

PREPARACIÓN DE PIROGALATO FÉRRICO PARA TEÑIR CUEROS A PARTIR DEL ÁCIDO GÁLICO OBTENIDO DE LA PLANTA DE DIVIDIVI (CAESALPINIA CORIARIA)

Medina, J.¹; García, F.²; Paricaguán B.³; Semeco, R.²

^{1,3}. Facultad de Ingeniería. Universidad de Carabobo. Valencia. Estado Carabobo. Venezuela.

². Universidad Nacional Experimental Francisco de Miranda. Facultad de Ingeniería. Punto Fijo. Estado Falcón. Venezuela.

e-mail: jhonnymedina@yahoo.com¹

Resumen: El objetivo de la investigación fue preparar pirogalato férrico para teñir cueros a partir del ácido gálico obtenido de la planta de dividivi (*caesalpinia coriaria*). Para esto se determinó las características químicas del Dividivi. Se obtuvo un porcentaje de humedad de 6,745%, de cenizas de 2,177%, de proteínas de 12,065% y de taninos de 40,491%. Se encontró que el método más factible para obtener ácido gálico es la hidrólisis básica, con un rendimiento de extracción del 82,39%. Las tintas preparadas poseen excelente resistencia al frote con agua, baja resistencia al frote con vensol, y no se generan pérdidas de color al ser expuesta al sol y al planchado. Por lo tanto el dividivi puede ser considerado como materia prima para la elaboración de colorantes, con lo que se puede disminuir el uso de productos sintéticos que afectan el medio ambiente en aras de desarrollar nuevas alternativas que permitan aprovechar los recursos naturales.

Palabras clave: Pirogalato férrico, dividivi (*Caesalpinia Coriaria*), ácido gálico.

PYROGALLATE FERRIC PREPARATION FOR STAINING LEATHER FROM GALLIC ACID OBTAINED DIVIDIVI PLANT (CORIARIA CAESALPINIA)

Abstract: The objective of the research was to prepare for staining leather ferric pyrogallate from gallic acid obtained from plant dividivi (*caesalpinia coriaria*). For this the chemical characteristics of Dividivi was determined. A moisture content of 6.745%, ash of 2.177%, 12.065% protein and 40.491% of tannin was obtained. It was found that the most feasible method to obtain gallic acid is basic hydrolysis, to yield 82.39% removal. Inks prepared possess excellent rub resistance with water, rub resistance with low vensol, and no discoloration are generated when exposed to sun and ironing. Therefore dividivi can be considered as raw material for the manufacture of dyes, which can reduce the use of synthetic products that affect the environment in order to develop new ways to harness natural resources.

Key words: Ferric pyrogallate, dividivi (*Caesalpinia Coriaria*), gallic acid.

INTRODUCCIÓN

El uso de los colorantes naturales en la industria de tintes y pinturas ha aumentado considerablemente en los últimos años, debido a la alta toxicidad y efectos negativos sobre el ambiente que presentan los colorantes sintéticos (Yoshiko, 1996). Esta preocupación ha hecho que investigadores en el mundo estén realizando ensayos con diferentes materias primas en aras de perfeccionar un método de preparación de colorantes naturales que sean amigables con el ambiente (Cabello, 2009).

El ácido gálico es un compuesto orgánico que es empleado para preparar colorantes naturales. Es conocido como ácido 3,4,5-trihidroxibenzoico, y se encuentra en las hojas de té, en la corteza de roble y otras plantas; tanto en su forma libre como formando parte de taninos. Este ácido al ser mezclado con una sal ferrosa en presencia de oxígeno produce pirogalato férrico; un pigmento que se emplea para la fabricación de tintas que se utilizan en distintos productos de la vida cotidiana, tales como: pinturas, tintas para escribir y teñir pieles curtidas de animales (Farusi, 2012).

El dividivi o *Caesalpinia Coriaria*, es una de las especies vegetales más abundantes de la Península de Paraguaná del estado Falcón, Venezuela. Esta leguminosa nativa de las Antillas y de las planicies costeras del Pacífico de América Central, posee una alta concentración de taninos, lo que hace que sea considerada como una materia prima para la obtención de ácido gálico y al ser procesado es transformado en un colorante natural. Es por ello que, Granadillo (2008), y Colina y colaboradores (2006) estudiaron las características fisicoquímicas del dividivi y establecieron diferentes técnicas para evaluar el potencial del extracto de esta especie para ser utilizado como colorante en la industria textil (Semeco, 2013).

Con el desarrollo sostenible y la posibilidad de utilizar materiales alternativos, que permitan reducir la utilización de materiales sintéticos, esta investigación consistió en preparar Pirogalato férrico a partir del ácido gálico obtenido de la planta de Dividivi (*Caesalpinia coriaria*), a fin de comprobar su efectividad como agente colorante en el teñido de cuero curtido y definir una alternativa tecnológica para la preparación de colorantes naturales que proporcione un menor impacto al ambiente.

METODOLOGÍA

Recolección y pretratamiento de las muestras

La muestra del fruto de dividivi (*Caesalpinia Coriaria*) se recolectó en la comunidad de Jadacaquiva ubicada en el Municipio Falcón del estado Falcón, aplicando un muestreo de tipo aleatorio simple al azar (NORMA COVENIN 1769-81). Tomando en cuenta las características físicas del fruto como: longitud (entre 3 a 6 cm), ancho (entre 2 a 4 cm), altura (entre 0,2 a 1,3 cm), peso (entre 2200 a 3000 g), de color marrón oscuro, y sin ningún olor (Irena, 1992). El fruto de dividivi (*Caesalpinia Coriaria*), fue lavado con agua destilada y pulverizado con un molino manual. El material obtenido fue colocado en un tamiz de 1mm para lograr la textura deseada.

La harina del fruto de dividivi fue pesada y almacenada en bolsas de papel sellada, y llevadas a un desecador del laboratorio de química del núcleo "El Sabino" perteneciente a la Universidad Nacional Experimental "Francisco de Miranda" para su caracterización química (Semeco, 2013).

Caracterización química de la harina de dividivi

Las características analizadas al fruto de dividivi (*Caesalpinia Coriaria*) fueron: Porcentaje de humedad, porcentaje de ceniza, porcentaje de proteínas, pH y porcentaje de taninos. Estas características se determinaron utilizando los procedimientos experimentales establecidos en las normas de la Asociación Oficial de Analistas Químicos (A.O.A.C., 2008).

Extracción por hidrólisis ácida y básica para la obtención de ácido gálico

Para la obtención del ácido gálico se utilizó dos métodos de extracción; uno por hidrólisis básica y el otro por hidrólisis ácida.

En la hidrólisis básica se calentó en plancha de calentamiento, en un matraz de 250 mL durante 3 horas a 100°C) una mezcla de 200 mL de solución de NaOH al 5% masa-volumen, con 10 g de harina del fruto de dividivi. Luego se dejó enfriar la mezcla y se filtró al vacío. El filtrado obtenido se neutralizó con 50 mL de H₂SO₄ al 5% m/v hasta pH 2. Después, se almacenó durante 5 días a 10 °C, y se cristalizó por evaporación.

En tanto que en la hidrólisis ácida se calentó a reflujo, en una fiola de 200 mL durante 3 horas) una mezcla de 100 mL de H₂SO₄ al 5 %m/v, con 10 g de harina del fruto de dividivi. Luego se dejó enfriar la mezcla y se filtró al vacío. Al filtrado obtenido se le agregó 4 g de carbón activado y se calentó a 120°C durante 30 min. Se filtró y se almacenó durante 5 días. Se cristalizó por evaporación (Cabello, 2009).

Para analizar cualitativamente la presencia del ácido gálico en el producto cristalizado, se tomó 1 g de los cristales y se diluyó con 10 mL de agua destilada, luego se agregó 1 mL de cloruro de hierro (III) (FeCl₃) al 2%. La determinación del porcentaje de ácido gálico

extraído se realizó mediante ensayo volumétrico con NaOH 0,05 Molar, empleando fenolftaleína como indicador.

Preparación de la solución de sal férrica con ácido gálico para la obtención del colorante

La preparación del colorante se realizó mezclando 50 mL de sulfato ferroso (FeSO₄) al 305% masa/volumen, con 40 mL del filtrado obtenido de las hidrólisis, tanto básica como ácida. Se dejó reposar durante 30 min a temperatura ambiente.

Comprobación de la efectividad de la tinta en el teñido de muestras de cuero curtido

Para evaluar la efectividad del colorante preparado se tomó diferentes muestras de cuero curtido; teñidas con el colorante a 80°C para garantizar la fijación de la tinta en las muestras de cuero durante 20 min y secadas a la luz solar por espacios de dos días para que la tinta pudiese penetrar todas las fibras de las muestras de cuero.

Una vez que las muestras se secaron se procedió a realizar 4 procedimientos para asegurar que la fijación del colorante fue la óptima.

Los parámetros analizados fueron:

1. **Frote húmedo con agua.** Se frotó durante 1 min el cuero teñido con una pieza de algodón impregnada con agua.
2. **Frote húmedo con vensol.** Se frotó durante 1 min el cuero teñido con una pieza de algodón impregnada con vensol.
3. **Resistencia a la exposición solar.** El cuero teñido fue expuesto durante 15 días a la luz solar.
4. **Resistencia al planchado.** El cuero teñido se cubrió con una pieza de tela de

algodón y se le aplicó calor con una plancha durante 15 segundos a (180 y 270) °C. Estos ensayos se realizaron entre los meses de enero y junio del año 2013.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la tabla N°1 se presentan las características químicas del fruto de Dividivi (*Caesalpinia coriaria*) determinadas.

Tabla N°1. Características químicas del fruto de dividivi

Parámetros	
Humedad, %	6,745 ± 0,002
pH,	4,00 ± 0,002
Cenizas, %	2,177 ± 0,003
Proteínas, %	12,060 ± 0,500
Taninos, %	40,491 ± 0,340

El porcentaje de humedad obtenido para el fruto de dividivi recolectado en la comunidad Jadacaquiva ubicada en el Municipio Falcón fue de (6,745 %) y varía con el reportado por Granadillo (2008) para fruto de dividivi recolectados en la comunidad Santa Ana del municipio Caruribana del Edo. Falcón (3,566 %). Esto evidencia que este parámetro depende del lugar de crecimiento de la planta, el cual está asociado al clima y al tipo de suelo predominante en las zonas de muestreo.

En cuanto al pH y al porcentaje de cenizas, los valores determinados varían levemente con los reportados por Granadillo (2008) de 3,9 y 2,442% respectivamente. El pH ácido de 4 pone de manifiesto la presencia de ácidos fenólicos (ácido gálico y ácido elágico), mientras que el porcentaje de cenizas (2,177) demuestra que el fruto de dividivi es un material con un bajo contenido de materia combustible. El porcentaje de proteína (12,060 %) superó al reportado por Granadillo (2008), 3,167%. Esto evidencia

que el fruto analizado presenta una mayor proporción de aminoácidos, lo cual se relaciona directamente con las características del suelo (Cabello, 2009; Colina et al, 2006).

En tanto que el porcentaje de tanino (40,49%) se encuentra entre los valores recomendados por Irena (1992), quien señala que el valor de este parámetro debe estar cercano al 50,00% para que el fruto pueda ser considerado como materia prima para la preparación de tintas y pinturas, según Jativa (2011) y Jacome (2007).

Extracción por hidrólisis ácida y básica para la obtención del ácido gálico

El análisis cualitativo demostró la presencia de ácido gálico en los cristales obtenidos en ambos procesos de hidrólisis. En la tabla N°2 se presenta el porcentaje de ácido gálico extraído, tanto en la hidrólisis básica como en la hidrólisis ácida.

Tabla N°2. Porcentaje de ácido gálico extraído

Parámetros	Hidrólisis	
	Básica	Ácida
Cristalizado, g ± 0,002	4,047	1,902
Ácido gálico, g ± 0,002	1,484	0,742
Extraído, % ± 0,03	14,83	7,42
Rendimiento, % ± 0,05	82,39	36,66

Del análisis volumétrico se determinó que el porcentaje de ácido gálico extraído a los cristales obtenidos de la hidrólisis básica fue de 14,83 %, al comparar este valor con el reportado por Cabello (2009), 18,00%, se obtiene un rendimiento de extracción de 82,39 %. En tanto que para los cristales generados en la hidrólisis ácida el rendimiento fue de 36,66%. Lo que representa que la hidrólisis básica es más efectiva para la

extracción del ácido gálico presente en la muestra del fruto de dividivi.

El colorante preparado con el material cristalizado de la hidrólisis básica fue de color marrón intenso son solución, mientras que el preparado con el material proveniente de la hidrólisis ácida fue de color naranja pálido; el cuero teñido con este colorante fue de color púrpura. Farusi (2012) señala que la característica principal de este tipo de tintas es que la proporción de iones de hierro es mayor que la de taninos; el autor denomina a estas tintas como desbalanceadas I ó Desbalanceadas al hierro, en donde el exceso de iones de hierro actúa como catalizador en las reacciones contribuyendo al deterioros de las tintas (Murice, 2011).

Comprobación de la efectividad de la tinta en el teñido de muestras de cuero curtido

En las muestras de cuero teñidas se observó una penetración uniforme del colorante generando un color sólido. Las muestras después de pasar por un proceso de secado a través de la exposición solar y al colocarlo en contacto con tela de algodón no se observó ningún tipo de migración de color hacia la otra superficie.

En la realización de la comprobación de la efectividad de la tinta en el teñido de muestras de cuero curtido se obtuvieron los siguientes resultados:

1. El frote húmedo con agua se aprecia en la figura 1. Las tintas preparadas presentaron una alta resistencia a la caída del color. Esto se debe a que estas tintas, son insolubles al agua, y se pueden considerar permanentes.

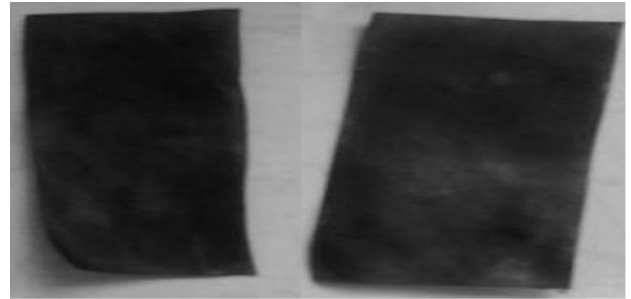


Figura 1. Frote húmedo con agua: izquierda cuero teñido con la Tinta A (básica) y a la derecha el cuero teñido con la Tinta B (ácida).

2. En la figura 2 se presentan las muestras de cuero teñidas luego de aplicar la prueba de Frote húmedo con vensol, se observó que la resistencia del color fue menor en ambas tintas (básica y ácida), con mayor pérdida de color en las muestras de cuero teñido con la tinta B, debido a que el vensol es un derivado de hidrocarburos que posee benceno y que actúa como un fijador y excluyente del agua que produce una decoloración más intensa (Vivancos, 2009).

3. En cuanto a la resistencia a la exposición solar en el intervalo de 15 días, se observó que el color en las muestras de cuero no sufrió cambios significativos. García (2002) señaló que la presencia de agentes corrosivos como el hierro oxida a los taninos, por lo que el color se irá oscureciendo con el pasar de los meses.

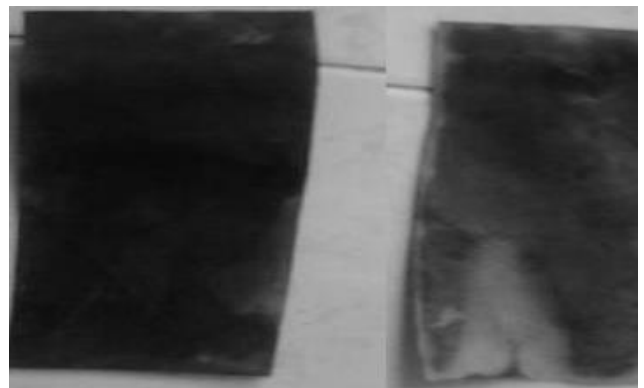


Figura 2. Frote húmedo con vensol: izquierda cuero teñido con la Tinta A (básica) y a la derecha el cuero teñido con la Tinta B (ácida).

4. En la resistencia al planchado las muestras de cuero teñidas presentaron una excelente resistencia al momento de aplicarles calor, se observó que al exponerlas a las temperaturas de (180° C y 270°C) por intervalo de 15 segundos no exhibieron pérdida de color. Murice (2011) destacó que la volatilización de los componentes de la tinta solo ocurre en tintas del tipo termocromáticas.



Figura 3. Resistencia al planchado. Arriba: cuero teñido con la Tinta A (básica), y abajo: el cuero teñido con la Tinta B (ácida)

CONCLUSIONES

El método más factible para obtener ácido gálico es por medio de la hidrólisis básica, con un rendimiento de extracción del 83,39%.

Las tintas de pirogalato férrico preparadas presentaron excelente resistencia a frote con agua, baja resistencia al frote con vensol. No se generó pérdidas de color al ser expuesta al sol y al ser planchada. Por lo tanto el dividivi puede ser considerado como materia prima en la elaboración de colorantes naturales ya que posee un porcentaje de taninos de 40.491%, con lo que se puede disminuir el uso de productos sintéticos que afectan el medio ambiente. Esta investigación se realizó en aras de

desarrollar nuevas alternativas que permitan aprovechar los recursos naturales.

AGRADECIMIENTOS

Al personal técnico de los Laboratorios de Química del núcleo "El Sabino" de la Universidad Nacional Experimental "Francisco de Miranda" por el apoyo brindado durante el desarrollo de esta investigación.

REFERENCIAS

AOAC. (2008). Métodos de la Asociación Oficial de Analistas Químicos. Disponible en: <http://www.normas.com/AOAC/aoac.html>.

Cabello, I. (2009) Monografía para el cultivo de la Tara (Caesalpinia Spinososa). Proyecto Peruano de Biodiversidad (Perú Biodiverso). Disponible en: <http://perubiodiverso.pe/assets/Monograf%C3%ADa-del-cultivo-de-la-tara.pdf>.

Colina, L. Cotiz, M. (2006) Evaluación del extracto de Dividivi y su aplicación en el curtido de pieles de caprino. Trabajo de grado Universidad Nacional Experimental Francisco de Miranda complejo académico El Sabino. Punto Fijo. Venezuela.

Farusi (2012). La tinta de los monasterios: unión entre química e historia. Disponible en: <http://www.scienceinschool.org/2007/issue6/galls/spanish>.

García (2002). Usos y oficios del cuero. Disponible en: <http://garciaolmedo-cuero.es/9.html>.

Granadillo, J. (2008). Evaluación de la potencialidad colorante del extracto de Dividivi (Caesalpinia Coriaria) en la industria textil. Trabajo de grado Universidad Nacional Experimental Francisco de Miranda complejo académico El Sabino. Punto Fijo.

Irena (1992). Árboles forestales para su propagación. Disponible en: http://herbaria.plants.ox.ac.uk/adc/downloads/CAPITULOs_especies_y_anexos/caesalpinia_coriaria.pdf

Fecha de recepción: 21 de mayo de 2015

Fecha de aceptación: 8 de junio 2015

Jácome (2007). Extracción de taninos. Disponible en: <http://q-organicauce.wikispaces.com/file/view/fenolesmasnaturales.crisram66.2011-07.pdf>

Játiva (2011). Determinación del contenido de tanino procedente del guarango (*Caesalpiniaspinosa*) y evaluación de su uso como fungicida. Disponible en: <http://bibdigital.epn.edu.ec/handle/15000/4372>.

Murice (2011). Las tintas Ferrogálicas. Disponible en: <http://muricerestauracion.blogspot.com/2011/05/las-tintas-ferrogalicas.html>

NORMAS COVENIN 1769-81 (1981). Frutas tomas de muestras. Venezuela.

Semeco A, Robert J. (2013). Obtención de pirogalato férrico a partir de la planta de dividivi (*caesalpinia coriaria*) para el teñido de cuero. Trabajo Especial de Grado no publicado. Universidad Nacional Experimental Francisco de Miranda, Facultad de Ingeniería. Punto Fijo. Venezuela.

Vivancos (2009). Práctica de agentes limpiantes. Disponible en: <http://victoria.vivancos.blogspot.com/2009/01/pctica-de-agentes-limpantes.html>.

Yoshiko (1996). Colorantes naturales. Disponible en: http://catarina.udlap.mx/u_dl_a/tales/documentos/meiq/perez_l_o_a/capitulo4.pdf