

# I - Obtención y Evaluación de Taninos Provenientes del Alquitrán de Hulla

Inés Ballesteros, Nohra Vela y José M. Rincón\*

Departamento de Química, Universidad Nacional, Bogotá

## SUMARIO

Se muestra la posibilidad de obtener taninos sintéticos a partir de la mezcla de fenoles obtenida por destilación del extracto fenólico proveniente de alquitranes de coquización. Las mejores resinas sulfonadas (taninos) fueron obtenidas por condensación de formaldehído-fenoles iniciales en una relación molar de 0.6:1.0, durante cuatro horas, y subsiguiente sulfonación en una relación molar de ácido sulfúrico-fenoles iniciales de 0.75:1.00 ó 0.50:1.00, durante dos horas.

## ABSTRACT

The possibility of getting synthetic tannins from a mixture of phenols obtained from distillation of phenolic extracts of coking tars is reported here. The best sulfonated resins (tannins) were obtained by condensing formaldehyde and initial phenols in a 0.6:1.0 molar ratio, for four hours, and further sulfonation in a 0.75:1.00 ó 0.50:1.00 molar ratio of sulfuric acid and initial phenols, for two hours.

## INTRODUCCION

Los alquitranes provenientes de la coquización se fraccionan según las temperaturas de destilación. La fracción que destila entre 190 y 250 C° contiene la mayor proporción de fenoles (1) y se utiliza principalmente para la elaboración de creolinas. La alta proporción de fenoles nos lleva a pensar en aprovechar ésta materia prima para obtener taninos, sin hacerles separaciones muy refinadas. En 1978 la importación en Colombia de taninos fué cercana a los 15 millones de pesos (2).

Los taninos son sustancias orgánicas de peso molecular elevado, constituidas principalmente por ácidos sulfónicos aromáticos adyacentes o no a grupos hidróxidos libres. Son sustancias amorfas o cristalinas capaces de coagular soluciones de gelatina y de transformar la piel en cuero (3). Entre los materiales usados para su elaboración se encuentran hidrocarburos aromáticos, mono y polifenoles, nitrobenzono, dinitrofenol, anilina y mezclas de fe-

noles clorados, cresol, xilenol y ácido lignosulfónico. Han sido obtenidos por sulfonación de las resinas que resultan de la condensación de fenol (o mezcla de fenoles) con formaldehído (3-6), (8-10).

Además, se han estudiado su relación estequiométrica, la estructura del compuesto inicial, el grado de sulfonación, y las condiciones de condensación respecto de la acción curtiente.

En la curtición, la reacción que tiene lugar entre el tanino sintético -proveniente de fenoles- y el colágeno, parece depender en cierto grado de la reacción entre los grupos -OH y ciertos grupos reactivos de la molécula de colágeno. En los taninos vegetales, la reacción dominante ocurre entre los grupos hidroxifenólicos y los de la cadena peptídica (5). La presencia de grupos hidroxifenólicos es la primera condición para que un tanino sintético reaccione con el colágeno, de manera similar a los taninos vegetales. Puesto que el poder curtiente depende de los grupos -OH presentes en el tanino, al hacer la condensación de los fenoles, se incrementarán los grupos -OH y por consiguiente el poder de curtición (11).

## PARTE EXPERIMENTAL

Los fenoles utilizados se extrajeron de un producto comercial llamado "Creosota 25" (Carboquímica S.A.: que corresponde a la fracción del destilado del alquitrán de hulla obtenido entre 190° y 250°C enriquecida con fenoles. Para la extracción y purificación de los fenoles se siguió el método utilizado por Torres y Jiménez (1).

**Obtención de resinas formaldehído-fenoles.** La mezcla de fenoles una vez purificada, se colocó en un balón de tres bocas y se le adicionó agua (80% en peso) y ácido sulfúrico (1%), como catalizador. Se calentó hasta 24-25°C y se le agregó formaldehído del 35% a razón de 1 cc/min. La cantidad de formaldehído fue variada, mientras que la cantidad de fenoles iniciales permaneció constante (ver Tabla I). Luego se continuó el calentamiento y la temperatura se mantuvo entre 80 y 85°C para diferentes tiempos de reacción. Finalmente, el sistema se enfrió hasta 20°C y la resina se separó por decantación y se secó al vacío (80°C y 55 mmHg).

**Sulfonación de resinas.** La resina una vez seca, se calentó hasta 45-50°C y se trató con 10% de anhídrido acético (con base en el peso de la mezcla fenólica inicial). La temperatura se elevó luego hasta 80°C y se le agregó ácido sulfúrico del 98%, gota a gota y con agitación constante. El ácido sulfúrico remanente se determinó potenciométricamente, usando KOH alcohólico. Finalmente, las resinas sulfonadas se llevaron a un pH entre 3 y 4, mediante adición de NaOH, y se determinaron los sólidos totales y los sólidos solubles.

**Ensayos de curtición.** La piel fue desencalada con sulfato de amonio al 1.5% y pH de 8, luego se acidificó con ácido fórmico hasta un pH de 4.5 o 4.0, se lavó con agua y fue dividida en pedazos de aproximadamente 50g.

A cada pedazo de piel se añadieron 200 ml de agua y 15 g. de resina sulfonada (tanino). La adición de la resina se hizo en porciones de 2.5 g. cada 12 horas, agregando la última porción cuando la resina hubo atravesado toda la piel. El control de la penetración de la resina se hizo con ácido acético. Finalmente, se bajó el pH de la solución hasta 3.0-3.2 con ácido fórmico y se calentó a 30°C para ayudar a la fijación de la resina en el cuero. El cuero una vez curtido se dejó en reposo durante 48 horas, se estiró y se dejó secar al ambiente.

## RESULTADOS Y DISCUSION

Para la preparación de las resinas se escogieron relaciones molares de formaldehído a fenoles desde 0.5:1.0 hasta 1.0:1.0 con el fin de obtener polímeros con grados de condensación relativamente bajos.

De la Tabla I, se puede deducir que para un tiempo fijo de reacción, a medida que aumenta la proporción inicial de formaldehído, hay un ligero aumento en el rendimiento.

Teniendo en cuenta el porcentaje de formaldehído que reacciona y la viscosidad relativa de las resinas obtenidas, se deduce que se pueden obtener resinas con determinado grado de condensación, ya sea variando el tiempo de reacción o la relación molar inicial de formaldehído a fenoles. Por esta razón se escogieron para la preparación de los taninos las resinas 1B, 2B, 4B y 4E (Tabla II). La sulfonación de estas resinas se llevó a cabo con tiempos de 1, 2 y 4 horas, para relaciones variables de ácido sulfúrico: fenoles iniciales de 0.25:1.00; 0.50:1.00; 0.75:1.00 y 1.00:1.00. La sulfonación de las resinas se hace con el objeto de impartirles solubilidad en agua. Esta característica se logró para las resinas 1B ( $1S_{0.75}$ ), 2B ( $2S_{0.75}$ ), 4B ( $2S_{0.75}$ ), 4B ( $4S_{0.75}$ ) y 4E ( $4S_{1.00}$ ). Los resultados de las determinaciones de los sólidos totales y de los sólidos solubles de estos taninos se muestran en la Tabla III.

Para los ensayos de curtición se utilizó una piel apelmbrada y enalada previamente. Las diferentes condiciones y resultados de estos ensayos se muestran en las Tablas IV; V; VI y VII.

La poca acción curtiente de los taninos 1B ( $1S_{0.75}$ ), y 2B ( $2S_{0.75}$ ) se debe, probablemente, a que el tamaño de la molécula es muy pequeño y no alcanza a formar uniones estables con la molécula de colágeno; por esto los cueros son flojos y delgados. Lo contrario se obtiene para los taninos 4E ( $4S_{0.75}$ ) y 4E ( $4S_{1.00}$ ), cuyo tamaño es demasiado grande y dificulta la penetración en la piel obteniéndose cueros crudos y sueltos con temperaturas de encogimiento relativamente bajas. Los taninos 4B ( $2S_{0.50}$ ) y 4B ( $2S_{0.50}$ ) dieron cueros de buena apariencia y con las temperaturas de encogimiento más altas.

Los resultados anteriores son válidos para los dos valores de pH de trabajo, pero se observa un cuero de mejor aspecto cuando el pH de la piel es de 4.5, mostrando en esta forma la influencia que tiene el punto isoeléctrico.

**TABLA I**

**RELACION ENTRE EL TIEMPO DE CONDENSACION Y LA CANTIDAD DE RESINA OBTENIDA**

Tipo de Resina <sup>1</sup>	Tiempo de condensación (horas)	Rendimiento de Resina (%)
1A	0.5	58.0
2A	1	58.7
3A	2	62.8
4A	4	79.2
5A	8	87.2
1B	0.5	59.6
2B	1	60.8
3B	2	63.4
4B	4	80.9
5B	8	88.0
1C	0.5	60.2
2C	1	62.5
3C	2	64.7
4C	4	83.6
5C	8	89.3
1D	0.5	60.5
2D	1	62.5
3D	2	64.7
4D	4	83.6
5D	8	89.3
1E	0.5	60.9
2E	1	62.8
3E	2	65.6
4E	4	84.8
5E	8	89.3
1F	0.5	61.1
2F	1	63.2
3F	2	66.0
4F	4	85.1
5F	8	90.2

<sup>1</sup> Las letras A, B, C, D, E y F indican relaciones de formaldehído: fenoles iniciales de 0.5:1.0; 0.6:1.0; 0.7:1.0; 0.8:1.0; 0.9:1.0 y 1.0:1.0, respectivamente.

T A B L A II

S U L F O N A C I O N D E R E S I N A S

T A N T O	C A N T I D A D D E R E A C T I V O S Y R E N D I M I E N T O						D E T E R M I N A C I O N D E L G R A D O D E S U L F O N A C I O N					
	RESINA (g.)	VOLUMEN ANHIDRIDO A 1°C. (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1.84) (ml.)	PESO TOTAL (g.)	PESO OBTENIDO (g.)	% RENDIMIENTO	PESO (g) RESINA SULFONADA	MEQ. KOI	MEQ. QUE NO REACCIONAN	MEQ. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> INCLUIDOS	MEQ. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> REACCIONARON	GRUPOS Sulfonicos Fenoles Iniciales	
1B(15 <sub>0,25</sub> )	38.50	5.10	53.87	51.28	95.2	5.320	4.16	40.10	190.9	156.8	0.20:1.00	
1B(15 <sub>0,50</sub> )	48.50	5.10	63.81	59.79	93.7	6.060	20.82	205.3	375.6	190.3	0.24:1.00	
1B(15 <sub>0,75</sub> )	38.50	5.10	75.86	73.96	97.5	7.560	35.82	350.4	636.6	286.2	0.34:1.00	
2B(25 <sub>0,50</sub> )	33.00	4.40	55.16	52.32	94.9	6.580	21.20	168.6	347.8	179.2	0.26:1.00	
2B(25 <sub>0,75</sub> )	33.00	4.40	64.08	61.63	96.2	7.500	28.57	234.7	526.2	291.5	0.42:1.00	
2B(45 <sub>0,25</sub> )	33.00	4.40	46.05	43.24	93.9	6.840	2.33	14.7	165.6	150.9	0.23:1.00	
4B(25 <sub>0,25</sub> )	38.30	5.10	53.67	52.45	97.8	4.360	2.50	30.1	196.9	166.8	0.21:1.00	
4B(25 <sub>0,75</sub> )	40.00	5.30	77.00	76.15	98.9	4.100	16.00	297.2	625.6	328.4	0.39:1.00	
4B(45 <sub>0,25</sub> )	32.50	4.35	45.41	43.96	96.8	4.440	1.67	16.5	163.8	147.3	0.22:1.00	
4B(45 <sub>0,50</sub> )	40.00	5.30	66.36	64.43	97.1	4.310	9.60	143.5	376.3	232.8	0.31:1.00	
4B(45 <sub>0,75</sub> )	40.00	5.30	77.00	74.69	97.00	4.550	14.40	236.4	625.6	289.2	0.47:1.00	
4E(45 <sub>0,75</sub> )	24.60	3.35	56.38	51.80	91.9	5.470	24.57	232.7	563.0	330.3	0.44:1.00	
4E(45 <sub>1,00</sub> )	32.00	4.30	82.30	76.70	93.2	6.190	38.15	472.7	912.6	439.9	0.48:1.00	

S Sulfonación

Resina 1B (15<sub>0,25</sub>) Se sulfonó durante una hora en una relación molar de 0.25:1.000 de ácido sulfúrico a fenoles iniciales.

**TABLA III**

**SOLIDOS TOTALES Y SOLUBLES EN TANINOS**

Tanino	% Sólidos Totales	% Sólidos Solubles
1B(1S <sub>0.25</sub> )	42.09	31.78
1B(1S <sub>0.50</sub> )	49.02	42.84
1B(1S <sub>0.75</sub> )	49.90	47.20
2B(2S <sub>0.50</sub> )	47.50	39.76
2B(2S <sub>0.75</sub> )	51.02	37.34
2B(4S <sub>0.25</sub> )	45.31	47.86
4B(2S <sub>0.25</sub> )	52.56	33.74
4B(2S <sub>0.75</sub> )	52.03	47.15
4B(4S <sub>0.25</sub> )	51.77	38.88
4B(4S <sub>0.50</sub> )	56.66	50.94
4B(4S <sub>0.75</sub> )	56.44	56.10
4E(4S <sub>0.75</sub> )	46.90	46.71
4E(4S <sub>1.00</sub> )	41.55	41.47

**TABLA IV**  
**CONDICIONES PARA ENSAYOS DE CURTICION, pH PIEL: 4.5**

Tanino	Peso de piel (g)	Peso Tanino añadido (g)*	pH final baño de curtición	pH para fijación
1B(1S <sub>0-25</sub> )	41.00	12.00	4.20	3.15
1B(1S <sub>0-50</sub> )	49.30	14.79	3.90	3.15
1B(1S <sub>0-75</sub> )	50.00	15.00	3.90	3.00
2B(2S <sub>0-50</sub> )	47.50	14.25	4.20	3.15
2B(2S <sub>0-75</sub> )	51.00	15.30	4.05	3.20
2B(4S <sub>0-25</sub> )	45.80	13.74	4.40	3.20
4B(2S <sub>0-25</sub> )	52.70	15.81	4.25	3.20
4B(2S <sub>0-75</sub> )	52.40	15.72	4.65	3.20
4B(4S <sub>0-25</sub> )	55.60	16.68	4.35	3.20
4B(4S <sub>0-50</sub> )	57.00	17.10	4.30	3.20
4B(4S <sub>0-75</sub> )	57.00	17.10	3.75	3.00
4E(4S <sub>0-75</sub> )	46.60	13.98	4.40	3.20
4E(4S <sub>1-00</sub> )	60.70	18.21	4.50	3.20

\* Esta cantidad se refiere a Tanino Sólido.

**TABLA V**

**CONDICIONES PARA ENSAYOS DE CURTICION, pH Piel: 4.0**

Tanino	Peso de piel (g)	Peso Tanino añadido (g)*	pH final baño de curtición	pH para fijación
1B(1S <sub>0.25</sub> )	42.20	12.66	4.20	3.10
1B(1S <sub>0.50</sub> )	48.60	14.58	3.80	3.05
1B(1S <sub>0.75</sub> )	49.20	14.76	3.90	3.10
2B(2S <sub>0.50</sub> )	47.90	14.37	3.90	3.10
2B(2S <sub>0.75</sub> )	51.10	15.33	4.20	3.00
2B(4S <sub>0.25</sub> )	45.20	13.56	3.90	3.00
4B(2S <sub>0.25</sub> )	52.60	15.78	4.00	3.15
4B(2S <sub>0.75</sub> )	52.10	15.63	4.35	3.20
4B(4S <sub>0.25</sub> )	52.00	15.60	4.30	3.20
4B(4S <sub>0.50</sub> )	56.90	17.07	3.90	3.10
4B(4S <sub>0.75</sub> )	55.70	16.71	3.60	3.00
4E(4S <sub>0.75</sub> )	47.30	14.19	4.20	3.10
4E(4S <sub>1.00</sub> )	52.40	15.72	4.35	3.10

\* Esta cantidad se refiere a Tanino sólido.



T A B L A V I

ENSAYOS DE CURTICION, pH PIEL: 4.5

T A N I N O	TEMPERATURA DE ENCOGIMIENTO (°C)	ASPECTO SIN BAÑO CURTICION	VELOCIDAD PENETRACION	COLOR CUERO	ASPECTO DEL CUERO **				
					ANTES DE SECAR		CUERO SECO		FLOR
					LLENURA	CONSISTENCIA	LLENURA	FLEXIBILIDAD	
1B(150,25)	55.0	Lecchosa	Lento	Cafe Claro	M	F	M	M	Q
1B(150,50)	58.0	Turbia	Lento	Blanco	M	F	M	R	nQ
1B(150,75)	58.5	Transparente	Muy rapido	Blanco	M	F	M	R	nQ
2B(250,50)	59.5	Turbia	Lento	Ladrillo	B	F	B	R	nQ
2B(250,75)	58.0	Transparente	Rapido	Crema	M	D	M	M	nQ
2B(450,25)	59.0	Turbia	Lento	Ladrillo	M	F	M	R	nQ
4B(250,25)	59.0	Lecchosa	Muy lento	Ladrillo	R	F	R	R	nQ
4B(250,75)	61.5	Transparente	Muy rapido	Blanco	B	D	B	B	nQ
4B(450,25)	60.0	Lecchosa	Lento	Ladrillo	R	R	R	B	nQ
4B(450,50)	63.5	Ligera turbia	Muy rapido	Rosado claro	B	D	B	B	nQ
4B(450,75)	62.0	Transparente	Muy rapido	Blanco	B	D	B	B	nQ
4B(450,75)	56.0	Transparente	Lento	Crisacco	R	F	M	R	nQ
4B(450,100)	57.5	Transparente	Muy lento	Crisacco	R	F	M	R	nQ
Piel sin curtir	46.0								

NOTA \* La velocidad de penetracion del Tanino es relativa dentro de este Ensayo de Curticion.

\*\* Los analisis fueron subjetivos.

B Buro Q Flor quebrada  
 R Regular nQ Flor no quebrada  
 M Malo F Flajo  
 D Duro

T A B L A V I I

## ENSAYOS DE CURTICION, pH PIEL: 4:0

T A N I N O	TEMPERATURA DE ENCOGIMIENTO (°C)	ASPECTO SLN. BAÑO CURTICION	VELOCIDAD PENETRACION	COLOR CUERO	ASPECTO DEL CUERO				FLOR
					ANTES DE SECAR		CUERO SECO		
					LLENURA	CONSISTENCIA	LLENURA	FLEXIBILIDAD	
1B(15 <sub>0</sub> , 25)	52.0	L.echosa	Lento	Café claro	R	F	M	M	Q
1B(15 <sub>0</sub> , 50)	55.0	Turbia	Lento	Café claro	R	F	M	M	Q
1B(15 <sub>0</sub> , 75)	57.0	Transparente	Muy rápido	Blanco	R	F	M	M	Q
2B(25 <sub>0</sub> , 50)	60.0	Turbia	Lento	Amaril.roj.	B	F	M	M	Q
2B(25 <sub>0</sub> , 75)	58.0	Transparente	Rápido	Blanco	M	F	M	R	nQ
2B(45 <sub>0</sub> , 25)	55.0	L.echosa	Lento	Rojo ladrillo	M	F	M	M	Q
4B(25 <sub>0</sub> , 25)	59.0	L.echosa	Muy lento	Rojo ladrillo	R	D	M	M	nQ
4B(25 <sub>0</sub> , 75)	61.5	Transparente	Muy rápido	Blanco	B	D	B	B	nQ
4B(45 <sub>0</sub> , 25)	57.0	L.echosa	Lento	Rojo ladrillo	R	D	M	M	Q
4B(45 <sub>0</sub> , 50)	63.0	Ligeram. turbia	Muy rápido	Crema	B	D	B	B	nQ
4B(45 <sub>0</sub> , 75)	61.5	Transparente	Muy rápido	Blanco	B	D	B	B	nQ
4B(45 <sub>0</sub> , 75)	55.0	Transparente	Lento	Grisáceo	R	F	M	M	nQ
4B(45 <sub>0</sub> , 1.00)	56.5	Transparente	Muy lento	Grisáceo	R	F	M	M	nQ
Piel sin curtir	45.5								

NOTA: La velocidad de penetración del Tanino es relativa dentro de este ensayo de Curtición.

B : Bueno

Q : Flor quebrada

D : Duro

R : Regular

nQ : Flor no quebrada

M : Malo

F : Flojo

## BIBLIOGRAFIA

1. H. Torres y J. Jiménez, "Caracterización y evaluación cuantitativa de algunos fenoles en alquitranes", Tesis, Universidad Nacional, Bogotá, 1977
2. Incomex, Oficina de Organización y Sistemas, Grupo de Sistemas ICMXIMO5, 1978.
3. P. Chen, "Syntans and Newer Methods of Tanning", London, 1959.
4. T. Bela, Chem. Abst., **56**, 25384 (1962)
5. A.G. Bayer, "Curtir, tefir acabar", Lever-kusen Bayerwerk, Alemania, 1974
6. I. Binko and J. Ponik, Chem. Abst., **54**, 15978 H (1960)
7. Council of scientific and industrial research, Chem. Abst., **50**, 5941 (1956)
8. Y. Berkman, Chem. Abst., **70**, 48635h (1969)
9. Friml, Zedenek, Kupka and Lubos, Chem. Abst., **70**, 21006s (1969)
10. S. Golubeva and J. Kuraitis, Chem. Abst., **70**, 107527z (1969)
11. W. Short, Journal of Society Leather Trades Chemists, **30**, 148 (1954)