9°C
 Tiempo de acondicionamiento: 48 horas (se reportan 48 horas de acondicionamiento antes del ensayo)

Condiciones ambientales del ensayo:

Temperatura ambiental: 21,5 °C - 23,2 °C
 Humedad relativa ambiental: 46,3% - 52,6%

*Resultados*Cuero

Número de probetas ensayadas	Sentido	Espesor (mm)	Fuerza de tracción (N/mm ²)	Fuerza de tracción promedio (N/mm ²)	Fuerza de tracción (N)	Fuerza de tracción promedio (N)
3	A	0,88	13,28	11,27	117,98	96,76
3	B	0,81	9,25		75,53	

Observaciones:

La muestra es una pieza, se desconoce el sentido del espínazo (paralelo o perpendicular); por lo cual se designa A y B (B es perpendicular al A).

6.2 Determinación del porcentaje de elongación de cuero:*Condiciones ambientales del acondicionamiento de la muestra:*

Humedad relativa: 48,0% - 52,7%
 Temperatura: 21,5°C - 22,9°C
 Tiempo de acondicionamiento: 48 horas (se reportan 48 horas de acondicionamiento antes del ensayo)

Condiciones ambientales del ensayo:

Temperatura ambiental: 21,5 °C - 23,2 °C
 Humedad relativa ambiental: 46,3% - 52,6%

Resultados

Cuero

Número de probetas ensayadas	Sentido	Espesor (mm)	Porcentaje de elongación (%)	Porcentaje de elongación promedio (%)
3	A	0,88	18,32	25,59
3	B	0,81	32,87	

Observaciones:

La muestra es una pieza, se desconoce el sentido del espinazo (paralelo o perpendicular); por lo cual se designa A y B (B es perpendicular al A).

6.3 Determinación de la temperatura de contracción.

Del ensayo:

Tamaño de la probeta: 5 cm x 3 cm

Número de probetas ensayadas: 03

Agua: destilada

Resultados:

Muestra	Temperatura de contracción (°C)	% de encogimiento
197-04 (probeta 01)	60,4	10,00
197-04 (probeta 02)	60,3	13,33
197-04 (probeta 03)	60,3	10,00

Métodos de ensayo:

1. NTP ISO 3376:2007. CUERO Ensayos físicos y mecánicos. Determinación de la resistencia a la tracción y del alargamiento.
2. NTP ISO 2419:2007. CUERO Ensayos físicos y mecánicos. Preparación y acondicionamiento de muestras.
3. NTP 391.036:2007. PELETERIA Ensayos físicos. Determinación de la temperatura de contracción.

INFORME DE ENSAYO N° 197-05/2012/LAB/CITEccal

Rímac, 07 de julio de 2012

1. DATOS DEL SOLICITANTE:

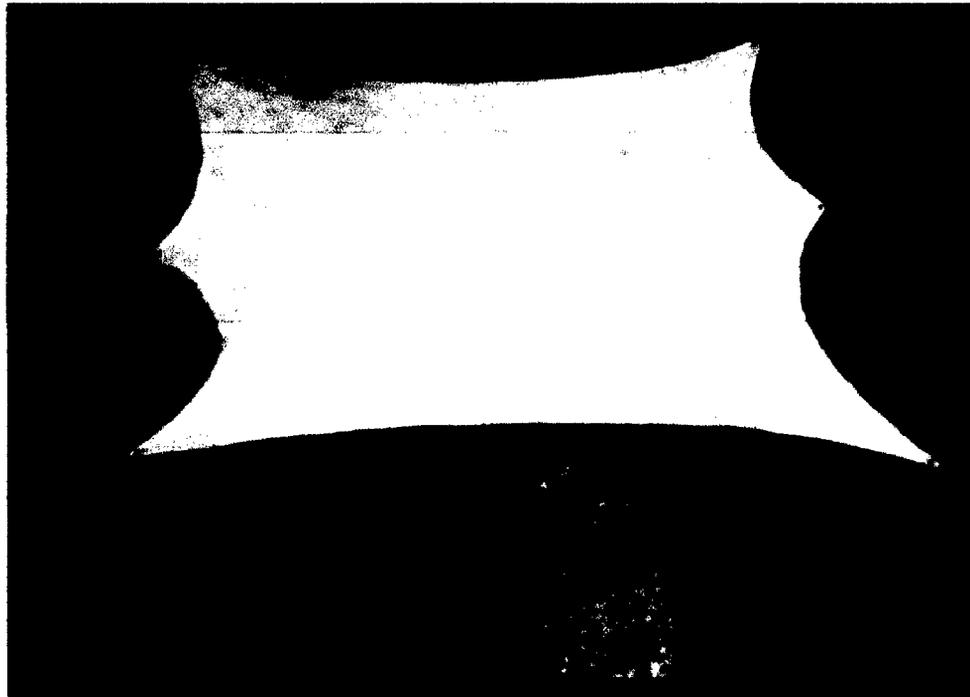
Nombre: HECTOR BAZAN JURO
Domicilio Legal: Av. Garcilazo de la Vega s/n - Ciudad Universitaria. Abancay.
Apurímac
Teléfono: 083-630968
Correo electrónico: hectorbazan@unp.edu.pe
Objetivo del ensayo: Investigación "Influencia de los métodos de extracción y tamaño de partículas, sobre las propiedades fisicoquímicas y capacidad curante de taninos de tara (CAESALPINIA - SPINOSA)".

2. DATOS DE LA MUESTRA

Nombre del Producto: Cuero

Identificación y descripción de la muestra:

Una pieza, color beige. En el lado carne se lee "M2 - 16". La muestra es identificada como "Muestra 5: Método 2 - 16, Código: M2 - 16, Dimensiones: 22 cm x 16.5 cm". El uso de la muestra fue identificado por el cliente como "Material para marroquinera".



3. LUGAR Y FECHA DE RECEPCION DE LA MUESTRA: CITEccal, 18 de junio de 2012

4. FECHA DE LOS ENSAYOS: 27, 28 de junio y 02, 03, 04 de julio de 2012

5 LOCALIZACION DE LA ZONA DE TOMA DE MUESTRA:

No aplica

6. ENSAYOS**6.1 Determinación de la resistencia a la tracción de cuero:***Condiciones ambientales del acondicionamiento de la muestra:*

Humedad relativa: 48,0% - 52,7%
 Temperatura: 21,5°C - 22,9°C
 Tiempo de acondicionamiento: 48 horas (se reportan 48 horas de acondicionamiento antes del ensayo)

Condiciones ambientales del ensayo:

Temperatura ambiental: 21,5 °C - 23,2 °C
 Humedad relativa ambiental: 46,3% - 52,6%

*Resultados***Cuero**

Número de probetas ensayadas	Sentido	Espesor (mm)	Fuerza de tracción (N/mm ²)	Fuerza de tracción promedio (N/mm ²)	Fuerza de tracción (N)	Fuerza de tracción promedio (N)
3	A	0,78	15,01	12,72	119,44	99,15
3	B	0,75	10,43		78,87	

Observaciones:

La muestra es una pieza, se desconoce el sentido del espínazo (paralelo o perpendicular); por lo cual se designa A y B (B es perpendicular al A).

6.2 Determinación del porcentaje de elongación de cuero:*Condiciones ambientales del acondicionamiento de la muestra:*

Humedad relativa: 48,0% - 52,7%
 Temperatura: 21,5°C - 22,9°C
 Tiempo de acondicionamiento: 48 horas (se reportan 48 horas de acondicionamiento antes del ensayo)

Condiciones ambientales del ensayo:

Temperatura ambiental: 21,5 °C - 23,2 °C
 Humedad relativa ambiental: 46,3% - 52,6%

Resultados:

Cuero

Número de probetas ensayadas	Sentido	Espesor (mm)	Porcentaje de elongación (%)	Porcentaje de elongación promedio (%)
3	A	0,78	17,78	22,69
3	B	0,75	27,59	

Observaciones:

La muestra es una pieza, se desconoce el sentido del espínazo (paralelo o perpendicular); por lo cual se designa A y B (B es perpendicular al A).

6.3 Determinación de la temperatura de contracción.

Del ensayo:

Tamaño de la probeta: 5 cm x 3 cm

Número de probetas ensayadas: 03

Agua: destilada

Resultados:

Muestra	Temperatura de contracción (°C)	% de encogimiento
197-05 (probeta 01)	63,8	13,33
197-05 (probeta 02)	63,8	13,33
197-05 (probeta 03)	63,7	12,00

Métodos de ensayo:

1 NTP ISO 3376:2007 CUERO Ensayo Cuero y similares Determinación de la resistencia a la tracción y del alargamiento

2 NTP ISO 2419:2007 CUERO Ensayo Cuero y similares Preparación y acondicionamiento de muestras

3 NTP 290 036:2007 FELTSERCA Ensayo a fuego Determinación de la temperatura de contracción

INFORME DE ENSAYO N° 197-06/2012/LAB/CITEccal

Rímac, 07 de julio de 2012

1. DATOS DEL SOLICITANTE:

Nombre: HECTOR BAZAN JURO
Domicilio Legal: Av. Garcilazo de la Vega s/n - Ciudad Universitaria. Abancay. Apurímac
Teléfono: 083-630968
Correo electrónico: hejubazan@hotmail.com
Objetivo del ensayo: Investigación "Influencia de los métodos de extracción y tamaño de partículas, sobre las propiedades fisicoquímicas y capacidad curdiente de taminos de tara (CAESALPINIA - SPINOSA)".

2. DATOS DE LA MUESTRA

Nombre del Producto: Cuero
Identificación y descripción de la muestra:

Una pieza, color beige. En el lado carne se lee "M2 - 60". La muestra es identificada como "Muestra 6: Método 2 - 60, Código: M2 - 60, Dimensiones: 21 cm x 15.5 cm". El uso de la muestra fue identificado por el cliente como "Material para marroquinería".



3 LUGAR Y FECHA DE RECEPCIÓN DE LA MUESTRA: CITEccal, 18 de junio de 2012

4. FECHA DE LOS ENSAYOS: 27, 28 de junio y 02, 03, 04 de julio de 2012

5. LOCALIZACION DE LA ZONA DE TOMA DE MUESTRA:

No aplica

6. ENSAYOS**6.1 Determinación de la resistencia a la tracción de cuero:***Condiciones ambientales del acondicionamiento de la muestra:*

Humedad relativa: 48,0% - 52,7%
 Temperatura: 21,5°C - 22,9°C
 Tiempo de acondicionamiento: 48 horas (se reportan 48 horas de acondicionamiento antes del ensayo)

Condiciones ambientales del ensayo:

Temperatura ambiental: 21,5 °C - 23,2 °C
 Humedad relativa ambiental: 46,3% - 52,6%

*Resultados***Cuero**

Número de probetas ensayadas	Sentido	Espesor (mm)	Fuerza de tracción (N/mm ²)	Fuerza de tracción promedio (N/mm ²)	Fuerza de tracción (N)	Fuerza de tracción promedio (N)
3	A	0,86	9,62	7,40	83,77	64,65
3	B	0,87	5,19		45,53	

Observaciones:

La muestra es una pieza, se desconoce el sentido del espínzazo (paralelo o perpendicular); por lo cual se designa A y B (B es perpendicular al A).

6.2 Determinación del porcentaje de elongación de cuero:*Condiciones ambientales del acondicionamiento de la muestra:*

Humedad relativa: 48,0% - 52,7%
 Temperatura: 21,5°C - 22,9°C
 Tiempo de acondicionamiento: 48 horas (se reportan 48 horas de acondicionamiento antes del ensayo)

Condiciones ambientales del ensayo:

Temperatura ambiental: 21,5 °C - 23,2 °C
 Humedad relativa ambiental: 46,3% - 52,6%

Resultados

Cuero

Número de probetas ensayadas	Sentido	Espesor (mm)	Porcentaje de elongación (%)	Porcentaje de elongación promedio (%)
3	A	0,86	14,17	18,45
3	B	0,87	22,73	

Observaciones:

La muestra es una pieza, se desconoce el sentido del espinazo (paralelo o perpendicular); por lo cual se designa A y B (B es perpendicular al A).

6.3 Determinación de la temperatura de contracción.

Del ensayo:

Tamaño de la probeta: 5 cm x 3 cm

Número de probetas ensayadas: 03

Agua: destilada

Resultados:

Muestra	Temperatura de contracción (°C)	% de encogimiento
197-06 (probeta 01)	59,1	12,00
197-06 (probeta 02)	59,4	13,33
197-06 (probeta 03)	59,0	8,67

Métodos de ensayo:

1. NTP ISO 3176:2007 CUERO Ensayos físicos y mecánicos. Determinación de la resistencia a la tracción y del alargamiento.
2. NTP ISO 2419:2007 CUERO Ensayos físicos y mecánicos. Preparación y acondicionamiento de muestras.
3. NTP 291.036:2007 PELETERIA Ensayos físicos. Determinación de la temperatura de contracción.

ANEXO 6

REPORTE CONSOLIDADO DE LOS RESULTADOS PARA LAS PROPIEDADES EVALUADAS

EXPERIMENTOS		Densidad real (g/ml)	Solubilidad del extracto tánico (%)	Taninos en el extracto (%)	Ácido gálico (mgAG/g tara)	Temperatura de Contracción (°C)	Resistencia a la Tracción (N/mm²)	Porcentaje de Elongación (%)
MÉTODO 1	R1 - 3,5 mesh	0,95	93,6%	63,9%	117,88	60,5	16,66	44,94
	R2 - 3,5 mesh	1,52	94,1%	62,0%	170,58	60,5	16,66	44,94
	R3 - 3,5 mesh	1,07	94,1%	54,7%	138,99	60,5	16,66	44,94
	R1 - 16 mesh	1,38	94,9%	60,5%	485,31	63,7	8,93	37,34
	R2 - 16 mesh	1,36	95,5%	62,2%	494,85	63,8	8,93	37,34
	R3 - 16 mesh	1,55	96,0%	62,0%	457,84	63,9	8,93	37,34
	R1 - 60 mesh	1,37	93,6%	63,2%	533,73	66,1	8,33	50,65
	R2 - 60 mesh	1,41	97,2%	63,9%	502,67	66,1	8,33	50,65
	R3 - 60 mesh	1,39	96,0%	64,0%	443,38	66,0	8,33	50,65
MÉTODO 2	R1 - 3,5 mesh	1,36	95,8%	49,8%	105,49	60,4	11,27	25,59
	R2 - 3,5 mesh	1,76	94,7%	44,8%	141,94	60,3	11,27	25,59
	R3 - 3,5 mesh	1,42	96,0%	47,1%	103,16	60,3	11,27	25,59
	R1 - 16 mesh	1,55	94,9%	53,0%	273,02	63,8	12,72	22,69
	R2 - 16 mesh	1,51	97,4%	52,5%	261,08	63,8	12,72	22,69
	R3 - 16 mesh	1,59	96,0%	52,3%	206,38	63,7	12,72	22,69
	R1 - 60 mesh	1,49	95,1%	65,4%	322,03	59,1	7,40	18,45
	R2 - 60 mesh	1,54	96,3%	66,6%	255,69	59,4	7,40	18,45
	R3 - 60 mesh	1,55	97,6%	49,7%	397,36	59,0	7,40	18,45

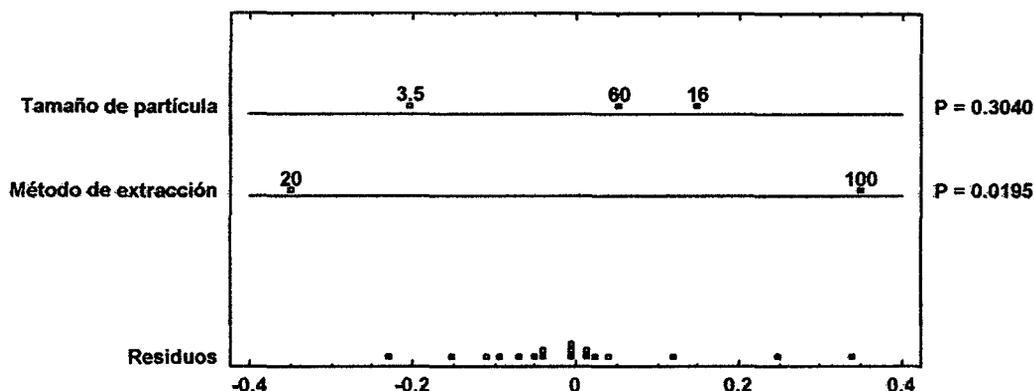
ANEXO 7

ANÁLISIS DE VARIANZA – ANOVA MULTIFACTORIAL

ANOVA Multifactorial - Densidad

Variable dependiente: Densidad (g/ml)
 Factores: Método de extracción y Tamaño de partícula
 Número de casos completos: 18

ANOVA Gráfico para Densidad



Análisis de Varianza para Densidad - Suma de Cuadrados Tipo III

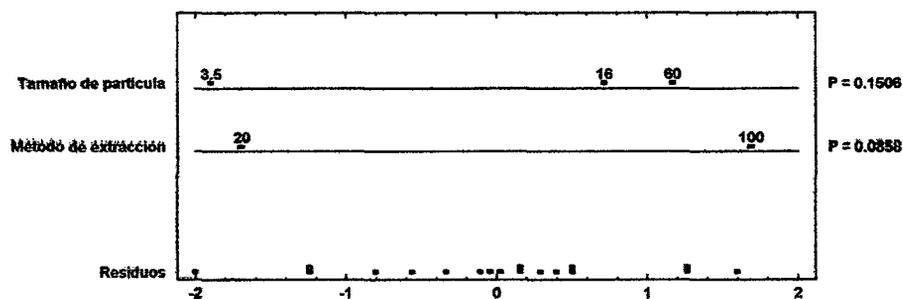
Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
EFFECTOS PRINCIPALES					
A: Método de extracción	0.182006	1	0.182006	7.26	0.0195
B: Tamaño de partícula	0.0660778	2	0.0330389	1.32	0.3040
INTERACCIONES					
AB	0.0400111	2	0.0200056	0.80	0.4729
RESIDUOS	0.301	12	0.0250833		
TOTAL (CORREGIDO)	0.589094	17			

Todas las razones-F se basan en el cuadrado medio del error residual

ANOVA Multifactorial - Solubilidad

Variable dependiente: Solubilidad (%)
 Factores: Método de extracción y Tamaño de partícula
 Número de casos completos: 18

ANOVA Gráfico para Solubilidad



Análisis de Varianza para Solubilidad - Suma de Cuadrados Tipo III

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
EFFECTOS PRINCIPALES					
A: Método de extracción	4.30222	1	4.30222	3.50	0.0858
B: Tamaño de partícula	5.46778	2	2.73389	2.23	0.1506
INTERACCIONES					
AB	0.787778	2	0.393889	0.32	0.7317
RESIDUOS	14.74	12	1.22833		
TOTAL (CORREGIDO)	25.2978	17			

Todas las razones-F se basan en el cuadrado medio del error residual

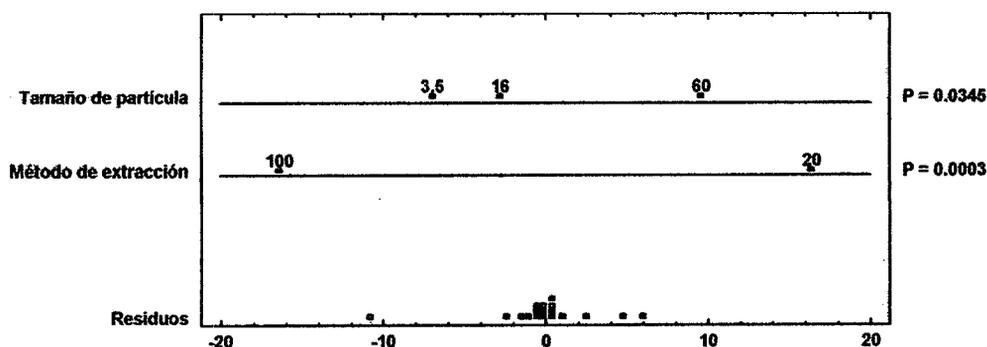
ANOVA Multifactorial – Porcentaje de taninos

Variable dependiente: Porcentaje de taninos (%)

Factores: Método de extracción y Tamaño de partícula

Número de casos completos: 18

ANOVA Gráfico para Porcentaje de taninos



Análisis de Varianza para Porcentaje de taninos - Suma de Cuadrados Tipo III

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
EFFECTOS PRINCIPALES					
A: Método de extracción	403.28	1	403.28	24.63	0.0003
B: Tamaño de partícula	147.91	2	73.955	4.52	0.0345
INTERACCIONES					
AB	130.583	2	65.2917	3.99	0.0470
RESIDUOS	196.447	12	16.3706		
TOTAL (CORREGIDO)	878.22	17			

Todas las razones-F se basan en el cuadrado medio del error residual

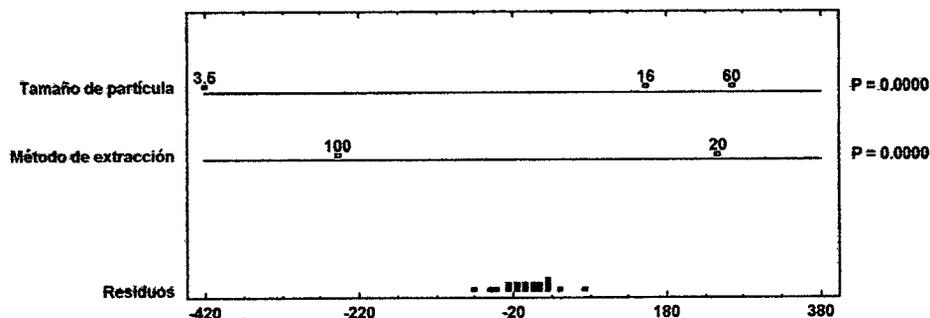
ANOVA Multifactorial - Ácido gálico

Variable dependiente: Ácido gálico (mg AG/g tara)

Factores: Método de extracción y Tamaño de partícula

Número de casos completos: 18

ANOVA Gráfico para Ácido gálico



Análisis de Varianza para Ácido gálico - Suma de Cuadrados Tipo III

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
EFFECTOS PRINCIPALES					
A:Método de extracción	90891.4	1	90891.4	54.87	0.0000
B:Tamaño de partícula	269408.	2	134704.	81.31	0.0000
INTERACCIONES					
AB	33635.9	2	16817.9	10.15	0.0026
RESIDUOS	19879.6	12	1656.63		
TOTAL (CORREGIDO)	413815.	17			

Todas las razones-F se basan en el cuadrado medio del error residual

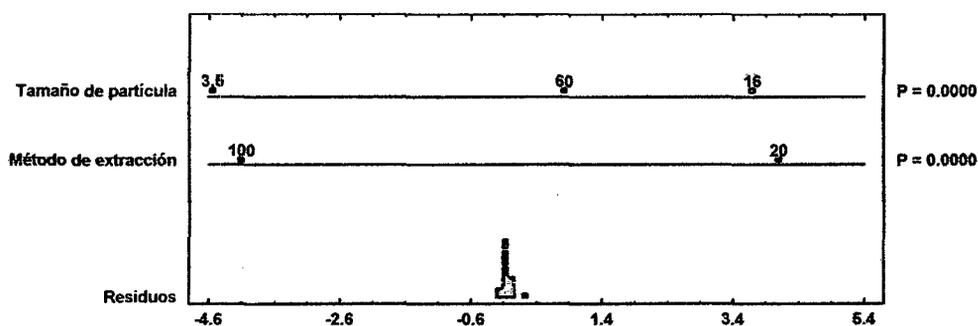
ANOVA Multifactorial - Temperatura de encogimiento

Variable dependiente: Temperatura de encogimiento (°C)

Factores: Método de extracción y Tamaño de partícula

Número de casos completos: 18

ANOVA Gráfico para Temperatura de encogimiento



Análisis de Varianza para Temperatura de encogimiento - Suma de Cuadrados Tipo III

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
EFFECTOS PRINCIPALES					
A:Método de extracción	25.205	1	25.205	2387.84	0.0000
B:Tamaño de partícula	35.0711	2	17.5356	1661.26	0.0000
INTERACCIONES					
AB	46.2533	2	23.1267	2190.95	0.0000
RESIDUOS	0.126667	12	0.0105556		
TOTAL (CORREGIDO)	106.656	17			

Todas las razones-F se basan en el cuadrado medio del error residual

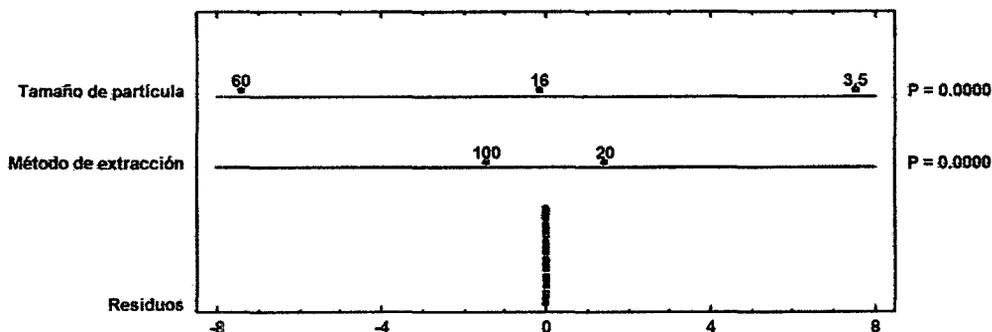
ANOVA Multifactorial - Resistencia a la tracción

Variable dependiente: Resistencia a la tracción (N/mm²)

Factores: Método de extracción y Tamaño de partícula

Número de casos completos: 18

ANOVA Gráfico para Resistencia a la tracción



Análisis de Varianza para Resistencia a la tracción - Suma de Cuadrados Tipo III

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
EFFECTOS PRINCIPALES					
A:Método de extracción	3.20045	1	3.20045	*****	0.0000
B:Tamaño de partícula	111.662	2	55.8312	*****	0.0000
INTERACCIONES					
AB	63.2212	2	31.6106	*****	0.0000
RESIDUOS	0	12	0		
TOTAL (CORREGIDO)	178.084	17			

Todas las razones-F se basan en el cuadrado medio del error residual

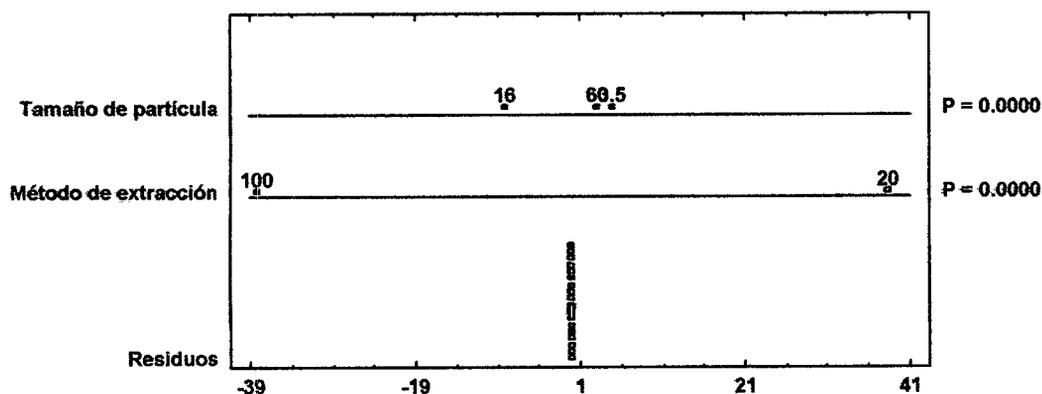
ANOVA Multifactorial - Porcentaje de elongamiento

Variable dependiente: Porcentaje de elongamiento (%)

Factores: Método de extracción y Tamaño de partícula

Número de casos completos: 18

ANOVA Gráfico para Porcentaje de elongamiento



Análisis de Varianza para Porcentaje de elongamiento - Suma de Cuadrados Tipo III

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
EFFECTOS PRINCIPALES					
A:Método de extracción	2191.22	1	2191.22	*****	0.0000
B:Tamaño de partícula	97.2799	2	48.6399	*****	0.0000
INTERACCIONES					
AB	247.607	2	123.804	*****	0.0000
RESIDUOS	0	12	0		
TOTAL (CORREGIDO)	2536.11	17			

Todas las razones-F se basan en el cuadrado medio del error residual

ANEXO 8

ANÁLISIS MULTIVARIADO – CORRELACIONES

CORRELACIONES

Correlaciones

	Método de extracción	Tamaño de partícula	Densidad	Solubilidad
Método de extracción		0.0000	0.5558	0.4124
		(18)	(18)	(18)
		1.0000	0.0166	0.0890
Tamaño de partícula	0.0000		0.1530	0.3559
	(18)		(18)	(18)
	1.0000		0.5444	0.1471
Densidad	0.5558	0.1530		0.4036
	(18)	(18)		(18)
	0.0166	0.5444		0.0968
Solubilidad	0.4124	0.3559	0.4036	
	(18)	(18)	(18)	
	0.0890	0.1471	0.0968	
Porcentaje de taninos	-0.6776	0.4102	-0.4823	-0.2932
	(18)	(18)	(18)	(18)
	0.0020	0.0909	0.0427	0.2376
Acido gálico	-0.4687	0.6270	0.0974	0.2219
	(18)	(18)	(18)	(18)
	0.0498	0.0053	0.7007	0.3762
Temperatura de encogimiento	-0.4861	0.2167	-0.0161	0.0811
	(18)	(18)	(18)	(18)
	0.0408	0.3877	0.9496	0.7489
Resistencia a la tracción	-0.1341	-0.7495	-0.4077	-0.4935
	(18)	(18)	(18)	(18)
	0.5959	0.0003	0.0930	0.0374
Porcentaje de elongamiento	-0.9295	0.0361	-0.5578	-0.4190
	(18)	(18)	(18)	(18)
	0.0000	0.8868	0.0162	0.0835
Método de extracción	1.0000	0.0000	0.5558	0.4124
	(18)	(18)	(18)	(18)
	0.0000	1.0000	0.0166	0.0890
Tamaño de partícula	0.0000	1.0000	0.1530	0.3559
	(18)	(18)	(18)	(18)
	1.0000	0.0000	0.5444	0.1471
Densidad	0.5558	0.1530	1.0000	0.4036
	(18)	(18)	(18)	(18)
	0.0166	0.5444	0.0000	0.0968
Solubilidad	0.4124	0.3559	0.4036	1.0000
	(18)	(18)	(18)	(18)
	0.0890	0.1471	0.0968	0.0000
Porcentaje de taninos	-0.6776	0.4102	-0.4823	-0.2932
	(18)	(18)	(18)	(18)
	0.0020	0.0909	0.0427	0.2376
Acido gálico	-0.4687	0.6270	0.0974	0.2219
	(18)	(18)	(18)	(18)
	0.0498	0.0053	0.7007	0.3762

	Porcentaje de taninos	Acido gálico	Temperatura de encogimiento
Método de extracción	-0.6776	-0.4687	-0.4861
	(18)	(18)	(18)
	0.0020	0.0498	0.0408
Tamaño de partícula	0.4102	0.6270	0.2167
	(18)	(18)	(18)

	0.0909	0.0053	0.3877
Densidad	-0.4823	0.0974	-0.0161
	(18)	(18)	(18)
	0.0427	0.7007	0.9496
Solubilidad	-0.2932	0.2219	0.0811
	(18)	(18)	(18)
	0.2376	0.3762	0.7489
Porcentaje de taninos		0.4297	0.2275
		(18)	(18)
		0.0751	0.3640
Acido gálico	0.4297		0.6668
	(18)		(18)
	0.0751		0.0025
Temperatura de encogimiento	0.2275	0.6668	
	(18)	(18)	
	0.3640	0.0025	
Resistencia a la tracción	-0.0954	-0.7022	-0.2198
	(18)	(18)	(18)
	0.7064	0.0012	0.3808
Porcentaje de elongamiento	0.5627	0.3564	0.5571
	(18)	(18)	(18)
	0.0151	0.1466	0.0163
Método de extracción	-0.6776	-0.4687	-0.4861
	(18)	(18)	(18)
	0.0020	0.0498	0.0408
Tamaño de partícula	0.4102	0.6270	0.2167
	(18)	(18)	(18)
	0.0909	0.0053	0.3877
Densidad	-0.4823	0.0974	-0.0161
	(18)	(18)	(18)
	0.0427	0.7007	0.9496
Solubilidad	-0.2932	0.2219	0.0811
	(18)	(18)	(18)
	0.2376	0.3762	0.7489
Porcentaje de taninos	1.0000	0.4297	0.2275
	(18)	(18)	(18)
	0.0000	0.0751	0.3640
Acido gálico	0.4297	1.0000	0.6668
	(18)	(18)	(18)
	0.0751	0.0000	0.0025

	Resistencia a la tracción	Porcentaje de elongamiento
Método de extracción	-0.1341	-0.9295
	(18)	(18)
	0.5959	0.0000
Tamaño de partícula	-0.7495	0.0361
	(18)	(18)
	0.0003	0.8868
Densidad	-0.4077	-0.5578
	(18)	(18)
	0.0930	0.0162
Solubilidad	-0.4935	-0.4190
	(18)	(18)
	0.0374	0.0835
Porcentaje de taninos	-0.0954	0.5627
	(18)	(18)
	0.7064	0.0151
Acido gálico	-0.7022	0.3564
	(18)	(18)
	0.0012	0.1466
Temperatura de encogimiento	-0.2198	0.5571
	(18)	(18)
	0.3808	0.0163

Resistencia a la tracción		0.1978
		(18)
		0.4314
Porcentaje de elongamiento	0.1978	
	(18)	
	0.4314	
Método de extracción	-0.1341	-0.9295
	(18)	(18)
	0.5959	0.0000
Tamaño de partícula	-0.7495	0.0361
	(18)	(18)
	0.0003	0.8868
Densidad	-0.4077	-0.5578
	(18)	(18)
	0.0930	0.0162
Solubilidad	-0.4935	-0.4190
	(18)	(18)
	0.0374	0.0835
Porcentaje de taninos	-0.0954	0.5627
	(18)	(18)
	0.7064	0.0151
Acido gálico	-0.7022	0.3564
	(18)	(18)
	0.0012	0.1466

	Método de extracción	Tamaño de partícula	Densidad	Solubilidad
Método de extracción	1.0000	0.0000	0.5558	0.4124
	(18)	(18)	(18)	(18)
	0.0000	1.0000	0.0166	0.0890
Tamaño de partícula	0.0000	1.0000	0.1530	0.3559
	(18)	(18)	(18)	(18)
	1.0000	0.0000	0.5444	0.1471
Densidad	0.5558	0.1530	1.0000	0.4036
	(18)	(18)	(18)	(18)
	0.0166	0.5444	0.0000	0.0968
Solubilidad	0.4124	0.3559	0.4036	1.0000
	(18)	(18)	(18)	(18)
	0.0890	0.1471	0.0968	0.0000
Porcentaje de taninos	-0.6776	0.4102	-0.4823	-0.2932
	(18)	(18)	(18)	(18)
	0.0020	0.0909	0.0427	0.2376
Acido gálico	-0.4687	0.6270	0.0974	0.2219
	(18)	(18)	(18)	(18)
	0.0498	0.0053	0.7007	0.3762
Temperatura de encogimiento	-0.4861	0.2167	-0.0161	0.0811
	(18)	(18)	(18)	(18)
	0.0408	0.3877	0.9496	0.7489
Resistencia a la tracción	-0.1341	-0.7495	-0.4077	-0.4935
	(18)	(18)	(18)	(18)
	0.5959	0.0003	0.0930	0.0374
Porcentaje de elongamiento	-0.9295	0.0361	-0.5578	-0.4190
	(18)	(18)	(18)	(18)
	0.0000	0.8868	0.0162	0.0835
Método de extracción		0.0000	0.5558	0.4124
		(18)	(18)	(18)
		1.0000	0.0166	0.0890
Tamaño de partícula	0.0000		0.1530	0.3559
	(18)		(18)	(18)
	1.0000		0.5444	0.1471
Densidad	0.5558	0.1530		0.4036
	(18)	(18)		(18)
	0.0166	0.5444		0.0968
Solubilidad	0.4124	0.3559	0.4036	

	(18)	(18)	(18)	
	0.0890	0.1471	0.0968	
Porcentaje de taninos	-0.6776	0.4102	-0.4823	-0.2932
	(18)	(18)	(18)	(18)
	0.0020	0.0909	0.0427	0.2376
Acido gálico	-0.4687	0.6270	0.0974	0.2219
	(18)	(18)	(18)	(18)
	0.0498	0.0053	0.7007	0.3762

	Porcentaje de taninos	Acido gálico
Método de extracción	-0.6776	-0.4687
	(18)	(18)
	0.0020	0.0498
Tamaño de partícula	0.4102	0.6270
	(18)	(18)
	0.0909	0.0053
Densidad	-0.4823	0.0974
	(18)	(18)
	0.0427	0.7007
Solubilidad	-0.2932	0.2219
	(18)	(18)
	0.2376	0.3762
Porcentaje de taninos	1.0000	0.4297
	(18)	(18)
	0.0000	0.0751
Acido gálico	0.4297	1.0000
	(18)	(18)
	0.0751	0.0000
Temperatura de encogimiento	0.2275	0.6668
	(18)	(18)
	0.3640	0.0025
Resistencia a la tracción	-0.0954	-0.7022
	(18)	(18)
	0.7064	0.0012
Porcentaje de elongamiento	0.5627	0.3564
	(18)	(18)
	0.0151	0.1466
Método de extracción	-0.6776	-0.4687
	(18)	(18)
	0.0020	0.0498
Tamaño de partícula	0.4102	0.6270
	(18)	(18)
	0.0909	0.0053
Densidad	-0.4823	0.0974
	(18)	(18)
	0.0427	0.7007
Solubilidad	-0.2932	0.2219
	(18)	(18)
	0.2376	0.3762
Porcentaje de taninos		0.4297
		(18)
		0.0751
Acido gálico	0.4297	
	(18)	
	0.0751	

El StatAdvisor

Esta tabla muestra las correlaciones momento producto de Pearson, entre cada par de variables. El rango de estos coeficientes de correlación va de -1 a +1, y miden la fuerza de la relación lineal entre las variables. También se muestra, entre paréntesis, el número de pares de datos utilizados para calcular cada coeficiente. El tercer número en cada bloque de la tabla es un valor-P que prueba la significancia estadística de las correlaciones estimadas. Valores-P abajo de 0.05 indican correlaciones significativamente diferentes de cero, con un nivel de confianza del 95.0%.

ANEXO 9

ANÁLISIS DE REGRESIÓN MÚLTIPLE

Regresión Múltiple - Densidad

Variable dependiente: Densidad (g/ml)

Variables independientes: Método de extracción

Parámetro	Estimación	Error Estándar	Estadístico T	Valor-P
CONSTANTE	1.27861	0.0677782	18.8646	0.0000
Método de extracción	0.00251389	0.000939915	2.67459	0.0166

Análisis de Varianza

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Modelo	0.182006	1	0.182006	7.15	0.0166
Residuo	0.407089	16	0.0254431		
Total (Corr.)	0.589094	17			

El StatAdvisor

La salida muestra los resultados de ajustar un modelo de regresión lineal múltiple para describir la relación entre Densidad y 1 variables independientes. La ecuación del modelo ajustado es

$$\text{Densidad} = 1.27861 + 0.00251389 * \text{Método de extracción}$$

Puesto que el valor-P en la tabla ANOVA es menor que 0.05, existe una relación estadísticamente significativa entre las variables con un nivel de confianza del 95.0%.

Regresión Múltiple - Solubilidad

Variable dependiente: Solubilidad (%)

Variables independientes:

Método de extracción

Parámetro	Estimación	Error Estándar	Estadístico T	Valor-P
CONSTANTE	94.7556	0.486754	194.668	0.0000
Método de extracción	0.0122222	0.00675006	1.81068	0.0890

Análisis de Varianza

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Modelo	4.30222	1	4.30222	3.28	0.0890
Residuo	20.9956	16	1.31222		
Total (Corr.)	25.2978	17			

El StatAdvisor

La salida muestra los resultados de ajustar un modelo de regresión lineal múltiple para describir la relación entre Solubilidad y 1 variables independientes. La ecuación del modelo ajustado es

$$\text{Solubilidad} = 94.7556 + 0.0122222 * \text{Método de extracción}$$

Puesto que el valor-P en la tabla ANOVA es mayor o igual que 0.05, no existe una relación estadísticamente significativa entre las variables con un nivel de confianza del 95.0%.

Regresión Múltiple - Porcentaje de taninos

Variable dependiente: Porcentaje de taninos (%)

Variables independientes: Método de extracción y Tamaño de partícula

Parámetro	Estimación	Error Estándar	Estadístico T	Valor-P
CONSTANTE	62.1667	2.32113	26.783	0.0000
Método de extracción	-0.118333	0.0275204	-4.29984	0.0006
Tamaño de partícula	0.118237	0.0454291	2.60268	0.0200

Análisis de Varianza

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Modelo	551.035	2	275.518	12.63	0.0006
Residuo	327.185	15	21.8123		
Total (Corr.)	878.22	17			

El StatAdvisor

La salida muestra los resultados de ajustar un modelo de regresión lineal múltiple para describir la relación entre Porcentaje de taninos y 2 variables independientes. La ecuación del modelo ajustado es

$$\text{Porcentaje de taninos} = 62.1667 - 0.118333 * \text{Método de extracción} + 0.118237 * \text{Tamaño de partícula}$$

Puesto que el valor-P en la tabla ANOVA es menor que 0.05, existe una relación estadísticamente significativa entre las variables con un nivel de confianza del 95.0%.

Regresión Múltiple - Ácido gálico

Variable dependiente: Ácido gálico (mg AG/g tara)

Variables independientes: Método de extracción y Tamaño de partícula

Parámetro	Estimación	Error Estándar	Estadístico T	Valor-P
CONSTANTE	303.246	51.3635	5.90392	0.0000
Método de extracción	-1.7765	0.608989	-2.91713	0.0106
Tamaño de partícula	3.92363	1.00528	3.903	0.0014

Análisis de Varianza

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Modelo	253600.	2	126800.	11.87	0.0008
Residuo	160215.	15	10681.0		
Total (Corr.)	413815.	17			

El StatAdvisor

La salida muestra los resultados de ajustar un modelo de regresión lineal múltiple para describir la relación entre Ácido gálico y 2 variables independientes. La ecuación del modelo ajustado es

$$\text{Ácido gálico} = 303.246 - 1.7765 * \text{Método de extracción} + 3.92363 * \text{Tamaño de partícula}$$

Puesto que el valor-P en la tabla ANOVA es menor que 0.05, existe una relación estadísticamente significativa entre las variables con un nivel de confianza del 95.0%.

Regresión Múltiple - Temperatura de encogimiento

Variable dependiente: Temperatura de encogimiento (°C)

Variables independientes: Método de extracción y Tamaño de partícula

Parámetro	Estimación	Error Estándar	Estadístico T	Valor-P
CONSTANTE	63.4703	1.12193	56.5722	0.0000
Método de extracción	-0.0295833	0.0133022	-2.22395	0.0419
Tamaño de partícula	0.0217712	0.0219585	0.991472	0.3372

Análisis de Varianza

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Modelo	30.2146	2	15.1073	2.96	0.0822
Residuo	76.4416	15	5.0961		
Total (Corr.)	106.656	17			

El StatAdvisor

La salida muestra los resultados de ajustar un modelo de regresión lineal múltiple para describir la relación entre Temperatura de encogimiento y 2 variables independientes. La ecuación del modelo ajustado es

$$\text{Temperatura de encogimiento} = 63.4703 - 0.0295833 * \text{Método de extracción}$$

Puesto que el valor-P en la tabla ANOVA es mayor o igual que 0.05, no existe una relación estadísticamente significativa entre las variables con un nivel de confianza del 95.0%.

Regresión Múltiple - Resistencia a la tracción

Variable dependiente: Resistencia a la tracción (N/mm²)

Variables independientes: Método de extracción y Tamaño de partícula

Parámetro	Estimación	Error Estándar	Estadístico T	Valor-P
CONSTANTE	14.0957	1.11012	12.6975	0.0000
Método de extracción	-0.0105417	0.0131621	-0.80091	0.4357
Tamaño de partícula	-0.0972921	0.0217272	-4.47788	0.0004

Análisis de Varianza

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Modelo	103.244	2	51.622	10.35	0.0015
Residuo	74.8401	15	4.98934		
Total (Corr.)	178.084	17			

El StatAdvisor

La salida muestra los resultados de ajustar un modelo de regresión lineal múltiple para describir la relación entre Resistencia a la tracción y 2 variables independientes. La ecuación del modelo ajustado es

$$\text{Resistencia a la tracción} = 14.0957 - 0.0972921 * \text{Tamaño de partícula}$$

Puesto que el valor-P en la tabla ANOVA es menor que 0.05, existe una relación estadísticamente significativa entre las variables con un nivel de confianza del 95.0%.

Regresión Múltiple - Porcentaje de elongamiento

Variable dependiente: Porcentaje de elongamiento (%)

Variables independientes: Método de extracción y Tamaño de partícula

Parámetro	Estimación	Error Estándar	Estadístico T	Valor-P
CONSTANTE	49.3577	2.37163	20.8117	0.0000
Método de extracción	-0.275833	0.0281192	-9.80943	0.0000
Tamaño de partícula	0.0176966	0.0464175	0.381247	0.7084

Análisis de Varianza

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Modelo	2194.53	2	1097.26	48.19	0.0000
Residuo	341.578	15	22.7718		
Total (Corr.)	2536.11	17			

El StatAdvisor

La salida muestra los resultados de ajustar un modelo de regresión lineal múltiple para describir la relación entre Porcentaje de elongamiento y 2 variables independientes. La ecuación del modelo ajustado es:

$$\text{Porcentaje de elongamiento} = 49.3577 - 0.275833 * \text{Método de extracción}$$

Puesto que el valor-P en la tabla ANOVA es menor que 0.05, existe una relación estadísticamente significativa entre las variables con un nivel de confianza del 95.0%.

ANEXO 10

OPTIMIZACIÓN DE MÚLTIPLES RESPUESTAS

Datos/VARIABLES:

Densidad (g/ml)

Solubilidad (%)

Porcentaje de taninos (%)

Ácido gálico (mg AG/g tara)

Temperatura de encogimiento (°C)

Porcentaje de elongamiento (%)

	<i>Mínimo</i>	<i>Máximo</i>
<i>Respuesta</i>	<i>Observado</i>	<i>Observado</i>
Densidad	0.95	1.76
Solubilidad	93.6	97.6
Porcentaje de taninos	44.8	66.6
Ácido gálico	103.16	533.73
Temperatura de encogimiento	59.0	66.1
Porcentaje de elongamiento	18.45	50.65

	<i>Deseabilidad</i>	<i>Deseabilidad</i>		<i>Pesos</i>	<i>Pesos</i>	
<i>Respuesta</i>	<i>Baja</i>	<i>Alta</i>	<i>Meta</i>	<i>Primero</i>	<i>Segundo</i>	<i>Impacto</i>
Densidad	0.95	1.76	Minimizar	1.0		3.0
Solubilidad	93.6	97.6	Maximizar	1.0		3.0
Porcentaje de taninos	44.8	66.6	Maximizar	1.0		3.0
Ácido gálico	103.16	533.73	Maximizar	1.0		3.0
Temperatura de encogimiento	59.0	66.1	Maximizar	1.0		3.0
Porcentaje de elongamiento	18.45	50.65	Maximizar	1.0		3.0

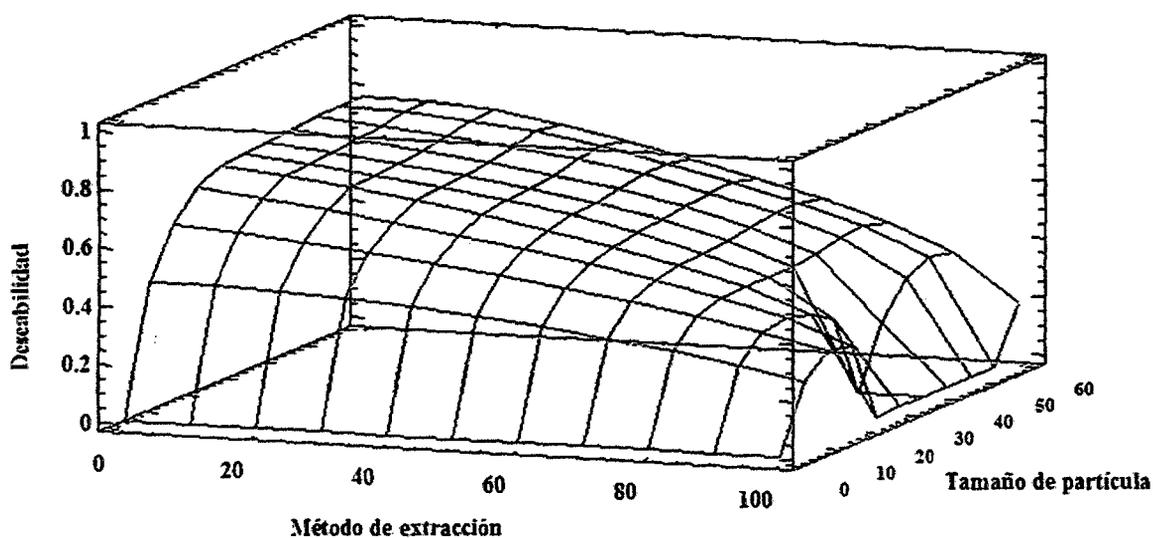
<i>Fila</i>	<i>Densidad</i>	<i>Solubilidad</i>	<i>Porcentaje de taninos</i>	<i>Ácido gálico</i>	<i>Temperatura de encogimiento</i>
1	1.37	93.6	63.2	533.73	66.1
2	0.95	93.6	64.0	117.88	60.5
3	1.38	94.9	60.5	485.31	63.7
4	1.55	94.9	53.0	273.02	63.8
5	1.36	95.8	49.8	105.49	60.4
6	1.49	95.1	65.4	322.03	59.1
7	1.52	94.1	62.0	170.58	60.5
8	1.51	97.4	52.5	261.08	63.8
9	1.54	96.3	66.6	255.69	59.4
10	1.37	97.2	63.9	502.67	66.1
11	1.76	94.7	44.8	141.94	60.3
12	1.36	95.5	62.2	494.85	63.8
13	1.55	96.0	62.0	457.84	63.9
14	1.59	96.0	52.3	206.38	63.7
15	1.55	97.6	49.7	397.36	59.0
16	1.39	96.0	64.0	443.38	66.0
17	1.07	94.1	64.6	138.99	60.5
18	1.42	96.0	47.1	103.16	60.3

<i>Fila</i>	<i>Porcentaje de elongamiento</i>	<i>Deseabilidad</i>	<i>Deseabilidad</i>
		<i>Prevista</i>	<i>Observada</i>
1	50.65	0.719886	0.0
2	44.94	0.0	0.0
3	37.34	0.578863	0.579436
4	22.69	0.306395	0.321923
5	25.59	0.0	0.156583
6	18.45	0.187411	0.0
7	44.94	0.370316	0.304382
8	22.69	0.272144	0.387421

9	18.45	0.185856	0.0
10	50.65	0.747624	0.840389
11	25.59	0.0	0.0
12	37.34	0.625765	0.63817
13	37.34	0.636905	0.587053
14	22.69	0.286532	0.311027
15	18.45	0.183751	0.0
16	50.65	0.762975	0.756911
17	44.94	0.363479	0.334419
18	25.59	0.0	0.0

La salida muestra la función de 'deseabilidad' evaluada en cada punto del diseño. Entre los puntos de diseño, la 'deseabilidad' máxima se alcanza en la ejecución 16. Para encontrar la combinación de factores que alcanza la 'deseabilidad' global óptima, seleccione Optimización del cuadro de diálogo de Opciones Tabulares.

Superficie de Respuesta Estimada



Optimizar Deseabilidad

Valor óptimo = 0.756447

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
Método de extracción	20.0	100.0	20.0
Tamaño de partícula	3.5	60.0	57.4175

Respuesta	Óptimo
Densidad	1.41096
Solubilidad	95.7797
Porcentaje de taninos	63.4153
Ácido gálico	533.73
Temperatura de encogimiento	66.4204
Porcentaje de elongamiento	48.5378

El StatAdvisor

Esta tabla muestra la combinación de niveles de factores que maximiza la función de 'deseabilidad' en la región indicada. También muestra la combinación de factores a la cual se alcanza el óptimo. Use el cuadro de diálogo de Opciones de Análisis para indicar la región sobre la cual se llevará a cabo la optimización.