

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO

FACULTAD DE CIENCIAS AGRARIAS

ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA AGROINDUSTRIAL



TESIS

**“EXTRACCIÓN DE TANINOS (Ácido gálico) A PARTIR
DEL POLVO DE VAINA DE TARA (*Caesalpinia
spinosa*)”**

TESIS PRESENTADA POR

BACH. DANNY EDWIN ALI QUINTO

PARA REALIZAR EL INFORME DE INVESTIGACIÓN Y
OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE

INGENIERO AGROINDUSTRIAL

PUNO – PERÚ

2012

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO
FACULTAD DE CIENCIAS AGRARIAS
ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA AGROINDUSTRIAL

TESIS

“EXTRACCIÓN DE TANINOS (Ácido gálico) A PARTIR DEL POLVO DE VAINA DE TARA (*Caesalpinia spinosa*)”

TESIS PRESENTADA POR

BACH. DANNY EDWIN ALI QUINTO

PARA REALIZAR EL INFORME DE INVESTIGACIÓN Y OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE:

INGENIERO AGROINDUSTRIAL

REVISADA Y APROBADA POR JURADO REVISOR CONFORMADO POR:

PRESIDENTE :


Ing. M.Sc. PABLO PARI HUARCAYA

PRIMER MIEMBRO :


Ing. M.Sc. LUIS ALBERTO JIMENEZ MONROY

SEGUNDO MIEMBRO :


Ing. M.Sc. FLORENTINO VÍCTOR CHOQUEHUANCA
CACERES

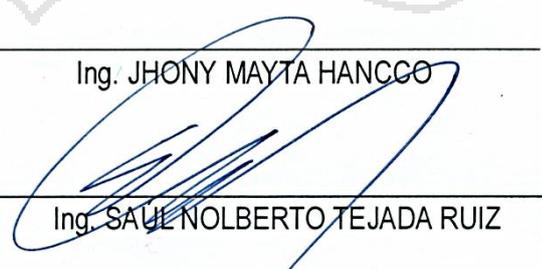
DIRECTOR DE TESIS :


Ing. M.Sc. LIZANDRO GILBERTO FERNANDEZ CASTRO

ASESOR DE TESIS :


Ing. JHONY MAYTA HANCCO

ASESOR DE TESIS :


Ing. SAUL NOLBERTO TEJADA RUIZ

Puno - Perú
2012

Área: Ingeniería y tecnología

Tema: Desarrollo de procesos y productos agroindustriales sostenibles y eficientes

DEDICATORIA

*A mi señor padre, señora madre,
hermanos y amigos.*



AGRADECIMIENTOS

A nuestro Creador, que derrama sus bendiciones en el trayecto de nuestras vidas.

A mi director de tesis Ing. M.Sc. LIZANDRO G. FERNÁNDEZ CASTRO, por su invaluable ayuda y apoyo para la realización de esta investigación, sus consejos y sus orientaciones fueron el dirigente para la culminación de esta misma.

Quiero asimismo dar las gracias a Ing. M.Sc. Jhony Mayta Hanco., sin cuyos conocimientos informáticos y matemáticos no hubiera sido posible la realización de los análisis numéricos que completan esta Investigación.

Mis agradecimientos a toda la familia Tejada, por dar el cimiento a esta investigación y respaldo en temas de producción y desarrollo de los derivados de la tara.

A la Asociación de Productores Agrícolas de Bellavista (ASPAVE), por su patrocinio en la investigación con recursos materiales y culturales.

Agradezco al Ing. Saúl Nolberto Tejada Ruiz, por su asesoramiento y exhortaciones invaluable a lo largo del trabajo de investigación.

Al personal administrativo de la Carrera Profesional de Ing. Agroindustrial de UNA por las facilidades brindadas en los laboratorios, bibliotecas y demás.

Mi gratitud a mis compañeros de la Asociación AIVESP por estimular el desarrollo y impulso para la culminación de la presente investigación.

A todos ellos mis reconocimientos y afecto personal.

INDICE

I.	INTRODUCCIÓN.....	1
II.	REVISIÓN DE LITERATURA.....	3
2.1	MARCO TEÓRICO.....	3
2.1.1	<i>LA TARA.....</i>	<i>3</i>
2.1.2	<i>COMPOSICIÓN DE LA TARA.....</i>	<i>8</i>
2.2	TANINOS.....	10
2.2.1	<i>DEFINICIÓN.....</i>	<i>10</i>
2.2.2	<i>CLASIFICACIÓN SEGÚN LA ESTRUCTURA QUÍMICA DE LOS TANINOS.....</i>	<i>11</i>
2.2.3	<i>PROPIEDADES QUÍMICAS.....</i>	<i>14</i>
2.2.4	<i>ANÁLISIS DE TANINOS.....</i>	<i>15</i>
2.2.5	<i>BIOSÍNTESIS DE TANINOS.....</i>	<i>18</i>
2.2.6	<i>APLICACIONES.....</i>	<i>18</i>
2.3	MARCO CONCEPTUAL.....	21
2.3.1	<i>LIXIVIACIÓN.....</i>	<i>21</i>
2.3.2	<i>PIROGÁLICOS.....</i>	<i>21</i>
2.3.3	<i>HIDRÓLISIS.....</i>	<i>21</i>
2.3.4	<i>MONÓMERO.....</i>	<i>22</i>
III.	MATERIALES Y METODOS DE INVESTIGACIÓN.....	23
3.1	LUGAR EXPERIMENTAL.....	23
3.2	MATERIAL EXPERIMENTAL.....	23
3.2.1	<i>MATERIA PRIMA.....</i>	<i>23</i>
3.2.2	<i>SELECCIÓN DE LAS MUESTRAS.....</i>	<i>24</i>
3.3	MATERIALES Y EQUIPOS.....	25
3.3.1	<i>SOLVENTES.....</i>	<i>25</i>
3.3.2	<i>REACTIVOS Y INSUMOS.....</i>	<i>25</i>
3.3.3	<i>MATERIALES.....</i>	<i>25</i>
3.3.4	<i>EQUIPOS.....</i>	<i>26</i>
3.3.5	<i>OTROS.....</i>	<i>26</i>
3.4	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	26
3.4.1	<i>PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DEL MATERIAL DE ANALISIS.....</i>	<i>27</i>

3.4.2	<i>PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL PARA EL TIPO DE SOLVENTE.</i>	29
3.4.3	<i>PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL PARA LOS FACTORES DE LIXIVIACIÓN.</i>	31
3.5	FACTORES DE ESTUDIO.	33
3.5.1	<i>FACTORES DE ESTUDIO DEL PRIMER OBJETIVO.</i>	33
3.5.2	<i>FACTORES DE ESTUDIO DEL SEGUNDO OBJETIVO.</i>	33
3.6	PROCESO DE ANÁLISIS	34
3.6.1	<i>CUANTIFICACIÓN DE ÁCIDO GÁLICO POR COLORIMETRIA CON RHODANINE.</i>	34
3.6.2	<i>ANÁLISIS PROXIMAL DE LA TARA EN POLVO.</i>	34
3.7	VARIABLES DE RESPUESTA.	36
3.7.1	<i>VARIABLES DE RESPUESTA PARA EL PRIMER OBJETIVO.</i>	36
3.7.2	<i>VARIABLES DE RESPUESTA PARA EL SEGUNDO OBJETIVO.</i>	36
3.8	METODOLOGIA DEL ANÁLISIS ESTADÍSTICO	37
3.8.1	<i>ANALISIS DEL PROCESO PARA EL TIPO DE SOLVENTE</i>	37
3.8.2	<i>ANALISIS DEL PROCEDIMIENTO PARA LOS FACTORES DE LIXIVIACIÓN.</i>	38
IV.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	40
4.1	ANÁLISIS PROXIMAL DEL POLVO DE VAINAS DE LA TARA.	40
4.2	ANALISIS DEL TIPO DE SOLVENTE DE EXTRACCIÓN EN EL PROCESO DE LIXIVIACIÓN A PARTIR DEL POLVO DE TARA (<i>CAESALPINIA SPINOSA</i>)	41
4.3	ANALISIS DE LOS FACTORES DEL PROCESO DE LIXIVIACIÓN A PARTIR DEL POLVO DE TARA (<i>CAESALPINIA SPINOSA</i>)	44
4.3.1	<i>ANALISIS RESPECTO AL RENDIMIENTO EN PESO DE TANINOS.</i>	44
4.3.2	<i>ESTUDIO RESPECTO A LA CONCENTRACIÓN</i>	53
V.	CONCLUSIONES	65
VI.	RECOMENDACIONES	66
VII.	BIBLIOGRAFÍA	67

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro 1: Características dimensionales de las vainas y semillas de tara.....	24
Cuadro 2: Valores de los factores de estudio.....	33
Cuadro 3: Porcentaje de la composición química proximal del polvo de tara expresado en gramos por 100 g de producto húmedo.....	40
Cuadro 4: Resultados del tratamiento respecto al tipo de solvente.	41
Cuadro 5: Resumen estadístico del factor Tipo de solvente.....	42
Cuadro 6: ANOVA para los tratamientos de los tres solventes respecto al rendimiento.....	43
Cuadro 7: Análisis al 95 % de Confianza de Duncan.....	43
Cuadro 8: Análisis de Varianza para Rendimiento.....	45
Cuadro 9: Análisis de Varianza para Concentración Ac Gálico.....	54

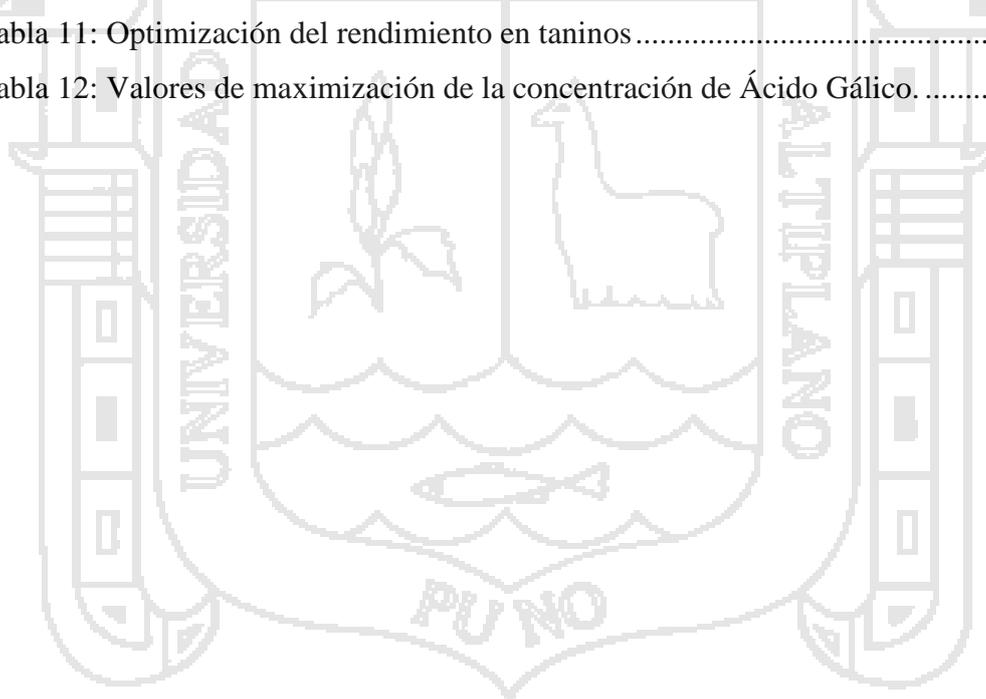


ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Árbol de <i>Caesalpinia spinosa</i>	3
Figura 2: Árboles de <i>Caesalpinia spinosa</i> silvestres tratados.	4
Figura 3: Tallo espinoso y foliolo de la Tara.	5
Figura 4: Exportaciones del producto tara según sus principales presentaciones en el 2009.	7
Figura 5: Evolución de las Exportaciones del Producto Tara según sus Principales Presentaciones 1998 – 2011.	8
Figura 6: (1) ácido gálico. (2) ácido hexahidroxidifénico. (3) ácido elágica. (4) f3-penta- o-galoil- glucopiranasas. (5) hexahidroxidifenoil ésteres. (6) gaitotánico con uniones depaídicas. G=galoilo.	12
Figura 7: Estructura general de los flavanoles y antocianidinas.	13
Figura 8: Patrones de hidroxidación de los anillos A y B de las proantocianidinas.	15
Figura 9: Diagrama de flujo del acondicionamiento del material experimental.	27
Figura 10: Vainas defectuosas y aceptables.	27
Figura 11: Vainas sanas clasificadas por intensidad de coloración.	28
Figura 12: Semillas de tara.	28
Figura 13: Vaina de la Tara Trillada y Molida.	29
Figura 14: Diagrama de flujo del procedimiento de extracción de taninos respecto al tipo de solvente.	30
Figura 15: Diagrama de flujo del procedimiento experimental para los factores de lixiviación.	32
Figura 16: Grafica de Medias y Errores Estándar del factor tipo de solvente.	44
Figura 17.- Grafica del efecto solvente para Concentración.	56
Figura 18.- Grafica del efectos Tiempo y Materia Prima para Concentración.	57
Figura 19.- Grafica de la Interacción AB, AC, AD, BC, BD, CD para Concentración.	58

ÍNDICE DE TABLAS

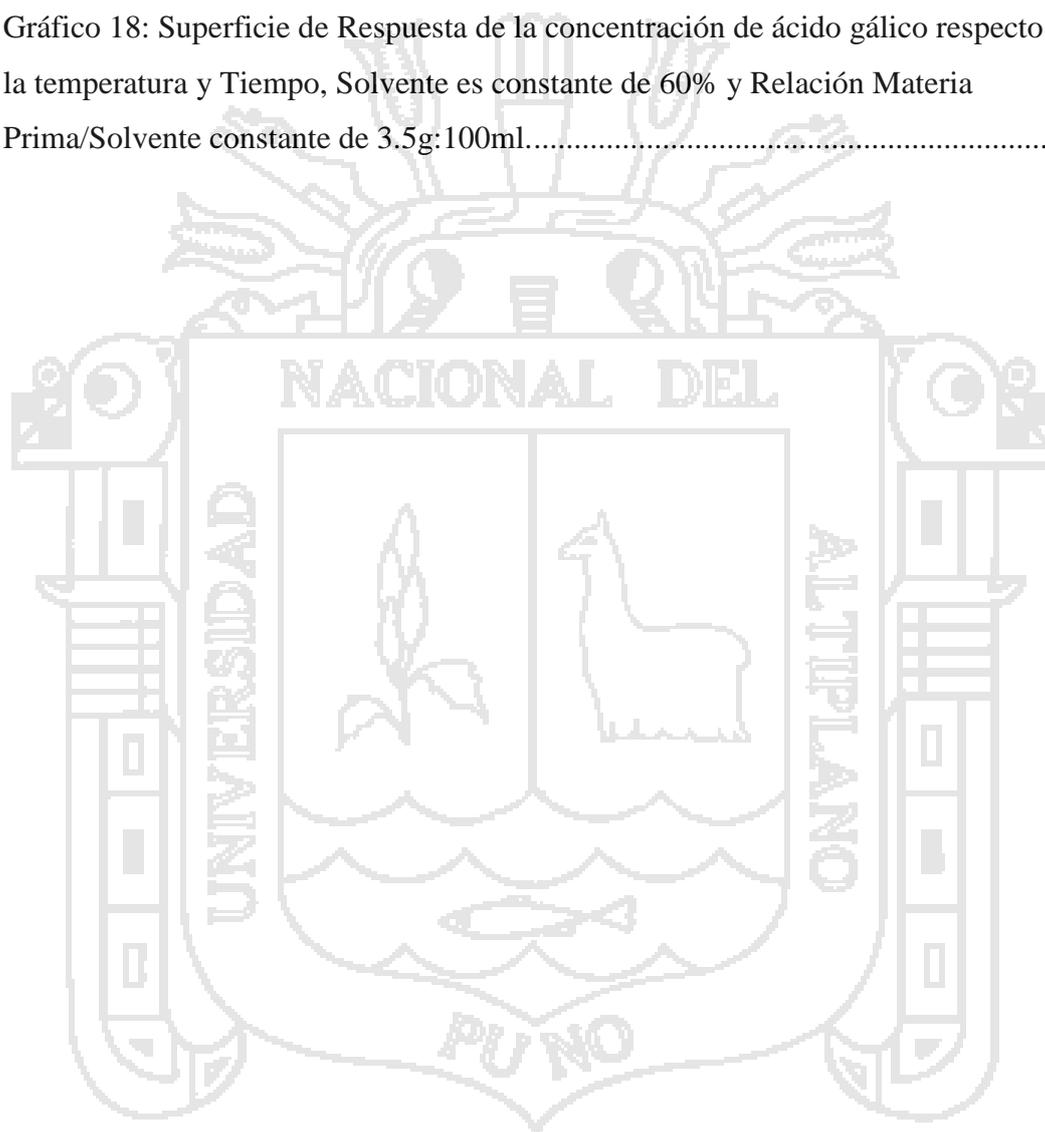
Tabla 1: Exportación del producto tara según sus principales presentaciones 2006 – 2011.	7
Tabla 2: Composición químico en los frutos de la tara.	8
Tabla 3: Composición químico de la semilla.....	9
Tabla 4: Composición química de las gomas y hidrocoloides.....	9
Tabla 5: Composición química del germen.....	9
Tabla 6: Composición química de la cascara.....	10
Tabla 7: Tratamientos y repeticiones para el DCA.....	37
Tabla 8: Tabla de ANOVA.....	38
Tabla 9: Cinco niveles de un diseño central compuesto (DCC).....	38
Tabla 10: Valores extremos de los factores de estudio con solvente etanol.....	39
Tabla 11: Optimización del rendimiento en taninos.....	49
Tabla 12: Valores de maximización de la concentración de Ácido Gálico.....	59



ÍNDICE DE GRAFICOS

Gráfico 2: Diagrama de Pareto Estandarizada para Rendimiento.	46
Gráfico 3: Grafica de Efectos Principales para Rendimiento.	47
Gráfico 4: Grafica del efecto solvente para rendimiento.	47
Gráfico 5: Grafica del efectos Tiempo y Materia Prima para Rendimiento.	48
Gráfico 6: Grafica de la Interacción AB, AC y BC para Rendimiento.	48
Gráfico 7: Superficie de Respuesta del rendimiento en peso de taninos respecto al Tiempo y Relación Materia Prima/Solvente, concentración de solvente constante en 60 % y temperatura constante de 60 °C.	50
Gráfico 8: Superficie de Respuesta del rendimiento en peso de taninos respecto al Tiempo y concentración de solvente, Relación Materia Prima/Solvente constante en 3.5g:100ml y temperatura constante de 60 °C.	51
Gráfico 9: Superficie de Respuesta del rendimiento en peso de taninos respecto a la temperatura y concentración de solvente, Relación Materia Prima/Solvente constante en 3.5g:100ml y Tiempo constante 60 minutos.	52
Gráfico 10: Superficie de respuesta del rendimiento en peso de taninos respecto al tiempo y concentración de solvente, Relación Materia Prima/Solvente constante en 3.5g:100ml y Temperatura constante de 60 °C.	52
Gráfico 11: Superficie de Respuesta del rendimiento en peso de taninos respecto al tiempo y Temperatura, Relación Materia Prima/Solvente constante en 3.5g:100ml y concentración de solvente constante de 60 %	53
Gráfico 12: Diagrama de Pareto Estandarizada para Concentración.	55
Gráfico 13: Grafica de Efectos Principales para Concentración.	56
Gráfico 14: Superficie de Respuesta de la concentración de ácido gálico respecto al Tiempo y Relación Materia Prima/Solvente, concentración de solvente constante en 60 % y temperatura constante de 60 °C.	60
Gráfico 15: Superficie de Respuesta de la concentración de ácido gálico respecto del Solvente y Tiempo, Relación Materia Prima/Solvente es constante de 3.5g:100ml y temperatura constante de 60 °C.	61

Gráfico 16: Superficie de Respuesta de la concentración de ácido gálico respecto del Solvente y temperatura, Relación Materia Prima/Solvente es constante de 3.5g:100ml y Tiempo constante de 60 minutos.	62
Gráfico 17: Superficie de respuesta de la concentración de ácido gálico respecto del Solvente y Relación Materia Prima/Solvente, temperatura es constante de 60 °C y Tiempo constante de 60 minutos.	63
Gráfico 18: Superficie de Respuesta de la concentración de ácido gálico respecto de la temperatura y Tiempo, Solvente es constante de 60% y Relación Materia Prima/Solvente constante de 3.5g:100ml.....	64



RESUMEN

La tara (*Caesalpinia spinosa*) fruto en vainas delgas con pepas, esta materia prima en su cascara contiene un alto contenido de taninos por lo que esta investigación estudió los factores que afectan en la etapa de extracción para la concentración de taninos (Ácido Gálico) a partir de la cascara de tara en polvo. Se determinó por análisis espectrofotométrico con rhodanine que comparando tres solventes (Acetona, etanol y metanol) para el proceso de lixiviación, el etanol provoca una mayor extracción de taninos hidrolizables, mientras que los otros dos es menor su eficiencia para la extracción. De acuerdo al criterio de mejorar el rendimiento en la extracción de taninos hidrolizables, utilizando tara en polvo como materia prima, se determinó utilizar cuatro variables de estudio como es la relación materia prima/solvente la cual afecta de forma directa en el rendimiento de la extracción de los taninos, siguiendo a este el factor solvente el cual está formado por la relación de etanol/agua y posteriormente los factores tiempo y temperatura. Para la etapa de optimización del rendimiento de la extracción se usó el método Superficie Respuesta utilizando el Diseño Compuesto Central Rotable, obteniéndose un concentrado con un máximo rendimiento de taninos hidrolizables de tara de 80.30 % bajo las siguientes condiciones de las variables de estudio: factor relación Materia Prima / Solvente con 2.5699gr/100 ml., factor Solvente con 99.9% de etanol, factor Tiempo con 29.5 minutos y el factor Temperatura con 40°C.

Palabras Clave: Tara; Taninos; hidrolizable; lixiviación; espectrofotométrico; concentración.

I. INTRODUCCIÓN

En la última década se denota la importancia de investigación científica de las especies vegetales de zonas áridas como una alternativa hacia el consumo de productos más naturales (orgánicos), en la industria estos productos son usados como materia prima para la obtención de derivados y/o insumos para la industria de alimentos, curtiembre, pinturas, etc., el arbusto tradicionalmente llamado *Tara* es un producto vegetal que en su estructura contiene elementos como son los taninos, gomas y otros más que tienen usos como gomas, espesantes, estabilizantes proteicos naturales, etc., la “tara” a estudiar es el arbusto con el nombre científico *Caesalpinia spinosa* planta con frutos en forma de vainas que contienen en su vaina un alto contenido de taninos (hidrolizables y condensados). La necesidad por información causada por pocas experiencias, bibliografía y estudios científicos en temas de la extracción eficiente de los taninos de la vaina del arbusto en mención crean efectos en los productores que buscan transformar la vaina de la Tara en taninos y en elementos más puros como es el ácido gálico. En la búsqueda de la calidad para la producción y transformación llevan a esta investigación a la mejora tecnológica en los procesos de obtención de taninos.

Existen varios métodos de extracción de taninos, pero para la investigación ya realizada se usó la característica hidrolizable del agua en el producto, este para la obtención de taninos, dentro de este método existen factores que mejoran su eficiencia (tipo de disolvente, proporción entre disolventes, temperatura- tiempo y concentración de la materia prima), los factores influyen en el proceso de obtención de taninos, el estudio de estos mostraron resultados para la ubicación del punto donde puedan beneficiar para la obtención de una mayor cantidad de taninos.

ALNICOLSA del Perú, 2003 menciona que, el polvo o harina de la vaina proveniente del fruto de la tara, contiene entre un 40% - 60% de taninos en su composición química, El tanino de la tara es de la clase Pirogalol o Hidrolizables, pero contiene también una pequeña cantidad de derivado no hidrolizables.

Los objetivos de investigación fueron los siguientes:

- Evaluar tres tipos de solventes metanol/agua, etanol/agua y acetona/agua para el proceso de lixiviación a partir del polvo de tara (*Caesalpinia spinosa*).
- Determinar los parámetros óptimos de los factores temperatura, tiempo de proceso, proporción entre solventes y cantidad de materia prima del proceso de lixiviación a partir del polvo de tara (*Caesalpinia spinosa*).



II. REVISIÓN DE LITERATURA

2.1 MARCO TEÓRICO

2.1.1 LA TARA

a) Descripción Botánica de la Tara

El género *Caesalpinia* L. Sensu lato, pertenece a la familia Caesalpinaceae (= Fabaceae, subfam. *Caesalpinioideae*), de distribución pantropical en bosques, sabanas y semidesiertos, e incluye alrededor de 150 especies, de las que 40 están presentes en Sudamérica (Ulibarri, 1996).

Hoy en día se aceptan dos subgéneros: subg. *Caesalpinia* L. con especies en América, África y Asia, caracterizado por un fruto no alado (ver Figura 1), y subg. *Mezoneuron* (Desf.) Vidal ex Herendeen & Zarucchi, con especies exclusivamente distribuidas en el Viejo Mundo y con frutos alados. Las especies del género *Caesalpinia* son árboles, arbustos o hierbas perennes, algunos de ellos trepadoras, con hojas pari- o imparipinnadas, uni- o bipinnaticompuestas; pueden ser espinosas o inermes. La flor posee sépalos imbricados caedizos. El ovario se compone de un carpelo y se desarrolla después de la polinización, produciendo una legumbre papirosa a leñosa, la que puede ser lisa, espinosa, glandulosa o estar cubierta de pelos ramificados (Dostert, et al., 2009).



Figura 1: Árbol de *Caesalpinia spinosa*.

FUENTE: Fotografía tomada por el Investigador.

b) Morfología de la Tara

Caesalpinia spinosa (Molina) Kuntze es un arbusto o árbol siempre verde, con espinas en tallo y ramas (ver Figura 2), de 3-5(máx. 8) m. de altura, y es conocido con una gran diversidad de nombres vernaculares: tara, algarroba, huarango, guaranga, tanino, taya y caranca (Cano, et al., 2006)



Figura 2: Árboles de *Caesalpinia spinosa* silvestres tratados.

FUENTE: Fotografía tomada por el Investigador.

El tronco redondo, espinoso y a veces torcido de *C. Spinosa* posee una corteza gris y se ramifica ampliamente en ejes foliosos y espinosos. En varios casos los ejes se ramifican desde cerca de la base del tronco, produciendo la impresión de que son varios troncos. Las hojas son verde oscuras, lisas o laxamente espinosas y de hasta 10 cm de largo; son bipinnaticompuestas paripinnadas, con 2-3(max.5) pares de foliolos, los que poseen 5-8 pares de foliolulos opuestos, elípticos a ovoides, de 1,4-4(máx. 4,5) cm. de largo y 1-2,5 cm. de ancho. Los foliolulos tienen nerviación reticulada, con el envés pubescente o no, y el ápice obtuso hasta emarginado. Las flores se disponen en racimos terminales multifloros, finamente pubescentes y algo espinosos, de 15(máx. 20) cm. de largo. Las flores, de 9-10(máx. 15) mm de largo, tienen un pedúnculo de 5 mm de largo, finamente pubescente. El cáliz es pentámero, asimétrico, con sépalos fusionados en la base, de hasta 6 mm de largo, con el sépalo ventral más grande en forma de canoa y con dientes conspicuos en el ápice. Los pétalos son rojo-

amarillentos, que con 8-9 mm de largo, son menos del doble del largo del cáliz y casi tan largos como los 10 estambres, que son amarillos(ver Figura 3). Sólo raramente los estambres sobrepasan la corola (Duke, 1981).



Figura 3: Tallo espinoso y foliolo de la Tara.

FUENTE: Fotografía tomada por el Investigador.

El fruto es rojizo-café claro, plano, y con frecuencia finamente pubescente; es una legumbre coriácea indehiscente, de 6-10 cm de largo y (min. 1)1,5—2,5 cm de ancho (ver Figura 1); en la madurez posee (min. 4)5-8 semillas redondas y negras (Coppen, 1995); (Hickman, 1993)).

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. Su promedio de vida es de cien años y el área que ocupa cada árbol es de 10 metros cuadrados. (Rodríguez, 2010).

c) **Distribución de la Tara**

Distribución Mundial de la Tara

C. Spinosa se encuentra predominantemente en regiones estacionalmente secas de Bolivia, Perú y norte de Chile, tanto en la vertiente occidental de los Andes como en los valles interandinos. Además, la especie se encuentra en Venezuela, Colombia, Ecuador, en las Antillas y en Cuba, donde es ampliamente cultivada. *C. Spinosa* ha sido introducida y es cultivada en el norte y este de África, Estados Unidos, Brasil y Argentina según estudios de Coppen (1995), Jorgensen y León Yánez (1999) y Macbride (1943).

Distribución de las zonas productoras en el Perú

En Perú, *C. Spinosa* está distribuida a lo largo de toda la costa, desde Piura hasta Tacna, y en la sierra en los departamentos de Ancash, Apurímac, Ayacucho, Cajamarca, Cusco, Huánuco, Huancavelica, Junín y Pasco (Dostert, et al., 2009).

Brako y Zarucchi (1993) también lo reportan para Madre de Dios, pero podría tratarse de individuos cultivados. En la vertiente occidental de los Andes se encuentra en las laderas andinas, valles y orilla de ríos, desde el nivel del mar hasta los 3.000 m de altitud.

La mayor producción proviene de plantas silvestres, las que no son manejadas, aunque esta especie requiere podas de formación y sanitarias. Se puede decir que el rendimiento es sostenido, ya que es una simple recolección de los frutos sin dañar a la planta. En algunos sectores más alejados es incluso sub-explotada, debido a la lejanía de las vías de comunicación, por lo que no resulta atractivo al agricultor acopiar, transportar y comercializar dicho producto, el que finalmente es consumido por ganado, principalmente caprino, o se pudre (Rodríguez, 2010).

Cultivo y Explotación

“La producción promedio de frutos de Tara en el Perú es de 22 000 toneladas al año” (Rodríguez, 2010). El INRENA (Instituto Nacional de Recursos Naturales) dispone de registros de la producción de vainas de tara entre 1989 y 2011, para 17 departamentos del Perú.

La producción nacional se ha ido incrementando desde 4 Mkg en 1998 hasta 25 500 toneladas que se alcanza en el 2006, año que se registra la máxima producción. Para este periodo se alcanza un total de más de 125 000 toneladas, los departamentos que alcanzan mayor producción, en este mismo periodo, son Cajamarca con más de 51 000 toneladas, la Libertad con 25 000 toneladas, Ayacucho con 14000 toneladas y Huánuco con 10 000 toneladas (Dostert, et al., 2009).

La Tabla 1 son las exportaciones realizadas por el Perú, en el periodo 2006 hasta el 2011 de todos los productos derivados del fruto de la tara, que muestra que la

producción de tara a nivel nacional está en subida y que desde 2001 hasta el año pasado la producción se ha triplicado.

Tabla 1: Exportación del producto tara según sus principales presentaciones 2006 – 2011.

Descripción	AÑO					
	2006	2007	2008	2009	2010	2011
Polvo	15,106,653.51	15,083,452.90	14,654,106.23	15,153,510.81	23,116,670.15	17,225,752.91
Curtiente	1,578,831.06	3,385,320.00	1,679,045.00	1,841,750.11	2,831,225.00	1,834,990.50
Goma	378,546.70	454,758.00	846,990.00	715,656.00	1,128,576.48	838,863.00
Extracto	60,600.00	129,200.00	0.00	136,600.00	261,820.00	474,400.00
Natural	0.00	1,580.00	403,695.00	15,840.00	58,200.00	130,575.00
Orgánico	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	932.00
Filtrante	0.00	0.00	0.00	0.00	3.47	0.00
Deshidratado	1.79	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mucilago	21,000.00	10,440.00	15,660.00	5,200.00	0.00	0.00
Otras Presentaciones	563,799.05	682,126.83	222,550.00	20,440.00	218,437.73	63,630.00
Semilla	869,878.67	169,390.00	67,630.00	0.00	0.00	0.00
Pulpa	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Jugo	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Hojuela	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	18,579,310	19,916,267	17,889,676	17,888,996	27,614,932	20,569,143

Fuente: Elaborado en la página web de PROMPERU 2011.

La exportación de derivados de la tara en su mayoría es en polvo con un 83.75% de la exportación del año 2011(ver Figura 4).

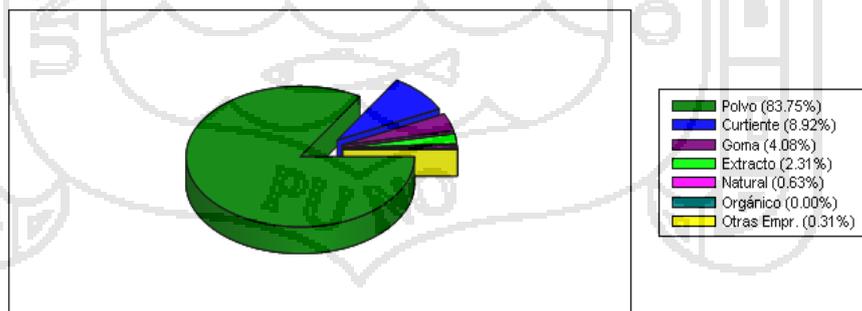


Figura 4: Exportaciones del producto tara según sus principales presentaciones en el 2009.

Fuente: Elaborado en la página web de PROMPERU 2011.

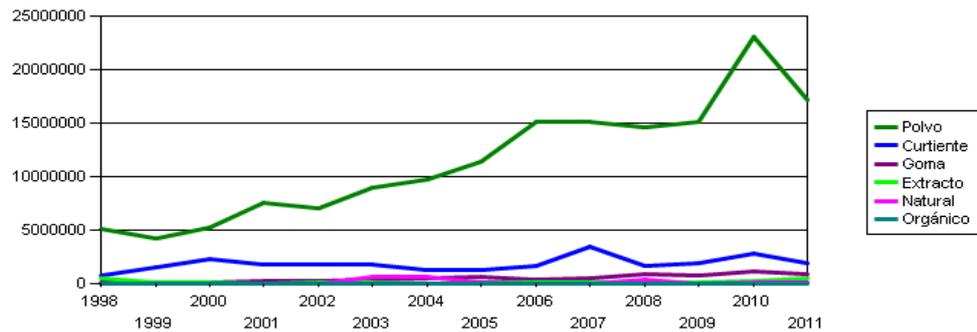


Figura 5: Evolución de las Exportaciones del Producto Tara según sus Principales Presentaciones 1998 – 2011.

Fuente: Elaborado en la página web de PROMPERU 2011.

2.1.2 COMPOSICIÓN DE LA TARA

La tara esta diferenciada en tres partes como son la semilla la cual corresponde entre el 30-40 % en peso la vaina molida 40-50 % y los restos de la fibra los cuales están entre los 15-25 % en peso del fruto (Cruz, 2004).

Estudios en el aspecto de la composición química de la tara por Cruz Lapa (2004), denotan el contenido de taninos en el fruto de la tara el cual es de 62 % en la cascara del fruto en otra parte del fruto no existe o es minúsculo en contenido de taninos, en la semilla contiene gomas y hidrocoloides, los datos obtenidos en su investigación son las siguientes para la composición química de cada una de las partes del fruto, que son las siguientes:

a) **Composición químico en los frutos (vainas y semillas):**

Tabla 2: Composición químico en los frutos de la tara.

HUMEDAD	11.70 %
PROTEÍNAS	7.17 %
CENIZAS	6.24 %
FIBRA BRUTA	5.30 %
EXTRACTO ETÉREO	2.01 %
CARBOHIDRATOS	67.58 %

FUENTE: Elaborado por la Cruz Lapa (2004).

b) Composición químico de la semilla:

Tabla 3: Composición químico de la semilla

HUMEDAD	12.01 %
PROTEÍNAS	19.62 %
CENIZAS	3.00 %
FIBRA BRUTA	4.00 %
EXTRACTO ETÉREO	5.20 %
CARBOHIDRATOS	56.17 %

FUENTE: Elaborado por la Cruz Lapa (2004).

c) Composición químico de las gomas o hidrocoloides:

Tabla 4: Composición química de las gomas y hidrocoloides

HUMEDAD	13.76 %
PROTEÍNAS	2.50 %
CENIZAS	0.53 %
FIBRA BRUTA	0.86 %
EXTRACTO ETÉREO	0.48 %
CARBOHIDRATOS	81.87%

FUENTE: Elaborado por la Cruz Lapa (2004).

d) Composición químico del germen:

Tabla 5: Composición química del germen

HUMEDAD	11.91 %
PROTEÍNAS	40.22 %
CENIZAS	8.25 %
FIBRA BRUTA	1.05 %
EXTRACTO ETÉREO	12.91 %
CARBOHIDRATOS	25.66 %

FUENTE: Elaborado por la Cruz Lapa (2004).

e) **Composición químico de la cáscara:**

Tabla 6: Composición química de la cascara.

HUMEDAD	10.44 %
PROTEÍNAS	1.98 %
CENIZAS	3.05 %
FIBRA BRUTA	1.05 %
EXTRACTO ETÉREO	0.97 %
CARBOHIDRATOS	83.56 %

FUENTE: Elaborado por la Cruz Lapa (2004).

2.2 TANINOS

2.2.1 DEFINICIÓN

Tal y como tradicionalmente se utiliza en química vegetal, el término tanino hace referencia a una numerosa serie de compuestos propios de las plantas, que presentan determinadas propiedades fisicoquímicas y funcionales comunes, pero no necesariamente estructuras químicas análogas.

Es indudable la importancia que los taninos vegetales han adquirido a través de los años, conforme se ha profundizado su conocimiento y encontrado aplicaciones tan variadas. Quizás la aplicación más antigua es en la industria del cuero, para el proceso del curtido, aprovechando su capacidad de precipitar proteínas; ésta propiedad fue también aplicada en los tejidos vivos, constituyendo la base para su acción terapéutica, empleándolos en medicina en tratamientos del tracto gastrointestinal y para las escoriaciones y quemaduras de la piel. En este último caso las proteínas forman una capa protectora antiséptica bajo la cual se regeneran los tejidos. También se prescriben como astringentes (Rodríguez, 2010).

Los taninos han sido encontrados en una variedad de plantas que se utilizan como alimentos y forraje, incluyendo granos alimenticios tales como sorgo, frijoles secos, arvejas y otras leguminosas. Frutas como manzanas, bananas, moras, uvas, duraznos, peras y ciruelas también contienen una cantidad apreciable de taninos (Fernandez, 2008).

Rodriguez, 2010 menciona que los taninos son polímeros polifenólicos producidos en las plantas como compuestos secundarios y que tienen la habilidad de formar complejos con proteínas, polisacáridos, ácidos nucleicos, esteroides, alcaloides y saponinas desempeñando en las plantas una acción defensiva frente a los insectos. Son astringentes (precipitan las proteínas) y curten la piel. Químicamente se diferencian los taninos hidrolizables o hidrosolubles (pirogálicos: se hidrolizan en ácidos fenólicos y azúcares) y los taninos condensados no hidrosolubles (taninos catéquicos y los leucoantocianos; son polímeros muy difíciles de hidrolizar; los más ampliamente distribuidos en las plantas).

El tanino es un compuesto que se oxida al contacto con el aire, es inodoro y de sabor agrio, soluble en agua, alcohol y acetona; reacciona con el cloruro férrico y otras sales; es combustible con un punto de inflamación de 199°C, una temperatura de auto ignición de 528.5°C; poco tóxico por ingestión o inhalación (Rodriguez, 2010).

Teniendo en cuenta la naturaleza química, los taninos de las plantas superiores se han distribuido principalmente en dos grandes grupos: los “taninos hidrolizables” y los “taninos condensados”. Los taninos hidrolizables son ésteres de glúcidos y ácidos fenólicos y como su propio nombre indica, son fácilmente hidrolizables en condiciones ácidas o básicas o por la acción de enzimas, (esterasas), mientras que los taninos condensados son oligómeros y polímeros de flavanoides unidos por enlaces C-C, y no son susceptibles de hidrólisis (Cadahia, 1995).

2.2.2 CLASIFICACIÓN SEGÚN LA ESTRUCTURA QUÍMICA DE LOS TANINOS

a) Taninos Hidrolizables

Los taninos hidrolizables son esterés oligoméricos en los que la unidad estructural básica es un polirol, normalmente D-glucosa, cuyos grupos hidroxilos están esterificados por ácidos polifenolcarboxílicos, tales como el ácido gálico(1), el ácido hexahidroxiidifénico(2) (ver Figura 6) y/o sus análogos. A su vez estos ácidos pueden unirse oxidativamente, mediante uniones C-C y/o C-O, a otras unidades galoiolo produciéndose una amplia variedad de estructuras monoméricas y oligoméricas (Cadahia, 1995).

Según la estructura de los monómeros que los constituyen, podemos considerar dos diferentes clases de taninos hidrolizables: los taninos que poseen sólo grupos galoilo(G) llamados galotaninos, y los que poseen el grupo hexahidroxidifenoilo (HHDP, GG ó D), llamados elagitaninos. El tipo más común de galotaninos tiene como unidad estructural básica la β -penta- O-galoil-glucopiranos(4), en la que los cinco grupos hidroxilos de la glucosa están esterificados por el ácido gálico (Figura 6). En estructuras mas complejas, otros grupos galoilo adicionales pueden estar esterificando en meta a los hidroxilos de alguno de los grupos galoilo de la citada unidad básica (uniones depsídicas), hasta llegar a una media de 6 a 9 grupos galoilo por molécula (6)(Figura 6). Una mezcla de galotaninos es precisamente el ácido tánico disponible comercialmente (Cadahia, 1995).

En los elagitaninos más comunes, los grupos galoilo que esterifican hidroxilos adyacentes del poliol se unen a su vez entre sí oxidativamente mediante enlaces C-C, para formar ésteres de ácido hexahidroxidifénico(5). Por hidrólisis, este tipo de elagitaninos forman ácido hexahidroxidifénico(2), el cual, espontáneamente, se convierte en la forma lactona o ácido elágico(3) (Figura 6). Estas formas de elagitaninos son ésteres derivados de (α) - ó (β)-penta-O-galoil-D-glucosa que, mediante el acoplamiento oxidativo C-2/C-2 entre los grupos galoilo, pueden formar, a su vez, (R)- ó (S)-hexahidroxidifenoil (HHDP) (5) ésteres (Figura 6).

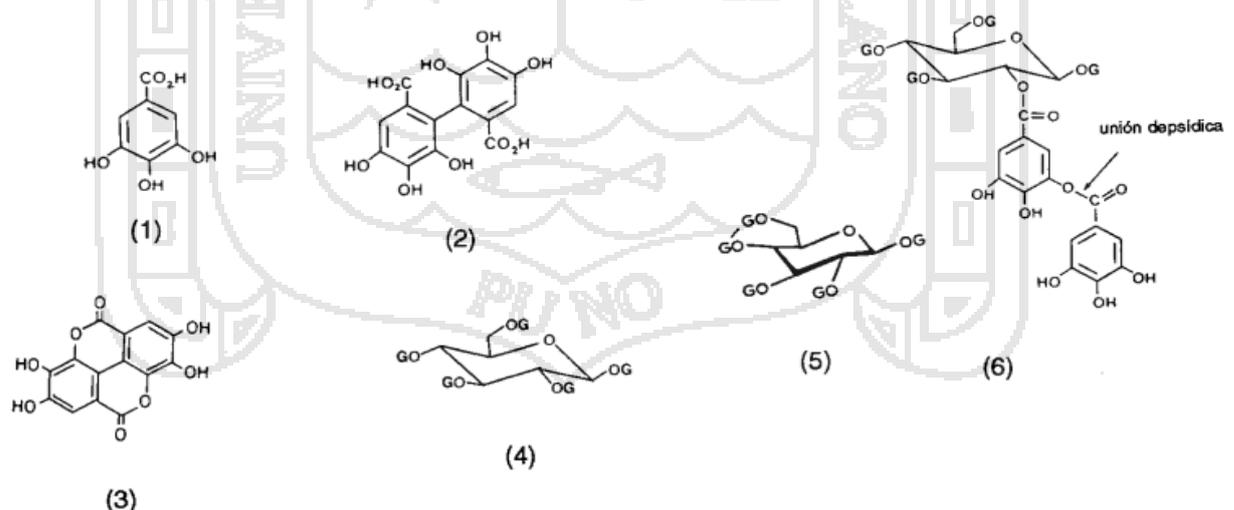


Figura 6: (1) ácido gálico. (2) ácido hexahidroxidifénico. (3) ácido elágica. (4) β -penta-O-galoil- glucopiranas. (5) hexahidroxidifenoil ésteres. (6) galotanino con uniones depaidicas. G=galoilo.

FUENTE: Extraído del trabajo de Cadahia (1995).

b) Taninos Condensados

Los taninos condensados son oligómeros y polímeros de flavanoles, los cuales están formados generalmente por cadenas de unidades flavan-3-ol(26), unidas entre sí mediante enlaces carbono-carbono (C-4/C-8 ó C-4/C-6) no susceptibles de hidrólisis. Cuando este tipo de taninos se calientan en medio fuertemente ácido y en presencia de iones metálicos, los cuales actúan como catalizadores, la unión interflavánica se rompe oxidativamente, dando antocianidinas como productos de degradación (ver Figura 7).

Por ello los taninos condensados son designados también como proantocianidinas, término sustitutivo del antiguo de leucoantocianidinas. Esta última denominación está reservada actualmente para nombrar a los flavonoides monoméricos flavan-3,4-diol(24) y flavan-4-ol(25), compuestos, por otra parte, muy poco frecuentes en la naturaleza y que son altamente reactivos, transformándose por tratamiento ácido y por autooxidación, sin calentamiento, en antocianidinas(27) y 3-desoxiantocianidinas(28), respectivamente (Watterson & Butler, 1983).

Por el contrario, los monómeros flavan-3-ol o catequinas no se transforman en antocianidinas bajo dichas condiciones y, por tanto, no son considerados leucoantocianidinas (Cadahia, 1995).

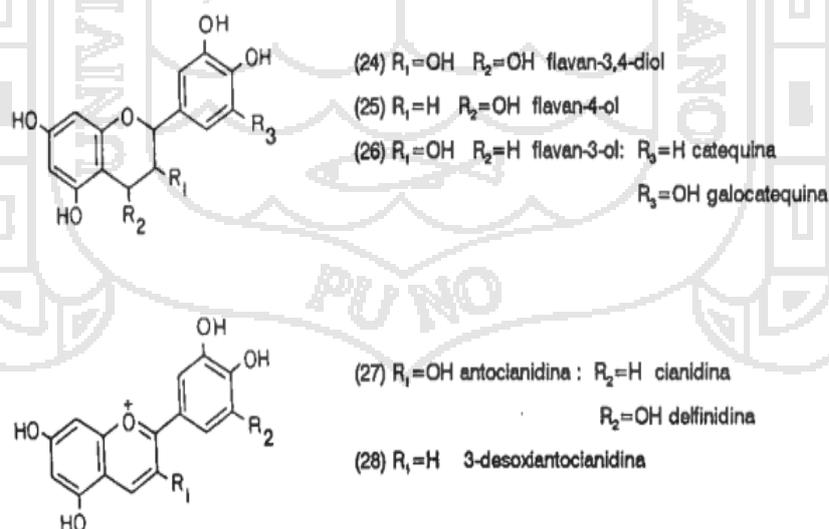


Figura 7: Estructura general de los flavanales y antocianidinas.

FUENTE: Extraído del trabajo de Cadahia (1995).

2.2.3 PROPIEDADES QUÍMICAS

a) Taninos Hidrolizables

La determinación de la estructura de los taninos hidrolizables oligoméricos se ha basado, en gran medida, en sus posibilidades de degradación química y en el estudio de los productos obtenidos, mediante técnicas espectroscópicas. Las principales reacciones de degradación, propias de los taninos hidrolizables son las siguientes:

Hidrólisis

Los taninos hidrolizables son compuestos fácilmente hidrolizables, debido a su estructura de ésteres. Mediante calentamiento a reflujo 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, integrantes de la molécula (Porter, 1989).

Hay que tener en cuenta que las condiciones y el tiempo necesarios para la hidrólisis van a depender considerablemente de los ácidos fenólicos constituyentes. Incluso se puede conseguir la especificidad de ruptura de los diferentes enlaces éster, variando las condiciones de reacción. Por ejemplo, los enlaces 0-1-éster en dímeros del tipo dehidrodigaloilovaloneoil han podido ser hidrolizados selectivamente por calentamiento en agua a 60°C durante 2-3 días (Hatano, et al., 1986).

De la misma manera Nishimura Fi., et al. (1986) Obtuvo la hidrólisis selectiva del enlace éster 4,6-HHDP a partir del tanino estenofinina A (catequin 8-C-f3-D-bis-(2,3:4,6-(S)-HHDP-glucopiranosido) por tratamiento con agua a 20° C durante 24 horas, y consiguieron la escisión hidrolítica del enlace 0-1-galoilo con ácido trifluoroacético (Okuda, et al., 1992).

Por otra parte, la metilación de los grupos hidroxilo fenólicos, anterior a la hidrólisis, puede aportar, en ocasiones, información adicional acerca de la estructura de estos taninos. Así, los enlaces 0-1-éster de los dímeros de tipo dehidrodigaloilo o valoneoilo son particularmente susceptibles a la hidrólisis bajo dichas condiciones (Hatano, et al., 1986).

Las reacciones químicas de los taninos condensados vienen determinadas por la estructura de los anillos aromáticos A y B integrantes de las unidades básicas flavan-3-ol (ver Figura 8). La reactividad del anillo A es de primordial importancia en la labilidad del enlace interflavánico y, por otra parte, en la utilidad de los taninos condensados para la fabricación de adhesivos; mientras que a la estructura del anillo B está asociada la capacidad de formar complejos con metales y propiedades antioxidantes de los tanino.

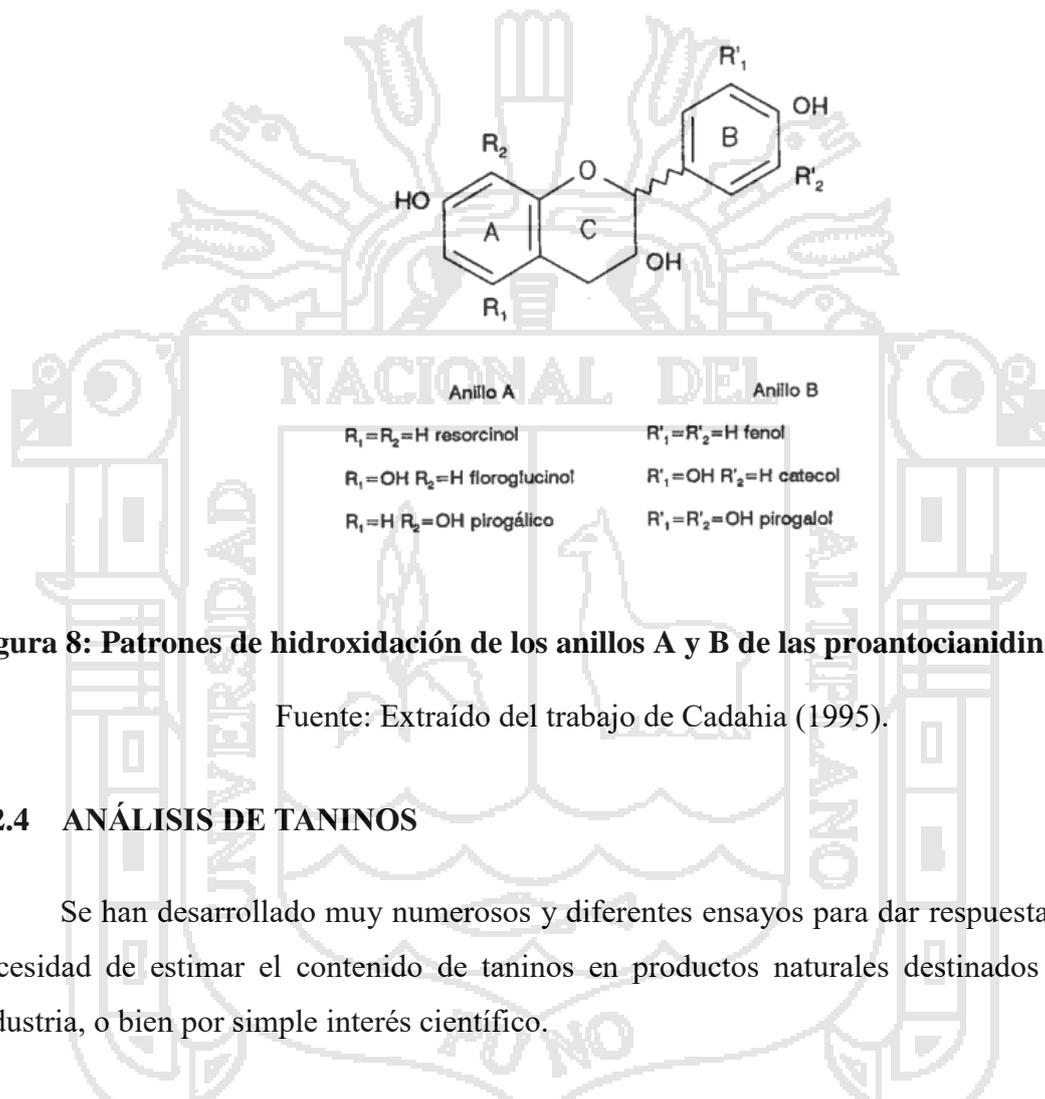


Figura 8: Patrones de hidroxidación de los anillos A y B de las proantocianidinas.

Fuente: Extraído del trabajo de Cadahia (1995).

2.2.4 ANÁLISIS DE TANINOS

Se han desarrollado muy numerosos y diferentes ensayos para dar respuesta a la necesidad de estimar el contenido de taninos en productos naturales destinados a la industria, o bien por simple interés científico.

Los métodos de valoración de taninos difieren considerablemente, tanto en la reacción química en que se basan como en el grado de especificidad. A pesar de ello, como es usual, no se dispone de métodos más o menos universales, válidos para cualquier tipo de muestra. Así, en una gran parte de los casos, se hace dificultosa la selección del ensayo más apropiado (Cadahia, 1995).

a) Análisis Cuantitativo**Ensayo de Fenoles Totales**

Los taninos son compuestos ricos en grupos fenólicos, de tal forma que los métodos útiles para la determinación de fenoles pueden ser utilizados también satisfactoriamente en el análisis de taninos. Los métodos más comunes para la determinación de fenoles totales son el método de Folin (Folin & Denis, 1915) y el del Azul de Prusia (Price & Butler, 1977), basados ambos en las propiedades redox de los fenoles. Hay que tener en cuenta que estos métodos no diferencian entre fenoles tánicos y no tánicos; o incluso entre compuestos fenólicos y otros no fenólicos fácilmente oxidables, como el ácido ascórbico.

El método de Folin se basa en la oxidación de los fenoles, en medio básico, mediante el reactivo de Folin-Ciocalteu (mezcla de complejos de los ácidos fosfowolfrámico y fosfomolibdico), produciéndose, por reducción del reactivo, una mezcla de complejos de wolframio y molibdeno que presenta una coloración azul característica. En el caso del método del Azul de Prusia, se produce, en primer lugar, una reducción del ión férrico a ión ferroso a la vez que la oxidación del fenol, seguidas de la formación del complejo iónico ferricianuro ferroso (Azul de Prusia) (Cadahia, 1995).

Mole y Waterman, 1987 mencionan que en la determinación de taninos, la formación de complejos fenol-metal coloreados también tiene utilidad. En particular, la diferente coloración de los complejos formados por el ión férrico en medio neutro, con los taninos hidrolizables y con los taninos condensados ha sido considerada, en algunos casos, como criterio o característica diferencial importante en la distinción de ambas clases de taninos.

Métodos Específicos de Taninos Hidrolizables

Método de la Rodanina (Inoue & Hagerman, 1988). El método se basa en la reacción de la rodanina (2-tio-4-cetotiazolidina) con los grupos hidroxilos adyacentes del ácido gálico, para dar un cromóforo, con máximo de absorción a 518 nm. La reacción es específica de ácido gálico libre y no se da ni con sus ésteres, ni con el ácido elágico, por lo que, en el caso del análisis de los galotaninos, se hace necesaria una hidrólisis previa llevada a cabo en medio ácido.

Método del ácido nitroso para elagitaninos. Este método es ampliamente utilizado, a pesar de sus inconvenientes. Los ésteres del ácido hexahidroxidifénico o elagitaninos reaccionan con el ácido nitroso para dar complejos coloreados que, bajo condiciones especiales como atmósfera de nitrógeno, pueden ser lo suficientemente estables como para ser utilizados en la valoración de elagitaninos. Sin embargo, este método presenta los inconvenientes de la interferencia del ácido gálico en la valoración de los elagitaninos, además de las dificultades de manipulación en el laboratorio (Cadahia, 1995).

El método desarrollado por (Wilson y Hagerman, 1990) determina el ácido elágico liberado por hidrólisis ácida de los elagitaninos, mediante valoración espectrofotométrica de las nitrosil-oximaquinonas del ácido elágico, derivados cromóforos formados bajo condiciones especiales de nitrosilación.

Métodos Cromatográficos

Los taninos se suelen presentar en el vegetal como mezclas complejas de polifenoles, cuya separación y análisis por técnicas cromatográficas supone un especial reto. Al tratarse de compuestos que presentan enlaces de hidrógeno intra e intermoleculares se asocian fácilmente con proteínas, hidratos de carbono y metales. La fortaleza de tales asociaciones puede afectar considerablemente la conformación molecular y las propiedades químicas y, por consiguiente, su comportamiento cromatográfico. Los métodos de separación deben también tener en cuenta éstas y otras características reactivas, como susceptibilidad a la oxidación, labilidad térmica y descomposición o reactividad en medio ácido o básico. En resumen, nos enfrentamos a separaciones y análisis complicados que requieren a menudo un tratamiento específico (Hagerman, 1990).

Cromatografía en columna. Ha sido la técnica más común para el aislamiento preparativo de proantocianidinas oligoméricas y elagitaninos, utilizando como relleno, concretamente, Sephadex LH-20 y como eluyentes, etanol o etanol-agua (Morimoto et al., 1988). A medida que se ha ido poniendo en evidencia la complejidad de los taninos, los métodos de fraccionamiento en columna han ido evolucionando hacia la utilización de otros.

2.2.5 BIOSÍNTESIS DE TANINOS

Las plantas vasculares terrestres sintetizan, además de polímeros estructurales mayoritarios como celulosa y lignina, una amplia gama de otros productos del metabolismo secundario: lignanos, ácidos fenólicos, taninos, alcaloides, terpenoides etc., cuya función en el vegetal para la mayoría de ellos es aún desconocida. Se considera que, en términos generales, los productos del metabolismo secundario de las plantas tienen papeles importantes en su crecimiento y desarrollo, así como en sus mecanismos de respuesta a condiciones ambientales desfavorables. En particular, los taninos, aunque considerados inicialmente como meros productos de desecho, hoy en día son contemplados, principalmente, como parte del mecanismo de defensa general de los vegetales

Elagitaninos y proantocianidinas son compuestos que presentan semejanza en muchas de sus propiedades biológicas, quizá en razón de que ambos tienen en común el ser capaces de precipitar proteínas, pero es obvio que sus rutas biosintéticas no tienen por qué ser coincidentes y, de hecho, son muy diferentes. Así, el precursor de los elagitaninos, el ácido gálico, parece ser biosintetizado directamente a partir del ácido siquímico, y sin embargo, las proantocianidinas son productos de las rutas biosintéticas generales: fenilpropanoides y malonil CoA. Por su implicación en el metabolismo general de los fenilpropanoides, se considera a dichas proantocianidinas como uno de los metabolitos mayoritarios más costosos para la célula vegetal, junto con la lignina y las proteínas, ya que a su formación se destina una parte significativa de la energía fotosintética. Por otra parte, la ruta de los fenilpropanoides, a la vez que lleva a la formación de las proantocianidinas, juega un papel importante en procesos metabólicos generales: así, la actividad de dicha ruta contribuye al mantenimiento de los niveles de nitrógeno inorgánico disponible, bajo condiciones limitantes de nitrógeno o de alta relación CIN (Lewis y Yamamoto, 1989).

2.2.6 APLICACIONES

a) Curtidos y peletería

La industria de curtidos y peletería tiene como objetivo la transformación de pieles de animales en cuero, producto resistente e imputrescible, de amplia utilización industrial

y comercial en la elaboración de calzado, prendas de vestir (guantes, confección), marroquinería y pieles.

El curtido de las pieles animales puede hacerse empleando agentes curtientes minerales, vegetales y sintéticos, o bien en casos muy especiales, mediante aceites de pescado o compuestos alifáticos sintéticos.

El curtido vegetal utiliza

Extractos de: cortezas, madera, hojas, frutos (Tara), agallas y de raíces. Los componentes de los extractos corresponden a los siguientes tipos de taninos: Pirocatecol, Pirogalol y Elágicos, todos ellos taninos hidrolisables o condensados.

Ambos tipos de taninos, hidrolisables y condensados, se emplean en la industria del cuero, por su gran poder curtiente, permitiendo obtener una amplia variedad de cueros, que se diferencian en flexibilidad y resistencia.

- Los hace inmune al ataque bacteriano.
- Aumenta temperatura de encogimiento.
- Impide que las fibras colágenos aglutinen en gramos al secar, para que quede un material poroso, suave y flexible.

b) En Medicina

En medicina se prescriben como astringentes. La propiedad ya comentada de coagular las albúminas de las mucosas y de los tejidos, crean una capa aislante y protectora que reduce la irritación y el dolor.

Externamente, los preparados a base de drogas ricas en taninos, como las decocciones, se emplean para detener pequeñas hemorragias locales; en inflamaciones de la cavidad bucal, catarros, bronquitis, quemaduras, hemorroides y demás. Internamente, son útiles contra la diarrea, enfriamiento intestinal, afecciones vesiculares, y como contraveneno en caso de intoxicación por alcaloides vegetales.

c) En Alimentación

En alimentación, originan el característico sabor astringente a los vinos tintos (de cuyo bouquet son en parte responsables), al té, al café o al cacao. Las propiedades de precipitación de los taninos son utilizadas para limpiar o clarear vinos o cerveza.

d) En la Industria

En la industria se utilizan para la fabricación de tintas y el curtido de pieles, gracias a la capacidad de los taninos para transformar las proteínas en productos resistentes a la descomposición. En este proceso se emplean determinados taninos, los más utilizados son los procedentes de la acacia, el castaño, la encina, el pino o la bastarda.

Se emplean en la industria textil por su capacidad de reaccionar con las sales férricas, los cuales dan lugar a productos negro-azulados adecuados para tintes. Igualmente son utilizados como mordientes para la aplicación de tintes en tejidos, coagulantes de gomas, o aprestos para papeles o sedas.

También se menciona su empleo como precipitantes para suspensión de arcilla.

Los taninos hidrolizables encuentran amplia aplicación debido a sus propiedades antioxidantes y su habilidad para formar complejos solubles e insolubles con las proteínas. Por ello se emplea en la industria de alimentos, farmacéutica y en cervecería. En este último campo, por ejemplo, se usan como estabilizadores de la cerveza: en el producto que no a sido recientemente preparado, las proteínas se combinan con los polifenoles para formar complejos que son responsables de la presencia de turbidez. Al agregar los taninos, el nivel de proteínas es disminuido a un valor apropiado y se aumenta así el tiempo de almacenamiento de la cerveza. En la industria farmacéutica, se emplean para contraatacar el efecto de los alcaloides y el envenenamiento por sales de metales, inactivándose éstos por precipitación.

En la industria de alimentos se puede por ejemplo, remover impurezas proteínicas por precipitación con taninos; emplearlo en la preservación y maduración de alimentos, aprovechando sus propiedades antisépticas y antioxidantes; así como en la clarificación del vino. Su aplicación en otros campos está orientada, por ejemplo, a la extracción de Pb, Fe, Ca, Ba, y Ra presentes en soluciones, por precipitación con gelatina y taninos; al

efecto anticorrosivo en superficies de Fe, expuestos al medio ambiente; al empleo en la elaboración de tintas; como recubrimiento protector de Zinc y aleaciones del mismo metal.

2.3 MARCO CONCEPTUAL

2.3.1 LIXIVIACIÓN

Es un proceso de extracción de sustancias que forman parte de un sólido mediante el empleo de una segunda fase, generalmente líquida. Es pues una técnica de separación que se diferencia de la disolución porque una parte sustancial del sólido no desaparece después del proceso. Se emplea profusamente en la industria química, minera y en la vida ordinaria (lavar ropa y hacer café) (Luque de Castro, et al., 1993).

2.3.2 PIROGÁLICOS

Actualmente se les llama taninos Hidrolizables, porque procedían del pirogalol, por destilación seca. Se diferencian dos grupos, los galotaninos y los elagitaninos. Son ésteres de ácidos fenólicos y de osas, se denominan así por ser fácilmente hidrolizables por ácidos, bases, enzimas (Cadahia, 1995).

2.3.3 HIDRÓLISIS

Se llama hidrólisis (del griego: hudōr = agua; y lisis = pérdida o disociación) a una reacción ácido-base entre una sustancia, típicamente una sal, y el agua. Esta reacción es importante por el gran número de contextos en los que el agua actúa como disolvente. También se aplica a algunas reacciones ácido-base en las que participa el agua y se rompe un enlace covalente.

Al ser disueltos en agua, los iones constituyentes de una sal se combinan con los iones hidronio u oxonio, H_3O^+ o bien con los iones hidroxilo, OH^- , o ambos. Dichos iones proceden de la disociación o autoprotólisis del agua. Esto produce un desplazamiento del equilibrio de disociación del agua y como consecuencia se modifica el valor del pH (Fraume, 2006).

2.3.4 MONÓMERO

El monómero (del griego mono, uno y meros, parte) es una molécula de pequeña masa molecular que unida a otros monómeros, a veces cientos o miles, por medio de enlaces químicos, generalmente covalentes, forman macromoléculas llamadas polímeros (Fraume, 2006).

- Los aminoácidos son los monómeros de las proteínas.
- Los nucleótidos son los monómeros de los ácidos nucleicos.
- Los monosacáridos son los monómeros de los glúcidos.



III. MATERIALES Y METODOS DE INVESTIGACIÓN

3.1 LUGAR EXPERIMENTAL

Los análisis se realizaron dentro de la ciudad universitaria de la Universidad Nacional del Altiplano de la ciudad de Puno. Los laboratorios utilizados son los de la Escuela Profesional de Ingeniería Agroindustrial y el Mega-laboratorio en el área de análisis ambiental de la UNA-Puno.

- **Ubicación Geográfica:** Se ubica en el Av. Floral N° 1153, Campus Universitario ciudad de Puno, Provincia de Puno, Departamento de Puno. con una altitud de 3 832 m.s.n.m.
- **Características Físicas:** El Área Circunlacustre (3,810 a 3,900 m.s.n.m.) está influenciada por el efecto termorregulador climático del Lago Titicaca, originando un medio favorable para la actividad agropecuaria; su clima es frío atemperado y seco con excursiones térmicas bien marcadas entre el día y la noche. La formidable elevación del altiplano y su condición geográfica única en el mundo, hace que en la práctica haya sólo dos estaciones climáticas bien diferenciadas. El invierno que absorbe al otoño y va de mayo a octubre, con noches frías, pero con días soleados y de intensa luminosidad. La primavera que se une al verano, es la época de lluvias y se extiende de noviembre a abril. La temperatura promedio es de 9°C, teniendo días cálidos de 24°C y noches frías con temperaturas de 2 a 3°C.

3.2 MATERIAL EXPERIMENTAL

3.2.1 MATERIA PRIMA

Los experimentos se llevaron a cabo utilizando como materia prima al polvo de Tara (*Caesalpinia spinosa*) obtenido de la vaina (cascara) del fruto de la Tara cuyas muestras fueron obtenidas del valle de Mollepata en el departamento del Cuzco teniendo en cuenta que fueran frutos maduros (rojizo-café claro) para luego seleccionarlas teniendo en cuenta la homogeneidad de color y ausencia de defectos superficiales, deshidratados, separados de las semillas, trillarlos, molidos y tamizados para tener partículas de la vaina de la tara entre 0,42 mm a 2 mm de diámetro.

3.2.2 SELECCIÓN DE LAS MUESTRAS

El método de muestreo usado fue no probabilístico por cuotas, donde se dividió las áreas de muestreo según las características requeridas como son:

- Árboles de entre 15-60 años de edad.
- Altura de la copa de 3.5-5 m por encima del suelo.
- Crecimiento no silvestre (con intervención de la mano del hombre).

Tenemos una población aleatoria aglomerada, esto a razón en la zona los plantones de tara (elementos) están ordenados al azar, el método dirige a tomar unidades de muestra hasta completar la cuota necesaria de cada uno de los estratos respecto a las variables de distribución.

La muestra se extrajo a la altura de 2 m respecto a la superficie del suelo, se recolectaron frutos maduros (rojizo a café claro) a punto de caer de las ramas.

Se obtuvieron 68 muestras (ver ANEXO N° 01) de 200 g c.u. Se necesitó 13.6 Kg de tara en fruto en total.

En el Cuadro 1 se observa las características dimensionales de la tara en estudio, tanto para las vainas como para las semillas.

Cuadro 1: Características dimensionales de las vainas y semillas de tara.

Parámetro	Vaina (cm)	Semilla (mm)
Largo	7,7 +/- 1,0	7,2 +/- 0,5
Ancho	1,4 +/- 0,1	5,4 +/- 0,7
espesor	---	2,9 + 0,7

FUENTE: Elaborado por el Investigador.

Los datos corresponden al promedio y la desviación Estándar de 20 determinaciones (n=20).

Las dimensiones de las vainas se encuentran en los rangos establecidos por FAO (2007), a través de su sistema de información de recursos de alimentación animal, para

vainas de origen africano, las cuales miden de 5 a 10 cm de largo y 1 cm de ancho. No se encontró información específica en cuanto a dimensiones de las semillas.

3.3 MATERIALES Y EQUIPOS

3.3.1 SOLVENTES

- Alcohol metílico comercial (90 % de pureza).
- Acetona industrial (90% de pureza).
- Alcohol etílico comercial (85% de pureza).

3.3.2 REACTIVOS Y INSUMOS

- Agua destilada y bi-destilada.
- Metanol (CH₃OH) p.a. Merck, Darmstadt, Alemania .
- Ácido gálico 99.9 % Sigma-Aldrich, Steinheim, Alemania.
- Rhodanine 99.9 % de pureza (2-Thio-2,4-thiazolidinedione) procede de la empresa ARCOMER.
- Ácido sulfúrico (H₂SO₄) p.a Winkler Ltda., Argentina.

3.3.3 MATERIALES

- 04 Matraces. (De vidrio Pírex, con capacidad de 150 ml.- 1000 ml.).
- 05 Vasos de precipitados. (500 ml. de capacidad, de vidrio Pírex).
- 02 Varillas (30 cm. de longitud por 1 cm. de diámetro, de vidrio pírex).
- 25 Probetas graduadas. (25 ml. De capacidad, de vidrio Pírex).
- 10 Lunas de reloj (10 cm de diámetro, de vidrio pírex).
- 02 Erlenmeyer. (Pírex, 150 ml.- 1000 ml.
- 05 Pipetas (5,10 y 20 ml. de capacidad).
- 04 Balones aforados (Pírex 100 ml.- 250 ml.).
- Tubos de ensayo de 1.6 cm de diámetro y 13 cm de largo.
- Pinzas para tubos de ensayo.
- Tamiz marca VWR Científica, A. S. T. M. Especificación E-11, mallas No. 10 y No. 40.
- 05 Matraces de 25 ml.

- 05 Erlenmeyer de 25 ml.
- Rejillas (para Probetas, Erlenmeyer y Matraces).
- Picetas (100 y 50 ml).
- 05 Fiolas de 25 ml.

3.3.4 EQUIPOS

- Equipo SOXHLET (capacidad 100 ml).
- Equipo de destilación de agua (capacidad 1lt. / hora).
- Agitador magnético (220 V).
- Cocinilla con rejilla (220 V).
- Termómetro de mercurio (de 15°C – 100°C).
- Espectrofotómetro SHIMADZU UV – 1203.
- Balanza analítica con precisión de cuatro cifras significativa. TOLEDO METTLER.
- Refrigeradora (5°C promedio).
- Molino de martillo (rejilla de 5 mm de orificios).
- Secador eléctrico de bandejas de contacto directo con flujo transversal.

3.3.5 OTROS

- Papel aluminio (200 gr).
- Cinta de embalaje (2" de grosor).
- Bolsas de polietileno con cierre hermético.
- Ollas de acero inoxidable (numero 18).
- Guantes desechables.
- Frascos herméticos de 10 ml.

3.4 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Los procesos realizados son para obtención del material de análisis, experimentándose respecto al tipo de solvente y los factores tiempo, cantidad de materia prima, temperatura y porcentaje de solvente en el orden respectivo para posteriormente analizar el rendimiento de la extracción de taninos y su concentración de ácido gálico.

3.4.1 PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DEL MATERIAL DE ANÁLISIS

En la Figura 9 se tiene el diagrama de flujo para realizar el acondicionamiento de la muestra para su posterior proceso experimental, dicho material resultante será polvo de la vaina (cascara) del fruto de la tara.

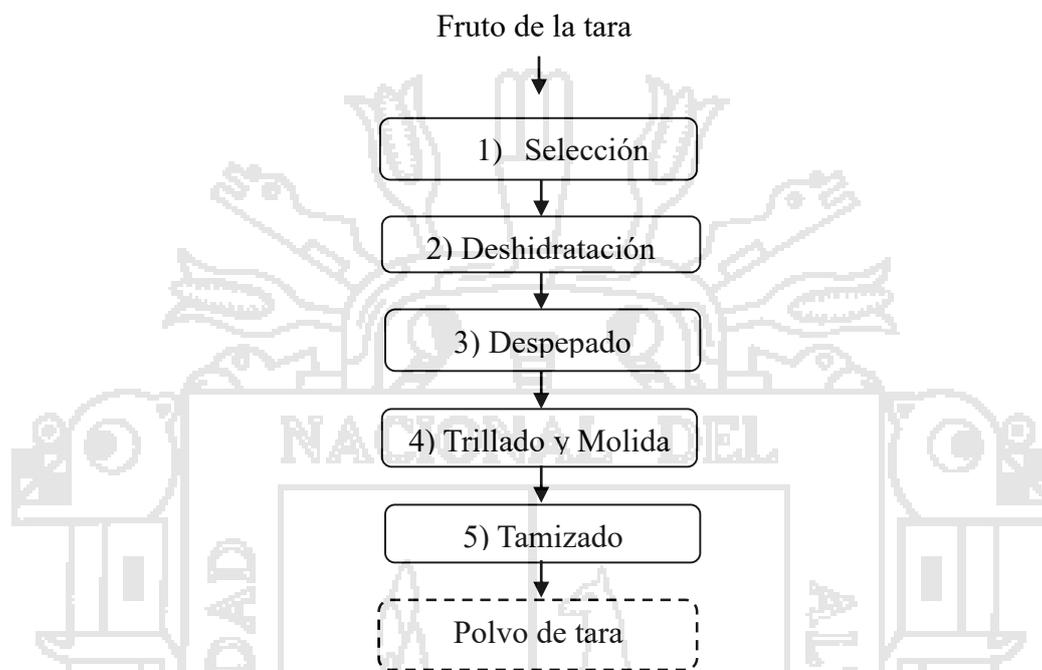


Figura 9: Diagrama de flujo del acondicionamiento del material experimental.

Fuente: Elaboración propia del Investigador.

- 1) **Seleccionado.**- Se escogió los materiales extraños (ver Figura 10), defectuosos y se separa la vaina del fruto entero de color marrón – café (ver Figura 11).



Figura 10: Vainas defectuosas y aceptables.

FUENTE: Fotografía tomada por el Investigador.



Figura 11: Vainas sanas clasificadas por intensidad de coloración.

FUENTE: Fotografía tomada por el Investigador.

- 2) **Deshidratado.**- Se tendió sobre taburetes cubiertos con yute, sobre este se extendió una cama con el fruto de un espesor no mayor de 5 cm de altura. El deshidratado se realizó a temperatura ambiente y a la intemperie del sol, por un periodo de 5 días. Se almacenaron en bolsas de papel de 10 kg, el almacenado se realizó en un ambiente seco y frío.
- 3) **Despepado.**- Se rompió las vainas manualmente y se extrajo las semillas (pepillas) del fruto quedando solamente la cascara (ver Figura 12).



Figura 12: Semillas de tara.

FUENTE: Fotografía tomada por el Investigador.

- 4) **Trillado y Molido.**- La cascara se colocó en una trilladora donde se partieron y se redujeron a menos de 5 cm de diámetro y seguidamente con ayuda del molino de martillo con una rejilla con orificios de 3 mm de diámetro, donde se redujo el tamaño de partícula a ≥ 3 mm de diámetro (ver Figura 13), se recolecto en bolsas transparentes de polipropileno de alta densidad de 1 kg.



Figura 13: Vaina de la Tara Trillada y Molida.

FUENTE: Fotografía tomada por el Investigador.

- 5) **Tamizado.**- Con ayuda de los tamices de malla N° 10 (2 mm) y N° 40 (0.42 mm), se tomaron el producto que paso por el tamiz N° 10; pero no paso por el tamiz N° 40. Se embolsaron en bolsas transparentes de polipropileno de alta densidad de 50 gr. El almacenado se realizó en un ambiente seco, temperatura ambiente y alejado de la luz solar, sobre taburetes (≥ 10 cm altura).

3.4.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL PARA EL TIPO DE SOLVENTE

La metodología para el procedimiento de extracción empleado se basa fundamentalmente en los métodos descritos por Cadahia (1995); Pérez Tello (1990); Walleska (1994); Saravia Molina, et al. (2002) y Hernández Ortega (2007).

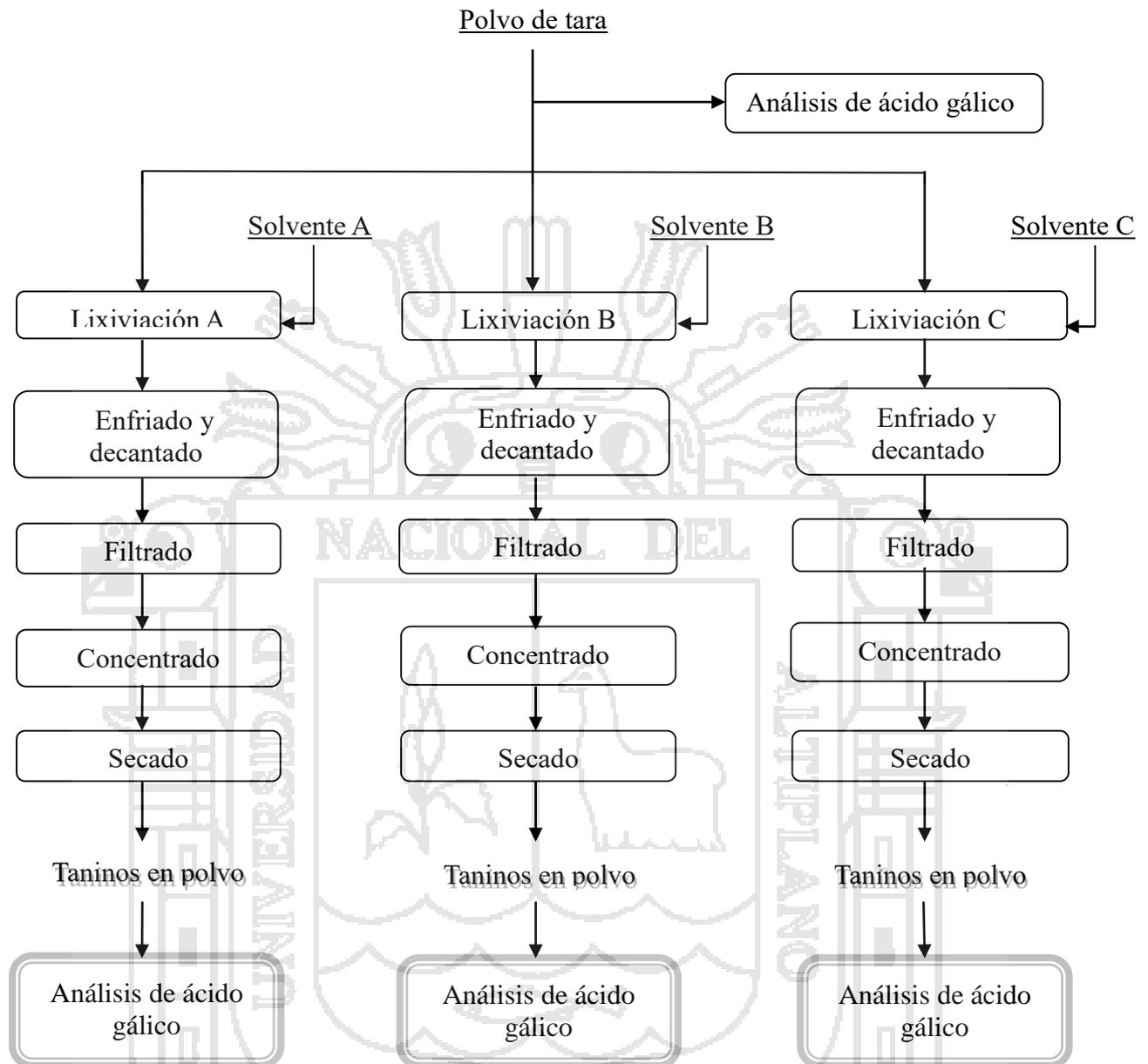


Figura 14: Diagrama de flujo del procedimiento de extracción de taninos respecto al tipo de solvente.

- 1) **Lixiviación.-** En este proceso se utilizó tres tipos de solventes, las lixivitaciones son las siguientes:

Lixiviación A.- Se pesó 5 g de polvo de tara, diluyéndolo en 100 ml. de solvente A (90% agua - 10% metanol), durante 20 minutos a una temperatura de 50 °C.

Lixiviación B.- Se pesó 5 g de polvo de tara, diluyéndolo en 100 ml. de solvente B (90% de agua - 10% etanol), durante 20 minutos a una temperatura de 50 °C.

Lixiviación C.- Se pesó 5 gr de polvo de tara, diluyéndolo en 100 ml. de solvente C (90 % de agua - 10% de acetona), durante 20 minutos a una temperatura de 50 °C.

- 2) **Enfriado y decantado.-** Los material después del proceso de lixiviación se establecieron sobre una superficie que no cause un shock térmico como es el papel corrugado esto durante un periodo de 30 min, junto con el enfriado tuvo un efecto de decantación donde las partículas de material experimental se asientan en la base de los materiales de laboratorio esto para facilitar el proceso siguiente.
- 3) **Filtrado.-** Se filtró con papel wathman N°40, esto bajo el efecto de la presión atmosférica (gravedad de la tierra).
- 4) **Concentrado.-** Se concentró el extracto a una temperatura menor a 50° C, por 40 minutos, hasta reducir a un volumen promedio de 25 ml.
- 5) **Secado.-** Se colocó en lunas de reloj para el proceso, seco en el secador a 70° C por 60 minutos después se puso las muestras en recipientes de vidrio herméticos de 20 ml en un ambiente seco y alejado de la luz solar a temperatura ambiente.

3.4.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL PARA LOS FACTORES DE LIXIVIACIÓN

El método utiliza polvo de tara como materia prima para el proceso de lixiviación, el método se muestra en la Figura 15, la metodología para el procedimiento de extracción empleado se basa fundamentalmente en los métodos descritos Pérez T. (1993) y Meneses Reyes, et al. (2008).

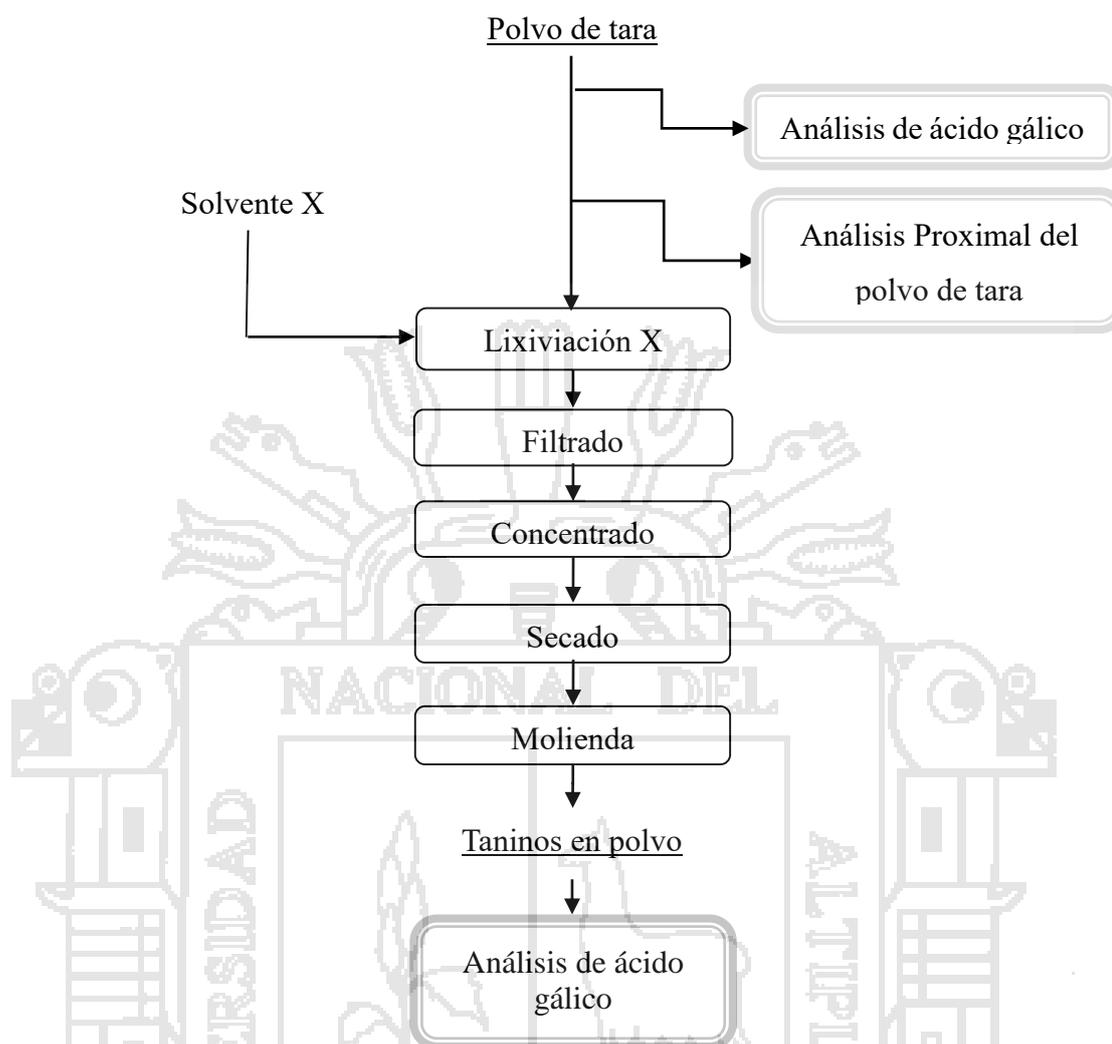


Figura 15: Diagrama de flujo del procedimiento experimental para los factores de lixiviación.

Fuente: Elaboración por el Investigador.

- 1) **Lixiviación X.**- Este proceso se controló en forma experimental los parámetros de temperatura, tiempo, proporción entre solventes y concentración de materia prima, usando el etanol como solvente. Se utilizó balones de 100 ml.
- 2) **Filtrado.**- Después de esperar un tiempo hasta el enfriado del producto se filtró con papel wathman N°40, por presión atmosférica (gravedad de la tierra).
- 3) **Concentrado.**- Se concentró a menos de 30° C se usaron vasos de precipitación, se concentró hasta que alcanzaron el volúmenes de 20 - 25ml.

- 4) **Secado.**- Se secaron en el secador a 70° C por 180 - 240 minutos la variación del tiempo es por tener que esperar a que cada muestra obtenga un peso continuo.
- 5) **Molienda.**- Se molió con ayuda del matraz para tener elementos de tamaños menores al 1 mm Se colocaran en pomos de vidrio con cierre hermético. En un ambiente seco y alejado de la luz solar a temperatura ambiente.

3.5 FACTORES DE ESTUDIO

Se usaron los factores por separado para poder realizar los experimentos por etapas. Esta dada por el primer y segundo objetivos.

3.5.1 FACTORES DE ESTUDIO DEL PRIMER OBJETIVO

El factor de estudio está dado por:

a) Factor Tipo de solvente:

- Solvente A.- Metanol - Agua (10% metanol - 90% agua).
- Solvente B.- Etanol - Agua (10% etanol - 90% agua).
- Solvente C.- Acetona -Agua (10 % de acetona - 90% de agua).

3.5.2 FACTORES DE ESTUDIO DEL SEGUNDO OBJETIVO

El factor de estudio está dados en el siguiente cuadro donde se observa cada factor y los rangos que se tomaran en la experimentación, los cuales son:

Cuadro 2: Valores de los factores de estudio.

DESCRIPCIÓN	MÍNIMO	MÁXIMO
Proporción de concentración del solvente	40 %	60%
Tiempo de Lixiviación	20 min	60 min
Temperatura	50 °C	70 °C
Materia Prima - Solvente	2 : 100	5 : 100

3.6 PROCESO DE ANÁLISIS

3.6.1 CUANTIFICACIÓN DE ÁCIDO GÁLICO POR COLORIMETRÍA CON RHODANINE

Tanto en los factores del primer y segundo objetivo se miden utilizando el ensayo espectrofotométrico reportado por Hagerman y Inoue (1988), que se menciona a continuación:

Las muestras (50 mg) de tanino de tara se diluyen en 5 ml de 2N H₂SO₄, se punieron en tubos de ensayo evacuados y se les dejó enfriar. Los tubos fueron sellados y se calentados durante 12 horas a 100 ° C. Los tubos fueron enfriados, aforados a 50.0 ml con agua destilada. Continuación se agregara 1,5 ml rodanina metanólica (0,667 g de rodanina en 100 ml de metanol) y 1,0 ml de muestra, se mezclaron. Después de exactamente 5 minutos se añadió 1,0 ml de la solución de KOH 0,5 N (2,8 g de KOH en 100 ml de agua destilada). Después de 2,5 min, la mezcla se diluye hasta 25.0 ml con agua destilada durante 5-10 min. Más tarde se midió la Absorbancia a 460 nm. El ácido gálico comercial se utilizó como estándar (ácido 0,10 mg / ml en 0,2 N de H₂SO₄) y los datos se basaron en experimentos a llevar a cabo por duplicado.

3.6.2 ANÁLISIS PROXIMAL DE LA TARA EN POLVO

a) Determinación De Humeda

Se realizara por desecación en una estufa a 65°C con una muestra de 5 g, hasta lograr peso constante durante 12 horas, la determinación de humedad se realizara por diferencia de peso entre el peso inicial y el peso final, obteniéndose el porcentaje de humedad con la Ecuación 2 (AOAC INTERNATIONAL, 1998).

Ecuación 1:

$$\% \text{ de humedad} = \frac{\text{peso inicial} - \text{peso final} \times 100}{\text{Gr. de muestra.}}$$

b) Determinación de proteína total

Se determinó por el método semi-microkjedahl, usando el factor de 6.25 para convertir el nitrógeno a proteína total. El procedimiento comprende 3 fases: digestión, destilación y titulación. Se pesó 0.1 g De muestra, se lleva a un balón Kjeldahl, se agrega 2.5 ml De ácido sulfúrico y se coloca en una cocina de digestión hasta que quede cristalizado. La muestra digerida se agrega NaOH, e inmediatamente se conecta el vapor para que se produzca la destilación, se coloca el refrigerador y se recibe destilado en el erlenmeyer con contenido de ácido bórico más indicadores de pH; la destilación termina cuando hay un viraje de color, luego se procede a la titulación con HCL. Se anotó el gasto y se promedió a hacer los cálculos con la Ecuación 3 (AOAC INTERNATIONAL, 1998).

Ecuación 2:

$$\% N = \frac{ml\ HCl \times normalidad \times Meq \times N_2 \times 100}{Gr\ de\ muestra.}$$

F= factor de conversión (6.25)

c) Determinación de grasas

Mediante el método de soxhlet, para lo cual se pesó 2 g de muestra, se empaqueta en un papel filtro Whatman N°2 se coloca el paquete en el cuerpo del aparato soxhlet, debe ser tarado libre de humedad (anotando peso) y luego agregar el hexano, seguidamente se conecta a una fuente de calor, al calentarse se evapora y asciende a la parte superior, allí se condensa por refrigeración y cae sobre la muestra, regresando al balón por sifón. Se evapora el hexano remanente en el balón con una estufa a 60°C y enfría en una campana. Los cálculos se realizaron con la Ecuación 4 (AOAC INTERNATIONAL, 1998).

Ecuación 3:

$$\% grasa = \frac{(peso\ del\ balon\ +\ grasa) - (peso\ de\ balon\ vacio)}{peso\ de\ la\ muestra.}$$

d) Determinación de cenizas

Se 30 minutos de calcinación, se saca el crisol y deja enfriar, con el disgregador se rompe las partículas incineradas en forma uniforme e introducir nuevamente el crisol, transcurrido el tiempo se saca el crisol y dejar enfriar a temperatura ambiente, colocar en un desecador y luego pesar. El porcentaje de cenizas de determina de la Ecuación 5 (AOAC INTERNATIONAL, 1998).

Ecuación 4:

$$\%cenizas = \frac{(\text{peso del crisol} + \text{cenizas}) - (\text{peso del crisol vacío})}{\text{peso de la muestra.}}$$

3.7 VARIABLES DE RESPUESTA

3.7.1 VARIABLES DE RESPUESTA PARA EL PRIMER OBJETIVO

a) Rendimiento en peso de taninos

Porcentaje de taninos en peso seco, unidad de medida “%” de rendimiento respecto al peso de la tara en polvo.

3.7.2 VARIABLES DE RESPUESTA PARA EL SEGUNDO OBJETIVO

Para los factores proporción entre disolventes, tiempo de lixiviación, temperatura y materia prima/ solvente. La variable de respuesta serán dos:

a) Rendimiento en peso de taninos

Porcentaje de taninos en peso seco, unidad de medida “%” de respecto al peso de la tara en polvo.

b) Concentración en ácido gálico

Porcentaje de ácido gálico puro por peso seco de la muestra, unidad de medida es de % de concentración de ácido gálico respecto al peso de la tara en polvo.

3.8 METODOLOGIA DEL ANÁLISIS ESTADÍSTICO

3.8.1 ANÁLISIS DEL PROCESO PARA EL TIPO DE SOLVENTE

En esta etapa se tuvo una evaluación de tres tipos de solventes (metanol-agua, agua-etanol y acetona-agua), buscando el que más destaque respecto al rendimiento de ácido gálico.

Se eligió por tener una solo factor de estudio el diseño completamente aleatorizado (DCA) y una prueba de Duncan (95%), se tiene como simulación el cuadro de datos siguiente:

Modelo matemático:

$$Y_{ij} = \mu + \tau_i + \varepsilon_{ij}$$

$i=1,2,\dots,t$ t = número de tratamientos
 $j=1,2,\dots,r_i$ r_i = número de repeticiones por tratamiento
 (Si $r_1=r_2=\dots=r_t$ entonces $r_i = r$)

Supuestos sobre los errores: ε_{ij} son variables aleatorias independientes, todas con idéntica distribución, la cual es normal con media 0 y varianza σ^2 .

Hipótesis en prueba: $H_0: \tau_1 = \tau_2 = \dots = \tau_i$

H_a : Existe por lo menos un efecto diferente

Tabla 7: Tratamientos y repeticiones para el DCA.

Repeticiones\Tratamientos	Metanol-agua	Agua-acido	Acetona-agua
I			
II			
III			

Fuente: elaborado por el Investigador respecto a lo propuesto por Tierrez Pulido & Vara Salazar (2004).

Tabla 8: Tabla de ANOVA.

Fuentes de variación	Grados de libertad	Sumas de Cuadrados (SC)	Cuadrados Medios (CM)	Fo
tratamientos	t-1	$\left(\frac{\sum_{i=1}^t y_{i.}^2}{r} \right) - \frac{y_{..}^2}{rt}$	SCtrat/gltrat	CMtrat/CMerror
error	t(r-1)	SCtot – SCtrat	SCerror/gerror	
Total	tr-1	$\left(\sum_{i=1}^t \sum_{j=1}^r y_{ij}^2 \right) - \frac{y_{..}^2}{rt}$		

Fuente: Elaborado por el Investigador respecto a lo propuesto por Tierrez Pulido & Vara Salazar (2004).

3.8.2 ANALISIS DEL PROCEDIMIENTO PARA LOS FACTORES DE LIXIVIACIÓN

En esta fase se utilizara el DCCR (Diseño Central Compuesto Rotable), ya que permite evaluar directamente la curvatura de un modelo y a partir de ella optimizar el diseño factorial.

Tabla 9: Cinco niveles de un diseño central compuesto (DCC).

Nivel codificado (xi)	Denominación
$-\alpha$	Nivel mínimo
-1	Nivel bajo
0	Nivel medio
+1	Nivel alto
$+\alpha$	Nivel máximo

El número de tratamientos fue obtenido por la ecuación 6.

Ecuación 5: Diseño compuesto central: $2^k +$ estrella

$$N = 2^k + 2k + n$$

Donde:

N = Número de tratamientos.

n = Constituye el número de puntos centrales.

k = Número de factores de estudio.

$$\text{Entonces tenemos: } N = 2^4 + 2(4) + 7$$

$$N = 31 \text{ tratamientos}$$

Atributos de la Superficie de Respuesta

- Clase de diseño : Superficie de Respuesta
- Nombre del Diseño : Diseño compuesto central: $2^4 +$ estrella
- Características del diseño : Rotable
- Nombre del archivo : análisis en static graphic

Diseño Base

- Número de factores experimentales : 4
- Número de bloques : 2
- Número de respuestas : 2
- Número de corridas : 62, incluyendo 7 puntos centrales por bloque
- Grados de libertad para el error : 46

Tabla 10: Valores extremos de los factores de estudio con solvente etanol.

Factores	Bajo	Alto	Unidades	Continuo
Solvente Etanol	40	80	%	Sí
Tiempo Lixiviación	20	60	min	Sí
Temperatura	50	70	°C	Sí
Materia Prima	20	120	Partes	Sí
Respuestas		Unidades		
Rendimiento		% de Taninos		
Concentración de Acido Gálico		% de Ac. Gálico		

FUENTE: Elaborado por el Investigador.

La matriz de diseño experimental se muestra en el ANEXO N°2, se muestra la codificación y el número de tratamientos evaluados para determinar los parámetros de rendimiento y concentración de ácido gálico.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 ANÁLISIS PROXIMAL DEL POLVO DE VAINAS DE LA TARA

En el Cuadro 3, se presentan los datos de la composición química proximal de del polvo de la vaina de tara, dichas características fueron determinadas de acuerdo a la metodología antes mencionada.

Cuadro 3: Porcentaje de la composición química proximal del polvo de tara expresado en gramos por 100 g de producto húmedo.

Componentes	Porcentaje en base húmeda.	Porcentaje en base seca
Humedad	9.47%	0
Proteínas	4.14%	4.52%
Grasa	0.28%	0.31%
Cenizas	3.40%	3.71%
Carbohidratos	5.86%	6.40%
Fibra	77.87%	85.06%

FUENTE: Elaborado por el Investigador.

Respecto a las vainas, el componente mayoritario es la fibra según lo enunciado por Cruz (2004), reportó la siguiente composición para los frutos (vainas y semillas en conjunto): humedad 11,7%; proteínas 7,17%; cenizas 6,24%; fibra bruta 5,3%; extracto etéreo 2,01%; carbohidratos 67,58%. Puesto que la información en cuanto a valores del análisis proximal es escasos, podemos decir que estos valores pueden variar de acuerdo a la zona de cultivo, condiciones en la que las plantas fueron cultivadas, y al manejo post cosecha.

En el área de las leguminosas, otra materia prima sobre la cual se han efectuado estudios de composición química, y que sería factible comparar con la tara, es la vaina de algarrobo (*Ceratonia siliqua* L.), la cual presenta un alto contenido de azúcares solubles (40-50 %), bajos contenidos de proteínas (3-4 %), bajos contenidos de lípidos (0,4-0,8%) y una gran cantidad de polifenoles, principalmente taninos condensados (Kumazawa, 2002), el contenido de proteínas y lípidos son similares a los obtenidos en el presente estudio para la vaina de tara.

Otro estudio, realizado en vaina de algarrobo (*Ceratonia siliqua* L.) Avallone et. al. (1997) citado por Fernández Otelo (2008) mostró resultados más similares a la tara en cuanto a composición proximal, con un 7% de humedad, 3% de cenizas, 3% de proteínas, 0,6% de grasa, 34% de sacarosa, 4% de D-glucosa, 6% de D-fructosa y 0,8% de almidón.

4.2 ANÁLISIS DEL TIPO DE SOLVENTE DE EXTRACCIÓN EN EL PROCESO DE LIXIVIACIÓN A PARTIR DEL POLVO DE TARA (*Caesalpinia spinosa*)

En el Cuadro 4 se muestra los resultados de los experimentos realizados con los tres tipos de solvente por triplicado, el etanol en su valor promedio es sobresaliente con referencia a los solventes acetona y metanol, el rendimiento de recuperación utilizando etanol es de 61% de concentrado de taninos respecto al peso inicial de la muestra de polvo de Tara.

Cuadro 4: Resultados del tratamiento respecto al tipo de solvente.

Observaciones	Factor solvente		
	Acetona	Etanol	Metanol
1	49.60 %	59.80 %	48.00 %
2	44.80 %	62.40 %	54.00 %
3	55.60 %	60.80 %	55.00 %
Promedio	50.00 %	61.00 %	52.33%

FUENTE: Elaborado por el Investigador.

Es preciso considerar que el aumento del contenido de agua de los disolventes puede favorecer la extracción de taninos pero también a la vez producirse degradación hidrolítica (Cadahia, 1995), pudiendo no resultar incrementado el contenido taninos totales del extracto tanto como se esperaba por lo que se usó concentraciones iguales de cada solvente.

La idoneidad de las mezclas acetona-agua o metanol-agua como disolventes en la extracción de taninos varía probablemente con la especie y el tejido vegetal de que se trate (Hagerman, 1987), pero, a pesar de todo se han formulado algunas generalizaciones en nuestro caso el metanol es el de mayor rendimiento.

La capacidad extractiva del metanol parece disminuir a medida que aumenta el tamaño de los polímeros tánicos a extraer (Goldstein y Swain, 1963; Foo y Porter, 1980), mientras que tal efecto aparentemente no se da con la acetona (Cadahia, 1995).

Hagerman (1988) obtuvo rendimientos algo inferiores en fenoles totales cuando utilizaban acetona acuosa frente a metanol acuoso para la extracción de taninos de hojas de distintas especies vegetales.

El Cuadro 5 indica las características estadísticas de los tres solventes en forma comparativa, que son el promedio de los tratamientos el cual es numéricamente distinto donde el etanol tiene el mayor valor, la desviación estándar en relación a la acetona y metanol es mayor con respecto al etanol que es de 1.31, siendo su coeficiente de variación de 2.15% con un rango pequeño respecto a los otros dos solventes que tienen coeficientes de variación mayores.

Cuadro 5: Resumen estadístico del factor Tipo de solvente.

	Recuento	Promedio	Desviación Estándar	Coefficiente de Variación	Mínimo	Máximo	Rango
Acetona	3	50.00	5.41	10.82%	44.8	55.6	10.8
Etanol	3	61.00	1.31	2.15%	59.8	62.4	2.6
Metanol	3	52.33	3.78	7.23%	48.0	55.0	7.0
Total	9	54.44	6.04	11.10%	44.8	62.4	17.6

FUENTE: Elaborado por el Investigador.

En el Cuadro 6, se realiza el análisis de ANOVA para determinar si el rendimiento de la extracción de taninos de los tres solventes es distinto. La razón-F, que en este caso es igual a 6.66912 y mayor que el Valor-P denotan la existencia de significancia dentro de las medias de los solventes, puesto que el valor-P de la prueba-F es menor que 0.05, existe una diferencia estadísticamente significativa entre las medias de las tres variables con un nivel del 95.0% de confianza.

Cuadro 6: ANOVA para los tratamientos de los tres solventes respecto al rendimiento.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P	Significancia
Tratamiento	201.556	2	100.778	6.67	0.0299	*
Error	90.6667	6	15.1111			
Total (Corr.)	292.222	8				

FUENTE: Elaborado por el Investigador.

Para determinar cuáles medias es significativamente diferentes de las otras, se muestra la Pruebas de Múltiples Rangos, la prueba de Duncan al 95% de confianza es la escogida. El Cuadro 7 muestra la comparación múltiple para determinar cuáles medias es significativamente diferentes de otras. La mitad inferior el etanol con respecto a los otros dos solventes es estadísticamente diferente en las dos comparaciones que se realiza con un nivel del 95.0% de confianza. En la parte superior del Cuadro 7, se han identificado 2 grupos homogéneos según la alineación de las X's en la columna grupos homogéneos en el primer grupo es no existe diferencia estadísticamente significativas entre la acetona y el metanol como solventes en el proceso de lixiviación y el segundo grupo que le conforma solamente el etanol con respecto al rendimiento. El método empleado para discriminar entre las medias es el procedimiento de comparación múltiple de Duncan. Con este método hay un riesgo del 5.0% al decir que uno o más pares son significativamente diferentes, cuando la diferencia real es igual a 0.

Cuadro 7: Análisis al 95 % de Confianza de Duncan.

	Casos	Media	Grupos Homogéneos
Acetona	3	50.0	X
Metanol	3	52.3333	X
Etanol	3	61.0	XX
Contraste		Significancia	Diferencia
Acetona - Etanol		*	-11.0
Acetona - Metanol			-2.33333
Etanol - Metanol		*	8.66667

FUENTE: Elaborado por el Investigador.* indica una diferencia significativa.

El Figura 16 muestra las medias de los solventes respecto a su rendimiento en la extracción de taninos, el etanol difiere de los demás solventes, como solvente es el más destacado dentro de los tres tipo de solvente que se estudió llegando a un rendimiento alto de 62.4% siendo elegido como el solvente más destacado entre los tres experimentados.

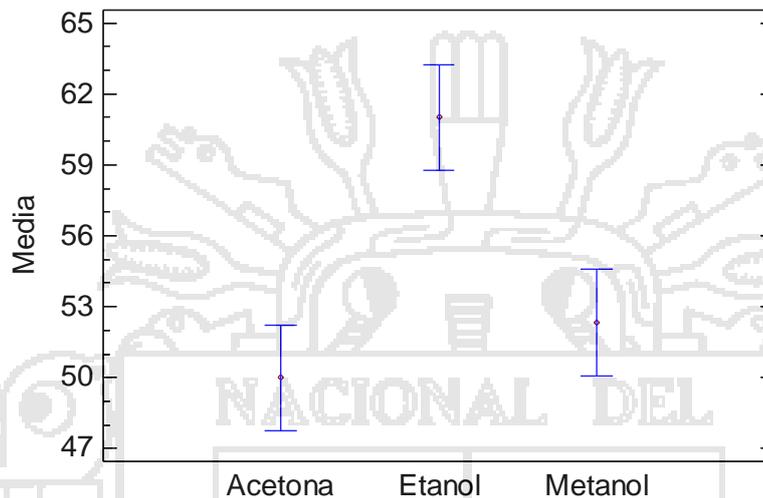


Figura 16: Grafica de Medias y Errores Estándar del factor tipo de solvente.

FUENTE: Elaborado por el Investigador.

4.3 ANÁLISIS DE LOS FACTORES DEL PROCESO DE LIXIVIACIÓN A PARTIR DEL POLVO DE TARA (*Caesalpinia Spinosa*)

4.3.1 ANÁLISIS RESPECTO AL RENDIMIENTO EN PESO DE TANINOS

Como podemos observar en el ANEXO N° 02 que representa el análisis de atributos y su codificación respecto al análisis estadístico con ayuda del programa StatGraphics Centurión V 15, muestra la variación del rendimiento para cada uno de los 62 tratamientos en función de los factores concentración del solvente, tiempo, temperatura y relación Muestra –Solvente se observa un mayor rendimiento para las condiciones solvente = 60 por ciento de etanol, tiempo = 40 minutos, temperatura = 60 °C y relación Muestra -Solvente = 3.5 g:100 ml.

Como podemos observar en el Cuadro 8 se presenta el análisis de varianza para el rendimiento, la tabla ANOVA prueba la significancia estadística de cada efecto comparando su cuadrado medio contra un estimado del error experimental. En este caso, 8 efectos tienen un valor-P menor que 0.05, indicando que son estadísticamente significativas, diferentes de cero con un nivel de confianza del 95.0%, el R-Cuadrada es 86.0714% de variabilidad en Rendimiento con lo que su confiabilidad es alta. El R-cuadrada ajustada, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 81.9224% que de igual manera nos ofrece una confiabilidad alta. El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es 3.3918.

Cuadro 8: Análisis de Varianza para Rendimiento.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Valor-P	Significancia
A:Solvente	97.8409	1	97.8409	0.0055	*
B:Tiempo	0.747502	1	0.747502	0.7999	NS
C:Temperatura	15.3341	1	15.3341	0.2543	NS
D:Materia Prima	580.534	1	580.534	0.0000	**
AA	4.20403	1	4.20403	0.5485	NS
AB	208.539	1	208.539	0.0001	**
AC	218.771	1	218.771	0.0001	**
AD	15.8063	1	15.8063	0.2472	NS
BB	605.666	1	605.666	0.0000	**
BC	6.57938	1	6.57938	0.4534	NS
BD	114.496	1	114.496	0.0028	*
CC	3.98229	1	3.98229	0.5592	NS
CD	19.1117	1	19.1117	0.2039	NS
DD	1301.54	1	1301.54	0.0000	**
bloques	181.945	1	181.945	0.0002	**
Error total	529.197	46	11.5043		
Total (corr.)	3799.35	61			

En la Gráfico 1: Diagrama de Pareto Estandarizada para **Rendimiento**. Se muestra una representación gráfica del análisis de varianza donde se observan los factores más influyentes, en su respectivo orden, sobre el proceso de extracción del Tanino. Los efectos de color azul (-) son inversamente proporcionales a la variable de respuesta (DD, BB, D, AC, AB, BD, AD, C, BC, AA), mientras que los de color plomo (+) son efectos directamente proporcionales a la variable de respuesta. El diagrama incluye una línea vertical cuya ubicación depende del intervalo de confianza determinado (95% para el caso de estudio). Todo efecto que sobrepase la línea será de considerable significancia para el proceso. Del diagrama se observa claramente que el factor más influyente sobre el proceso es el factor cuadrático de la relación materia prima/solvente. Esto indica que un cambio en el factor cuadrático de la relación materia prima/solvente tendrá un efecto relevante inverso que cualquier otro cambio de otra variable, por lo cual el factor DD es la de mayor

importancia en el control del proceso. Las otras interacciones por detrás de la línea son fuentes insignificantes de variación para el proceso.

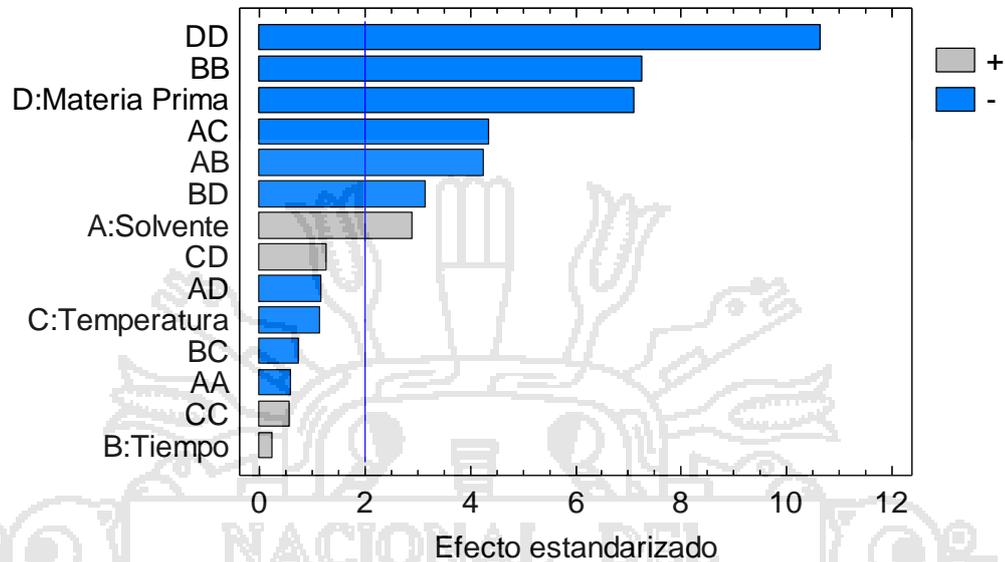


Gráfico 1: Diagrama de Pareto Estandarizada para Rendimiento.

FUENTE: Elaborado por el Investigador.

Cadahia (1995), menciona en lo que respecta al efecto del tiempo de maceración en la extracción, es de destacar que su prolongación desde 24 a 72 horas no dio como resultado el incremento de los niveles de fenoles totales extraídos, ni en madera ni en corteza, y con ninguno de los dos disolventes estudiados. Esto concuerda con el estudio presente donde el tiempo el de menor importancia en comparación de los de más factores, a excepción de su factor cuadrático que está en segundo lugar de significancia..

En la Gráfico 2 se puede observar los cuatro factores de estudio. El efecto particular de cada una de las variables de entrada sobre la variable de respuesta puede observarse con mayor claridad. Las representaciones de los efectos del solvente, el tiempo, la temperatura, y la relación materia prima/solvente presentan pendientes que explican la gran significancia de estos efectos para el proceso y la sensibilidad de la variable de respuesta a estos factores, fenómeno que ya se observaba en el diagrama de Pareto estandarizado.

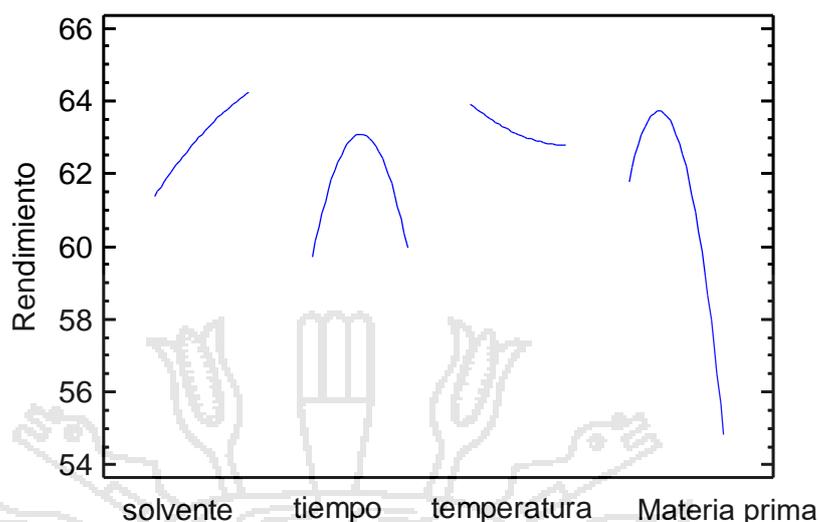


Gráfico 2: Grafica de Efectos Principales para Rendimiento.

FUENTE: Elaborado por el Investigador.

El Gráfico 3 dejar ver que el rendimiento y el solvente son directamente proporcionales, existe una marcada influencia de la concentración del solvente sobre el rendimiento, debido a que la curva no llega a un cambio inverso en la pendiente existe la posibilidad que siga aumentando el rendimiento hasta que alcance un punto óptimo, su rendimiento mayor gráficamente es de 64 % a una concentración del 80% de alcohol etílico.

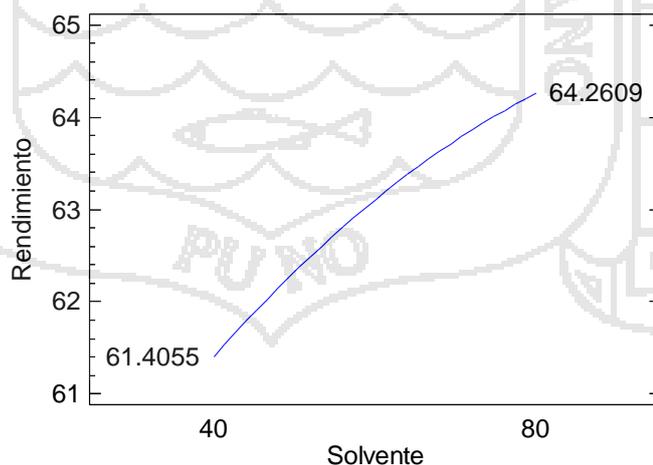


Gráfico 3: Grafica del efecto solvente para rendimiento.

En el Gráfico 4 se puede notar que ambos efectos tienen curvas que cambian su pendiente por consiguiente se puede decir que a un tiempo de 40 min y 3 g de materia

prima en 100 ml de solvente se obtiene un mayor rendimiento ya que tienden al niveles intermedios sus valores óptimos.

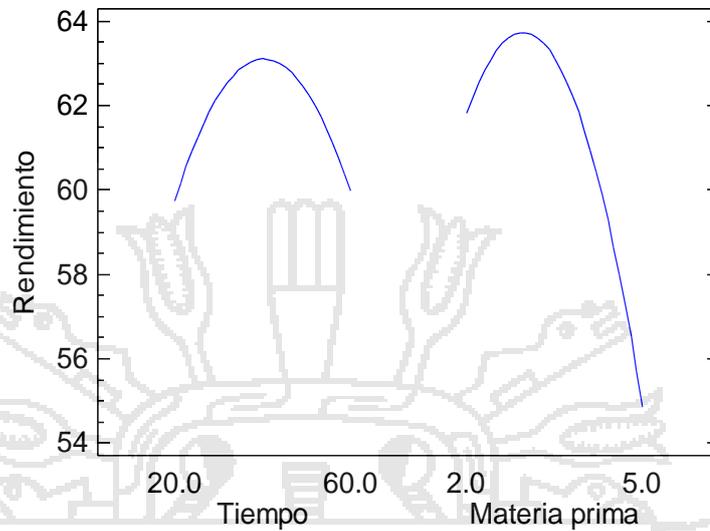


Gráfico 4: Grafica del efectos Tiempo y Materia Prima para Rendimiento.

El Gráfico 5 previene la interacción de las variables AB y AC los cuales se cruza en dos gráficas y las demás variables no tiene ninguna interacción con otras variables se nota interacción está entre el valor mínimo y el valor promedio en ambos factores (AB y AC), por lo cual se confirma que debería trabajarse entre el valores medios y el promedio de ambos factores.

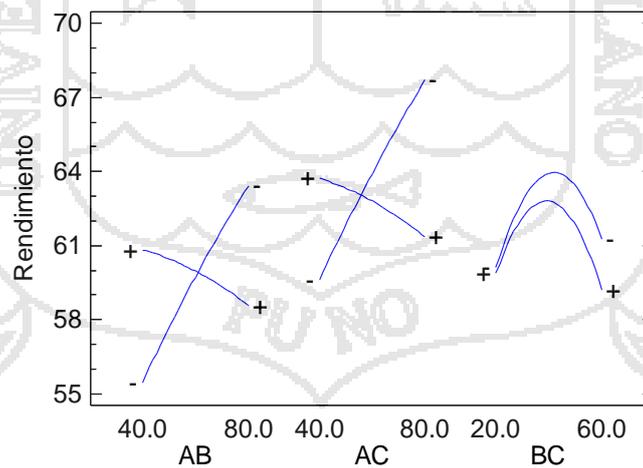


Gráfico 5: Grafica de la Interacción AB, AC y BC para Rendimiento.

En el ANEXO N° 04 se encuentras los demás gráficos de interacción entre factores de estudio.

En el modelo matemático de la ecuación 6, se puede notar que la constante está en su máximo negativo, el cual deberá de minimizarse hasta el valor medio de los niveles. Se ve que el factor de mayor influencia para incrementar la constante hasta un valor positivo del factor cuadrático relación materia prima/solvente, las interacciones también significativas sobre el proceso.

Ecuación 6.- Modelo ajustado.

$$\begin{aligned} \text{Rendimiento} = & -32.6029 + 1.2744*A + 1.39672*B + 0.321598* C + 13.3595*D - \\ & 0.000677809* A^2 - 0.00638203* A*B - 0.0130734* A* C - \\ & 0.0234271*A*D - 0.00813562*B^2 - 0.00226719*B*C - 0.0630521*B*D \\ & + 0.00263876*C^2 + 0.0515208*C*D - 2.12022*D^2 \end{aligned}$$

Al maximizar el proceso, se nota que para llegar al óptimo se requiere un 100% de solvente, tiempo de 29.5 minutos, una temperatura de 40 °C y una relación materia prima solvente de 2.6 g/100 ml, para obtener un valor óptimo de 80,30 % en rendimiento de taninos.

Tabla 11: Optimización del rendimiento en taninos

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
Solvente	20.0	100.0	99.99
Tiempo	0.0	80.0	29.47
Temperatura	40.0	80.0	40.0
Materia prima	0.5	6.5	2.56

FUENTE: Elaborado por el Investigador.

Valor óptimo = 80.30 % de Taninos

La relación entre los taninos y el contenido no tanino dentro del polvo de tara se podría utilizar también como una referencia de la calidad del polvo y que puede ser correlacionada con el grado de hidrólisis. Esta relación se calcula sin los efectos de la humedad (Castell, 2012).

En su estudio de la Tara Fernández (2008) menciona que la concentración de polifenoles es de 91.1% extraído con CO₂ a altas presiones, el proceso de extracción de taninos con etanol como solvente y a condiciones óptimas es de 80.30 % se podría asumir que la presión es un factor determinante que en otra investigación sería recomendable estudiar.

a) **Estudio del Tiempo y relación Materia Prima/Solvente del Proceso de lixiviación respecto al Rendimiento de Taninos**

En el Gráfico 6 , se presenta la superficie de respuesta para el rendimiento de taninos respecto al tiempo y relación materia prima/solvente cuando se mantiene constante la concentración de solvente a 60% y temperatura de 60 °C, se observa que el incremento del tiempo hasta 40 minutos aumenta el rendimiento de taninos; y teniendo un comportamiento similar con la relación materia prima/solvente hasta llegar a un punto óptimo.

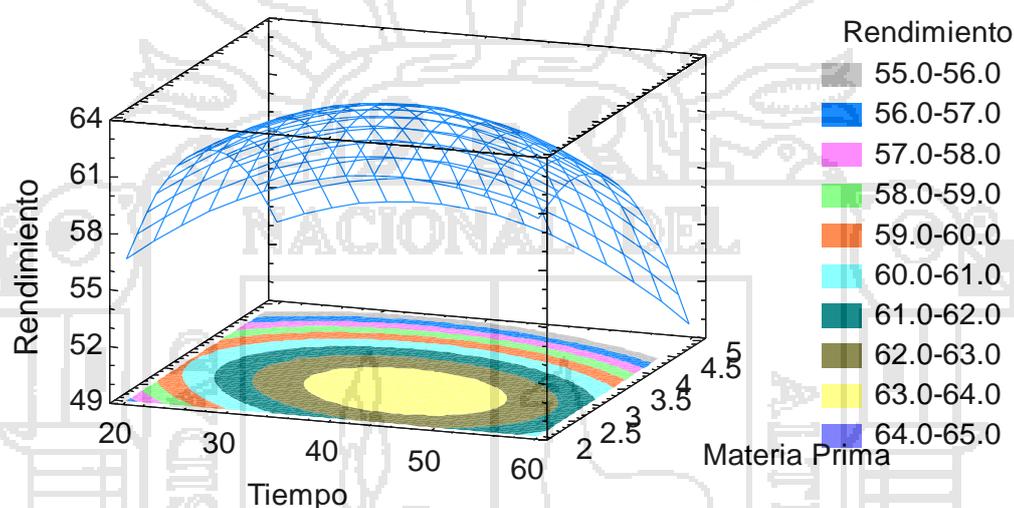


Gráfico 6: Superficie de Respuesta del rendimiento en peso de taninos respecto al Tiempo y Relación Materia Prima/Solvente, concentración de solvente constante en 60 % y temperatura constante de 60 °C.

FUENTE: Elaborado por el Investigador.

b) **Estudio del Solvente y Tiempo del Proceso de Lixiviación respecto al Rendimiento de Taninos**

En el Gráfico 7 de la superficie de respuesta del rendimiento en peso de taninos respecto al Tiempo y concentración de solvente, Relación Materia Prima/Solvente constante en 3.5g:100ml y temperatura constante de 60 °C, se puede establecer que para llegar al punto óptimo, el factor tiempo tiende al valor de 40 minutos y el factor concentración tiene una influencia directamente proporcional llegando hasta 80% de concentración para llegar al punto óptimo respecto al rendimiento de taninos.

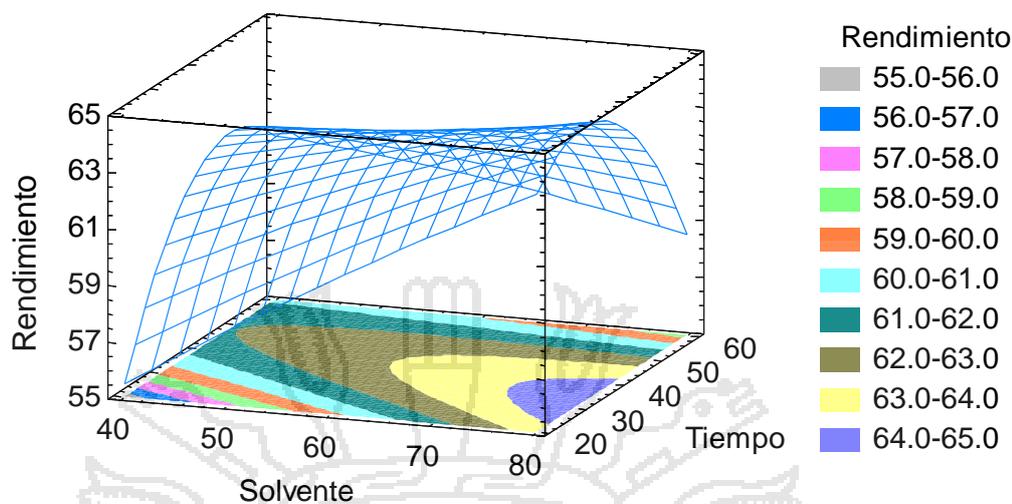


Gráfico 7: Superficie de Respuesta del rendimiento en peso de taninos respecto al Tiempo y concentración de solvente, Relación Materia Prima/Solvente constante en 3.5g:100ml y temperatura constante de 60 °C.

FUENTE: Elaborado por el Investigador.

Añanca (2009), menciona que utilizando 5 gr de polvo de tara en 100 ml de solvente a 67 °C y por 4 horas y usando como solvente agua destilada obtuvo un rendimiento del 58%, este resultado es semejante a los obtenidos y confirma que el tiempo de lixiviación no es significativo y si los valores del porcentaje de solvente disminuye el rendimiento también disminuye.

ESTUDIO DEL SOLVENTE Y TEMPERATURA DEL PROCESO DE LIXIVIACIÓN RESPECTO AL RENDIMIENTO DE TANINOS

En la Gráfico 8, la superficie de respuesta del rendimiento en peso de taninos respecto a la temperatura y concentración de solvente, la Relación Materia Prima/Solvente es constante en 3.5g:100ml y el Tiempo es constante por 60 minutos, se puede establecer que para llegar al óptimo, el factor solvente interactúa con la temperatura para obtener mayores rendimientos, a valores de concentración de 40% de etanol y temperatura de 70 °C el rendimiento llega maximizarse hasta los 63% .

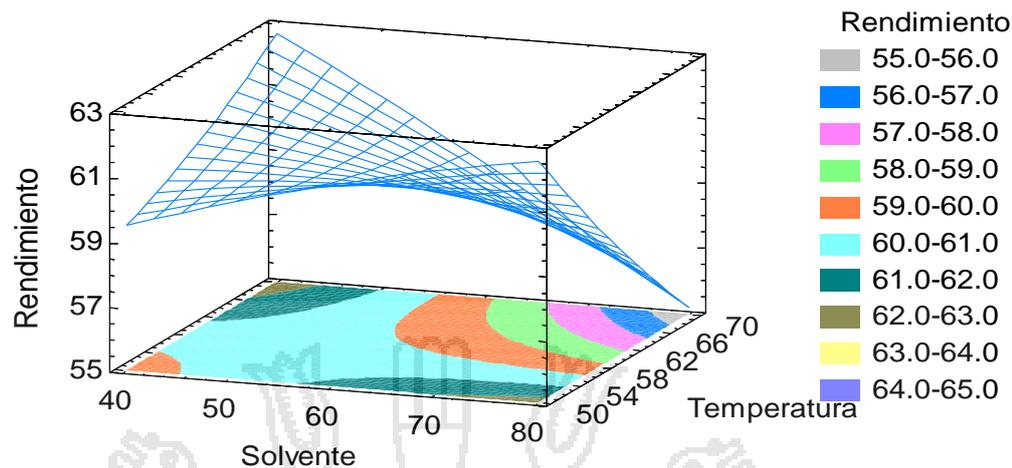


Gráfico 8: Superficie de Respuesta del rendimiento en peso de taninos respecto a la temperatura y concentración de solvente, Relación Materia Prima/Solvente constante en 3.5g:100ml y Tiempo constante 60 minutos.

FUENTE: Elaborado por el Investigador.

c) Estudio del solvente y temperatura del proceso de lixiviación respecto al rendimiento de taninos

En la Gráfico 9 del espacio se puede establecer que para llegar al óptimo, el solvente influye positivamente, esto ya que a mayor porcentaje de solvente mayor es el rendimiento, el tiempo favorece a valores de 40 minutos pero no en forma muy determinante como se observa se puede decir que el solvente es un factor significativo si inter-actúa con el tiempo.

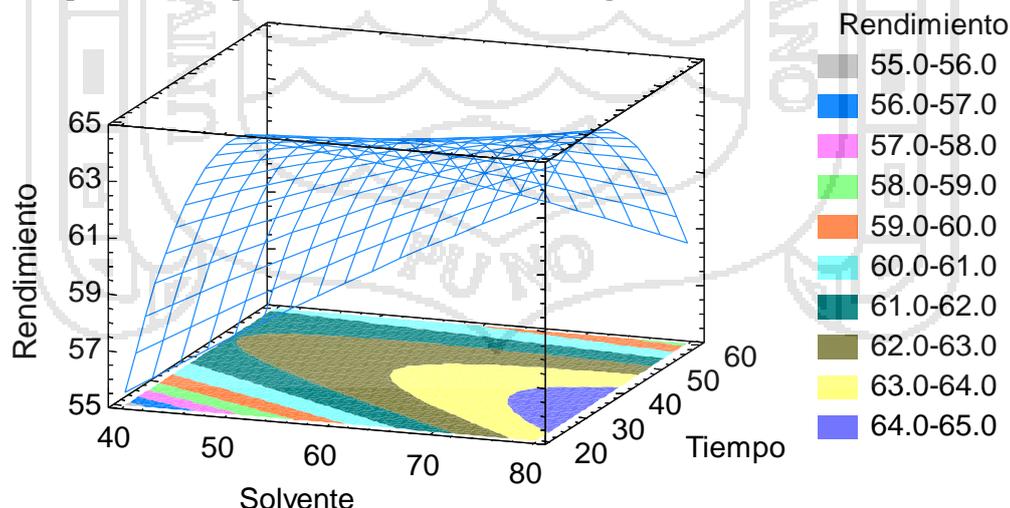


Gráfico 9: Superficie de respuesta del rendimiento en peso de taninos respecto al tiempo y concentración de solvente, Relación Materia Prima/Solvente constante en 3.5g:100ml y Temperatura constante de 60 °C.

FUENTE: Elaborado por el Investigador.

d) Estudio del tiempo y temperatura del proceso de lixiviación respecto al rendimiento de taninos

En el Gráfico 10 de la superficie de respuesta del rendimiento en peso de taninos respecto al tiempo y temperatura con relación de materia prima/solvente constante de 3.5g:100ml y concentración de solventes constantes de 60 %, se identifica que el tiempo es influyente cuando está asociado a la temperatura, a 40 minutos está a su mayor rendimiento y la temperatura no influye en una forma determinante sobre el rendimiento de taninos.

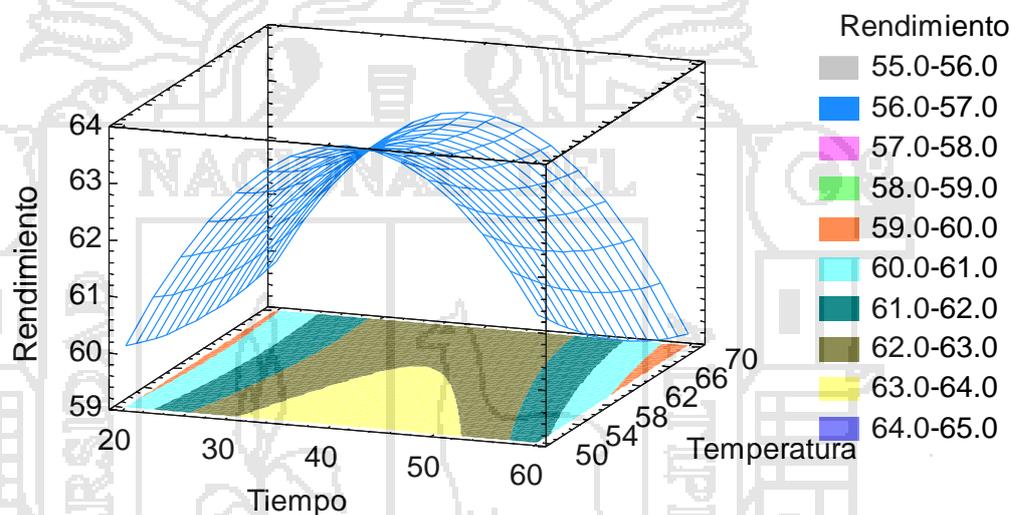


Gráfico 10: Superficie de Respuesta del rendimiento en peso de taninos respecto al tiempo y Temperatura, Relación Materia Prima/Solvente constante en 3.5g:100ml y concentración de solvente constante de 60 %.

FUENTE: Elaborado por el Investigador.

4.3.2 ESTUDIO RESPECTO A LA CONCENTRACIÓN

Como podemos observar en el Cuadro 9, presenta el análisis de varianza para el Concentración. Análisis estadístico con ayuda del programa StatGraphics Centurión V 15.

La tabla ANOVA reparte la variabilidad de Concentración Ac. Gálico en piezas separadas para cada uno de los efectos. Entonces la significancia estadística de cada efecto comparando con su cuadrado medio contra un estimado del error experimental. En este caso,

8 efectos tienen un valor-P menor que 0.05, indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95.0%.

El R-Cuadrada es 88.5053% de la variabilidad en Concentración de Ac. Gálico con lo que su confiabilidad es alta.

Cuadro 9: Análisis de Varianza para Concentración Ac Gálico.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P	Significancia
A:Solvente	273.13	1	273.13	40.82	0.0000	**
B:Tiempo	1.80963	1	1.80963	0.27	0.6055	NS
C:Temperatura	22.4954	1	22.4954	3.36	0.0732	NS
D:Materia Prima	640.795	1	640.795	95.77	0.0000	**
AA	2.19433	1	2.19433	0.33	0.5697	NS
AB	12.0786	1	12.0786	1.81	0.1857	NS
AC	90.7878	1	90.7878	13.57	0.0006	**
AD	8.4872	1	8.4872	1.27	0.2659	NS
BB	79.937	1	79.937	11.95	0.0012	*
BC	509.922	1	509.922	76.21	0.0000	**
BD	1.805	1	1.805	0.27	0.6060	NS
CC	536.701	1	536.701	80.21	0.0000	**
CD	50.8032	1	50.8032	7.59	0.0084	*
DD	0.465859	1	0.465859	0.07	0.7931	NS
bloques	88.9922	1	88.9922	13.30	0.0007	**
Error total	307.79	46	6.69108			
Total (corr.)	2677.68	61				

R-cuadrada = **88.5053** por ciento

R-cuadrada (ajustada por g.l.) = **85.0814** por ciento

En la Gráfico 11: Diagrama de Pareto Estandarizada para Concentración. Se muestra una representación gráfica del análisis de varianza donde se observan los factores más influyentes, en su respectivo orden, sobre el proceso de extracción del Tanino. Los efectos de color azul (-) son inversamente proporcionales a la variable de respuesta (D, A, BB, C, AB, AD, B), mientras que los de color plomo (+) son efectos directamente proporcionales a la variable de respuesta. El diagrama incluye una línea vertical cuya ubicación depende del intervalo de confianza determinado (95% para el caso de estudio). Todo efecto que sobrepase la línea será de considerable significancia para el proceso. Del diagrama se observa claramente que el factor más influyente sobre el proceso es el factor de la relación materia prima/solvente. Esto indica que un cambio en el factor de la relación materia prima/solvente tendrá un efecto relevante que cualquier otro cambio de otra variable, por lo cual el factor D es la de mayor importancia en el control del proceso junto con factores CC, BC, A, AC, BB, CD. Las otras interacciones son fuentes insignificantes de variación para el proceso.

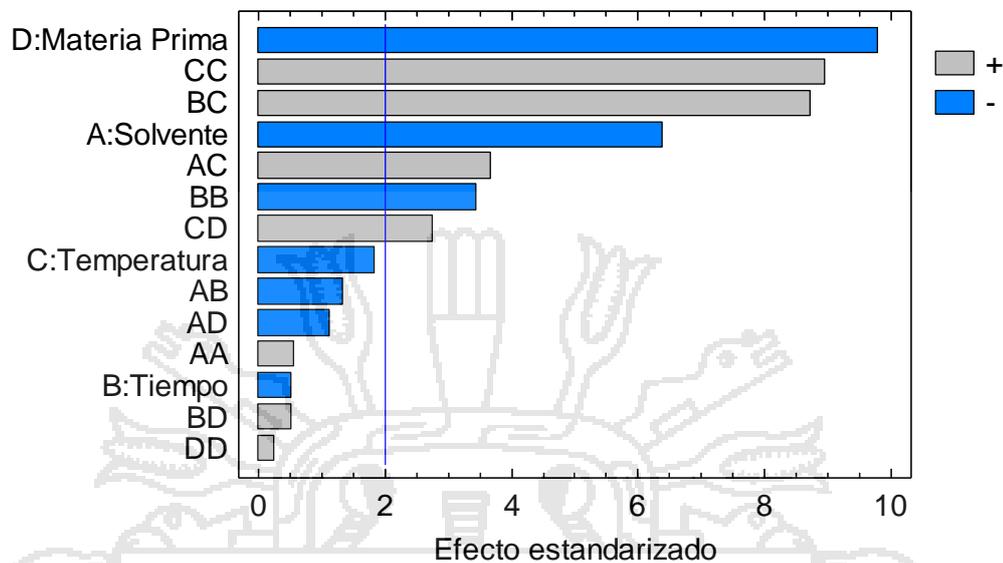


Gráfico 11: Diagrama de Pareto Estandarizada para Concentración.

FUENTE: Elaborado por el Investigador.

Nacz y Shahidi (2004), citado por Meneses et al (2008), reportan que los largos periodos de extracción que varían de 1 minuto a 24 h, incrementan la oportunidad de oxidación de los fenoles, respecto a la concentración de ácido gálico el tiempo no es significativo pero si su efecto cuadrático.

En la Gráfico 12 se puede observar los cuatro factores. El efecto particular de cada una de las variables de estudio afecta a la concentración de ácido gálico. La concentración de solvente y relación materia prima/solvente son inversamente proporcionales a la concentración de ácido gálico, mientras que el tiempo y la temperatura son contraria, el tiempo tiene su mayor concentración a valores intermedios y la temperatura a valores extremos. La relación materia prima es el de mayor influencia y tiene las mayores concentraciones de ácido gálico por lo que se le considera como factor de alta significancia.

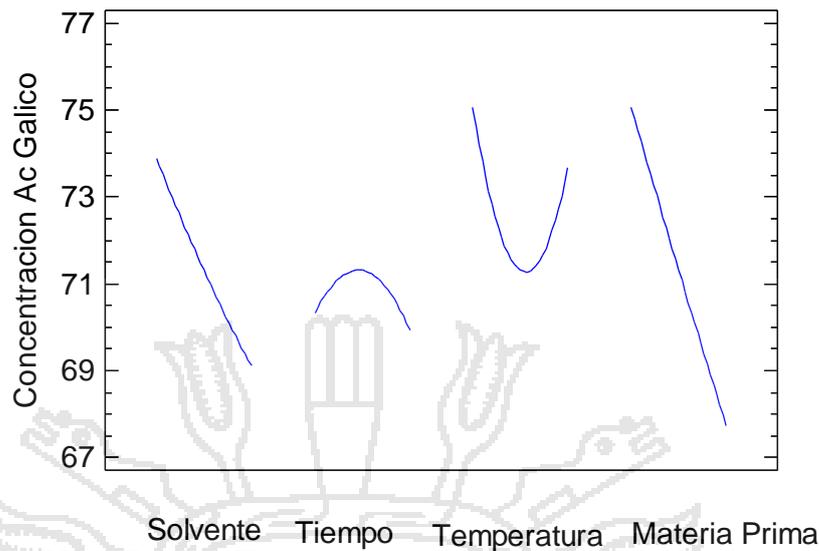


Gráfico 12: Grafica de Efectos Principales para Concentración.

FUENTE: Elaborado por el Investigador.

La Figura 17, revela que el solvente alcanzo su Concentración mayor de 74 % a una concentración del 40% de alcohol etílico, esta línea de puntos muestra la pendiente negativa, los cual indica que el solvente tiene una relación inversamente proporcional con el Concentración mientras este en los rangos de 40-80% de concentración del solvente.

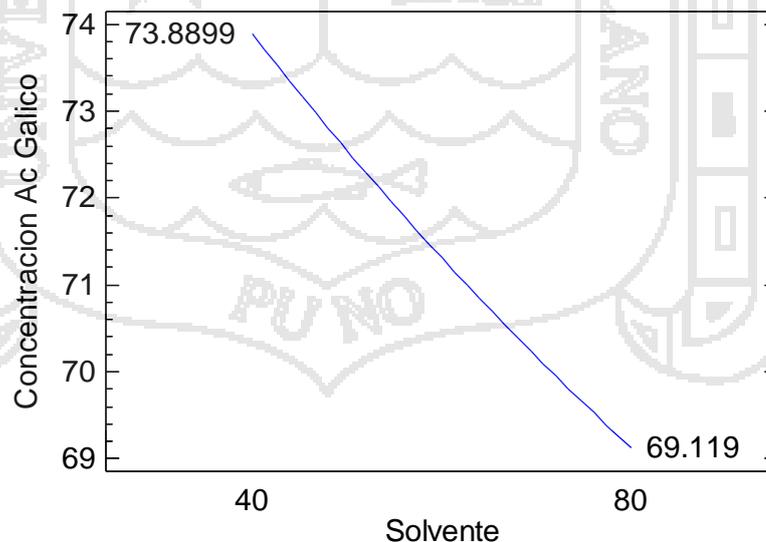


Figura 17.- Grafica del efecto solvente para Concentración.

FUENTE: Elaborado por el Investigador.

En la figura 18, se puede notar que ambos efectos son arqueados la curva del factor tiempo no tiende al máximo, ya que tiende al nivel promedio, al incrementar sobre el máximo la respuesta tiende a minimizarse, por lo que es necesario realizar el estudio hasta el valor medio. En la curva del factor Temperatura muestra un arco que empieza en un máximo decrece hasta un punto donde su pendiente varia y cambia empezando a subir respecto a la concentración el estudio se dio a ambos lados de la curva.

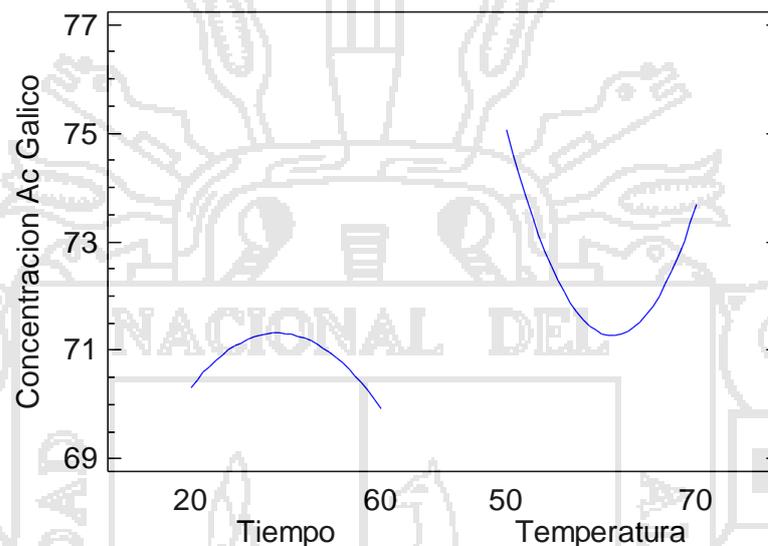


Figura 18.- Grafica del efectos Tiempo y Materia Prima para Concentración.

FUENTE: Elaborado por el Investigador.

La interacción de las variables estas dada en la Figura 19. Muestra que existencia de interacción con puntos de cruce en los puntos medios de los factores AB, AC y BC los cuales en sus líneas interceptan. La interacción está entre los valores promedio en estos factores (AB, AC y BC), por lo cual se confirma que deberá trabajarse entre el valor medio y el promedio de los factores. Los factores AD, BD Y CD son crecientes en forma proporcional según el aumento de cada interacción no llegando a interceptar en ningún punto respecto a la concentración.

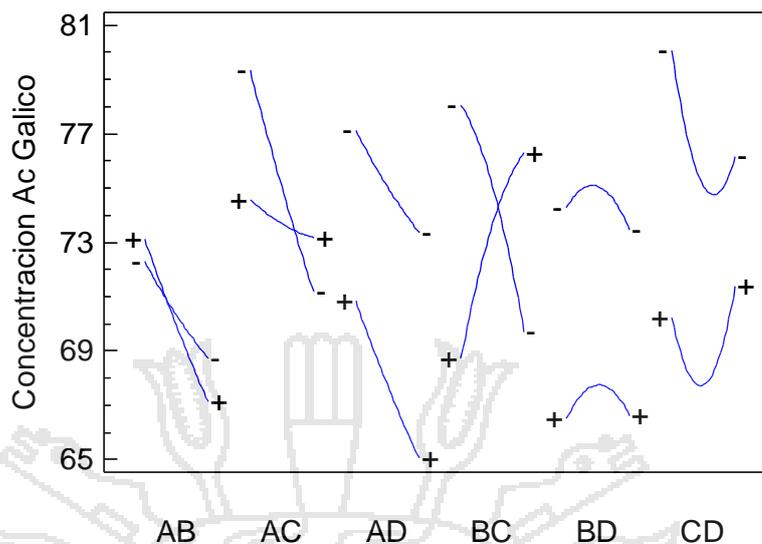


Figura 19.- Gráfica de la Interacción AB, AC, AD, BC, BD, CD para Concentración.

FUENTE: Elaborado por el Investigador.

En el modelo matemático de la ecuación 7, se puede notar que la constante está en su máximo positivo, el cual deberá de minimizarse hasta el valor medio de los niveles. Se ve que los factores de mayor influencia para reducir la constante hasta un valor negativo es el factor relación materia prima/solvente y temperatura, las interacciones también tienen efectos significativos sobre el proceso. (Meneses, et al., 2008)

Ecuación 7.- La ecuación del modelo ajustado concentración.

$$\begin{aligned} \% \text{ Concentración Ac Gálico} = & 288.971 - 0.561826 * \text{Solvente} - 0.906374 * \text{Tiempo} - \\ & 5.3422 * \text{Temperatura} - 7.04329 * \text{Materia Prima} + \\ & 0.000489695 * \text{Solvente}^2 - 0.00153594 * \text{Solvente} \\ & * \text{Tiempo} + 0.00842187 * \text{Solvente} * \text{Temperatura} - \\ & 0.0171667 * \text{Solvente} * \text{Materia Prima} - 0.00295562 * \\ & \text{Tiempo}^2 + 0.0199594 * \text{Tiempo} * \text{Temperatura} + \\ & 0.00791667 * \text{Tiempo} * \text{Materia Prima} + \\ & 0.0306338 * \text{Temperatura}^2 + 0.084 * \text{Temperatura} * \\ & \text{Materia Prima} + 0.0401124 * \text{Materia Prima}^2 \end{aligned}$$

Al maximizar el proceso, se nota que para llegar al óptimo se requiere un 60% de solvente, tiempo de 1.70 minutos, una temperatura de 40 °C y una relación materia prima/solvente de 0.5 g/100 ml, para obtener un valor óptimo de 100 % en Concentración de ácido Gálico.

Tabla 12: Valores de maximización de la concentración de Ácido Gálico.

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
Solvente	20.0	100.0	59.82
Tiempo	0.0	80.0	1.70
Temperatura	40.0	80.0	40.0
Materia prima	0.5	6.5	0.5

Valor óptimo = 100

FUENTE: Elaborado por el Investigador.

A una temperatura constante de 40°C, el aumento de la presión de extracción en el rango de 350 a 550 bar, mejoró el rendimiento en polifenoles de la vaina de tara, tanto en las muestras desgomadas como sin desgomar (Fernandez, 2008).

Castell (2012), estudia la tara de diferentes lugares de Bolivia obteniendo contenido de taninos de la tara proveniente de la Paz = 82.44% de taninos totales, de Santa Cruz = 74.31% de taninos totales, de Potosi = 83.54%, de Cochabamba =80.61% y la presente obtuvo que la tara de proveniente de cuzco tiene 63.0% de ácido gálico, la metodología de cuantificación son diferentes por lo que asume que el cálculo de los taninos proveniente de la tara de Bolivia son la suma de todos los taninos(Hidrolizables y Condensados) que tiene el producto, en comparación con la de la presente investigación se determinó los taninos hidrolizables y derivados del ácido gálico. Además se distingue que siendo el mismo producto existe diferencia dentro del grupo de muestras Bolivia en el contenido de taninos esto puede ser porque cada zona de tiene características únicas ya sean ambientales como tecnológicas para la producción de frutos de la tara.

Redaelli et al.(1981), citado por Meneses Reyes, et al (2008) menciona que las diferencias observadas entre el valor estimado y el promedio de tres corridas de confirmación se deben a factores como variedades empleadas, condiciones de desarrollo del cultivo y manejo pos-cosecha.

a) **Estudio del tiempo y relación materia prima/solvente del proceso de lixiviación respecto al concentración de taninos**

En la Gráfico 13 la superficie de respuesta de la concentración de ácido gálico respecto al Tiempo y Relación Materia Prima/Solvente, concentración de solvente constante en 60 % y temperatura constante de 60 °C se puede establecer que para maximizar la concentración el factor tiempo tiene una influencia positiva pero mínima sobre el valor de concentración, el factor materia prima interviene inversamente para la obtención respecto al grafico en el área de color rojo el mayor valor de concentración de ac.. Gálico donde a menor uso de materia prima mayor es la concentración puede ser que esto se deba a que en la etapa de tratamiento la mayor cantidad de materia prima aumentaba la densidad y la interacción con el tiempo aumenta la significancia de la proporción materia prima/solvente.

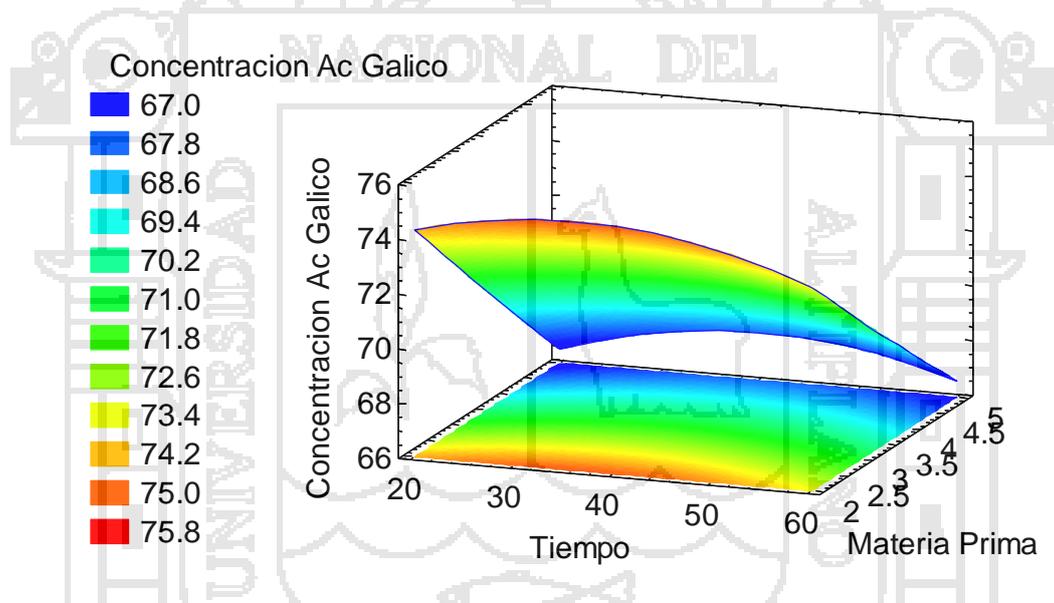


Gráfico 13: Superficie de Respuesta de la concentración de ácido gálico respecto al Tiempo y Relación Materia Prima/Solvente, concentración de solvente constante en 60 % y temperatura constante de 60 °C.

FUENTE: Elaborado por el Investigador.

b) **Estudio del solvente y tiempo del proceso de lixiviación respecto al concentración de taninos**

En la Gráfico 14, la Superficie de Respuesta de la concentración de ácido gálico respecto del Solvente y Tiempo, Relación Materia Prima/Solvente es constante de

3.5g:100ml y temperatura constante de 60 °C se puede enunciar que para maximizar la concentración el factor tiempo tiene a valor de 40 minutos una tendencia positiva sobre la concentración pero poco determinante, la concentración del solvente asociada al tiempo es altamente significativa en la concentración de ácido gálico, el factor solvente actúa de forma inversa, mientras menor se la concentración del solvente mayor es la concentración, se podría afirmar que el solvente además de extraer taninos extrajo otros elementos que están en el polvo de la tara esto haciendo que a mayor concentración mayor cantidad de elementos extraños en el concentrado de taninos.

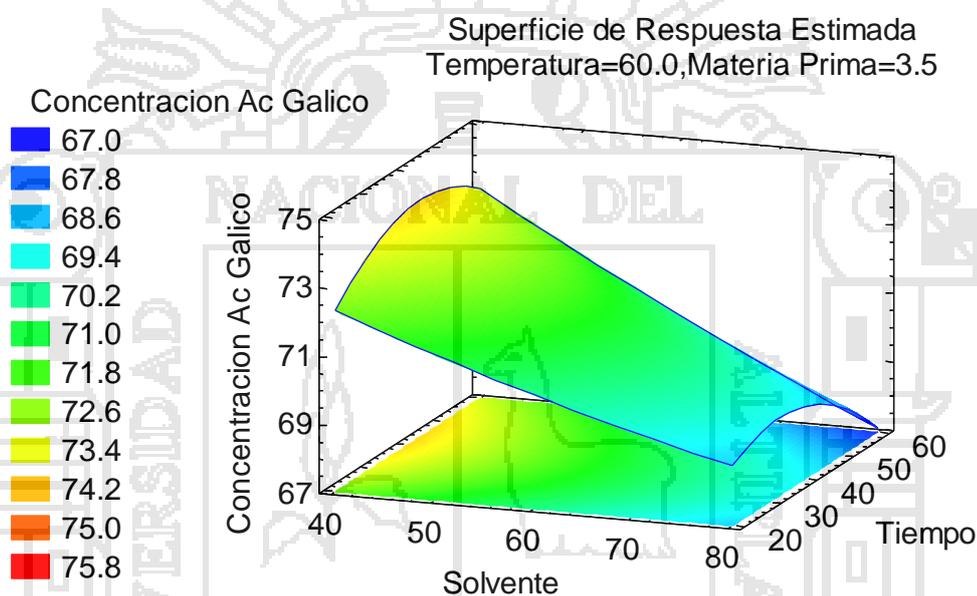


Gráfico 14: Superficie de Respuesta de la concentración de ácido gálico respecto del Solvente y Tiempo, Relación Materia Prima/Solvente es constante de 3.5g:100ml y temperatura constante de 60 °C.

FUENTE: Elaborado por el Investigador.

Es preciso considerar que el aumento del contenido de agua de los disolventes puede favorecer la extracción de taninos pero también a la vez producirse degradación hidrolítica (Cadahia, 1995), pudiendo no resultar incrementado la concentración de ácido gálico, para nuestro caso a menor contenido de etanol mayor es la concentración de ácido gálico.

c) **Estudio del solvente y temperatura del proceso de lixiviación respecto al concentración de taninos**

En la Gráfico 15 la superficie de respuesta de la concentración de ácido gálico respecto del solvente y temperatura, relación materia prima/solvente es constante de 3.5g:100ml y Tiempo constante de 60 minutos. Se puede establecer que para llegar a maximizar los resultados, el factor solvente a menores valores respecto a la temperatura actúa de manera más efectiva para elevar la concentración de ácido gálico, la temperatura disminuye drásticamente la concentración de ácido gálico a medias que llega a los 58 ° C.

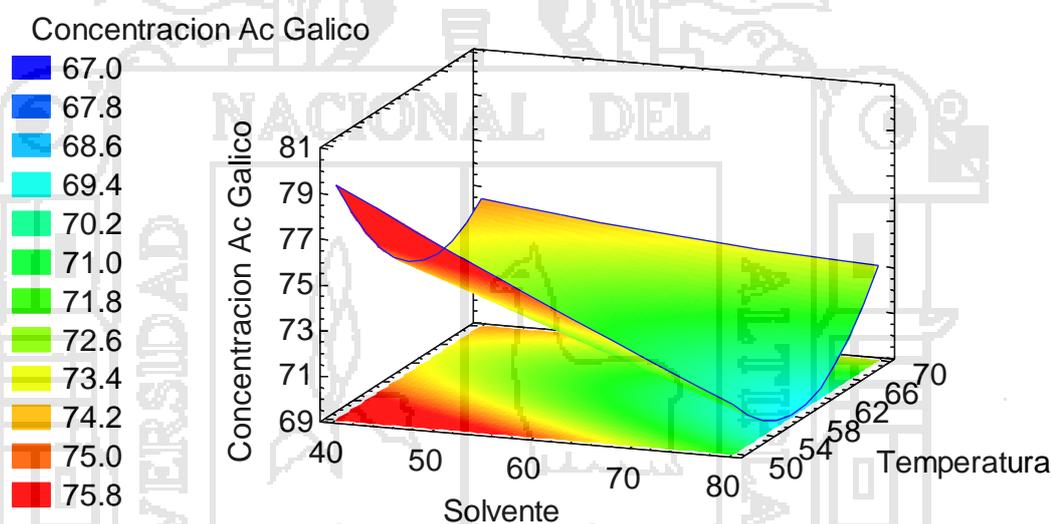


Gráfico 15: Superficie de Respuesta de la concentración de ácido gálico respecto del Solvente y temperatura, Relaci3n Materia Prima/Solvente es constante de 3.5g:100ml y Tiempo constante de 60 minutos.

FUENTE: Elaborado por el Investigador.

d) **Estudio del solvente y materia prima del proceso de lixiviación respecto al concentración de taninos**

En la Gráfico 16, la Superficie de Respuesta de la concentración de ácido gálico respecto del Solvente y Relación Materia Prima/Solvente, temperatura es constante de 60 °C y Tiempo constante de 60 minutos se puede establecer que ambos factores actúan de forma inversa para elevar los valores de concentración de ácido gálico, el factor relación materia prima /solvente a valor de 2g:100ml y la concentración de solvente a valor de 40 % maximiza la concentración de ácido gálico. A mayor concentración de solvente y mayor proporción de materia prima la concentración de ácido gálico disminuye a valores menores de 67 %. De ácido gálico.

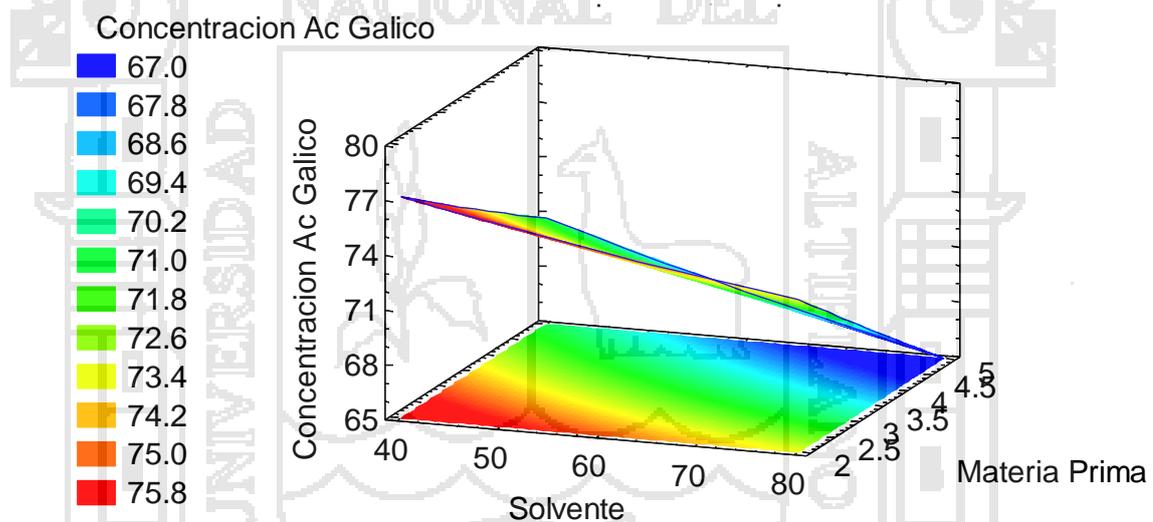


Gráfico 16: Superficie de respuesta de la concentración de ácido gálico respecto del Solvente y Relación Materia Prima/Solvente, temperatura es constante de 60 °C y Tiempo constante de 60 minutos.

FUENTE: Elaborado por el Investigador.

e) **Estudio del tiempo y temperatura del proceso de lixiviación respecto al concentración de taninos**

En la Gráfico 17 la superficie de respuesta de la concentración de ácido gálico respecto de la temperatura y tiempo, solvente es constante de 60% y relación materia

prima/solvente constante de 3.5g:100ml, se puede establecer existen dos áreas que tienden a maximizar la concentración de ac. Gálico, el primer área es a menor tiempo y menor temperatura estos factores influirán de forma positiva a la contracción de ac. Gálico; el segundo área está en el lado contrario a mayor temperatura y mayor tiempo mejoraran la concentración de ac. Gálico ambos tienen pico de concentración de ácido gálico mayor a 75 %.

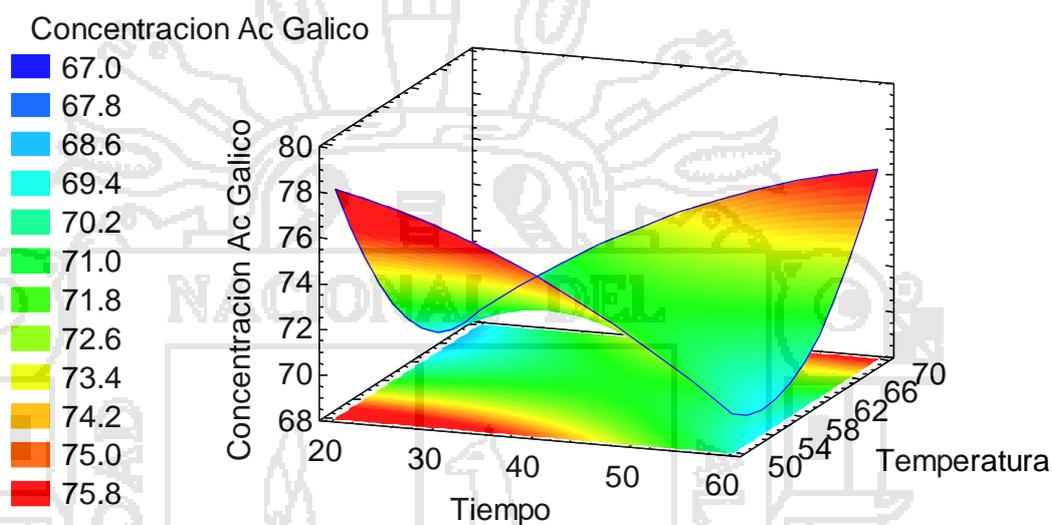


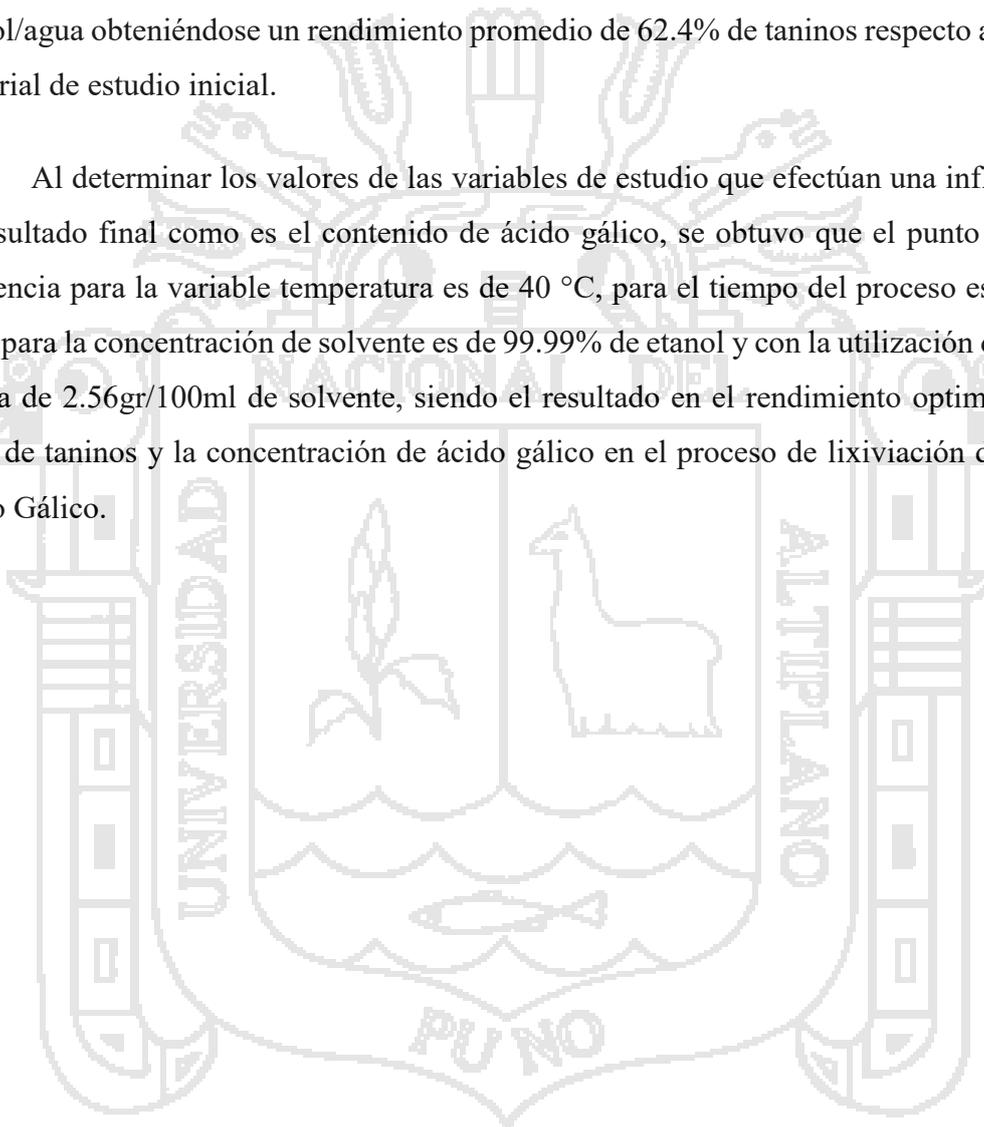
Gráfico 17: Superficie de Respuesta de la concentración de ácido gálico respecto de la temperatura y Tiempo, Solvente es constante de 60% y Relación Materia Prima/Solvente constante de 3.5g:100ml.

FUENTE: Elaborado por el Investigador.

V. CONCLUSIONES

Al evaluar el proceso de lixiviación con tres solventes diferentes como son el metanol/agua, etanol/agua y acetona/agua, se halló que el rendimiento en peso de taninos (ácido gálico) durante el proceso de lixiviación, es mayor utilizando como solvente el etanol/agua obteniéndose un rendimiento promedio de 62.4% de taninos respecto al peso del material de estudio inicial.

Al determinar los valores de las variables de estudio que efectúan una influencia en el resultado final como es el contenido de ácido gálico, se obtuvo que el punto de mayor eficiencia para la variable temperatura es de 40 °C, para el tiempo del proceso es de 29.47 seg., para la concentración de solvente es de 99.99% de etanol y con la utilización de materia prima de 2.56gr/100ml de solvente, siendo el resultado en el rendimiento optimizando en peso de taninos y la concentración de ácido gálico en el proceso de lixiviación de 80.30% ácido Gálico.



VI. RECOMENDACIONES

Es recomendable caracterizar en forma más amplia los componentes, tipos de taninos y su asociación con otros elementos junto a su disociación con respecto a cada tratamiento que se realice o se desee realizar para obtención de sus derivados.

Se recomienda estudiar el efecto de la temperatura respecto a la degradación de taninos y la velocidad de concentración.

Se recomienda estudiar el tamaño de partícula como factor de estudio y su influencia en el proceso de extracción de taninos de cualquier producto parecido.

Estudiar a diferentes alturas de muestreo en la planta para determinar si existe diferencia en el contenido de taninos y goma de la tara.

Se recomienda estudiar los cambios de concentración de taninos respecto al pH, ya que con mayor concentración la acidez aumenta proporcionalmente.

Es recomendable controlar de forma exacta cada etapa de la metodología aplicada en esta investigación.

Se recomienda el estudio respecto al factor del grado de especificidad de los taninos que tiene la tara y su velocidad de disociación en el proceso de hidrólisis u otro método de extracción de taninos.

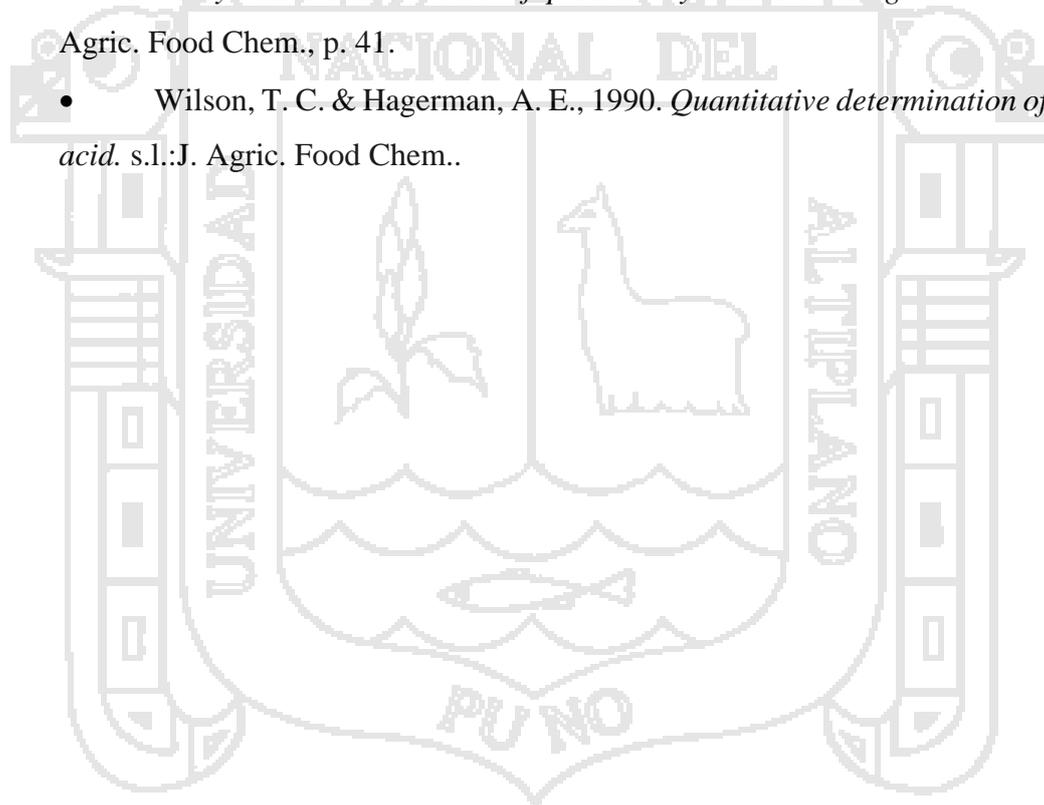
VII. BIBLIOGRAFÍA

- ALNICOLSA del Perú, 2003. *ALNICOLSA del Perú S.A.C.* [En línea] Available at: <http://taninos.tripod.com/index.htm> [Último acceso: 4 Agosto 2010].
- Añanca C., E. R., 2009. *Tesis Efecto Antibacteriano Invitro del Extracto Acuoso de la Vaina de la Tara(Caeselpini spinosa) en Cepas de Sthapylococcus Aureus y Streptococcus Pyogenes.* Tacna: s.n.
- AOAC INTERNATIONAL, 1998. *Official Methods of Analysis*, Illinois: Champaign.
- AOAC INTERNATIONAL, 1998. *OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS OF AOAC INTERNATIONAL*, s.l.: s.n.
- Barriga, C. & Salazar, J., 1993. *El cultivo de la Tara*, s.l.: s.n.
- Brako, L. & Zarucchi, J., 1993. *Catalogue of the Flowering Plants and Gymnosperms of Peru.*, s.l.: Monogr. Syst. Bot. Missouri Bot. Gard..
- Cadahia, E., 1995. *Biblioteca Universidad Complutense.* [En línea] Available at: <http://eprints.ucm.es/tesis/19911996/X/0/X0029401.pdf> [Último acceso: 14 Abril 2010].
- Cano, A. y otros, 2006. *Las plantas comunes del Callejón de Conchucos (Ancash, Perú). Guía de Campo.* Lima: Guía de Campo. Museo de Historia Natural (UNMSM).
- Castell, J. C., 2012. *TARA (Caesalpinia spinosa): The sustainable source of tannins for innovative tanning processes.* Primera ed. Barcelona: s.n.
- Coppen, J. J. W., 1995. *Non-wood Forest Products: 6-gums, resins and latexes of plant origin.* Rome: FAO.
- Cruz Lapa, P. d. l., 2004. Aprovechamiento integral y racional de la tara. *Revista del Instituto de Investigación FIGMMG*, 7(14), pp. 64-73.
- Delgado Carranza, M. d. C., 2004. *Técnicas de Muestreo para Manejadores de Recursos Naturales.* Primera edición ed. Yucatan: s.n.
- Dostert, N. y otros, 2009. *Factsheet: Datos botánicos de Tara.* Lima: botconsult GmbH.
- Duke, J. A., 1981. *Caesalpinia spinosa. In: Handbook of Legumes of World Economic Importance.* New York: Plenum Press.

- FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations), 2007. *Animal Feed Resources Information System*. [En línea] Available at: <http://www.fao.org/livestock/agap/frg/afri/data/204.htm> [Último acceso: 22 junio 2007].
- Fernandez, A. A., 2008. *Estudio de las Propiedades Antioxidante de un Extracto Supercritico de la Vaina de la Tara (Caesalpinia spinosa) para su Uso Potencial Como Aditivo Alimentario*. Santiago: Universidad de Chile.
- Folin, O. & Denis, W., 1915. *A colorimetric method for the detennination of phenols (and phenol derivatives) in urine..* s.l.:J. Biol. Chem..
- Fraume Restrero, N. J., 2006. *Diccionario ambiental*. s.l.:ECOE.
- Garro Galvez, J. M., Riedl, B. & Conner, A. H., 1996. Gallic acid as a model of tannins in condensation with formaldehyde. *Thermochimica Acta*, 25 March, Volumen 274, pp. 149-163.
- Hagerman, A. E. & Inoue, k. H., 1988. *Determination of gallotannins with rhodanine*. Miami: Anal Biochem..
- Hatano, T., Kira, R., Yoshizaki, M. & Okuda, T., 1986. *Seasonal changes in the tannins of Liquidambar formosana reflecting their biogenesis*. s.l.:s.n.
- Hernández Ortega, Y. & González Mosquera, D. M., 2007. Extraccion y caracterizacion preliminar de Taninos a partir de Boldoa purpurascens cav.. XIX(2), p. 54.
- Hickman, J. C., 1993. *Jepson Man.: Higher Pl. Calif. i-xvii*. California: s.n.
- Inoue, K. H. & Hagerman, A. E., 1988. *Determination of gallotanninwith rhodanine*. s.l.:Anal. Biochem..
- Jørgensen, P. M. & León-Yáñez, S., 1999. *Catalogue of the vascular plants of Ecuador..* s.l.:Monogr. Syst. Bot. Missouri Bot. Gard..
- Kumazawa, S., 2002. Antioxidant Activity of Polyphenols in Carob Pods. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2(50), pp. 373-377.
- Luque de Castro, M. D., Valcarcel, M. & Tena, M. T., 1993. *Extraccion con fluidos supercriticos en el proceso analitico*. España: Reverte S.A..
- Macbride, J. F., 1943. *Leguminosae, Flora of Peru..* s.l.:Publ. Field Mus. Nat. Hist., Bot. Ser..

- Meneses Reyes, J. C., Soto Hernández, R. M., Espinosa Solares, T. & Ramírez Guzmán, M. E., 2008. *Optimización del proceso de extracción de flavonoides de flor de manzanilla (Matricaria recutita L.)*. [En línea] Available at: <http://redalyc.uaemex.mx/src/inicio/ArtPdfRed.jsp?iCve=30211241005> [Último acceso: 10 mayo 2010].
- Nishimura, F., Nonaka, O. & Nishioka, I., 1986. *Scyllo-quercitol gallates and hexahydroxydiphenates from Quercus stenophylla*. s.l.:s.n.
- Novoa, S. & Ramírez, E., 2007. *Evaluación del estado de conservación de Caesalpinia spinosa "tara" en el departamento de Ayacucho*. Lima: s.n.
- Okuda, T. y otros, 1992. Hydrolyzable tannins as chemotaxonomic markers iii the Rosaceae.. En: *Tannins of Rosaceous plants*. s.l.:s.n., p. 3091.
- Pérez T., C., Quintana H., P. & Rodríguez G., M., 1993. Extracción de ácido tánico del fruto de cascalote: efectos por almacenamiento prolongado, determinación experimental de condiciones de saturación y velocidad de extracción a 50 °C. *Tecnología Ciencia*, 9(1), pp. 11-15.
- Pérez Tello, C., 1990. Estudio a Nivel de Planta Piloto de la Extracción de Taninos a partir de la Vaina de Cascalote. *Tecnología Ciencia*, 5(1), pp. 13-19.
- Porter, L. J., 1989. *Tannins*. En *Methods in plant biochemistry*. New York: s.n.
- Price, M. P. & Butler, L. G., 1977. *Rapid visual estimation and spectrophotometric determination of tannin content of sorghum grain*. s.l.:J. Agric. Food Chem..
- Rodríguez, L., 2010. *ALNICOLSA*. [En línea] Available at: <http://taninos.tripod.com/index.htm> [Último acceso: 13 Abril 2010].
- Saravia Molina, J. M., Cano Morales, T. M., Chávez Quiñónez, B. L. & Cano Díaz, E. J., 2002. *Extracción y caracterización de taninos en corteza de 3 especies forestales cultivadas en Guatemala, pino ocote (pinus oocarpa schiede), encino negro (quercus brachystachys benth) y Aliso común (alnus jorulensis hbk.)*. Guatemala: s.n.
- Tierrez Pulido, H. & Vara Salazar, R., 2004. *Análisis y Diseño Experimental*. Primera Edición ed. Mexico: MCGRAW-HILL.

- Ulibarri, E. A., 1996. *Sinopsis de Caesalpinia y Hoffmannseggia (Leguminosae -Caesalpinioideae) de Sudamérica.* Darwiniana: s.n.
- Vigo, E., Quiroz., V. & Tierra, A., 2006. [En línea] Available at: <http://www.inia.gob.pe/SIT/consPR/adjuntos/2218.pdf> [Último acceso: 18 abril 2010].
- Vilela, P., 1989. *Resultados preliminares de ensayo de introducción de especies y procedencias en las zonas áridas de Sechura, Piura:* s.n.
- Walleska, M., 1994. *Determinación Del Contenido De Taninos En El Extracto Tánico De La Corteza De Melina (Gmelina arborea Roxb.), Utilizando Dos Métodos De Extracción.* Guatemala: s.n.
- Watterson, J. & Butler, L. G., 1983. En: *Occurrence of an unusual leucoanthocyanidin and absence of proanthocyanidins in sorghum leaves.* s.l.:J. Agric. Food Chem., p. 41.
- Wilson, T. C. & Hagerman, A. E., 1990. *Quantitative determination of ellagic acid.* s.l.:J. Agric. Food Chem..





ANEXO N° 01

Determinación del número de muestras (n)

- **Universo (M):** Plantones de tara de ASPAVEM (Asociación Productora del Valle de Mollepata) S.R.L. del distrito de Mollepata, dentro de la cuenca del río Apurímac, Provincia de Anta, Departamento del Cuzco.
- **Población objetivo (N):** plantones de 15-60 años de edad, altura entre 3.5-5 m de altura = infinita.
- **P/Q:** Probabilidades con las que se presenta el fenómeno 50% / 50% = 0.5/0.5
- **Z:** Valor crítico correspondiente al nivel de confianza elegido; siempre se opera con valor zeta al 90 %, luego $Z = 1.644853627 = 1.64$
- **e:** Margen de error permitido 10 % (determinado por el responsable del estudio) = 0.10

Ecuación 8: Determinación número de muestras en método estratificada aleatoria metodología de Delgado Carranza (2004).

$$no = \left(\frac{Z}{e}\right)^2 \times p \times q$$

$$n = \frac{no}{1 + \left(\frac{no}{N}\right)}$$

Reemplazando datos:

$$no = \left(\frac{1.64}{0.1}\right)^2 \times 0.5 \times 0.5$$

$$no = 67.24$$

$$n = \frac{67.24}{1 + \left(\frac{67.24}{100000000}\right)}$$

$$n = 67.23 \cong 68$$

Por la fórmula anterior el número de muestras a extraídas es de 68 muestras de 200g cada una. Se necesitó 13.6 kg de tara en fruto en total.

ANEXO N° 02**ATRIBUTOS DE LA SUPERFICIE DE RESPUESTA**

Clase de diseño: Superficie de Respuesta

Nombre del Diseño: Diseño compuesto central: $2^4 +$ estrella

Características del diseño: Rotable

Diseño Base

Número de factores experimentales: 4

Número de bloques: 2

Número de respuestas: 2

Número de corridas: 62, incluyendo 7 puntos centrales por bloque

Grados de libertad para el error: 46

Aleatorizar: No

Cuadro N° 1: Codificación de valores de DCCR para cuatro factores.

<i>Factores</i>	<i>Bajo</i>	<i>Alto</i>	<i>Unidades</i>	<i>Continuo</i>
A: Solvente	40.0	80.0	%	Sí
B: Tiempo	20.0	60.0	min	Sí
C: Temperatura	50.0	70.0	C	Sí
D: Materia prima	2.0	5.0	gr	Sí

○ **Para factor de solvente:**

$$\text{Sí: } \bar{X} = \frac{40+80}{2} = 60 \quad \text{y} \quad \Delta X = \frac{80-40}{2} = 20$$

$$\text{Para: } (-2) \Rightarrow -2 = \frac{A - \bar{X}}{\Delta X} = \frac{A - 60}{20} = 20 \cong 20$$

$$\text{Para: } (+2) \Rightarrow +2 = \frac{A + \bar{X}}{\Delta X} = \frac{A - 60}{20} = 100 \cong 100$$

$$\text{Para: } (0) \Rightarrow 0 = \frac{A - \bar{X}}{\Delta X} = \frac{A - 60}{20} = 60$$

- **Para factor de tiempo:**

$$\text{Sí: } \bar{X} = \frac{20+60}{2} = 40 \quad \text{y} \quad \Delta X = \frac{60-20}{2} = 20$$

$$\text{Para: (2)} \Rightarrow -2 = \frac{B - \bar{X}}{\Delta X} = \frac{B - 40}{20} = 0 \cong 0$$

$$\text{Para: (2)} \Rightarrow +2 = \frac{B - \bar{X}}{\Delta X} = \frac{B - 40}{20} = 80$$

$$\text{Para: (0)} \Rightarrow 0 = \frac{B - \bar{X}}{\Delta X} = \frac{B - 40}{20} = 40$$

- **Para factor de temperatura:**

$$\text{Sí: } \bar{X} = \frac{50+70}{2} = 60 \quad \text{y} \quad \Delta X = \frac{70-50}{2} = 10$$

$$\text{Para: (-2)} \Rightarrow -2 = \frac{A - \bar{X}}{\Delta X} = \frac{A - 60}{10} = 40 \cong 40$$

$$\text{Para: (+2)} \Rightarrow +2 = \frac{A + \bar{X}}{\Delta X} = \frac{A - 60}{10} = 80 \cong 80$$

$$\text{Para: (0)} \Rightarrow 0 = \frac{A - \bar{X}}{\Delta X} = \frac{A - 60}{10} = 60$$

- **Para factor de materia prima:**

$$\text{Sí: } \bar{X} = \frac{2+5}{2} = 3.5 \quad \text{y} \quad \Delta X = \frac{5-2}{2} = 1.5$$

$$\text{Para: (-2)} \Rightarrow -2 = \frac{A - \bar{X}}{\Delta X} = \frac{A - 3.5}{1.5} = 0.5$$

$$\text{Para: (+2)} \Rightarrow +2 = \frac{A + \bar{X}}{\Delta X} = \frac{A - 3.5}{1.5} = 6.5$$

$$\text{Para: (0)} \Rightarrow 0 = \frac{A - \bar{X}}{\Delta X} = \frac{A - 3.5}{1.5} = 3.5$$



Cuadro N° 2: Matriz de diseño experimental

<i>Código de tratamiento</i>	BLOQUE	SOLVENTE ETANOL	TIEMPO	TEMPERATURA	MATERIA PRIMA	RENDIMIENTO	CONCENTRACIÓN DE ÁCIDO GÁLICO
#		%	min	°C	gr	%	%
1	1	40	20	50	2	51.93	87.80
2	1	80	20	50	2	63.50	82.56
3	1	40	60	50	2	57.59	83.25
4	1	80	60	50	2	63.50	71.13
5	1	40	20	70	2	55.40	69.31
6	1	80	20	70	2	59.13	73.56
7	1	40	60	70	2	62.70	82.70
8	1	80	60	70	2	45.52	79.33
9	1	40	20	50	5	47.82	77.38
10	1	80	20	50	5	58.31	71.15
11	1	40	60	50	5	46.18	72.20
12	1	80	60	50	5	42.36	63.67
13	1	40	20	70	5	56.74	65.63
14	1	80	20	70	5	54.03	70.64
15	1	40	60	70	5	49.94	78.05
16	1	80	60	70	5	40.87	77.98
17	1	20	40	60	3.5	57.23	78.13
18	1	100	40	60	3.5	62.44	65.31
19	1	60	0	60	3.5	43.52	66.27
20	1	60	80	60	3.5	53.54	66.15
21	1	60	40	40	3.5	62.97	84.61
22	1	60	40	80	3.5	61.41	82.31
23	1	60	40	60	0.5	48.95	81.24
24	1	60	40	60	6.5	36.05	63.91
25	1	60	40	60	3.5	60.83	73.91
26	1	60	40	60	3.5	64.76	74.53
27	1	60	40	60	3.5	53.90	67.75
28	1	60	40	60	3.5	65.33	69.18
29	1	60	40	60	3.5	57.76	72.45
30	1	60	40	60	3.5	63.18	72.49
31	1	60	40	60	3.5	62.97	75.14
32	2	40	20	50	2	51.25	85.41
33	2	80	20	50	2	66.32	82.76
34	2	40	60	50	2	60.16	72.07
35	2	80	60	50	2	67.20	72.43

Cuadro N° 3: Matriz de diseño experimental (continuación)

<i>Código de tratamiento</i>	BLOQUE	SOLVENTE ETANOL	TIEMPO	TEMPERATURA	MATERIA PRIMA	RENDIMIENTO	CONCENTRACIÓN DE ÁCIDO GÁLICO
36	2	40	20	70	2	53.97	72.93
37	2	80	20	70	2	62.32	71.73
38	2	40	60	70	2	61.14	80.17
39	2	80	60	70	2	59.09	76.76
40	2	40	20	50	5	51.24	79.04
41	2	80	20	50	5	61.03	66.31
42	2	40	60	50	5	48.75	70.40
43	2	80	60	50	5	55.73	58.97
44	2	40	20	70	5	50.75	68.49
45	2	80	20	70	5	56.50	65.49
46	2	40	60	70	5	56.30	72.56
47	2	80	60	70	5	48.84	69.68
48	2	20	40	60	3.5	59.80	76.33
49	2	100	40	60	3.5	67.66	63.52
50	2	60	0	60	3.5	46.09	64.47
51	2	60	80	60	3.5	56.25	64.35
52	2	60	40	40	3.5	66.75	82.81
53	2	60	40	80	3.5	64.56	79.44
54	2	60	40	60	0.5	51.52	74.34
55	2	60	40	60	6.5	38.62	62.11
56	2	60	40	60	3.5	63.40	72.11
57	2	60	40	60	3.5	67.33	72.73
58	2	60	40	60	3.5	67.40	65.96
59	2	60	40	60	3.5	67.83	67.38
60	2	60	40	60	3.5	60.33	70.65
61	2	60	40	60	3.5	62.90	70.70
62	2	60	40	60	3.5	65.54	73.34

FUENTE: Elaborado por el Investigador (2011).

ANEXO N°03

Cuadro N° 4: Análisis de Varianza para el Rendimiento

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Solvente	97.8409	1	97.8409	8.50	0.0055
B:Tiempo	0.747502	1	0.747502	0.06	0.7999
C:Temperatura	15.3341	1	15.3341	1.33	0.2543
D:Materia Prima	580.534	1	580.534	50.46	0.0000
AA	4.20403	1	4.20403	0.37	0.5485
AB	208.539	1	208.539	18.13	0.0001
AC	218.771	1	218.771	19.02	0.0001
AD	15.8063	1	15.8063	1.37	0.2472
BB	605.666	1	605.666	52.65	0.0000
BC	6.57938	1	6.57938	0.57	0.4534
BD	114.496	1	114.496	9.95	0.0028
CC	3.98229	1	3.98229	0.35	0.5592
CD	19.1117	1	19.1117	1.66	0.2039
DD	1301.54	1	1301.54	113.14	0.0000
bloques	181.945	1	181.945	15.82	0.0002
Error total	529.197	46	11.5043		
Total (corr.)	3799.35	61			

R-cuadrada = 86.0714 por ciento

R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 81.9224 por ciento

Error estándar del est. = 3.3918

Error absoluto medio = 2.24027

Cuadro N° 5: Optimización del rendimiento

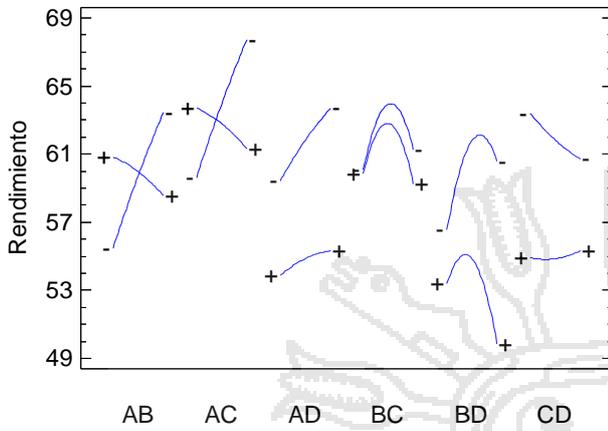
Meta: maximizar Rendimiento

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
Solvente	20.0	100.0	99.99
Tiempo	0.0	80.0	29.4764
Temperatura	40.0	80.0	40.0
Materia Prima	0.5	6.5	2.56993

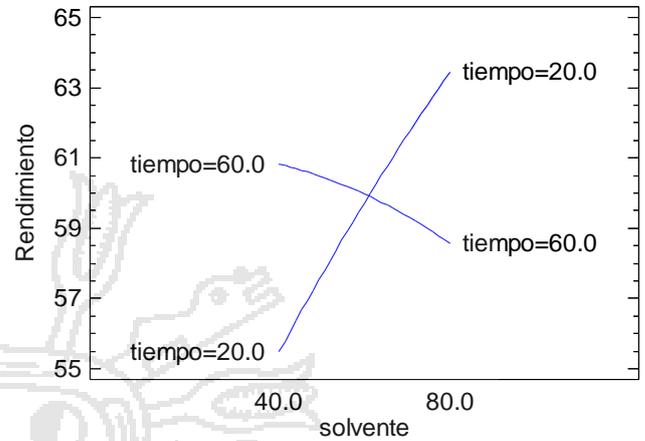
Valor óptimo = 80.2976

ANEXO N°04

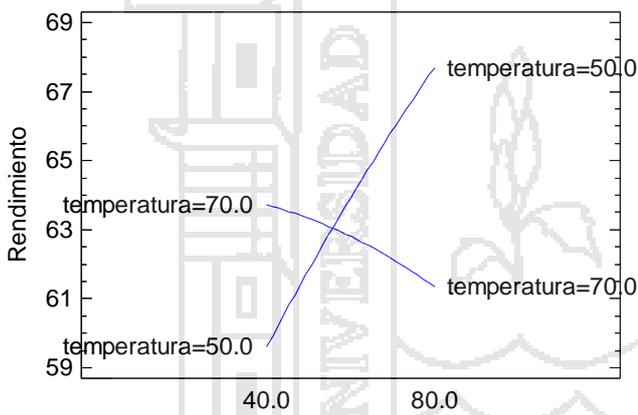
Gráfica de Interacción para Rendimiento



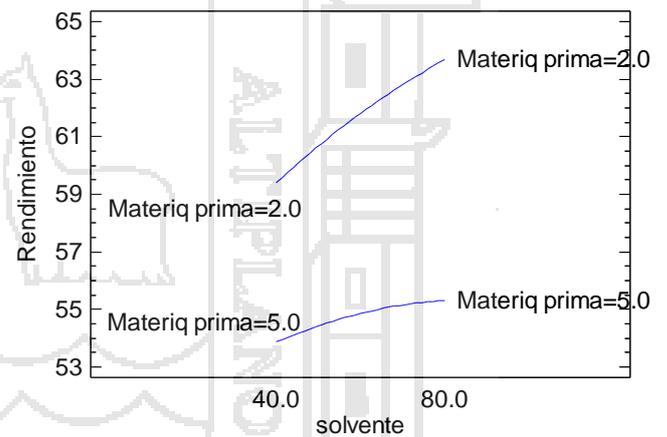
Gráfica de Interacción para Rendimiento



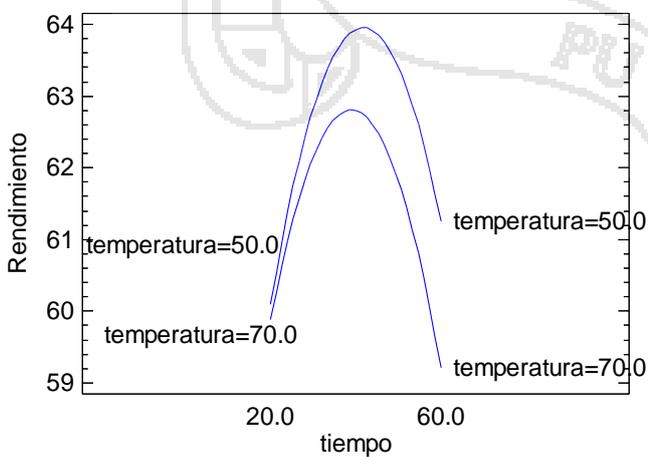
Gráfica de Interacción para Rendimiento



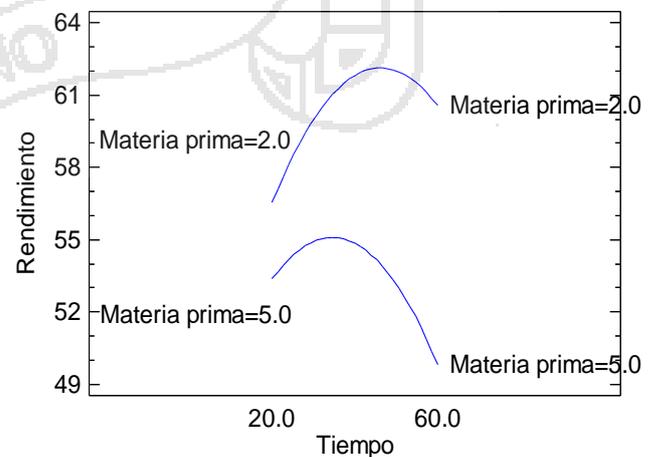
Gráfica de Interacción para Rendimiento



Gráfica de Interacción para Rendimiento



Gráfica de Interacción para Rendimiento



ANEXO N°05

Análisis de Varianza para Concentración Ácido Gálico

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
A:Solvente	273.13	1	273.13	40.82	0.0000
B:Tiempo	1.80963	1	1.80963	0.27	0.6055
C:Temperatura	22.4954	1	22.4954	3.36	0.0732
D:Materia Prima	640.795	1	640.795	95.77	0.0000
AA	2.19433	1	2.19433	0.33	0.5697
AB	12.0786	1	12.0786	1.81	0.1857
AC	90.7878	1	90.7878	13.57	0.0006
AD	8.4872	1	8.4872	1.27	0.2659
BB	79.937	1	79.937	11.95	0.0012
BC	509.922	1	509.922	76.21	0.0000
BD	1.805	1	1.805	0.27	0.6060
CC	536.701	1	536.701	80.21	0.0000
CD	50.8032	1	50.8032	7.59	0.0084
DD	0.465859	1	0.465859	0.07	0.7931
bloques	88.9922	1	88.9922	13.30	0.0007
Error total	307.79	46	6.69108		
Total (corr.)	2677.68	61			

R-cuadrada = 88.5053 por ciento

R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 85.0814 por ciento

Error estándar del est. = 2.58671

Error absoluto medio = 1.79992