

OBTENCION DE TANINOS A PARTIR DE CORTEZA DE DOS ESPECIES DE PINOS CUBANOS

F. MARTINEZ, J. M. MENENDEZ, R. GONZALEZ Y CH. HAREWOOD

RESUMEN

El presente trabajo recoge las investigaciones realizadas con relación a la extracción y análisis de los taninos de corteza de *P. caribaea* Morelet y *P. cubensis* Griseb, los cuales arrojan rendimientos entre 8,29 y 10,19 % y de 5,52 a 7,30 % de polvo comercial, respectivamente. Para el primero, se evidenció, además, que existe una tendencia de disminución del contenido de tanino extraíble con agua caliente a! aumentar la edad de los árboles. Por otra parte, el ensayo de curtición efectuado, comparando el tanino de uno de los pisos con dos de importación, mimosa y quebracho, demostró que la calidad de la piel curtida es similar.

Si tenemos en cuenta que las especies estudiadas abastecerán a dos nuevos aserraderos, que entrarán en funcionamiento en los próximos años, se considera que podrán producirse 1 400 t de tanino por año, lo que permitirá sustituir totalmente las importaciones para curtición y disponer de otra cantidad para diversos usos como las industrias del plástico, farmacéutica, o la exportación.

INTRODUCCION

La presente investigación se realizó con el objetivo de estudiar las posibilidades actuales de producción de taninos en Cuba, a partir de la corteza de dos especies de pinos cubanos de gran perspectiva industrial: P. caribaea Morelet (pino macho) y P. cubensis Griseb (pino de Mayarí).

Los taninos vegetales son sustancias polifenólicas que se encuentran en distintas partes de los árboles y su uso está muy difundido en la industria moderna. La importancia que tiene su obtención para nuestro país, a partir de dos especies de pinos cubanos, radica en la sustitución de importaciones de países capitalistas, destinadas fundamentalmente a la curtición de pieles y la perforación de pozos de petróleo, actividades en las cuales este producto es insustituible.

El uso de los taninos está ampliamente difundido en todo el mundo, sobre todo para la curtición de pieles, como ya se había señalado. Además, existen otros usos en los cuales, cada día, aumenta su importancia, como son: fabricación de plásticos y adhesivos, conservación de redes de pesca, perforación de pozos de petróleo, protección de metales, fabricación de moldes de cerámica, obtención de reactivos químicos, tales como tanatos, ácido gálico, ácido tánico y otros, en la industria de producción de licores, mordiente en el teñido de tejidos, desincrustante de calderas de vapor, productos farmacéuticos, revelado de películas fotográficas y otros.

MATERIALES Y METODOS

Toma de muestras de corteza y su preparación

Se tomaron muestras de corteza de 42 árboles de P. caribaea Morelet de cuatro procedencias de la provincia de Pinar del Río y ocho edades entre 6 y 45 años y 10 de Pinus cubensis Griseb procedentes de Pinares de Mayarí, provincia de Holguín, con una edad de más de 30 años; esta corteza fue tomada a una altura entre 1,50 y 1,70 m en una faja de 15-20 cm de anchura y 40-50 cm de longitud; posteriormente secada medianamente en una estufa, a una temperatura de 80°C, aproximadamente, para facilitar su trituración, que se realizó en un molino de laboratorio, obteniendo un polvo fino. Todas las muestras de corteza molida, fueron secadas en una estufa a $103 \pm 2^{\circ}\text{C}$ hasta peso constante para su posterior análisis.

Extracción y análisis de los taninos

Con el fin de extraer el tanino para los análisis se pesaron en una balanza analítica muestras de 35 g de la corteza molida y seca, las que se depositaron en extractores Soxhlet de 250 ml, modificados de forma tal que el reflujo se efectuara en una matraz de dos litros, situada frente al aparato, realizándose la extracción con agua destilada a una temperatura de 40-60°C durante la primera hora y posteriormente a una temperatura de 80 a 90°C, hasta obtener dos litros de solución tánica. Todo el proceso de extracción tuvo un tiempo promedio de, aproximadamente, siete horas.

La solución tánica obtenida en la extracción de las muestras de corteza fue analizada según un método de Haglund (1953) usado por la American Leather-Chemists Association (ALCA) cuyo principio es la precipitación de los taninos con acetato de plomo.

Para el análisis se tomar 100 ml de la solución tánica y se tratan con 5 ml de solución de acetato de plomo 0,1 Molar, el pH es ajustado entre 6,5 y 6,7 con gotas de solución amoniacal y posteriormente es filtrada la solución con papel de filtro Selecta No. 595. La solución filtrada se somete a una corriente de sulfuro de hidrógeno hasta la precipitación total de plomo libre y posteriormente es filtrada nuevamente y sometida a un calentamiento ligero en un baño de María a 80°C durante dos o tres minutos. De esta solución se "pipetea" 50 ml y se vierten en beakers de 100 ml, previamente tarados y limpios, y se colocan en una estufa a $103 \pm 2^{\circ}\text{C}$ hasta que se secan y adquieren peso constante; posteriormente se pesan, constituyendo el peso del residuo, el contenido de "no taninos".

De la solución tánica inicial se filtra una parte y se "pipetea" 50 ml de la no filtrada y la filtrada separadamente, se vierten en beakers de 100 ml y se colocan en una estufa, procediéndose de igual forma que en el caso anterior. El peso del residuo de la solución sin filtrar constituye el contenido de sólidos totales extraídos y el de la solución filtrada, el de sólidos solubles.

El contenido de tanino se determina indirectamente por la diferencia entre sólidos solubles y no taninos. Para el cálculo de la composición general de la solución tánica se usó la fórmula que aparece a continuación y se informan los resultados en porcentaje de peso seco de corteza.

$$\eta_{\%} = \frac{40 (x)}{P_c} \times 100$$

donde:

$\bar{x}$ puede ser el peso en gramos de sólidos totales, sólidos solubles, taninos o no taninos en la alícuota de 50 ml.

P_c = peso seco de la corteza (aproximadamente 35 g)

Resultados de los análisis de las soluciones tánicas

En este aspecto se ofrecen los estadígrafos generales de los resultados de los análisis en los extractos de la corteza de las dos especies en estudio, así como los intervalos de confianza de sólidos solubles (que comprenden a taninos y no taninos) y de taninos que servirán de base de cálculo en el análisis económico global.

TABLA 1. Estadígrafos generales de los análisis de las soluciones técnicas de corteza de P. caribaea Morelet.

	$\bar{x}$	S^2	S	$n = 42$	
				$S_{\bar{x}}$	CV
Sólidos totales	9,71	15,91	3,99	Q 62	41,07
Sólidos solubles	9,24	9,30	3,05	Q 47	33,00
Taninos	6.41	8,18	2,86	0,44	44,60
No taninos	2,83	0,33	0,57	0,09	20,28

Intervalos de confianza con un nivel de probabilidad del 95 %

Sólidos solubles $8,29 \leq \mu \leq 10,19$

Taninos $5,52 \leq \mu \leq 7,30$

TABLA 2. Estadígrafos generales de los análisis de las soluciones tánicas de corteza de P. cubensis Griseb.

	$\bar{x}$	S^2	S	$n = 10$	
				$S_{\bar{x}}$	CV
Sólidos totales	5,75	0,85	Q 92	Q 31	16,08
Sólidos solubles	5,70	0,73	0,85	0,28	14,97
Taninos	3,05	0,77	0,88	0,29	28,80
No taninos	2,64	0,09	0,29	Q 10	11,06

Intervalos de confianza con un nivel de probabilidad del 95 %

Sólidos totales $5,04 \leq \mu \leq 6,46$

Taninos $2,38 \leq \mu \leq 3,73$.

En el análisis cualitativo de los taninos se usó la reacción con formaldehído en medio ácido, según Torner Ochoa (1952), y se determinó que ambos extractos pertenecen al grupo de los condensados.

Tomando los valores de rendimiento de contenido de tanino en la corteza de *P. caribaea* Morelet se hizo un análisis de correlación para conocer en qué medida la edad de los árboles influye sobre el mismo. Torner Ochoa (1952) plantea, de acuerdo con opiniones de varios autores, que es creencia muy extendida que las cortezas de árboles jóvenes contienen más tanino que las separadas de árboles viejos, lo cual se atribuye, entre otras cosas, a una transformación de los curtientes catéquicos que inicialmente eran de peso molecular relativamente bajo en productos de condensación de mayor peso molecular y finalmente en flobajenos insolubles.

Por su parte, Hillis (1962) señala varios factores que pueden afectar el contenido de polifenoles en la corteza y madera de los árboles entre los que se encuentran: la edad, la posición en el árbol, sitio de crecimiento, variaciones climáticas, así como diferencias genéticas y establece contrariamente a Torner, que al aumentar la edad de los árboles aumenta la concentración de polifenoles. Esto último nos parece lógico, considerando que estos compuestos se van acumulando debido a las funciones fisiológicas de los árboles, aunque no es lo mismo hablar del contenido de polifenoles que de polifenoles extraíbles, ya que esto depende, en gran medida, del solvente usado para las extracciones.

No es propósito de este trabajo discutir los aspectos relacionados con los factores que influyen en el contenido de polifenoles en la corteza, pero sí se considera interesante mostrar cómo se manifiesta uno de ellos, en este caso la edad en la cantidad de taninos extraíbles con agua caliente, ya que esto, además de tener valor científico, tiene importancia práctica, puesto que ayudaría a establecer pronósticos de producción teniendo en cuenta al menos la edad de los árboles (Figura 1).

En la Figura 1 se muestra que el rendimiento de taninos extraíbles con agua caliente decrece logarítmicamente al aumentar la edad de los árboles, siendo el coeficiente de correlación altamente significativo al 0,1 %. Por otra parte, el coeficiente de determinación de 0,44 muestra que el 56 % de la variación se mantiene no explicada, pero que el 44 % de esta variación depende completamente de la edad, lo cual nos lleva a inferir que el factor edad resulta el más importante, pues casi el 50 % de la variabilidad observada depende de él. Esto se fundamenta aún más porque el

85,6 % de los 42 valores estudiados caen dentro de los intervalos de confianza de la curva.

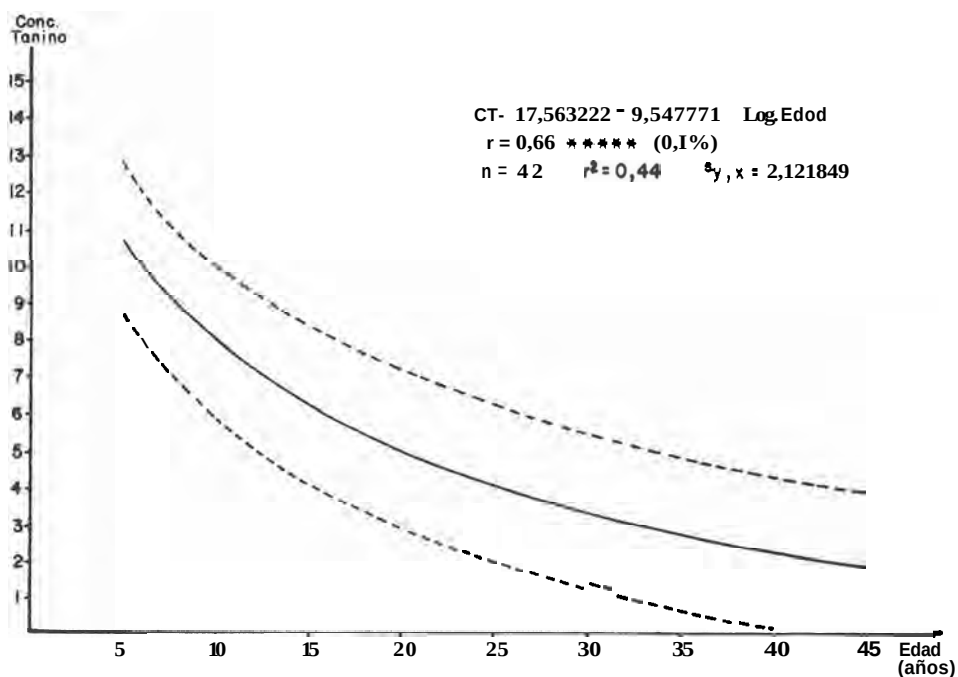


FIGURA 1. Dependencia del contenido de tanino en corteza de P. caribaea Morelet con la edad de los árboles.

Ensayo de curtición de pieles en laboratorio

La base de estos ensayos la constituyó un trabajo del Instituto de Investigación del Cuero de Checoslovaquia realizado en 1963 con extracto de Rhizophora mangle L. (mangle rojo) procedente de Cuba y otros curtientes vegetales de ese país, así como el asesoramiento de compañeros de gran experiencia de las tenerías de la Ciudad de La Habana.

Se montó una técnica simple, utilizando un agitador de mesa de seis plazas con movimiento vibratorio.

En el ensayo realizado se utilizó piel de ternero de la parte conocida como "crupón", lista para la curtición y como curtientes tres taninos vegetales: dos de importación de calidad reconocida (mimosa y quebracho) y el de corteza de pino macho obtenido en el laboratorio. Para cada tanino se prepararon soluciones con concentraciones de 45 % de polvo comercial y 5 % de dos taninos sintéticos importados de Checoslovaquia, el Kortén FB y el M. Estas concentraciones se establecieron con relación al peso de las muestras de piel.

El proceso de curtición se llevó a cabo en cuatro etapas, en un baño del 250 % con relación al peso de la piel, al que se fueron adicionando diferentes proporciones de los taninos hasta completar la concentración requerida. El baño se mantuvo en agitación y descanso en períodos de 8 y 16 horas, respectivamente.

El pH del baño fue medido al finalizar cada etapa, para conocer las variaciones de pH mismo durante la curtición. Al inicio fue de 3,65; sin embargo, en todos los casos se registraron variaciones al final del proceso; así para la mimosa fue de 3,70, para el quebracho 4,05 y para el pino de 3,55, siendo éste el único caso en que aumentó ligeramente la acidez del baño.

El tiempo empleado para lograr una penetración total o casi total de los taninos en la piel, evidenció la necesidad de aplicar diferentes condiciones para obtener tiempos de penetración similares entre sí. Tanto la curtición con mimosa, como con quebracho, demoró dos días, y con el pino ocho días.

Yagüe Gil et al. (1969) señalan que el pH inicial debe variarse en correspondencia con el tipo de tanino para lograr una penetración total y posteriormente debe rebajarse en las últimas etapas de la curtición a valores entre tres y cinco para provocar su fijación.

Las causas del mayor tiempo requerido para la penetración total de tanino de pino, pueden ser, entre otras, la elevada oxidación en virtud de obtenerse condiciones de laboratorio sin el equipamiento más adecuado; esto lo corrobora el hecho de que aproximadamente el 18 % del extracto seco correspondió a polifenoles insolubles; por otra parte, el carácter altamente astringente del tanino de pino debe requerir condiciones adecuadas de curtición, principalmente al inicio.

El término de la curtición se registró transcurridas seis horas después de la penetración total, aunque en el caso del pino faltó por penetrar un espesor menor a 0,5 mm en el centro de la piel.

Evaluación de la calidad de la piel curtida

De las pieles curtidas con cada uno de los tres tipos de taninos vegetales, se tomaron ocho probetas para ensayos de tracción, cuatro en dirección paralela y cuatro en dirección perpendicular a las fibras, así como cuatro para ensayos de desgarre. Además, se midieron otros parámetros importantes como son la elongación y el calibre. Todos los ensayos mecánicos se efectuaron en el Laboratorio de Control de la Calidad de la Tene-
ría "César Escalante" según las normas oficiales del Ministerio de la Industria Ligera.

TABLA 3. Resultados obtenidos en los ensayos mecánicos realizados.

Ensayo	Tipo de tanino	Quebracho ATO	Mimosa	Pino macho
Calibre (mm)		3,57	3,43	3,14
Resistencia a la tracción (kg/mm ²)		2,64	2,63	2,59
Elongación (%)		69,5	71,76	76,86
Desgarre (kg/mm)		2,48	2,16	2,08

La piel curtida con el tanino de pino tuvo una resistencia a la tracción menor en 0,05 kg/mm² al más resistente; de la misma forma se encontraron diferencias en el desgarre pero éstas no son significativas, y como se explica anteriormente esto se debió a que no se alcanzó una penetración total. Otro aspecto de interés es que el calibre de la piel curtida con tanino de pino fue menor, probablemente debido a su mayor carácter astringente.

Es necesario señalar que en ninguno de los casos se aplicó el cilindrado, ni el engrase de las pieles, factores estos, que podían haber influido positivamente en los resultados obtenidos.

Una evaluación cualitativa evidenció un "toque" más suave de la piel curtida con tanino de pino y un color pardo claro muy adecuado en la curtición vegetal.

Al comparar los resultados obtenidos, con valores de análisis realizados a culata zapatera, cuello de plantilla y talabartería en el Laboratorio antes mencionado, se puede decir que están muy cercanos a los obtenidos en este trabajo y que éstos son superiores a las normas mínimas de calidad establecidas en el país.

Evaluación económica

La obtención de tanino vegetal en Cuba a partir de la corteza de pino significa un importante logro económico por los beneficios inmediatos y a largo plazo que brinda, como son:

- Sustitución de importaciones del área capitalista y creación de nuevos fondos exportables.
- Obtención de nuevas fuentes de materia prima nacionales.
- Superior eficiencia en el aprovechamiento de los recursos naturales.
- Utilización de derivados y residuales.

Este resultado positivo cumplimenta las orientaciones emanadas de algunas de las principales Directivas Económicas y de la Ciencia y la Técnica del II Congreso del Partido Comunista de Cuba.

Yagüe Gil et al. (1969) informan la distribución por países de los principales productores de taninos vegetales en el mundo (Tabla 4).

TABLA 4.

Quebracho	Mimosa	Castaño	Pino
Argentina	Kenya	Italia	Austria
Uruguay	A. del Sur	Francia	RFA
Paraguay		EE. UU.	
		Suiza	
		Suecia	
		España	

Se conoce además que la URSS, Checoslovaquia, **RDA** y Viet Nam producen extractos de corteza de pinos para consumo interno.

En Cuba no se produce tanino vegetal; los consumidos han sido históricamente importados del área capitalista alcanzando un volumen medio anual de **1 075,0 t** en los últimos cuatro años (**1978-1 981**).

En el estudio realizado sobre la producción inmediata potencial en Cuba de este extracto, se estima que puede oscilar entre **1 262,0 y 1 572,0 t** anuales con un valor medio anual de **1 413,0 t**.

Este resultado se obtendrá utilizando solamente la corteza de las dos-especies estudiadas a partir de las capacidades de los aserraderos que se instalarán en este quinquenio en las provincias de Pinar del Río y Holguín,

Los elementos de cálculos utilizados para el estudio del potencial de producción son los que a continuación se relacionan:

Para P. caribaea

- El volumen de madera en bolo que insumirá el aserradero de Pinar del Río será de 60,0 miles de m^3 anuales, los cuales se consideraron para el cálculo en la clase de altura III, diámetro medio de 26 cm y altura de 17 m según tabla de volúmenes y surtidos de D'Nacimiento (1977).
- El 25 % del volumen total del bolo corresponde a la corteza, que sirve de materia prima para la obtención del tanino.
- La densidad de la corteza alcanza 706 kg/m^3 .
- El intervalo de confianza expresado en porcentaje se enmarca en: $8,29 \leq 9,24 \leq 10,19$ como ya se mencionó en los resultados de los análisis de las soluciones tánicas.

Para P. cubensis

- El volumen de madera en bolo que insumirá el aserradero de Holguín será de 40,0 miles de m^3 anuales, tomando como base para los cálculos la clase de altura III, diámetro medio 26 cm y altura 14 m según tabla de volúmenes y surtidos de D'Nacimiento (1977).
- El 27 % del volumen total del bolo, corresponde a la corteza que sirve de materia prima para la obtención de taninos.
- La densidad de la corteza alcanza 706 kg.
- El intervalo de confianza expresado en porcentaje se enmarca en: $5,04 \leq 5,70 \leq 6,46$, como ya se mencionó en los resultados de los análisis de las soluciones tánicas.

Hasta aquí, se puede afirmar que existen posibilidades reales de sustituir el 100 % de las importaciones de taninos vegetales, teniendo en cuenta, además del potencial productivo disponible, la calidad del tanino de los pinos cubanos en la curtición, que no difiere significativamente de los importados y supera las normas mínimas de calidad exigidas para la curtición de pieles en el país. El período aproximado para estar en condiciones de la sustitución total de las importaciones depende de la instalación industrial de los aserraderos y de la adquisición e instalación de las plantas de tanino.

El ahorro, atendiendo al valor medio de producción, representa la reducción total del valor de las importaciones, que se expresa en 1 370,0 miles de pesos cubanos anuales, calculados sobre la base de precios externos (969,5 pesos cubanos por t, obtenido en el MINREX), según tipos de cambio del Banco Nacional de Cuba de octubre de 1981. Esto es debido a que el costo de la materia prima para sustituirlo es cero, ya que el bolo para ser aserrado, necesariamente es descortezado y esa corteza, actualmente considerada como desperdicio, constituye la materia prima del proceso de producción de tanino.

También se puede predecir que el costo de producción será relativamente bajo, toda vez que:

- El costo de la materia prima es cero.
- La tecnología para la obtención de taninos está basada en la extracción de los mismos mediante autoclaves con agua caliente, lo que implica que el elemento material básico que se ha de utilizar en el proceso sea solamente agua.
- Concebimos la planta anexa al aserrío, reduciéndose por esta vía un conjunto importante de gastos de administración, transporte de materia prima y otros.
- Los residuos de la extracción de taninos pueden ser utilizados como energéticos, autoabasteciéndose en este sentido la planta, según cálculos realizados que arrojan una necesidad de 3,55 t por jornada de un total de 29,2 t disponibles.

Para procesar el total del potencial productivo planteado con anterioridad, se hace necesario instalar capacidades industriales en los dos aserraderos mencionados. Preliminarmente puede asumirse el criterio de establecer plantas de extracción de 500,0 t anuales por turno de ocho horas, en Pinar del Río y de 250,0 t anuales por turno de ocho horas en Mayarí, operándose ambos inicialmente con dos turnos de trabajo.

La tecnología escogida concuerda con la más moderna y productiva según la información que se posee, y basándose en ella se realizó el cálculo estimado del valor de la inversión a través de consultas con la Empresa Comercial de Colaboración Económica IMEXPAL. Para el caso del equipamiento procedente del exterior y el de producción nacional se hacen comparaciones con datos de industrias similares, ajustando el resto de los indicadores. Todo esto permite suponer que el volumen total de la inversión de ambas plantas no excede a 1 200,0 miles de pesos cubanos, lo que posibilita recuperar el valor de las inversiones con el ahorro producido en 0,9 año. Si hasta este nivel de análisis resultan prometedoras las posibilidades planteadas, las perspectivas para el veinteno que acaba de comenzar lo son aún más.

En estas condiciones pudiera extenderse su utilización a la perforación de pozos de petróleo, a la industria del plástico (para la obtención de resinas tipo fenol formaldeído), a la industria farmacéutica (para obtención de ácido tánico) y otras, y para la exportación. Además, se pueden utilizar los residuales de la extracción, alternativamente, como fuente energética de las plantas de obtención de taninos, abonos orgánicos de liberación lenta, fabricación de macetas fertilizadas para producir posturas de viveros forestales, frutales, o ambos, y otros usos.

CONCLUSIONES

El rendimiento del tanino obtenido a partir de la corteza de pino macho, entre 8,29 y 10,19 % de polvo comercial, así como el de pino de Mayarí, entre 5,04 y 6,46 %, permiten pronosticar producciones entre 1 262,0 y 1 572,0 t anuales utilizando como materia prima la corteza, que como residuo, quedará en los dos nuevos aserraderos. Por otra parte, la piel curtida con el tanino de pino demuestra una calidad similar a la obtenida con los taninos de importación.

Los resultados obtenidos en este trabajo en cuanto a potencial de producción de taninos y su uso para curtir pieles, evidencian la posibilidad de sustituir totalmente las importaciones de taninos vegetales provenientes de países capitalistas, así como que el país pueda tener un ahorro anual de 1 370,0 miles de pesos cubanos (calculados a precios externos), siendo necesario determinar posteriormente la forma en que se llevaría a cabo.

El desembolso de los recursos de inversión para poner en práctica dichos resultados se recuperan, basándose en el ahorro anual que esto produce, en 0,9 año.

Se puede agregar que también es real la posibilidad de que Cuba utilice taninos nacionales para la perforación de pozos de petróleo y fabrique otros productos a partir de los mismos, principalmente plásticos y medicamentos en volúmenes importantes.

ABSTRACT

OBTAINMENT OF TANNINS FROM THE BARKS OF TWO SPECIES OF CUBAN PINES

The present paper gathers the investigations done in relation to the extraction and analysis of the tannins from the barks of *P. caribaea* Morelet and *P. cubensis* Griseb, which emit yields between 8,29 and 10,19 % and of **5,52** to **7,30** % of commercial powder, respectively. For the former it was evident in addition that there is a tendency of diminution of the extractable tannin contents with hot water as the age of the trees increases. On the other hand, the tanning trials performed, comparing the tannin of one of the pines with two imported ones, the mimosa and the quebracho showed that the quality of the tanned leather is similar. If we take into account that the studied species will supply two new saw mills which will begin to operate in a few years, it is considered that it will be possible to produce 1 400 t of tannins per year, which will permit us to completely substitute the imports for tanning and be able to dispose of another quantity for diverse uses as the plastic industry, the pharmaceutical or the exportation.

BIBLIOGRAFIA

- ERENIEV, A. y J. D'NACIMIENTO. 1977. Tabla de volumen total y de trozas, tabla de surtidos. Pinus cubensis. La Habana, Centro de Investigación Forestal.
- HAGLUND, A. 1953. The quantitative determination of Tannin with the aid of metal salts. Oesterreichische Leder Zeitung 8 : 119.
- HILLIS, W. E. 1962. Wood extractives. New York, Academic Press Inc. 513 p.
- NACIMIENTO, J. D. 1977. Tabla de volumen total y de trozas, tabla de surtido. Pinus caribaea. La Habana, Centro de investigación Forestal.

- PONIC, J. 1963. Estimación de la extracción de corteza de Rhizophora mangle L. y empleo de sus extractos en curtición. Checoslovaquia, Instituto de Investigaciones del Cuero.
- TORNER OCHOA, A. 1952. Los curtientes vegetales. Madrid, Tipografía artística 133 p.
- YAGUE GIL, A., M. DE GAVIÑA MUGICA y J. TORNER. 1969. Los taninos vegetales. Madrid, Ministerio de Agricultura, Dirección General de Monte, Caza y Pesca Fluvial. Instituto Forestal de Investigaciones y Experiencias. 289 p.