Biblioteca Digital
F C E N - U B A

BIBLIOTECA CENTRAL LUIS F LELOIR
BIBLIOTECA CENTRAL LELOIR
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES UBA

Tesis de Posgrado

Estudio de los extractos curtientes y gomas del fruto del guayacán (Caesalpinia Paraguariensis) del Parque Chaqueño

Durlach, Günther Carlos

1956

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:
Durlach, Günther Carlos. (1956). Estudio de los extractos curtientes y gomas del fruto del guayacán (Caesalpinia Paraguariensis) del Parque Chaqueño. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0870_Durlach.pdf

Cita tipo Chicago:
Durlach, Günther Carlos. "Estudio de los extractos curtientes y gomas del fruto del guayacán (Caesalpinia Paraguariensis) del Parque Chaqueño". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1956.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0870_Durlach.pdf

EXACTAS UBA
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

UBA
Universidad de Buenos Aires

Dirección: Biblioteca Central Dr. Luis F. Leloir, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires. Intendente Güiraldes 2160 - C1428EGA - Tel. (++54 +11) 4789-9293

Contacto: digital@bl.fcen.uba.ar

FCEFN-BA.

I. 19-3

MINISTERIO DE EDUCACION

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES.

ESTUDIO DE LOS EXTRACTOS CURTIENTES Y GOMAS DEL FRUTO DEL GUAYACAN (Caesalpinia Paraguariensis) del Parque Chaqueño.

por

GUNTHER CARLOS DURLACH

TESIS

Para optar al título de

Doctor en Química

RESUMEN

Este trabajo comprende el estudio completo del fruto del Guayacán, desde el punto de vista de su aprovechamiento industrial.

De interés primordial era la posibilidad de obtener,a partir de la semilla,una goma del tipo del garrofín o tragón,que proviene de la semilla del algarrobo europeo (Ceratonia Siliqua.). El Guayacán y la ESpina Corona (Gleditsia Amorphoides) son las dos especies indígenas forestales que desde el punto de vista botánico y dentro de la clasificación sistemática natural más se acercan al algarrobo europeo y como la segunda fué estudiada ,con óptimos resultados,por los doctores L.Pardo y T.Riqué,se decidió emprender el estudio de la semilla del Guayacán., Como la literatura indica además la presencia,en la vaina del fruto, de cantidades relativamente elevadas de material tánico,se completó el trabajo con un estudio de la misma.

El trabajo está dividido por lo tanto en dos partes:el estudio de la vaina desde el punto de vista de los curtientes y el de la goma obtenida de la semilla.

Para separar ambos componentes del fruto,se secaron estos a temperatura moderada y luego se rompieron por medios manuales no muy violentos.Al tamizar se separa en las mallas más finas y en el fondo,un polvillo que constituye el mesocarpio del fruto,mientras que el epi y el endocarpio quedan mezclados con la semilla de las que hay que separarlos a mano.

R. de Tesis 870

Una vez separados se trituran en un martillo loco y se tamizan, tomando para la muestra las porciones que se recogieron en la malla 60.

Las proporciones en las que se encuentran estos componentes en el fruto son:

Semilla	6,5%
Polvillo(mesocarpio)	68,0%
Epi-endocarpio	25,5%

Las determinaciones analíticas que se hicieron sobre la vaina (polvillo y epi-endocarpio por separado) y la goma se encuentran en las tablas que figuran a continuación:

	VAINA					
	Polvillo		Epi-endocarpio			
	I	II	I	II		
Humedad	7,4%	7,4%	9,2%	9,2%		
Sólidos totales	66,2%	65,8%	34,1%	33,5%		
Sólidos solubles	62,2%	61,9%	31,7%	31,2%		
Insolubles	4,0%	3,9%	2,3%	2,3%		
No curtientes	28,9%	29,0%	15,7%	15,4%		
Curtientes solubles	33,3%	32,9%	16,0%	15,8%		
No extraibles	33,8%	34,2%	65,9%	66,5%		
Azúcares solubles						
Totales	21,4%	20,9%	8,7%	8,3%		
Reductores	5,9%	5,5%	2,5%	2,5%		
Hidrolizables	15,5%	15,4%	6,2%	5,7%		
Azúcares totales "	23,1%	25,6%	25,6%	28,1%	27,1%	26,4%
Pentosanos	2,6%	2,7%	13,8%	13,5%		
Galactanos	-	-	1,8%	2,0%		
Mananos	-	-	-	-		
Nitrógeno proteico	0,46%	0,49%	0,68%	0,67%		
Proteinas	2,6%	2,7%	[illegible]	[illegible]		
Fibra cruda	1,3%	1,1%	16,8%	16,7%		
Cenizas	1,6%	1,8%	1,5%	1,4%		

" Los datos de azúcares totales varían mucho, pudiéndose suponer que se deba al carácter glucosídico del curtiente en estudio y que se produjera una hidrólisis parcial de los mismos.

GOMAS

Humedad	14,4%		14,5%
Hidratos de carbono			
Azúcares reductores sol.	0,25%		0,29%
" hidrolizables "	0,85%		0,87%
" totales "	1,10%		1,16%
H. de carbono totales	81,1 %	81,5%	81,2 %
Mananos	46,2%		46,5 %
Galactanos	14,1 %		14,9 %
Pentosanos	3,1 %		3,3%
Nitrógeno protéico	0,25%		0,27%
Proteinas	1,5 %		1,7 %
Extracto etereo	0,28%		0,26%
Fibra cruda	0,60%		0,65%
Cenizas	0,64%		0,66%

Los métodos empleados se hallan descriptos,con la cita bibliográfica correspondiente. La mayoría de ellos son clásicos a excepción del empleado para los azúcares,ya que se utilizó uno titrimétrico de Appelius y Schmidt,pero cuya aplicación se justifica ya que comparandolo con el gravimétrico,empleando soluciones standard de azúcar invertido y soluciones de glucosa pura,se obtienen datos suficientemente semejantes y reproducibles. La mayor ventaja de este método consiste en su rapidez y en la posibilidad de realizar varias determinaciones a la vez.

En la vaina se completó el estudio con recciones cualitativas que demostraron la naturaleza pirogálica del curtiente y se hicieron algunos ensayos de curtido,sobre cueros de cabra precurtidos al formol,con mimosa,gambier,sumaque y tara además del Guayacán, como para verificar la bondad del curtiente obtenido. Para poder apreciar la diferencia entre los cueros se cortaron trozos de los mismos y se incluyeron en el trabajo. El cuero curtido con Guayacán se lo analizó de acuerdo a las normas del A.L.C.A.

Para el estudio de las gomas se comenzó por experimentar los diversos métodos que describe la literatura para separar la cáscara del albúmen de la semilla,hasta llegar al más adecuado que resultó ser un tratamiento con ácido sulfúrico al 25%,a ebulli-

ción y ulterior tratamiento en una [illegible]adora (Turmix),para separar la cáscara atacada del albúmen. Este albúmen fue luego disuelto en 20 veces su peso de agua,se homogeneizó,evaporó y secó al vacío y trituró.Sobre este material se hicieron las determinaciones que figuran en la tabla de arriba.

Sobre soluciones de esta goma se ensayaron una serie de reacciones de identificación,que se compararon con las que dan otras gomas como;Agar Agar Arábiga,Karaya,Tragacanto,Garrofín y Espina Corona.Los resultados para toda estas gomas se compilaron en un cuadro para su mejor comparación.

Como resultado de todas las determinaciones,se concluye que la vaina constituye un material de relativamente elevado contenido en curtientes. De acuerdo a los datos citados de contenido de polvillo y epi-endocarpio por fruto y cantidad de frutos por árbol se obtendrían unos 16 Kgr de material curtiente con uncontenido en tanantes de 8 Kgr,por cada árbol.

Las determinaciones cualitativas demostraron su naturaleza pirogálica y los ensayos de curtido revelan que se trata de un curtiente que llena bastante bien el cuero,le confiere un color amarillento pálido,pero el tacto del cuero resulta un poco áspero lo cual es una desventaja para esta clase de cueros. Otro dato de interés para sus posibles aplicaciones es el elevado contenido en azúcares hidrolizables.

En cuanto a la goma,es de características y composición similares a la garrofín y la de la espina corona,si bien la relación manano:galactano es algo diferente.

Desgraciadamente el rendimiento de semilla por fruto y de goma por semilla es muy bajo.Se llegarían a obtener aproximadamente 0,5 Kgr de goma por cada árbol,lo que hace muy problemático el aprovechamiento industrial del fruto del Guayacán como fuente de goma.

Carlos Dunlach

MINISTERIO DE EDUCACION DE LA NACION
UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

---=o=---

ESTUDIO DE LOS EXTRACTOS CURTIENTES Y GOMAS DEL FRUTO DEL GUAYACAN (Caesalpinia Paraguariensis) del Parque Chaqueño

---=o=---

Por

GÜNTHER CARLOS DURLACH

---=o=---

T E S I S

Para optar al título

de

Doctor en Química

---=O=---

TESIS 870

Buenos Aires

1 9 5 6

Agradezco al Dr. Adolfo L. Montes
el interés que ha puesto en la dirección
de este trabajo.-

Mi reconocimiento al Director de Investigaciones Forestales, Ing. Agr. Italo Constantino por haberme facilitado los laboratorios de esa Dirección para la ejecución de los trabajos de experimentación.-

OBJETOS DEL TRABAJO.

---=o=---

Este trabajo ha sido realizado con el objeto de estudiar la posibilidad de obtener una goma hemicelulósica del tipo del garrofin o tragón, que proviene del algarrobo europeo (Ceratonia siliqua) y que fué estudiada por SPADA (1). Las especies indígenas forestales, que desde el punto de vista botánico y dentro de la clasificación sistemática natural, más se acercan al algarrobo europeo, son: la espina corona (Gleditsia amorphoides) y el guayacán (Caesalpinia paraguariensis).- La primera fué estudiada por los doctores L.PARDO y T. RIQUE (2) en los laboratorios de la Dirección de Investigaciones Forestales del Ministerio de Agricultura y Ganadería, con resultados muy promisorios; por lo cual se emprendió el estudio de la semilla del Guayacán, persiguiendo idénticos fines.-

Como la literatura (ZELADA (3), TERASSE y ANTHES)(4), indica la presencia, en la vaina del fruto, de cantidades relativamente elevadas de material tánico, se completó el trabajo con un estudio de la misma.-

Este trabajo comprende por lo tanto el estudio completo del fruto del guayacán, desde el punto de vista de su posible aprovechamiento industrial.-

En la vaina se determinaron los curtientes, se confirmó su naturaleza pirogálica y se hicieron algunos ensayos de curtido, como para verificar la bondad del curtiente obtenido.-

Sobre la semilla se probaron los diversos métodos citados por la bibliografía para separar la cáscara del albúmen, se disolvió éste para obtener la goma y sobre ésta se hicieron las determinaciones pertinentes, tanto cuali como cuantitativas, a efectos de comparar los datos obtenidos con los dados para el tragón y la espina corona.-

II.DESCRIPCION BOTANICA A.BURKART (5)

Es una especie heliófila de una plasticidad de hábito bastante grande, por la cual se encuentra como integrante de distintas formaciones fitogeográficas, como ser: Parque Chaqueño, Selva Tucumano=Oranense y más escasamente del monte Xerófilo. Pero donde más abunda es en la parte oriental húmeda del Parque Chaqueño.-

Crece preferentemente en terrenos arcilloso=arenosos, es decir ni muy flojos ni muy compactos. Además de Guayacán, que es el nombre más corriente se lo conoce como "ibirá berá", que en guaraní significa palo brillante. El nombre genérico Caesalpinia fué dedicado a Andrés Caesalpinus, célebre botánico italiano.

El árbol puede llegar hasta una altura de 18 m. y un diámetro

de 0,80 m. pero por lo general los ejemplares que pasan los 0,40 m de diámetro, están enfermos, su madera se pudre y en los más viejos se forman grandes huecos.- El fuste es recto, de 2 a 6 m de largo, la corteza lisa, de color verde intenso muy característico, que presenta pequeñas placas irregulares pardo grisáceas, que al desprenderse dejan al descubierto superficies de color amarillento verdoso. La copa es ancha, redondeada, compuesta de ramas arqueadas, que llevan un fino follaje en los extremos.-

El fruto es una vaina indehiscente, orbicular, ovoide o elíptica, comprimida lateralmente, a menudo con tres o cuatro surcos transversales, extremos redondeados, de 1,5 a 4,5 cm. de largo, 1 a 3 cm. de ancho y ½ a 1 cm. de espesor, de color castaño oscuro, lustrosa. Se estima que cada árbol lleva aproximadamente 30 kgr. de frutos.-

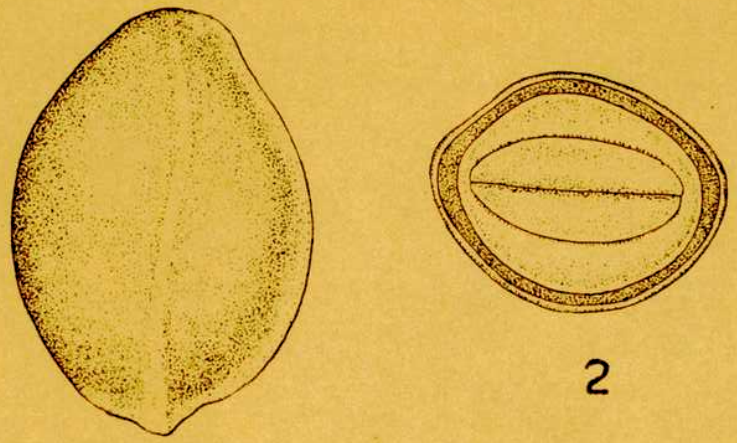
Cada fruto lleva de 2 a 4 semillas ovales de color castaño oscuro y forma lenticular, de 4 mm. de diámetro y hasta 7 mm. de largo. La semilla es sin línea fisural, albuminada y da cotiledones transversalmente rectos. Hilo pequeño circular o elíptico, en posición apical, hundido. Las capas de albúmen son gruesas, de naturaleza gomosa que pertenecen al grupo de las hemicelulosas, en cuanto a composición química se refiere.(ver figura).-

Datos obtenidos de la Estación Forestal Presidencia de la Plaza, del Ministerio de Agricultura y Ganadería, establecen que la semilla es por lo general de buen poder germinativo, conservando este poder por algunos años. Indican también la posibilidad de plantación artificial y que la cosecha de los frutos, que debe hacerse en el invierno, no ofrecería mayores dificultades, pues fructifica abundantemente todos los años.-

III. ORIGEN Y PREPARACION DE LA MUESTRA

Las muestras fueron coleccionadas en la Estación Forestal Presidencia de la Plaza, Provincia El Chaco, del Ministerio de Agricultura y Ganadería.- Los frutos fueron liberados de los tallos y limpiados de polvo y demás adherencias, secadas durante 48 horas en estufa a temperatura no superior de 70°C, y luego rotos por medios manuales no muy violentos, ya que con el martillo loco se rompen las semillas.- Al tamizar se recoge en el fondo y en el tamiz de malla 120, un polvillo de color marrón rojizo que constituye el mesocarpio del fruto, y en el tamiz de malla más gruesa las semillas junto con el endo- y el epicarpio.- Estos últimos se separaron a mano de la semilla, trituraron en el martillo loco y tamizaron, usándose como muestra el material recogido en el tamiz de malla 60.-

El mesocarpio, que nosotros llamaremos polvillo, y el endo y epicarpio que llamaremos resto, constituyen la vaina del fruto y serán es-



1 SEMILLA x 8
2 CORTE TRANSVERSAL DE LA MISMA

tudiados por separado desde el punto de vista de su valor como curtiente. De la semilla se obtiene la goma como se verá más adelante.-

100 gramos de fruto dan término medio:

6,5 % de semilla
68 % de polvillo
25,5 % de epi- y endocarpio.-

IV. VAINA

A. Materias curtientes.

1. Generalidades.

Las sustancias curtientes se hallan en la naturaleza en la mayoría de las familias vegetales, pero como es explicable, son únicamente de interés económico aquéllas en que el contenido de las mismas es suficiente como para asegurar un aprovechamiento industrial.- No es sólo la proporción de sustancia curtiente en la corteza, maderas, hojas o frutos lo que interesa, sino también las existencias de la correspondiente especie en la naturaleza y su ubicación geográfica, conveniente para una explotación racional.- Es por ello que a pesar de conocerse un gran número de especies con sustancias curtientes, son relativamente pocas las que se aprovechan técnicamente.-

Los materiales curtientes pueden ser divididos en distintos grupos, tomando en cuenta además los más diversos criterios: según las familias botánicas de las que provengan; su orígen; las propiedades que impartan al cuero; sus propiedades químicas.- Desde el punto de vista científico y de valoración tecnológica, es indudablemente esta última la que brinda mayores ventajas; pero para el estudio tecnológico es más importante su agrupación según las formas como aparecen en el mercado, como ser: cortezas, maderas, hojas, raíces, frutos y los extractos curtientes obtenidos de aquéllas.- Ejemplos de esta división son:

Cortezas curtientes	:	Roble, mimosa, pino, mangrove, maleto.
Maderas "	:	Quebracho, roble, castaño, urunday y tizera.-
Frutos "	:	Valonea, trillo, mirobalano, divi divi, algarrobilla, teri, tara.-
Hojas "	:	Sumaque.
Raíces "	:	Badan, canaigre y kermek.-

Por tratamiento de estos materiales con agua, se les extraen las sustancias curtientes juntamente con otras llamadas no curtientes. La solución obtenida es de una composición bastante complicada, ya que las sustancias curtientes

se encuentran en la planta en distintas formas; por influencias enzimáticas y de oxidación, que se traducen especialmente en diversos grados de solubilidad; así se encuentran porciones insolubles, otras sólo solubles en agua caliente y otras que ya lo son en agua fría. Cada una de estas fracciones posee además características muy especiales en lo que respecta a su comportamiento frente a los cueros, lo que hace pensar en una mezcla muy compleja de sustancias de distinto grado de condensación.-

2) Propiedades generales de las sustancias curtientes y de sus soluciones.

Las sustancias curtientes comprenden a todos aquellos componentes de los materiales antes citados, que tienen la propiedad de curtir los cueros, es decir de transformar los grupos liófilos del colágeno en liófobos, con lo que se obtiene un material imputrescible.-

Las sustancias curtientes provenientes de los distintos materiales tanantes son bastante distintas entre si, en lo que respecta a su composición química.- Esta es sumamente complicada y sólo se halla aclarada en contados casos.-

Se conocen algunas de las sustancias básicas que componen las moléculas curtientes, pero se desconoce en la mayoría de los casos, la forma en que se combinan entre si para formarla. Tampoco se conoce mucho aún con respecto a los grupos químicos que confieren estas propiedades a las sustancias.-

De manera que las sustancias curtientes agrupan a una cantidad de compuestos, de composición química muy complicada y variada, de elevado peso molecular, pero que tienen ciertas propiedades en común y que reaccionan en forma similar frente a ciertos reactivos.-

Son de naturaleza amorfa, por calentamiento carbonizan, pero no funden; en el agua dan soluciones coloidales.- Son solubles en alcohol, acetato de etilo, acetona y en mezclas de éter y etanol e insolubles en éter cloroformo, éter de petróleo, sulfuro de carbono y benzol.-

Se transforman fácilmente por oxidación, reducción e influencias enzimáticas.- Tienen un sabor astringente característico.-

Las reacciones que caracterizan a estas sustancias son las siguientes:

Precipitación con gelatina.- Esta reacción es característica de estas sustancias y está íntimamente relacionada con el proceso del curtido de los cueros.- Sustancias que no den esta reacción no pueden ser consideradas como tanantes, aunque den todas las demás reacciones.-

Precipitación con alcaloides.- Es menos específica que la anterior ya que los fenoles simples también la dan. Los curtientes, como polifenoles, dan

precipitados con los alcaloides y también con las bases orgánicas más simples como ser la antipirina, quinolina, piridina, etc.-

Precipitación con sales metálicas.- Las sales sódicas son por lo general solubles, pero algunas ya son precipitados por carbonatos de amonio y de calcio. Los demás metales forman todos compuestos insolubles. Ejemplo de este caso sería la reacción con el acetato de plomo, que se utiliza para eliminar los taninos de las soluciones en las que se quiere determinar azúcares reductores.-

Con hexametilentetramina.-Precipitan en soluciones de Ph entre 5 y 6, en cambio no sucede nada con las soluciones alcalinas.- Esta reacción es sumamente sensible.-

Reacción de color con las sales de hierro.- Si a una solución al ½ % se le agregan unas gotas de solución al 1 % de alumbre de hierro, se producen complejos ácidos entre el Fe y los grupos fenólicos, de color azul oscuro o verde azulado.- Los ácidos minerales impiden esta reacción por lo que debe ser llevada a cabo en un medio estrictamente neutro.- En solución alcalina débil se obtiene una coloración azul-violeta.-

Los curtientes amorfos, son coloides, cuyo tamaño en las soluciones depende de la concentración, la edad de la solución, del Ph, de la temperatura y de las demás sustancias presentes.- Como todos los coloides son precipitados por los electrolitos.- Los ácidos minerales los precipitan también, pero no los orgánicos.-

Los extractos acuosos de los materiales curtientes, son de mayor importancia para el curtidor que las sustancias puras, ya que es con los primeros que trabaja y no con las soluciones acuosas de los segundos.- Es por lo tanto importante establecer algunas características de estos extractos.-

No son soluciones puras, sino complicados sistemas polidispersos.- Contienen sustancias en estado cristaloide, otras en estado coloidal de los más diversos grados de dispersión y también otras que se hallan directamente en suspensión.- Se suele distinguir en ellos entre sustancias solubles e insolubles, dividiéndose a las primeras a su vez en curtientes y no curtientes.- Esta división es necesaria desde un punto de vista analítico, pero mientras los curtientes se distinguen de los no curtientes por su comportamiento frente a la sustancia dérmica (polvo de piel), es mucho más difícil establecer un límite entre los solubles y los insolubles, debido a la gran diferencia existente entre las sustancias curtientes.- Esto es lo que hace tan difícil la selección de un método apropiado para la determinación de los insolubles en los materiales curtientes.-

Aun los curtientes coloidales presentes en estos extractos no tienen todos el mismo tamaño.- Esto fué comprobado por Stiasny y colaboradores, al estudiar el comportamiento de diversos extractos líquidos frente a un creciente grado de saturación de la solución con cloruro de sodio. Cada extracto dió valores característicos pero entre los distintos hay mucha diferencia.- De esto se concluye que cada extracto tiene un grado de dispersión específico, que además disminuye con un aumento de concentración, es decir aumenta el insoluble.-

La característica fundamental de estos extractos es su propiedad de curtir los cueros, pero muestran frente a los mismos, diferencias específicas notables, que son debidas a la diferente naturaleza de los curtientes y a las diferencias cuali y cuantitativas de los no curtientes que los acompañan.-

Desde el punto de vista de su composición química se ha tratado de hallar una forma de agruparlos en distintas clases, pero de acuerdo al estado actual de nuestros conocimientos la mayoría de estas divisiones tiene tan solo un valor histórico.- Un cierto significado práctico, tiene La división en "pirogálicos" y "pirocatéquicos" que propusieron Procter y Stenhouse (Journ. Soc. Chem. Ind. 1894, 13; Proc. Roy. Soc. London 1861,401.) pero científicamente mejor fundada es la de Freudenberg (Chemie der Natürlichen Gerbstoffe. Berlín 1920.) en "hidrolizables" y "condensados".-

La primera se basa en la observación de que todos los curtientes sometidos a temperaturas entre los 180° y los 200°C, dan principalmente dos sustancias: los pirogálicos el pirogalol y los pirocatéquicos la pirocatequina.- Todos los curtientes pueden ser ubicados en estos dos grupos, si bien algunos pertenecen a los dos.- Stiasny (Gerber 1905, 187; Coll. 1912, 484.) encontró que hirviendo soluciones de los curtientes con HCl y formaldehido, son precipitados los pirocatéquicos, mientras que los pirogálicos se mantienen en solución o son sólo parcialmente precipitados. F. Stather (6).

La segunda de las divisiones en cambio, se basa en el hecho de que mientras en los hidrolizables las uniones entre los núcleos bencénicos se hace por medio de un oxígeno, en los condensados esta unión es por los carbonos.-

Los hidrolizables se diferencian de los condensados en que pueden ser descompuestos por ciertas enzimas hidrolíticas, como por ej. tanasa y emulsina.-

Agrupan a los dépsidos, ésteres de los ácidos fenolcarbónicos entre si y con otros oxiácidos, los taninos; ésteres de los ácidos fenolcarbónicos con alcoholes superiores y azúcares y los glucosídicos, en los que el componente fenólico es el ácido gálico o su derivado difenílico el

ácido elágico y también el ácido quebulínico.- Los curtientes de la valonea, del trillo, divi divi, algarrobilla, mirobalano, pertenecen a este grupo.-

Los condensados no son atacados por fermentos, pero por influencia de los medios oxidantes o de los ácidos fuertes se condensan en compuestos de elevado peso molecular, los determinados flobáfenos.- Por acción enérgica de los álcalis, puede ser separado el resto floroglucínico, mientras que la molécula restante se transforma en su mayor parte en ácidos fenolcarbónicos.- A esta clase pertenecen los curtientes más importantes: Quebracho y mimosa.-

F. ZELADA (3) demostró que el curtiente obtenido del guayacán pertenece a los hidrolizables del grupo glucosídico. Así por ejemplo trató la solución tánica con subacetato de plomo, filtró, lavó el precipitado y lo calentó a reflujo con HCl al 2 %, luego filtró y extrajo el líquido con éter.- En la fase acuosa, previa neutralización con HONa y precipitación del exceso de tanino, determinó glucosa.- La solución etérea la evaporó, tomó con agua y demostró la presencia de ácido gálico por la coloración roja característica con CNK.- No fueron encontrados ni ácido elágico ni flobafenos.-

También estudió la reacción con el calor, calentando el extracto con 5 gr. de parafina a 200°C en baño de aceite y tomando luego con agua y agotando la solución acuosa con éter que separa el ácido pirogálico o el pirocatéquico.- Reconoció el primero con la reacción de Bayer con furfurol y una gota de HCl.-

B. ANALISIS QUIMICO DE LA VAINA

Se hicieron las siguientes determinaciones:

1.- Humedad.-

2.- Curtientes.-

- a) Sólidos totales extraíbles.-
- b) " solubles "
- c) Insolubles.
- d) No curtientes.
- e) Curtientes solubles absorbidos por el polvo de piel.-

3.- Hidratos de carbono.-

- a) Azúcares solubles.
  - Totales.
  - Reductores
  - Hidrolizables.
- b) Azúcares totales.-

4.- Mananos
5.- Galactanos
6.- Pentosanos
7.- Nitrógeno proteico y proteínas.
8.- Fibra cruda.
9.- Cenizas.
10.- Reacciones cualitativas.

IV.B.1.HUMEDAD.- Se determinó sobre aproximadamente 4 gr. de la muestra colocados en cristalizadores con tapa. Estos fueron introducidos en un desecador conectado a una trompa de vacío y sumergido en un baño maría. El baño se calentó a 65°C y conectó el vacío dejando entrar al desecador una suave corriente de aire secado por previo pasaje por ácido sulfúrico concentrado y seco.- Se calentó durante 6 horas y luego de enfriados los cristalizadores en desecador, se pesaron.- Este proceso se repitió hasta obtener constancia de peso.-

IV.B.2. CURTIENTES.- El análisis de estos curtientes se lleva a cabo, haciendo una extracción acuosa en condiciones standard y determinando luego en el extracto obtenido los compuestos insolubles, los solubles, los curtientes y los no curtientes así como los azúcares solubles reductores. Como habíamos visto en IV.A. estas soluciones son sumamente complicadas y su composición varía enormemente con la temperatura de extracción, el enfriamiento posterior y los valores analíticos obtenidos dependen a su vez de los métodos empleados, sobre los que existen aún hoy serias divergencias entre las diferentes asociaciones de químicos curtidores.- La principal dificultad existe en la elección de un método adecuado para la determinación de los insolubles.- Las determinaciones se deben llevar a cabo por lo tanto en condiciones estrictamente preestablecidas y los métodos empleados deben ser especificados, ya que los datos analíticos dependen de ellos.-

En nuestro caso no hemos podido atenernos a un solo tipo de normas, de las que existen para esta clase de análisis.- Según el caso se utilizaron los métodos recomendados por la Sociedad Internacional de Químicos Curtidores (I.S.L.T.C.) (7) o por la Asociación de Químicos Curtidores Americanos (A.L.C.A.) (8). Así por ejemplo elegimos para la extracción, el aparato de Koch de fácil construcción, en lugar del Churchil-Reed recomendado por el A.L.C.A.- Para la determinación de los insolubles se utilizó el método americano con papel de filtro y caolín ya que con las bujías filtrantes no se obtenían filtrados claros además de su inconveniente de la limpieza complicada.- Para los no curtientes se utilizó un aparato muy cómodo, descripto más adelante, que permite realizar la de-

terminación con mucho menos manipuleos que cuando se usa un Erlenmeyer y la tela de lino desaprestada como indica la norma americana.-

Los métodos empleados serán descriptos a continuación:

Extracción de la muestra.- El aparato de Koch puede armarse fácilmente con una botella de boca ancha, que debe tener uno de los siguientes tamaños, según la cantidad de muestra a extraer.-

		Diam.	Alt. hasta nac. cuello.	Alt. cuello.	Diam. cuello.
Hasta 30 gr.	250 ml.	6 cm.	9 cm.	2,5 cm.	4,5 cm.
de 30 a 42 gr.	500 ml.	7,5"	12 "	3 "	5,5 "
más de 42 gr.	750 ml.	9	12	3	5,5

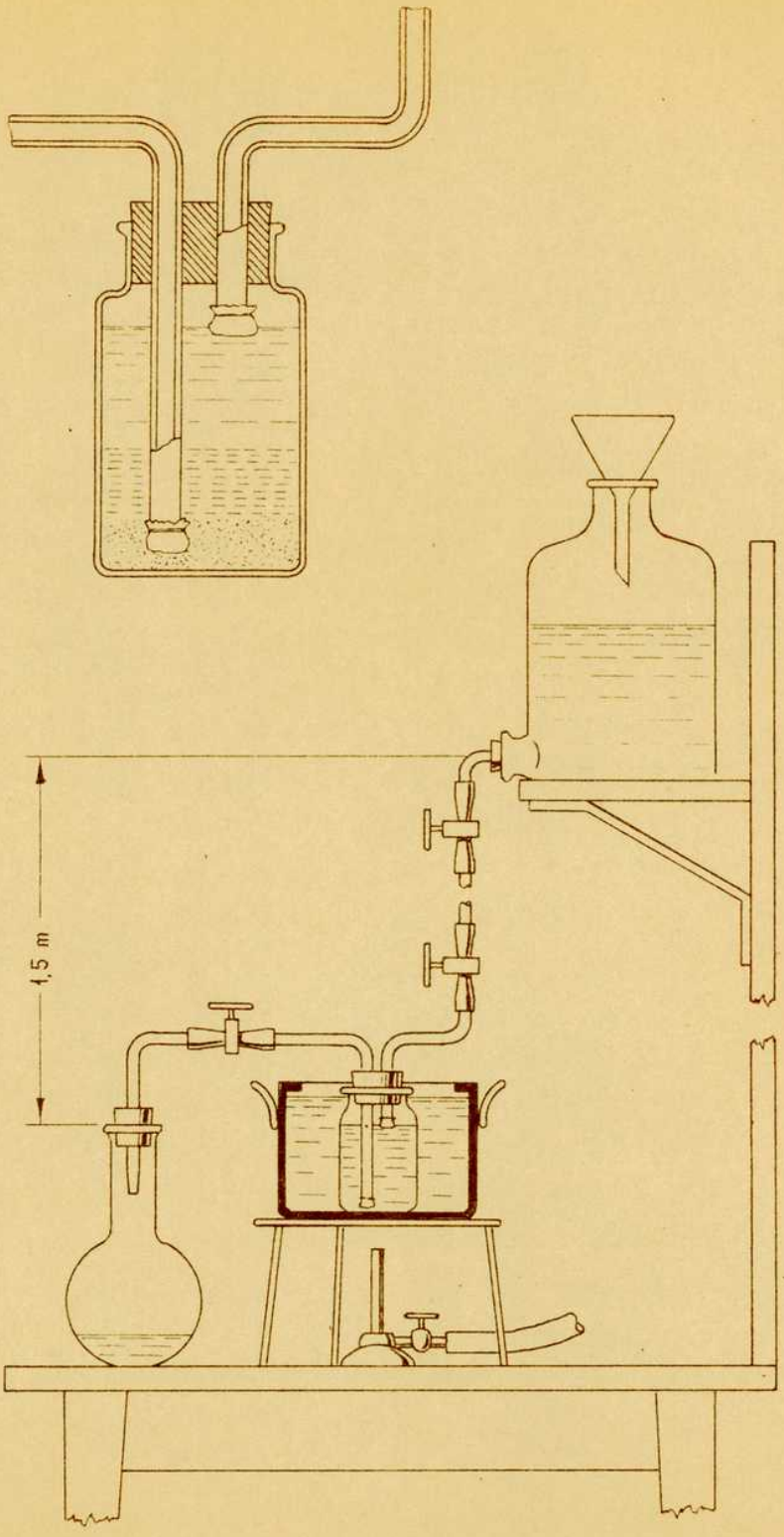
Estas botellas no deben tener las paredes demasiado gruesas y deben resistir la ebullición.- Se cierran con un tapón de goma atravesado por dos tubos de vidrio, uno por donde entra el agua y que llega hasta un cm. debajo del tapón y el otro que sirve de desagüe, llega casi hasta el fondo.- Ambos extremos deben estar algo ensanchados como para poder sujetar de ellos una gasa o una tela de lino de malla gruesa. Por encima del cuello de la botella ambos tubos tienen un codo de 90 grados, unidos a otros por unión de goma.- El primero va al botellón de agua destilada colocado a 1,50 m de altura respecto al recipiente de extracción y el segundo se une a otro tubo acodado, por medio de una unión de goma provista de una pinza de Mohr, que sirve para recoger el líquido extraído.-

En el fondo del recipiente se coloca una capa de perlas de vidrio o de arena completamente limpia, lavada con HCl caliente y luego con agua caliente para eliminar el hierro y sobre esta capa el material molido y pesado.- (ver figura).-

Para llenar el frasco de agua, se sumerge el tubo de salida en un vaso con agua destilada y se hace vacío por el otro, de manera que el material se va humedeciendo desde abajo hacia arriba y una vez que está completamente embebido se esperan unos minutos para eliminar todo el aire y luego se sigue succionando hasta llenar el frasco de agua.- Se cierra bien, se coloca en un baño de agua y se conecta con el tubo de alimentación provisto de pinza de Mohr.- Una vez hecho esto, se abre la pinza para someter el contenido de la botella a la presión de la columna de agua.- Se mantiene así durante el tiempo prescripto con el fin de ablandar el material.-

La cantidad de muestra a pesar, debe ser tal, que se obtenga una solución del 4 por mil en curtientes.(No menos del 3,75 ni más del 4,25 por mil).-

La pesada se hará con la presición de 2 mgr.-



EXTRACTOR DE KOCH

La muestra se deja durante la noche (12 a 18 horas) en remojo, soportando la presión de la columna.- Se comienza la extracción, regulándola en forma tal de obtener 1 litro en tres horas.- Inmediatamente después de iniciada la extracción se calienta el agua del baño a 50°C y se mantiene la temperatura entre los 50 y 70°C la primera mitad de la extracción y luego se lleva a ebullición, la que se mantiene hasta el final.- Es muy importante regular bien la velocidad, manteniéndola constante desde el principio.- Esto se hace con la llave de salida del líquido.- Al final de la reacción puede comprobarse si la extracción ha sido exhaustiva con la reacción de la gelatina.-

El extracto obtenido se enfría con agua de 25°C y se hacen en él las determinaciones detalladas a continuación.-

a) Sólidos totales extraibles.-

De la solución analítica enfriada y bien agitada se pipetean 50 ml. a un cristalizador de no menos de 7 cm. de diámetro ni más de 8,5 cm. y se evapora sobre baño maría.- Una vez evaporado todo el líquido, se pasa a una estufa y se lleva a sequedad entre 98,5 y 100°C. hasta constancia de peso.- Se enfría en el desecador durante 20 min. antes de pesar.-

El peso obtenido es la cantidad total de sólidos que son extraidos del material en las condiciones descriptas.-

b) Solubles totales (método A.L.C.A.) (8).-

En un pequeño vaso de precipitados se coloca 1 gr. de caolín y se le agrega agitando, suficiente cantidad de solución analítica como para llenar el filtro.- Una vez que el caolín está bien disperso, se vuelca todo en el filtro preparado con un papel S&S 590 de 12,5 cm.- Cuando han pasado unos 25 ml., se los vuelve a verter en el filtro, repitiendo esta operación durante una hora, al cabo de la cual se saca la solución del filtro tratando de no remover el caolín.- Se comienza luego la filtración de la solución analítica, cuidando de mantener el filtro siempre lleno y cubierto y la temperatura entre los 20 y los 25°C.- Se comienza a recoger el filtrado ni bien pase claro.-

Por lo general hay que deshechar entre 100 y 150 ml. Del filtrado claro se pasan 50 ml. a un cristalizador tarado y se procede como en a).-

El peso obtenido representa la cantidad de sólidos que no son retenidos por el filtro preparado como se indicó y se denomina sólidos solubles.-

c) Sólidos insolubles.-

Los insolubles se determinan por diferencia entre los só-

lidos totales y los solubles y representan las sustancias insolubles con respecto al filtro usado, en una solución de aproximadamente 4 gr. por litro de concentración.-

d) No curtientes.-(Método por agitación con polvo de piel).

El polvo de piel usado es uno standard de BAIRD TATLOCK (London) Ltd. controlado por el comité de la S.L.T.C. de las siguientes características:

Humedad	12,10 %
Cenizas	0,18 %
PH	5,42

Para obtener 6,25 gr. de polvo seco, pesar 7.11 gr
" " 6,00 " " " " " 6.83 "

Este polvo de piel debe ser preparado para la determinación, sometiéndolo a un proceso de cromado, para lo cual se digiere la cantidad pesada de polvo con 10 veces su peso de agua destilada, hasta que quede bien humedecido y luego se agrega 1 ml. de solución al 3 % de alumbre de cromo $(SO_4)_3Cr_2K_2\ SO_4\ 24H_2O$. por cada gramo de polvo seco.- Se agita frecuentemente durante unas horas y se deja durante la noche.-

Al día siguiente se procede a lavar el polvo preparado, exprimiéndolo y tratándolo con 4 porciones de agua destilada, cada porción igual a 15 veces el peso del polvo de piel seco.- Cada digestión debe durar 15 minutos y después de cada lavado debe exprimirse el polvo hasta un 75 % de humedad y después del último a 73 %.(entre 71 y 74 %). Esta operación se lleva a cabo según indica el método A.L.C.A. con una tela de lino desaprestada, pero por razones de comodidad se ha empleado el aparato "Darmstätter", que es un cilindro de vidrio de 55 mm. de diámetro y 155 mm. de largo, cuyo extremo inferior está cerrado por una placa de vidrio porosa.- Ambos extremos pueden cerrarse por medio de unos capuchones metálicos, con placas de goma blanda, que se sujetan por medio de resortes a un anillo metálico colocado en el medio del aparato.- La forma de trabajar con él es la siguiente: Se pesa el aparato vacío en una balanza de 0,05 gr, se lo coloca en el capuchón inferior y se sujeta con los resortes en forma que la placa de goma se adhiera fuertemente contra la de vidrio.- Se introduce la cantidad calculada de polvo de piel y la cantidad indicada de agua, se cierra con el otro capuchón y se hace girar o se agita durante una hora.- Luego se agrega la cantidad correspondiente de solución de alumbre de cromo, se agita varias veces durante unas horas y se deja durante la noche.- A la mañana siguiente se retiran los capuchones y se coloca el aparato sobre un Büchner con anillo de goma y se succiona, después de dejar reposar de 1 a 2 minutos, primero suavemente y luego algo más fuerte pero siempre con el mínimo de vacío necesario.- Luego se agrega agua (15 veces el peso de polvo seco), se agita con

una varilla de vidrio y se succiona otra vez como antes.- Después de repetir dos veces más esta operación se va a observar que el filtrado ya no contiene más que vestigios de $SO_4^=$ y Cl^-. En cada succión se lleva el polvo a una humedad del 75 %, lo que se comprueba por pesada.- Después del último lavado se hace la succión con mayor vacío y se prensa al mismo tiempo el polvo con una varilla de extremo achatado, hasta que tenga nada más que 73 % de humedad.- Se pesa el aparato con el polvo de piel húmedo a fin de establecer exactamente el contenido de agua, se coloca el capuchón y con una bureta se agrega la cantidad de agua necesaria para llegar al 73 %.- Luego se agregan 100 ml. de solución analítica, se agita con varilla, se cierra y agita durante exactamente 10 min. al cabo de los cuales se lo coloca sobre un Büchner unido a un Kitasato limpio y seco y exprime como antes.- Al filtrado se le agrega 1 gr. de caolín, se agita bien y se filtra por papel S&S 590 de tamaño suficiente como para contener todo el líquido.- Se refiltra hasta que el filtrado pase claro, se toman 50 ml. que se evaporan y secan como está indicado en a).-

Con el peso del residuo obtenido se calcula la cantidad de no curtientes solubles contenidos en los 100 ml, teniendo en cuenta la dilución que sufre la solución por la humedad del polvo de piel.-

Nosotros hemos pesado unos 15 gr. de polvo de piel de 12,10 % de humedad y los hemos cromado en la forma como se indica más arriba.- Una vez llegado al 73 % de humedad, se tomaron unos 20 gr. y se llevaron a sequedad para calcular exactamente la humedad y con este dato se calculó luego la cantidad de polvo de piel húmedo que equivalía a los 6,25 gr de polvo seco.-

e) Curtientes solubles absorbidos por el polvo de piel.-

Este dato se halla por diferencia entre los sólidos solubles y los no curtientes.-

IV.B. 3. HIDRATOS DE CARBONO.-

Para la determinación de los azúcares reductores se utilizó un método recomendado por Appelius y Schmidt (Collegium 1913 p 308 y 1914 p 38.) citado por H.GNAMM (9), para la determinación de los mismos en soluciones de extractos curtientes.- Consiste en una reducción del licor de Fehling análogamente como en el de Munson y Walker y la determinación del exceso de licor, agregando IK y SO_4H_2 y titulando el iodo equivalente liberado con solución de tiosulfato de sodio N/10, usando almidón como indicador.-

Este método fué comparado con el gravimétrico , utilizando solución standard de azúcar invertido y soluciones hechas con glucosa pura obteniéndose resultados suficientemente semejantes como para aplicarlos sin

temor.- Los datos son además reproducibles, lo que se demostró luego de numerosas determinaciones con las soluciones arriba mencionadas y con las muestras a analizar.-

La ventaja principal de este método reside en la rapidez y en que permite la realización de varias determinaciones a la vez.-

Las soluciones a analizar deben ser previamente defecadas con solución saturada de acetato básico de plomo a efecto de eliminar los taninos.- El exceso de plomo se elimina después precipitándolo con PO_4HK_2 secado en delgadas capas a 98-100°C, durante 16 horas.-

Reactivos necesarios.-

1) Solución de Fehling, modificación de Soxlet. Mezcla de partes iguales de las soluciones a y b.-

a) Solución de sulfato de cobre.-Disolver 69,3 gr de SO_4 Cu $5H_2O$ en un litro de agua.-

b) Solución de tartrato alcalino (sal de Seignette).- Disolver 346 gr de sal de Seignette y 100 gr de HONa en agua y llevar a un litro.- Dejar en reposo durante dos días y filtrar a través de asbesto preparado.-

2) Solución de acetato de plomo.-300 gr. de acetato de plomo se mezclan bien con 100 gr. de óxido de plomo puro y unos 50 ml. de agua.- Se digiere sobre baño maría reponiendo el agua evaporada, hasta que la masa esté bien blanca.- Se pasa a un matraz de un litro con agua, se deja enfriar y se lleva a la marca, se deja sedimentar y se filtra.-

3) Fosfato bipotásico.-Secado durante 16 horas en capas delgadas a 98-100°C. Una solución de esa sal debe tener un PH de 9,0 y dar un color rojo neto con fenolftaleína.-

4) Ioduro de potasio puro , libre de iodo.-

5) Solución N/10 de tiosulfato de sodio.

6) Acido sulfúrico al 25 %.-

7) Solución indicadora de almidón.-Mezclar 2 gr. de almidón de papa puro y pulverizado con agua fría hasta obtener una pasta.- Agregar unos 200 ml de agua hirviendo agitando constantemente.- Agregar un ml. de Hg, agitar y permitir que el almidón permanezca sobre el Hg.-

Método de Appelius y Schmidt.-

En un Erlenmeyer se vierten 20 ml. de solución de Fehling, a los que se agrega suficiente cantidad de solución analítica defecada y agua como para que la cantidad de líquido total sea de 50 ml.

Calentar en forma de que la ebullición comience exactamente a los 5 min.- Se enfría con agua a temperatura no inferior a loa 25°C, se agregan 3 gr. de IK (4) disueltos en 10 ml. de agua y 10 ml. de ácido sul-

fúrico al 25 %.(6) y titula con la solución (5) de tiosulfato hasta color marrón claro.- Llegado a ese punto de la titulación, se agrega el indicador de almidón (7) y continúa titulando hasta color persistente amarillo crema.- Con algo de práctica puede llegarse al punto previo del agregado del almidón, pocas gotas antes del punto final de la titulación.-

Debe llevarse en forma paralela un ensayo en blanco con 20 ml de solución de Fehling y 30 de agua.-

La diferencia de los ml de solución de tiosulfato gastados en el blanco y la determinación, permite encontrar la cantidad de azúcares reductores, expresado en glucosa o en sacarosa, en una tabla confeccionada por los autores y reproducida en el libro de GNAMM (9).-

La solución debe diluírse en forma de que la diferencia entre el blanco y la determinación no sea mayor de 10-12 ml de solución de tiosulfato n/10.-

a) Azúcares solubles reductores.-

Preparación de la solución: De la solución analítica se tomaron 250 ml y se agregaron 33 ml de solución saturada de acetato básico de plomo (2). Con esta cantidad se asegura la total eliminación de los curtientes.- Se agita repetidas veces y luego se deja reposar para que se deposite el voluminoso precipitado que se forma.- Se filtra por filtro de 32 pliegues y al filtrado se le agrega suficiente cantidad de PO_4HK_2 (3) como para asegurar la separación del plomo en exceso.- Se necesitan unos 2,5 gr de fosfato por cada 100 ml. de filtrado.- Se deja reposar y se filtra.- Este filtrado es el que se usa para la determinación de los azúcares reductores como está indicado en el método arriba descripto.-

b) Azúcares solubles totales.-

Se toman 50 ml. de la solución anterior y se hidrolizan agregando 10 ml. de SO_4H_2 1:5 y calentando durante ½ hora sobre baño maría. Se enfría y neutraliza con HONa diluído y lleva a 100 ml.- De esta solución, que equivale a 50 ml. de la original, se toma la cantidad necesaria para la determinación.-

c) Azúcares solubles hidrolizables.-

Se obtiene por diferencia entre los totales y los reductores.

d) Azúcares totales.-

5,000 gr de la muestra se maceran durante dos horas con igual peso de agua sobre baño maría.- Se pasan luego a un Erlenmeyer con 200 ml. de agua, se agregan 20 ml de HCl de densidad 1,125 gr/l, se conecta a un refrigerante a reflujo y hierve durante 2 horas y media.- Se enfría, neutraliza con HONa de 40 %, se lleva a 500 ml. de volumen y se filtra.

Este filtrado es luego tratado como se indica en a) para eliminar los taninos.- La solución final obtenida debió diluirse, en nuestro caso, 5 veces para cumplir con las exigencias de dilución impuestas por el método de Appelius y Schmidt.-

IV. B.4. MANANOS Y MANOSA.-

Para esta determinación se empleó el método de SCHORGER (10), cuya exactitud verificaron Hauser y Dammel (Cellulosechemie 5.45.1924. y que fué utilizado por SPADA (1) en su trabajo sobre la goma del algarrobo europeo.- Se modificó únicamente , como indicara ANNA NOWOTNOWNA (11), el reposo del precipitado de manosa-fenilhidrazona que se prolongó a 6 horas.-

El principio del método es la hidrólisis del manano y manosa y la precipitación de ésta con fenilhidracina.- Para ello se procede de la siguiente manera: 10 gr del material se tratan a reflujo con 150 ml de HCl de densidad 1,025 durante 3 a 4 horas.- Se filtra, recibiendo el filtrado en un matraz aforado de 500 ml. El residuo ácido se digiere en caliente con 100 ml de agua durante una hora y vuelve a filtrar, juntando el filtrado con el anterior.- Esta operación se repite hasta que el volúmen total sea de 500 ml. Esta solución se pasa a un vaso de 800 ml, se neutraliza con HONa de 10 % y luego se lleva a ligera acidez con ácido acético glacial. Se concentra sobre baño maría hasta un volumen de 150 ml. Se filtra nuevamente, recibiendo el filtrado en un Erlenmeyer de 250 ml. Se agrega una mezcla de 10 ml de fenilhidracina y 20 ml de agua acidificada con acético glacial. Se deja estar, agitando frecuentemente y al cabo de 6 horas se filtra por Gooch tarado, se lava bien, con agua fría y acetona, se seca y pesa.- El peso obtenido se multiplica por 0,6 , para obtener la cantidad de manosa.-

IV.B.5. GALACTANOS.-

Su determinación se basa en la hidrólisis y la oxidación de la galactosa obtenida para transformarla en ácido mucico.-

El método que utilizaron SPADA (1) y PARDO y RIQUE(2) es el de Dore (J.IND.CHEM.ENG. 7.721.1915.) modificado por Schörger (J.IND. 8.494.1916.).-

5 gr. de la muestra desengrasada se colocan en un vaso de precipitados de 100 ml. con 60 ml. de NO3H de densidad 1,15 y se calienta a baño maría a no más de 87°C y concentra a 20 ml.- Una vez obtenido este volumen se diluye a 75 ml con agua a 80°C y se filtra.- Si hay residuo se lava bien con agua caliente hasta que los líquidos de lavado pasen claros.- Se obtienen por lo general unos 250 ml. que deben ser nuevamente concentrados esta vez a 10 ml. sobre baño de agua a no más de 87°C.- Este residuo se

deja en reposo durante unos días.- Al principio se forman cristales grandes (probablemente de ácido oxálico) y 2 o 3 días después comienzan a desprenderse pequeños flocos de ácido múcico.- En este punto debe agitarse vigorosamente la mezcla a fin de facilitar la precipitación.- Veinticuatro horas después de la aparición del ácido múcico se diluye con 20 ml. de agua destilada y se deja otras 24 horas en reposo, al cabo de las cuales se filtra por Gooch tarado, se lava el precipitado con 50 ml. de agua, 60 ml. de EtOH y repetidas veces con éter.- Se seca tres horas a 100°C y pesa.-

El peso obtenido multiplicado por 1,2 , da los galactanos.-

IV.B.6. PENTOSANOS.-

La determinación de los pentosanos no es directa sino por pasaje a pentosa y transformación de ésta al furfural por destilación con ácido clorhídrico

$$n C_5H_8O_4 + H_2O \rightarrow C_5H_{10}O_5 \xrightarrow[\text{furfural}]{-3H_2O} \begin{matrix} CH = CH \\ | \quad > O \\ CH = C - CHO \end{matrix}$$

El furfural se determina gravimétricamente por precipitación con floroglucina.-

El método empleado es el de Councter (Chem. Zeit. 18.966. 1894) modificado por Schörger y es el siguiente:

2 gr. del material a analizar se colocan en un balón de 250 ml provisto de un embudo con llave y unido a un refrigerante.- Por el embudo se agregan 100 ml de HCl de densidad 1,06 (12%) y se comienza a destilar regulando la velocidad de destilación de manera tal de recoger 30 ml cada 10 minutos.- Una vez recogidos los primeros 30 ml se agregan por el embudo otros 30 ml y se continúa destilando.- En esta forma se prosigue hasta obtener 360 ml de destilado.- A los 360 ml así obtenidos se les agregan 40 ml de solución recientemente filtrada de floroglucina, preparada de la siguiente manera: 11 gr de floroglucina se disuelven en 300 ml de HCl al 12 % y luego se lleva a 1500 ml con el mismo ácido.- Casi inmediatamente después de agregada la floroglucina la solución se pone verde negruzca y pasado un tiempo comienza a depositarse el floroglúcido que queda completamente separado después de un reposo de 16 horas.-

El líquido sobrenadante debe ensayarse con un papel de acetato de anilina.- Un color rosado indica la presencia de furfural sin precipitar, en cuyo caso se agregará más floroglucina y se dejará en reposo otras 16 horas.-

El precipitado se filtra por un Gooch tarado con espesa capa de amianto, se lava con 150 ml de agua, se seca y pesa.-

El peso obtenido no es sólo del floroglúcido, sino que puede haber además metil e hidróximetil furfural.- Para corregir el peso obtenido, Schörger procede de la siguiente manera: Coloca el crisol en un vasito con 30 ml de etanol de 95 % y calienta durante 10 minutos a 60°C, aspira el alcohol por trompa y repite la operación hasta que el etanol pase incoloro.- El crisol se seca dos horas en estufa a 100°C y pesa nuevamente. La diferencia entre los dos pesos da la cantidad de metilfurfurol-floroglúcido.-

En nuestro caso el alcohol pasaba completamente incoloro y no se observaron diferencias de peso.- La cantidad de pentosanos se halla en la tabla de KRÖBER.-

IV. B.7 NITROGENO PROTEICO Y PROTEINAS .[A.O.A.C (12)]

Se empleó el clásico método de Kjeldahl y las proteínas se hallaron multiplicando el nitrógeno obtenido por 6,25 .

IV. B.8. FIBRA CRUDA.- (material celulósico).-

Método de Millon.-

Pesar aproximadamente 2 gramos del material desengrasado y pasarlo a un Erlenmeyer de 1 litro, agregar 400 ml de HCl de densidad 1,025 y hervir durante ½ hora a reflujo, cuidando de agitar durante la primera fase del calentamiento para evitar carbonización del material.- Filtrar en caliente por papel endurecido y con ligera aspiración con trompa de agua y lavar con agua caliente hasta desaparición de la reacción ácida del filtrado.-

El residuo se pasa al Erlenmeyer anteriormente usado con un chorro de agua caliente, cuidando de no romper el papel.- Agregar 50 ml de solución caliente de HOK al 5 % y agua suficiente como para que la cantidad de líquido total sea de 300 ml y hervir durante ½ hora a reflujo. Se vuelve a filtrar en caliente por papel tarado y el residuo se lava con agua caliente hasta reacción neutra del filtrado y luego tres veces con 5 ml de etanol de 95% y 2 veces con 5 ml de éter.- El papel se pasa a una caja de Petri tarada se seca dos horas en estufa a 105°C y luego se pesa.-

IV. B.9. CENIZAS.-

Tres a cuatro gramos de muestra son carbonizadas en cápsula de porcelana y sobre baño de arena, hasta eliminación de las materias volátiles.- Luego se llevan a la mufla a la temperatura del rojo naciente y después de seis horas se las retira.- Si se nota la presencia de material carbonoso se lo elimina por agregado de algo de agua destilada y trituración con una varilla de extremo achatado.- Se seca en estufa y se lleva de

nuevo a la mufla. Se repite la operación hasta obtener cenizas blancas o ligeramente grisáceas, pero libres de carbòn.-

IV. B. 10. ENSAYOS CUALITATIVOS.-

Para la identificación de los curtientes se emplean las reacciones que se describieron en IV. A.2. que en nuestro caso dieron todas positivas.- Pero nos interesan mucho más aquéllas que nos permiten establecer a cual de los dos grupos pertenece el curtiente en estudio.- Estas reacciones son:

a) Reacción del formaldehido-HCl (Stiasny).
b) " " acetato de plomo (").
c) " " agua de bromo (Procter).
d) " " del sulfuro de amonio.

Estas reacciones sufrieron una serie de modificaciones a través del tiempo y fueron recomendadas por el Comité para Ensayos Cualitativos de la Sociedad Internacional de Químicos Curtidores y se describen a continuación. GNAMM (9).

a) Formol-HCl: A 50 ml. de la solución analítica de curtientes, filtrada, se le agregan 5 ml de HCl concentrado y 10 ml. de formaldehido. al 40 %.- Se calienta a ebullición con refrigerante a reflujo durante 30 minutos.- Se observa si durante la ebullición aparece un precipitado o no.- Después de enfriado se filtra y se agrega al filtrado 1 ml. de solución al 1 % de alumbre de hierro y sin agitar se agregan luego unos 5 gr de acetato de sodio y se observa si aparece o no una coloración azul violeta.-
Pirocatéquicos: precipitan completamente al hervir. Filtrado incoloro.-
Pirogálicos: quedan total o parcialmente en solución.- Filtrado azul violeta con el acetato de sodio.-

b) Reacción del acetato de plomo en solución acética.-

A 5 ml de solución analítica se le agregan 10 ml de ácido acético al 10 % y 5 ml de solución al 10 % de acetato de plomo.-

A la solución que queda límpida, o en caso de precipitado al filtrado se le agregan 10 gotas de alumbre de hierro.-

Los pirogálicos precipitan total o parcialmente en cambio los pirocatéquicos no, pues en este caso el ácido acético impide la formación del precipitado.-

c) Reacción del agua de bromo.-

En un tubo de ensayo se colocan unas gotas de solución analítica de curtiente y algo de AcOH y luego se agrega poco a poco agua de bromo hasta franco olor a bromo.- La aparición de precipitado indica la pre-

sencia de curtientes pirocatéquicos, en cambio los pirogálicos dan compuestos solubles con el bromo, de los que solo por el tiempo aparecen productos de oxidación insolubles.- De manera que los precipitados que aparecieran después de un cierto tiempo no se toman en cuenta.-

d) Reacción del sulfuro de amonio.-

Se mezclan 25 ml de una solución al 25 % de curtiente con 2 o 3 gotas de SO4H2 concentrado y se hierve 1 a 2 min. Después se agregan 5 gr de ClNa y se deja en reposo durante 10 min.- Se filtra y 2 o 3 gotas del filtrado se agregan a 15 ml. de agua a los que previamente se agregaron 10 a 15 gotas de S(NH4)2.- Se agita bien y se deja sedimentar.- Precipitan los pirogálicos y también la mimosa y el maleto.- Los pirocatéquicos no dan ppdo.-

Hechos los ensayos sobre soluciones del polvillo y epi y endocarpio, se comprobó que se trata de un curtiente pirogálico.-

Cuadro No. 1. Datos analíticos para la vaina.

	Polvillo		Epi y Endocarpio		
	I	II	I	II	
Humedad	7,4 %	7,4 %	9,2 %	9,2 %	
Sólidos totales	66,2 %	65,8 %	34,1 %	33,5 %	
Sólidos solubles	62,2 %	61,9 %	31,7 %	31,2 %	
Insolubles	4,0 %	3,9 %	2,3 %	2,3 %	
No curtientes	28,9 %	29,0 %	15,7 %	15,4 %	
Curtientes solubles	33,3 %	32,9 %	16,0 %	15,8 %	
No extraibles	33,8 %	34,2 %	65,9 %	66,5 %	
Azúcares solubles					
Totales	21,4 %	20,9 %	8,7 %	8,3 %	
Reductores	5,9 %	5,5 %	2,5 %	2,5 %	
Hidrolizables	15,5 %	15,4 %	6,2 %	5,7 %	
Azúcares totalesX	23,1 %	25,6 %	25,6 %	28,1 %	27,1% 26,4
Pentosanos	2,6 %	2,7 %	17,8 %	17,5 %	
Galactanos	-	-	1,8 %	2,0 %	
Mananos	-	-	-	-	
Nitrógeno protéico	0,46 %	0,49 %	0,68 %	0,67 %	
Proteínas	2,87 %	3,10 %	4,25 %	4,18 %	
Fibra cruda	1,3 %	1,1 %	16,8 %	16,7 %	
Cenizas	1,6 %	1,8 %	1,5 %	1,4 %	

X) Los datos de azúcares totales varían mucho, pudiéndose suponer que ello se deba al carácter glucosídico del curtiente en estudio y que se produjera una parcial hidrólisis de los mismos.-

C. ENSAYO DE CURTIDO

Para determinar en forma aproximada el valor como curtiente del polvillo obtenido de la vaina del Guayacán, se recurtió con el mismo un cuero de cabra precurtido al formol como se describe más abajo, y se comparó con cueros preparados en la misma forma y luego recurtidos con tara, mimosa, zumaque y gambier.-

Precurtido: Luego de un proceso normal de depilado, el cuero en tripa es tratado en un tamborcito giratorio de prueba con 4 % de formol de 40 volúmenes y 100 % de agua, todo calculado sobre peso en tripa.- El exceso de formol es eliminado con bisulfito de sodio en el mismo tamborcito y un intenso lavado posterior con agua corriente.- Se saca toda el agua del tamborcito y se agrega un 150 % de agua a unos 40°C y aproximadamente 1 % de alguna grasa sulfunada para cueros, a efecto de darle al mismo cierta flexibilidad.- Luego se saca, se seca al aire y palizona.-

Recurtido: Se introduce nuevamente en el tamborcito con bastante agua y se deja en remojo hasta el día siguiente, en el que se saca toda el agua y se agregan un 100 % de agua tibia y algo del polvillo y se hace caminar el tambor.- Cada hora se agregaba otro poco de polvillo, hasta que el cuero estuviera pasado de tanino.- Una vez alcanzado eso, se sacó el cuero para orearlo y estaquearlo algo húmedo sobre una madera para su secado completo.- En esta misma forma se recurtieron otros pedazos de cuero con tara, mimosa, zumaque y gambier.- En todos los casos se recurtió hasta total penetración del curtiente con sucesivos agregados de pequeñas cantidades de material curtiente y observando el desarrollo del proceso cada hora, en forma de asegurar una paulatina absorción de tanino sin peligro de arrebatar al cuero.- El autor es de la opinión que en esta forma obtiene resultados comparativos ya que en ningún caso se agregó exceso de curtiente y las cantidades totales agregadas son equivalentes ya que son justo las necesarias como para bandear el cuero de tanino.- Se eliminan las diferencias de solubilidad y los tiempos de penetración diferentes para cada curtiente.-

Como resultado de estos ensayos puede decirse que estamos en presencia de un curtiente cuya calidad si bien no es óptima comparada con los demás, no es tampoco mala del todo.- Llena bastante bien el cuero, el color es amarillento pálido, pero deja al cuero más áspero, lo cual es sin duda su defecto mayor para esta clase de cueros.- Con tera se obtiene un cuero muy lleno, de color grisáceo y bastante suave si bien no tanto como con el gambier que es sin lugar a dudas el de más alta calidad. La mimosa de resultados bastante buenos y comparables al gambier.-

Se hizo el análisis del cuero curtido con Guayacán de acuerdo con las normas del A.L.C.A.(8), con excepción de los extraíbles

con agua, para los que se usó el aparato de Koch descripto en la página 9

Los datos obtenidos son los siguientes:

Humedad	17,5 %
Cenizas totales	1,0 %
Cenizas solubles	0,4 %
Sustancias grasas	1,4 %
Sustancia dérmica	76,3 %
Extraibles por agua	1,2 %
Curtiente combinado	3,0 %

MUESTRAS DE CUEROS DE LOS ENSAYOS DE CURTIDO

MIMOSA

TARA

GUAYACAN

SUMAQUE

GAMBIER

V. LAS GOMAS A) GENERALIDADES

C.L.MANTELL(13), F.N.HOWES (14)

Las llamadas gomas solubles en agua constituyen un grupo de sustancias que desempeñan un importante papel en la industria por su propiedad de formar jaleas o soluciones de elevada viscosidad y de gran poder de adhesividad.-

Desde tiempos remotos se conocen estas propiedades y sus aplicaciones en la fabricación de pinturas.- El comercio con goma arábica en el norte africano data desde el primer siglo de la era cristiana.-

Las gomas se hallan, en mayor o menor grado, en casi todas las familias vegetales.- Pueden ser segregadas en cantidades apenas discernibles o abundantemente, para formar grandes incrustaciones en las superficies de los árboles como sucede en la mayoría de las gomas industriales.- Otras constituyen el endosperma de las semillas, como es el caso de la goma estudiada en este trabajo.-

Químicamente están relacionadas con los hidratos de carbono. Al principio se creyó que eran simplemente azúcares, pero pronto se vió que eran de naturaleza más compleja, formadas por ácidos nucléicos unidos a diversos azúcares menos comunes.- Son de naturaleza coloidal, sin punto de congelamiento ni de ebullición.- Su comportamiento frente al agua es característico ya que son coloides hidrófilos.- Unos se dispersan directamente dando soluciones transparentes, otras en cambio absorben primeramente varias veces su peso de agua y recién forman la solución transparente y espesa, con mayores cantidades de agua.- Las soluciones que se forman son de naturaleza coloidal, de baja tensión superficial y de elevada viscosidad, por lo que son utilizadas como coloides protectores y agentes estabilizadores.-

Las propiedades físicas de una goma son de gran importancia para determinar su valor comercial.- El color varía desde el blanco, amarillo, hasta el marrón oscuro, dependiendo en gran parte de las impurezas de la goma, razón por la cual se prefieren siempre las de color más blanco. El olor y el gusto son de importancia cuando se las usa con propósitos edibles como en la manufactura de las pastillas.- Pueden ser insípidas pero por lo general son algo dulces o amargas según el orígen botánico.-

La solubilidad es otra de las propiedades que se toma muy en cuenta.-La mayoría deja un residuo cuando son disueltas, que es por lo general mayor en las gomas oscuras y que depende de la edad y del tiempo que han estado en la planta. Pero las dos características más importantes son: la naturaleza coloidal de las soluciones y la elevada viscosidad de las mismas, ambas determinan su utilización como agentes estabilizadores y coloides

protectores; es decir, evitan la aglomeración o sedimentación de partículas finamente divididas, motivo por el cual son útiles en las industrias manufactureras como ser: textil. cosmética, farmacéutica y alimenticia.-

Las gomas, que como la que se va a estudiar, constituyen el endosperma de las semillas, son carbohidratos formados de los anhidridos de las exosas; manosa y galactosa, que constituyen las sustancias que Schulze llamó hemicelulosas, y que agrupan a aquellos polisacáridos relativamente insolubles en agua pero solubles en álcalis y ácidos e hidrolizados por estos últimos para formar monosacáridos.- Ocupan por lo tanto una posición intermedia entre las celulosas y los azúcares simples.- Hinchan enormemente cuando son calentadas en el agua y sirven como espesantes de la misma manera como las gomas verdaderas.-

La fórmula aproximada dada por Stocks y White (J.Soc.Chem. Ind. 1903-4) es $C_6H_{10}O_5$. Contienen por lo general poca sustancia mineral y son neutros en su reacción.-

Los extractos acuosos de las hemicelulosas son soles de elevada viscosidad, que depende de la concentración.- Los ácidos minerales diluídos la disminuyen considerablemente, en cambio los álcalis por lo general aumentan la de los soles concentrados.- El calor produce poca disminución de la viscosidad.-

Sales y electrolitos tienen poca influencia, excepto en los concentrados donde pueden producir precipitación.- Las sales de los metales pesados, particularmente las de hierro y cobre, así como los agentes oxidantes como el peróxido de sodio, el agua oxigenada y persulfatos, reducen la viscosidad.-

Por tratamiento térmico bajo presión, en presencia de ácidos orgánicos, las dispersiones se vuelven fluídas, si bien por reposo hay alguna reversión.-

Con bases como las alcalino terreas se forman complejos de adsorción.-

El acetato básico de plomo forma un gel blanco, opaco y pesado. Id.Id. con permanganato de potasio y solución de Fehling.-

Con ácido bórico y bórax los soles se transforman en geles viscosos, pudiendo la viscosidad crecer en tal forma, que deje de fluír, la tensión superficial puede aumentar tanto que no permita la penetración de agua.- Una agitación violenta, rompe el gel en pequeñas partículas y luego se vuelve gradualmente homogéneo.-

Con el ácido tánico, algunas hemicelulosas reaccionan formando interesantes complejos, que en presencia de exceso de ácido tánico e

inmediatamente después de mezclada, muestran la apariencia de soles turbios, con considerable disminución de la tensión superficial.- Por reposo la viscosidad va gradualmente aumentando hasta formar un gel que toma las formas del recipiente .- Pasado más tiempo se forma un gel de mayor rigidez y se separa un líquido sobrenadante claro.- A medida que se va eliminando esta agua, el gel va perdiendo líquido, formando un material de aspecto de cuero que al secar completamente se transforma en un sólido duro.- Este es un compuesto de adsorción entre las moléculas $C_{14}\ O_9\ H_{10}$ y $C_6\ H_{10}\ O_5$ en la proporción 1:5. Esta adsorción es reversible ya que tratando el material con agua se disuelve primero el ácido ténico hasta dispersión completa del complejo.- Como consecuencia de este hecho se comprende que el agregado de estas gomas a soluciones concentradas de tanino haría que parte del tanino se combine con la misma, disminuyendo así el tanino activo d en la solución.-

Esto último es muy importante como aplicación al proceso de curtido de cueros en el que debe siempre comenzarse con soluciones diluídas del material tanante, a efectos de no recurtir las capas exteriores del cuero e impedir la penetración de ulteriores cantidades del curtiente.- La mezcla mencionada haría posible la utilización de soluciones concentradas desde un principio del proceso, evitando así el sucesivo agregado de material curtiente para ir concentrando la solución que está en contacto con el cuero. (Patente de C.V. Greenwood. British Patent 5018 1910 y 7635 1915.)

El complejo mencionado no es precipitado por el cloruro y sulfato de hierro ni el cloruro de Zn, en cambio el acetato de plomo, el tártaro emético, tungstato de sodio, cloruro estannoso y solución amoniacal de Cu lo precipitan.-

Las hemicelulosas encuentran aplicaciones similares a las de las gomas, pero difieren en sus aplicaciones específicas.- Solo en cierto grado son competitivas, siendo más bien complementarias a las verdaderas gomas.-

B. SEPARACION DE LA CASCARA DEL ALBUMEN

Para obtener la goma, fué necesario primeramente estudiar los diversos métodos que cita la literatura para la separación de la cáscara del albúmen.-

Primero se ensayaron los métodos físicos: trituración en martillo loco y pasaje por un triturador de grano a diversas aberturas.- En esta forma se obtiene indudablemente un albúmen bien blanco, pero la mayor parte lleva aún adheridas partículas de cáscara, de manera que el rendimiento resulta demasiado bajo.- Un secado previo a diversas temperaturas y en distintos tiempos no mejoró para nada los resultados.- Tratamientos pre-

vios a la trituración con solventes orgánicos, llevaron a idénticas conclusiones.- Se desistió por lo tanto de este tipo de método para pasar a estudiar los que la literatura llama químicos y que divide en:

1) Tratamiento con agua o vapor de agua.-
2) Tratamientos con ácidos en frío y en caliente.-
3) " " álcalis.-
4) " combinado ácido-álcali

El primero resulta insuficiente, ya que para abrir la semilla se necesita calentar durante un tiempo bastante largo a reflujo, con lo que se obtiene un albúmen demasiado hinchado y con insuficiente separación de la cáscara.-

El tratamiento con álcalis no es tampoco satisfactorio, a pesar de resultar una buena separación, conduce sin embargo a un albúmen oscurecido.- Se intentó decolorar el endosperma así obtenido con un tratamiento con SO_4H_2 al 10%, como hace SPADA (1), pero con resultado negativo.- Esto excluye también el último de los métodos.-

El empleo del SO_4H_2 concentrado resulta demasiado peligroso porque es muy fácil que carbonice todo el endosperma.- Se trató la semilla con el ácido durante cortos intervalos, tratando después de cada uno de ellos de separar la cáscara pero aún así, extremando las precauciones el albúmen se carbonizó.- En frío puede llegarse a una separación aceptable, pero es muy lento ya que se necesitan de 3 a 4 días de estacionamiento.-

Se fueron ensayando luego diversas concentraciones de SO_4H_2 y diferentes tiempos de hervido, llegándose finalmente al siguiente método como el más eficaz y que fuera adoptado definitivamente para obtener la muestra.-

Método de separación de la cáscara del albúmen.- Hervir la semilla con suficiente cantidad de SO_4H_2 al 25 % durante media hora a reflujo. Lavar con agua corriente sobre un tamiz a efectos de liberar la semilla del ácido, pasarlas a una desintegradora (Turmix) con bastante agua y poner a velocidad media.- Esta velocidad es suficiente como para separar la cáscara oscura y atacada, quedando el endosperma entero.- Por flotación se puede separar el grueso de las partículas oscuras y el resto se seca al aire. Una vez seco se pasa por un triturador de granos no muy cerrado, como para partir la semilla descascarada pero sin romper el albúmen. Una tamización ulterior permite separar los cotiledones.- Una alternativa interesante es colocar la semilla después del tratamiento con el ácido y el subsiguiente lavado en la desintegradora con pequeña cantidad de alcohol (lo suficiente como para cubrir las aletas) y poner en máxima velocidad.- En el alcohol no

hay peligro de que se hinche el endosperma y al mismo tiempo se obtiene la rotura de la semilla, evitando el pasaje por la trituradora.- Luego se seca, se tamiza y se separan el albúmen transparente y ligeramente amarillento.-

C. PREPARACION DE LA GOMA.-

Para obtener la goma que es luego utilizada en el análisis, se hierve el albúmen perfectamente limpio con 20 veces su peso de agua durante una hora a reflujo; lo que provoca la hinchazón del endosperma, formándose una solución bastante espesa pero no del todo homogénea, por lo que es necesario pasarla a una desintegradora y triturar hasta obtener la homogeneidad deseada.- Luego se lleva a sequedad al vacío y se tritura.- Se obtiene así un polvo ligeramente grisáceo con el que se llevaron a cabo todos los análisis y los ensayos que se detallan a continuación.-

D. ANALISIS QUIMICO DE LA GOMA.-

Se hicieron las siguientes determinaciones:

1. Humedad.
2. Hidratos de carbono.-
   a) Azúcares solubles reductores.-
   b) " " hidrolizables.
   c) " " totales.
   d) Hidratos de carbono totales.-
3. Mananos.
4. Galactanos.
5. Pentosanos.
6. Nitrógeno proteico y proteínas.-
7. Extracto etéreo.
8. Fibra cruda.
9. Cenizas.

V.D.1 HUMEDAD. Como en IV.B.1.

V.D.2 HIDRATOS DE CARBONO.- Se aplicó para la goma también el método de Appelius y Schmidt como está descripto en IV.B.3. solo que para los solubles la extracción debe hacerse en la siguiente forma.-

5,000 gr de muestra se maceran en alcohol de 80 grados durante 24 horas y luego se extraen en un Soxhlet durante 4 horas.- La solución alcohólica se filtra y evapora a 65°C al vacío en un desecador como está descripto en IV.B.1.- El residuo se toma con agua, se neutraliza y lleva a 250 ml.-

A la solución así obtenida se le agrega suficiente cantidad de sol. saturada de acetato de plomo como para asegurar la total precipita-

ción de los taninos que pudieran estar presentes.- Se agita vigorosamente y deja reposar.- Al líquido sobrenadante se le agrega una gota de la solución de acetato de plomo, para asegurarse de que la precipitación ha sido total.- Se filtra y al filtrado se le agrega PO_4HK_2 para que precipite el exceso de plomo y se vuelve a filtrar.- En esta forma se obtiene una solución libre de materias orgánicas que puedan interferir en la determinación.- Con 30 ml de esta solución se hace el análisis de los azúcares solubles reductores, como se describió en IV. B.3.-

Azúcares solubles totales Como en IV. B.3.

Azúcares solubles hidrolizables. Como en IV.B.3.

Hidratos de carbono totales. " " "

V.D.3. MANANOS como en IV. B.4.

V.D.4. GALACTANOS " " IV. B.5.

V.D.5. PENTOSANOS " " IV. B.6.

V.D.6. NITROGENO PROTEICO Y PROTEINAS. Como en IV. B.7.

V.D.7. EXTRACTO ETEREO

Se determina por extracción en un aparato Soxhlet con éter sulfúrico durante 12 horas.- El extracto obtenido se filtra y evapora a sequedad y se pesa.-

V.D.8. FIBRA CRUDA. Como en IV. B. 8.

V.D.9. CENIZAS. " " IV.B. 9.

Cuadro No. 2. Datos analíticos de la goma.

Humedad	14,4 %		14,5 %
Hidratos de carbono			
Azúcares reductores solubles	0,25%		0,29%
" hidrolizables "	0,85%		0,87%
" totales "	1,10%		1,16%
Hidratos de carbono totales	81,1 %	81,46 %	81,25%
Mananos	46,24%		46,5 %
Galactanos	14,15%		14,88%
Pentosanos	3,15%		3,30%
Nitrógeno proteico	0,248 %		0,272 %
Proteínas	1,55 %		1,70 %
Extracto etéreo	0,28 %		0,26 %
Fibra cruda	0,60 %		0,65 %
Cenizas	0,64 %		0,66 %

E.) ENSAYOS DE IDENTIFICACION

La propiedad de las gomas de reaccionar con diversos reactivos standard dando precipitados, reacciones de color etc. fué utilizada para ir desarrollando métodos para la identificación de las diversas gomas existentes en el comercio. M.B.Jacobs y L.Jaffe (Ind. Eng.Chem. Anal. Ed. 3,210 -12 1931) estudiaron una serie de reacciones como método para identificar las gomas, que consiste en observar, el comportamiento de las mismas con el agua, reacciones de color y el tipo de precipitado producido por agregado de reactivos standard.-

En este trabajo se han elegido algunas de estas reacciones y se comparó el comportamiento de la goma en estudio con las más usuales en el comercio.

Reactivos.-

Solución de bórax al 4 %: 4 gr. de bórax se disuelven en 70 ml. de agua y se lleva a 100 ml.

Cloruro férrico al 5 %: 55 gr de Cl_3Fe se disuelven en suficiente cantidad de una mezcla de 25 ml. de HCl y 975 ml de agua para hacer un litro.-

Solución de iodo. 2 gr de iodo y 6 gr de IK disueltos en 100 ml. de agua.

Acetato de Plomo al 20 %: 20 gr de acetato de plomo dis. en 100 ml de agua.

Sol.standard de acetato básico de plomo: Activar litargirio por calentamiento durante 2½ a 3 horas en mufla a 650-670°C. El producto una vez enfriado debe tener color amarillo limón.- Hervir a reflujo durante 45 min. en un Erlenmeyer de 500 ml, 80 gr de acetato normal de plomo, 40 gr del litargirio activado, con 250 ml de agua. Enfriar, filtrar si hay residuo y diluír con agua recientemente hervida hasta una densidad de 1,25 a 20°C.

Reactivo de Millon: Tratar 2 ml de Hg en Erlenmeyer de 200 ml con 20 ml de NO_3H, bajo campana. Cuando pasó la primer reacción violenta, agitar cuanto sea necesario para mantener al Hg en fina división y mantener la reacción.- Luego de unos 10 min, cuando la reacción ha cesado practicamente a pesar del Hg. aun presente, agregar 35 ml de

agua y si se separa sal básica agregar suficiente cantidad de NO_3H diluído para disolverla.- Agregar gota a gota una solución al 10 % de HONa con agitación intensa hasta que el precipitado que se forma no se disuelve más sino que se dispersa para formar una permanente turbidez. Agregar 5 ml de NO_3H diluído y mezclar.- Esta solución debe usarse en el mismo día de preparada.-

Solución de ácido tánico al 10 %: 10 gr de ácido tánico se disuelven en 10 ml de alcohol y se diluye a 100 ml con agua. Debe agregarse ácido acético diluído a la solución a ensayar previa adición del ácido tánico.

Acido sulfúrico conc.: D.= 1,84

Reactivo de Schiff: 0,2 gr de fucsina en aproximadamente 120 ml. de agua caliente. Enfriar y agregar 2 gr de SO_3Na_2 dis. previamente en 20 ml de agua y 2 ml de HCl. Llevar a 200 ml. y colocar en refrigerador durante por lo menos 24 horas antes de usar.-

Alcohol de 96°.-

Hidróxido de potasio al 10 %.-

Forma de proceder: Agregar 2 a 3 gotas del reactivo a 5 ml de la solución a ensayar, que se prepara al 0,5 %.- Anotar las observaciones y luego agregar más reactivo. Con HCK, SO_4H_2, reactivo de Schiff y Cl_3Fe neutro, se agregan unas gotas y luego se hierve la solución. Se agrega un exceso y se vuelve a hervir.- Con el reactivo de Schiff se hierve primero la solución y recién se agrega el reactivo, con el que se forma una coloración roja que no se toma en cuenta, sino solo la formación de precipitado.-

Comportamiento con el agua: Al tratar la goma en estudio con agua no se forman soluciones claras, sino que la goma hincha considerablemente formando una solución coloidal opaca.- Por reposo se separa un sedimento finísimo.-

Los resultados de las reacciones cualitativas se pueden ver en la tabla.-

Ensayos.-

Solución de bórax al 4 %.- El agregado de pequeñas cantidades de esta solución produce una gelatinización de la solución, que ya se manifiesta en grado notable con apenas 6 gotas de la misma.- Se hicieron determinaciones aproximadas de viscosidad, midiendo el tiempo que tarda en escurrir una

pipeta de 20 ml (tiempo tomado entre los pasajes del nivel del líquido por los dos enrases). Comparando los tiempos con los del agua destilada a la misma temperatura.- En esta forma se observó que la viscosidad de una solución de goma del 0,5 %, aumenta aproximadamente 4 veces cuando a 100 ml de la misma se le agregan 4 ml de la solución de bórax, con 6 ml a la misma cantidad se forma un gel consistente.-

Cloruro de hierro al 5 %.- No da precipitado ni en frío ni en caliente igual como la espina corona, diferenciándose de la goma tragón, que precipita.-

Solución de iodo.-Negativa como espina corona y garrofín.-

Acetato de plomo 20 %.-Precipitado gelatinoso.-

Acetato básico de plomo.-Se pone gelatinoso.-

Reactivo de Millon.- Precipita al igual que la garrofín y la espina corona.

Solución ácido tánico.-Con el agregado de pocas gotas se observa la formación de un precipitado blanco lechoso que con una suave agitación se transforma en filamentoso.- Con mayor cantidad se forma un sol turbio, con considerable caída de tensión superficial. Al cabo de aproximadamente media hora comienza a separarse la turbidez en forma de un precipitado.-

Acido sulfúrico concentrado.-No se notó ningún cambio.-

Reactivo de Schiff.- Gelifica.-

Alcohol 96°.- Da un precipitado voluminoso.- Con 5 ml agregados a 10 ml de la solución al 0,5 % de goma, la precipitación es completa.-

HOK al 10 %.- Una ligerísima gelificación.-

Para comparar el comportamiento de la goma del guayacán con las demás gomas de comercio se da el siguiente cuadro.-

CUADRO Nº3: REACCIONES DE IDENTIFICACION DE LAS GOMAS

REACTIVO	AGAR-AGAR	ARABIGA	KARAYA	TRAGACANTO	GARROFIN	ESPINA CORONA	GUAYACAN
Soln. de Bórax 4%	Negativa	Negativa	Negativa	Negativa	Gelifica	Gelifica	Gelifica
Soln. de Cl_3Fe 5% (frío)	Negativa	Negativa	Negativa	Negativa	Ligera gelificación	Negativa	Negativa
Soln. de Cl_3Fe 5% (cal.)	Negativa	Negativa	Negativa	Negativa	Precipita	Negativa	Negativa
Soln. de Iodo	Puntos negros que desaparecen	Negativa	Negativa	Negativa	Negativa	Negativa	Negativa
Acetato básico de Pb	Ppdo. voluminoso	Abundante ppdo. blanco	Ppdo. blanco	precipitado voluminoso.	precipitado gelatinoso	Gelatinoso	Gelatinoso
Reactivo de MILLON	Precipita	Ppdo. fino Sol. en exceso	Precipita	Precipita	Precipita	Precipita	Precipita
Soln. de ácido tánico	Negativa	Negativa	Negativa	Negativa	Ppdo. blanco lechoso y opaco	Precipitado translúcido	Precipitado
SO_4H_2 conc D = 1,84	Clarifica	Negativa	Precipita	Negativa	Clarifica	Clarifica	Negativa
Reactivo de SCHIFF	Negativa	Negativa	Negativa	Negativa	Gelifica	Gelifica	Gelifica
Alcohol 96º	Precipitado	Precipitado	Precipitado	Precipitado	Precipitado	Precipitado	Precipitado
HOK al 10%	Peq. coágulos	Ppdo. amarillo	Negativa	coloración amarilla	Gelifica	Gelifica	Gelificación muy ligera

VI. CONCLUSIONES

El análisis químico de la vaina demuestra que estamos en presencia de un material de relativamente elevado porcentaje en curtientes, si bien algo inferior al de las especies similares como se puede apreciar en la tabla siguiente. STATHER (6).

Valonea	30 % (16-38)
Trillo	42 % (30-53)
Mirobalano	34 % (25-48)
Algarrobilla	43 % (35-52)
Divi Divi	41 % (25-50)

a la que podemos agregar el dato que dan ROGERS Y BEEBE (15) para la vaina de la Tara que es del 60 %.-

Nosotros obtuvimos para el polvillo un 33 % y para epi y endocarpio 16 %. Si bien no se hizo el análisis de la vaina en su totalidad puede calcularse el dato teniendo en cuenta los porcentajes de cada componente de la vaina que figuran en III.- Resulta así un contenido en curtientes de aproximadamente el 27 %.-

Si tomamos en cuenta que término medio cada árbol da unos 30 Kgr. de fruto y que de cada 100 Kgr. de fruto dan 68 % de polvillo y 25,5% de endo y epicarpio y que los extractivos son respectivamente el 66 % y el 34 %, se obtendría por árbol 13,5 % de extracto a partir del polvillo y 2,6Kgr" " " " " epi y endocarpio, que sepresentan respectivamente 6,7 Kgr. y 1,2 Kgr. de curtiente por árbol.-

Es interesante hacer notar el elevado porcentaje de azúcares que contiene, lo que es importante para las posibles aplicaciones, ya que significa que los licores serían muy dulces y que con el tiempo darían soluciones muy ácidas lo que para algunos casos sería una ventaja, pero para otros una desventaja.(formación de moho).-

Las conclusiones que se sacan de los ensayos de curtido ya se establecen en IV.C. para ese tipo de cueros.- Como las características son las de un curtiente del tipo pirogálico, las aplicaciones serían las mismas que para los del mismo tipo.-

En cuanto a la goma es de composición y características similares a la garroffín y la de la espina corona, si bien la relación de manano y galactano es algo diferente.-

Desgraciadamente el rendimiento de semilla por fruto y de goma por semilla es muy bajo. Los datos obtenidos son los siguientes:

Semilla por fruto 6,5 %

Goma por semilla 20 % de lo que se calcula un rendimiento de 1,3 % de goma por 100 de fruto.-

De cada árbol se obtendría aproximadamente 0,4 -0,5 Kgr. de goma.-

Este rendimiento tan pobre hace muy problemático el aprovechamiento económico del Guayacán como fuente de obtención de una goma que reemplace a la obtenida del algarrobo europeo. Por otro lado la explotación de la vaina con miras a obtener un curtiente de valor industrial, queda supeditada a un cálculo de costo que debe lógicamente ser muy inferior al del extracto de quebracho, a menos que se le encuentre una aplicación específica que compense ese costo más elevado.-

-------==o==-------

Adolfo Ludwig Carlo Dudach.

B I B L I O G R A F I A

1.) A.SPADA.
Estrazione della gomma contenuta nei semi di carruba e caratteristiche della gomma stessa.
Atti della Societá dei Naturalisti e Matematici di Medena 70.20. 1939.

2.) T.RIQUE y L.PARDO.
Estudio de la goma obtenida de semillas de Espina Corona o Coronillo. Ministerio de Agricultura y Ganadería. Administración Nacional de Bosques Publicación Técnica No. 19 Buenos Aires 1954.

3.) FIDEL ZELADA.
Tanino del fruto del Guayacán.
Anales de la Asociación Química Argentina. Tomo IX. 1921. pág. 129.

4.) TERASSE Y ANTHES.
Contribución del Laboratorio de Investigaciones Americano. Guayacán.
J.A.L.C.A. 14. 700. 1919.-

5.) A. BURKART.
Las Leguminosas Argentinas Silvestres y Cultivadas.
ACME Agency S.R.L.
Buenos Aires 1952.

6.) STATHER.
Gerbereichemie und Gerbereitechnologie. Berlín. 1948.

7.) J.S.L.T.C.
Official Methods of Analysis.
International Society of Leather Trades - Chemists. London 1938.

8.) American Leather Chemists Association .(A.L.C.A.)
Methods of Sampling and Analysis.
New Jersey 1937.

9.) H. GNAMM.
Die Gerbsteffe und Gerbmittel. Stuttgart 1949.

10.) W.SCHORGER.
The Chemistry of Wood.
III. Mannan content of Gymnosperms.
Ind. and Eng. Chem. 9.748. 1917.

11.) ANNA NAWOTNOWNA.
The Distribution of Mannan in some Gymnosperms.
Biochem J. 30. 2177. 1936.-

12.) Association of Official Agricultural Chemists (A.O.A.C.)
Official and Tentative Methods of Analisis.
6 th. edition 1945.

13.) C.L. MANTELL.
The Water Soluble Gums. N. York. 1947.

14.) F.N. HOWES.
Vegetable Gums And Ressins.

15.) ROGERS a BEEBE.
Leaching and Tanning Experiments with Tara Pods.
J.A.L.C.A. 36.525-29 . 1941.

--------==o==--------

FCEFN-BA.

I N D I C E

	pág.
I. Objetos del trabajo	1
II. Descripción botánica	1
III. Origen y preparación de la muestra.....	2
IV. Vaina.....	3
A. Materias curtientes	3
B. Análisis químico de la vaina.....	7
C. Ensayos de curtido	20
V. Las gomas	22
A. Generalidades	22
B. Separación de la cáscara del albúmen..	24
C. Preparación de la goma	26
D. Análisis químico de la goma	26
E. Ensayos de identificación	28
VI. Conclusiones.....	32
VII. Bibliografía	34

----------==o==----------