

Tesis de Posgrado

Estudio de las variaciones del contenido en materia curtiente de las hojas del quebracho colorado

Stange, Juan Enrique

1957

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:

Stange, Juan Enrique. (1957). Estudio de las variaciones del contenido en materia curtiente de las hojas del quebracho colorado. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0931_Stange.pdf

Cita tipo Chicago:

Stange, Juan Enrique. "Estudio de las variaciones del contenido en materia curtiente de las hojas del quebracho colorado". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1957. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0931_Stange.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

1. 19. 3

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES



ESTUDIO DE LAS VARIACIONES DEL CONTENIDO
EN MATERIA CURTIENTE DE LAS HOJAS DEL QUEBRACHO COLORADO



RESUMEN DE LA TESIS

presentada por

Juan Enrique Stange

para optar al título

de

Doctor en Química



Buenos Aires

1 9 5 7

Rev. de Tesis: 931

R931

Objeto de este trabajo

La fabricación del extracto tánico es en la República Argentina una de las principales industrias forestales y su producción alcanza cifras considerables. La explotación ha sido orientada hasta el presente hacía el aprovechamiento del tanino contenido en el duramen del "quebracho colorado chaqueño" (*Schinopsis balansae*) especialmente y en menor proporción del "quebracho colorado santiagueño" (*Schinopsis lorentzii*), "guayacan" (*Caesalpinia melanocarpa*) y "urunday" (*Astronium balansae*).

Por la significativa importancia que tiene esta industria en la economía nacional se consideró interesante hacer un estudio sobre la variación del contenido tánico de las hojas de estos árboles como base para una posible explotación, teniendo en cuenta que hasta ahora no son aprovechadas y constituyen solamente un material de desecho.

El objetivo fué determinar en las hojas del "quebracho colorado chaqueño" y del "quebracho colorado santiagueño" las variaciones que se producen en su composición tánica en el transcurso de un año.

Generalidades sobre taninos vegetales

Se designan con el nombre de taninos o ácidos tánicos una serie de compuestos fenólicos que se encuentran con frecuencia en los vegetales y que poseen, a pesar de su diferente composición química, un conjunto de caracteres comunes que los agrupan. Existen varias clasificaciones propuestas por distintos autores, entre ellas una de las mas completas es la propuesta por Freudenberg que distingue dos gru-

pos principales, a saber: 1) Taninos hidrolisables y 2) Taninos condensados y varios subgrupos.

Las substancias tanantes vegetales provienen de distintas partes de los vegetales. Suministran curtientes las maderas, cortezas, raíces, frutos, hojas y agallas de ciertas plantas.

Hojas tanantes mas importantes

Existen varias especies vegetales cuyas hojas contienen taninos en cantidad y calidad suficiente como para ser utilizadas industrialmente como curtientes.

Entre ellas la mas importante es el "sumaque", denominación que proviene de un género de plantas de ese nombre perteneciente a la familia de las Terebintáceas. Por extensión la mayor parte de las hojas tanantes provenientes de otras plantas tambien se designan corrientemente por el nombre de "sumaque". El producto comercial se presenta en forma de polvo mas o menos fino de color verde claro tirando al amarillo. Es una de las materias tanantes mas apreciadas y mas costosas, da un cuero suave y de un color claro. Tambien se obtienen hojas tanantes del "lentisque", la materia curtiente de ellas obtenida es inferior a la del "sumaque". Otras hojas que suministran curtientes son las de algunas especies de tamariscos, del "mango" y sobre todo del "gambir (Mangífera indica y uncaria gambir respectivamente).

Muestras estudiadas

Como se ha dicho las hojas estudiadas fueron las del "quebracho

colorado chaqueño" y del "quebracho colorado santiagueño". Las muestras fueron obtenidas en la Provincia de Formosa mes a mes y siempre de los mismos árboles.

En las experiencias realizadas los métodos utilizados en la valoración de los materiales curtientes fueron los que indica la Sociedad de Químicos de la Industria del Cuero. De los análisis efectuados surge la variación del contenido en taninos de las hojas según la época del año. Otras pruebas permitieron clasificar a los taninos obtenidos entre los pirogálicos (según Stiasny). Esto último merece destacarse pues los taninos de las maderas de ambos quebrachos pertenecen al grupo de los catéquicos.


Los datos obtenidos en las hojas del "quebracho chaqueño" señalan un interesante porcentaje de taninos que es prácticamente el doble del contenido en las hojas del "quebracho santiagueño", siendo por otra parte elevado en ambos casos el contenido de los no taninos.

Se hicieron por último ensayos del poder curtiente de los taninos contenidos en los extractos de las hojas de ambos quebrachos. Para ello se recurtieron con dichos extractos cueros de cabra precurtidos con formol obteniéndose resultados satisfactorios.

Conclusiones

1.- El contenido de materias tanantes en las hojas del "quebracho chaqueño" aumenta durante los meses de septiembre a diciembre. En lo que respecta al "quebracho santiagueño" esta variación estacional no se ha podido comprobar lo que posiblemente sea debido al hecho de habitar una zona mas seca en la que las precipitaciones pluviales son mas escasas.

- 2.- El contenido de taninos en las hojas del quebracho chaqueño es dos veces superior al de las del santiagueño.
- 3.- Las hojas del quebracho chaqueño son, dentro de las especies estudiadas hasta el presente, las de mayor contenido tánico.
- 4.- Los taninos de las hojas de ambas especies pertenecen al grupo pirogálico mientras que los taninos de sus maderas pertenecen al grupo catéquico.
- 5.- El poder curtiente de los taninos obtenidos puede considerarse satisfactorio y posible su utilización industrial.

A handwritten signature in black ink, appearing to read "R. Stange", is written over a horizontal line that extends across the page.

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

—o—

ESTUDIO DE LAS VARIACIONES DEL CONTENIDO
EN MATERIA CURTIENTE DE LAS HOJAS DEL QUEBRACHO COLORADO

—o—

Por

Juan Enrique Stange

—o—

T E S I S

Para optar al título

de

Doctor en Química

—o—

TESIS : 531

Buenos Aires

1 9 5 7

Fein. 931

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

Mi reconocimiento al Director de Investi-
gaciones Forestales, Ing. Agr. Italo
Constantino por haberme facilitado los
laboratorios de esa Dirección para la
ejecución de los trabajos de experimen-
tación así como al Dr. Luis Pardo por
la valiosa colaboración que en todo
momento me ha prestado.

A MIS PADRES

A NEMIL Y MI HIJITA CLAUDIA

Objeto de este trabajo

El presente trabajo fué efectuado en base a la colaboración prestada por la Compañía Argentina de Quebracho "Marca Formosa" a la cual agradecemos el haber hecho posible su realización.

La fabricación del extracto tánico es en la República Argentina una de las principales industrias forestales y su producción alcanza cifras considerables. La explotación ha sido orientada hasta el presente hacía el aprovechamiento del tanino contenido en el duramen del "quebracho colorado chaqueño", (*Schinopsis balansae*), especialmente y en mejor proporción del "quebracho colorado santiagueño", (*Schinopsis lorentzii*), "guayacan", (*Caesalpinia melanocarpa*), y "urunday", (*Astronium balansae*).

Por la significativa importancia que tiene esta industria en la economía nacional se consideró interesante hacer un estudio sobre la variación del contenido tánico de las hojas de estos árboles como base para una posible explotación, teniendo en cuenta que hasta ahora no son aprovechadas y constituyen solamente un material de desecho. Cabe consignar por otra parte que en el país se importa material curtiembre de otras hojas como por ej. el "zumaque".

El objetivo fué determinar en las hojas del "quebracho colorado chaqueño", (*Schinopsis balansae*) y del "quebracho colorado santiagueño", (*Schinopsis lorentzii*) las variaciones que se producen en su composición tánica en el transcurso de un año.

Todas las plantas están supeditadas a cambios periódicos en sus jugos. Las curvas de esa variación cíclica demuestran un ritmo diario discreto, con su máximo durante la noche y una declinación

durante el día; y otro ritmo anual, mucho mas considerable, que alcanza su máximo en general durante la primavera y verano y su mínimo en invierno. En los climas tropicales estos cambios son menos marcados que en las zonas templadas, pero siempre existen y poseen valor económico. En grandes cosechas evidentemente no es posible limitarse a ciertas horas del día para la recolección de las hojas, pero si es importante hacer la recolección en los meses de mayor contenido.(1).

Generalidades sobre taninos vegetales

Se designan con el nombre de taninos o ácidos tánicos a una serie de compuestos fenólicos que se encuentran con frecuencia en los vegetales y que poseen, a pesar de su diferente composición química, un conjunto de caracteres comunes que los agrupan.

Estos caracteres son:

- 1.- Precipitación de algunas proteínas, en particular la gelatina de sus soluciones.
- 2.- Son capaces de curtir la dermis de la piel, es decir, de transformarla en una substancia imputrescible y que no gelifica por acción del agua hirviente.
- 3.- Forman lacas de distintos colores con las sales de los metales pesados.
- 4.- Precipitan ciertas bases orgánicas y en particular a los alcaloides de sus soluciones.
- 5.- Producen lacas insolubles con materias colorantes básicas.
- 6.- Son solubles en el agua dando soluciones ligeramente ácidas.

En razón del tamaño de las moléculas del tanino y de la tendencia que tienen a polimerizarse por oxidación, las soluciones acuosas

de los diversos taninos se comportan como dispersiones coloidales de micelas negativas.

7.- Son solubles en acetona, acetato de etilo, eter comercial; insolubles en eter puro y seco, bencina y cloroformo.

8.- Salvo algunas excepciones (por ej. el tanino de Hamamelis), son amorfos y sin punto de fusión definido.

La obtención de los taninos al estado puro es difícil, en parte por las numerosas substancias que los acompañan en los vegetales y sobre todo por la facilidad con que sufren transformaciones por polimerización, oxidación e hidrólisis en el transcurso de las operaciones de extracción y purificación, finalmente debe agregarse que a menudo existen en un vegetal simultáneamente taninos diferentes.(2).

Clasificación de los taninos

Una de las clasificaciones mas lógicas es la propuesta por Freudenberg (3) que establece dos grupos principales.

Primer grupo: taninos hidrolizables.(4).

Comprende los taninos susceptibles de ser descompuestos en sus constituyentes por acción de las diastasas hidrolizantes, en particular la tanasa y la emulsina. Se caracterizan por el hecho de que el radical bencénico esta ligado al otro grupo por medio de átomos de oxígeno.

Se reconocen en este primer grupo tres subgrupos:

a). Los dépsidos provenientes de la esterificación mutua de los ácidos fenólicos. No son en realidad taninos propiamente dichos. Además casi todos son productos sintéticos, principalmente preparados y estudiados por E. Fischer a los efectos de establecer la estructura

de los taninos del primer grupo.

b). Los ésteres de ácidos fenólicos con alcoholes superiores y azúcares; los taninos de este subgrupo sometidos a una destilación seca permiten obtener ácido pirogálico de donde proviene el nombre de taninos pirogálicos con el que frecuentemente se designa a todos los taninos de este grupo.

c). Los glucósidos que son principalmente los glucósidos del ácido ellágico.(5).

Segundo grupo: taninos condensados.

Son los taninos en los que los distintos radicales están unidos entre sí por átomos de carbono. No son descompuestos en sus distintos constituyentes por acción de la hidrólisis diastásica, sometidos a una destilación seca se obtiene de casi todos ellos pirocatequina de donde proviene el nombre generalizado para este grupo de taninos catéquicos. Si se funden con potasa, algunos de ellos dan floroglucina, lo que permitiría en rigor diferenciar los taninos condensados en dos subgrupos. Por oxidación y polimerización de los taninos catéquicos se obtienen productos insolubles en agua, de color rojizo característico, denominados flobafenos o taninos rojos.(6).

Principales materias tánicas vegetales (2)(6)

Las sustancias tanantes vegetales provienen de distintas partes de los vegetales. A continuación se indica el origen de las materias tanantes y un porcentaje aproximado de su riqueza en taninos.

Maderas tanantes

Roble

5 %

Castaflo (Castanea vulgaris)	3 %
Quebracho (Schinopsis balansae)	20 %
Tizerah (Rhus pentaphylla)	

Raíces

Canaigre (Rumex hymenosepalus)	25-28 %
Badan (Saxifraga crassifolia)	20 %
Taran (Polygonum alpinum)	16-22 %
Kermek (Stallice latifolia y Stallice gomelini)	17 %
Gu-nao (Dioscorea atropurpúrea)	20 %

Hojas

Zumaque (Rhus coriaria)	24 %
Lentisque (Pistacia lentiscus)	15 %
Tamarisco o brusca (Tamarix gallice)	9 %
Mangue o mango (Laguncularia racemosa)	20 %

Frutos

Valonea (Quercus valonea, Q.agilops, Q.macrolepis)	30 %
Divi-Divi (Caesalpina coriaria)	41 %
Teri o Tari (Caesalpina digyna)	22-27 %
Tara (Coulteria tinctoria)	50 %
Gonaki (variedad de la acacia arébiga)	31 %
Algarrobilla (Caesalpina brevifolia)	32-52 %
Mirobalanos (Terminalis chebula, T.chitrina, T.bellerice)	30-32 %

Agallas

Nuez de agalla, conocida tambien como agalla de Aleppo, Esmirna, Levante y Oriente (Quercus infectoria Oliv)	35-70 %
Knoppfern (Quercus pedunculata)	24-40 %
Agallas de China (Rhus javánica, R.semialata etc.)	70 %
Takaout(Tamarix articulata)	25-50 %

Gomas tanantes (Kinos)

Kino de Malabar (Pterocarpus marsupium)	70-82 %
---	---------

Extractos tanantes exóticos

Gambier y Cachores (Acacia catechu Wild)

Cortezas

Roble (Quercus robur y Q. sessiliflora)	4-17 %
Hemlock (Tsuga canadensis)	12-21 %
Mimosa (Acacia mollísima)	35 %
Mangrova (géneros Rhizophora, Bruguiera, Ceriops y Carapa)	
los dos primeros	28-42 %
Carapa	27-33 %
Ceriops	26 %
Malette (Eucalyptus occidentalis)	42 %
Avaram o Cassia (Cassia auriculata)	18 %

Hojas tanantes mas importantes

Existen varias especies vegetales cuyas hojas contienen taninos en cantidad y calidad suficiente como para ser utilizados industrialmente como curtientes.

Zumaque

La mayor parte de las hojas tanantes son corrientemente designadas por el nombre de zumaque, denominación que proviene de un género de plantas de ese nombre (Rhus) perteneciente a la familia de las Terebintáceas y cuyas especies habitan en las regiones templadas de todo el orbe, especialmente en el sur de Europa, Chipre, Asia Menor, Norte de Africa, Norte de América y Africa del Sur. Las plantaciones mas importantes se encuentran en Sicilia, (Rhus coriaria), donde se cultiva el llamado Zumaque de Sicilia, especie de la que se obtienen las hojas mas ricas en taninos. Los zumaques son plantas arbóreas o fruticosas representadas por numerosas especies cuyos productos ofrecen entre si diferencias; contienen casi todos una trementina muy olorosa, tanino, algunas veces jugos lechosos muy corrosivos y volátiles que producen fuertes inflamaciones por contacto o simplemente por emanación; algunos de estos jugos suministran lacas. Otros zumaques contienen en sus leños y cortezas materias tintóreas utilizadas en la industria, y por último los frutos de algunas especies son inofensivos, de sabor acidulo agradable y llegan a ser comestibles.

Los apreciados materiales curtientes se obtienen de las hojas, para ello se comienza por un molido grosero con muelas de piedra que

giran en una piedra circular. El zumaque así tratado se conoce por el nombre de "zumaque en hojas" que se venden en este estado a los fabricantes de zumaque en polvo y a los fabricantes de extracto, pero rara vez a los curtidores. La mayor parte se muele una segunda y tercera vez hasta quedar reducido a un polvo grueso que luego se tamiza, pulveriza y ventila finalmente para eliminar las partículas de hierro provenientes de las maquinarias utilizadas en los procesos de trituración. El zumaque impuro se conoce con el nombre de campana, el mejor esta extra ventolado y es garantido puro.

El producto comercial se presenta en forma de polvo mas o menos fino de color verde claro tirando al amarillo. Tiene un olor característico, penetrante, parecido al de la violeta.

Un buen zumaque contiene término medio de 26 % a 28 % de tanino. Se han encontrado muestras con hasta un 33 %.

Composición media de un zumaque de Sicilia:

Taninos (término medio).....	24
No taninos.....	16
Insolubles.....	48
Humedad.....	12
	100 %

Materias azucaradas.....4,5 %

Es una de las materias tanantes mas apreciadas y mas costosas, da un cuero suave y de un color muy claro. Es empleado en marroquinería para cueros de cabra y cordero destinados a ser teñidos en colores claros.

Porcentaje de taninos en otras especies de zumaque:

Zumaque turco o palo fustete (Rhus otinus) 16 %

Zumaque de Francia (<i>Coriaria myrtifolia</i>)	6-15 %
Zumaque de Suecia (<i>Arctosaphylos uva ursi</i>)	14 %
Zumaque del Cap (<i>Osyris compressa</i>)	23 %
Zumaque de España y Portugal (<i>Rhus coriaria</i>)	22 %

Otras especies son la *Rhus pentaphylla*, la *Rhus oxiacantha* y la *Rhus semialata* como tintoreras y curtientes.

Lentisque (7)

El lentisque o lentisco es la principal falsificación del zumaque de Sicilia al que se le agrega en proporciones que van del 25 % al 75 %. La especie lentisque (*Pistacia lentiscus*) pertenece al género *Pistacia* y a la familia de las Anacardiáceas, crece en Córcega, Argelia, Tunes y también se encuentra en la isla de Chipre. Tiene una altura de 6 a 4 m., hojas alternas persistentes.

La recolección de las hojas es una operación muy simple, a principios de junio se cortan los tallos por medio de machete y se los reúne en pilas para que las hojas conserven al secarse su color verde. Las que son expuestas al sol toman un tinte rojizo que disminuye su valor. La desecación demanda unos ocho días. Un simple batido por medio de una vara es suficiente para desprenderlas, se las obtiene libres de impurezas efectuando esta operación sobre una lona. Las hojas rojas son eliminadas y el resto se embolsa hasta su uso posterior. La explotación del lentisque se prolonga hasta fines de agosto. El molido de las hojas y la ventilación se hace igual que en el zumaque.

Las hojas contienen término medio 15 % de tanino. Se diferencia del zumaque no solo por este contenido menor sino también por la coloración que da a los líquidos tanantes, un castaño amarillento mas os-

curo que el del zumaque. El polvo del lentisque es verde claro, grisáceo o rojizo, con un olor penetrante muy característico.

Tamarisco

Las numerosas especies de tamariscos (familia de las Tamariscíneas) sirven frecuentemente para falsificar el zumaque de Sicilia. Se encuentra especialmente en las tierras arenosas del litoral Mediterraneo y a lo largo de algunos cursos de agua. Son arbustos, algunas veces árboles de hojas muy pequeñas en forma de escamas, se parece en su aspecto algo al ciprés y se utilizan a menudo para consolidar dunas.

Las hojas pulverizadas producen un polvo verde claro o amarillento que contiene un 9 % de tanino.

Mangue o Mango

Se designa con este nombre el fruto y la planta entera de la Mangífera Indica, árbol de la familia de las Terebintáceas que habita en la India y es hoy cultivado en toda la zona tropical, también se incluyen bajo esta denominación ciertas plantas de la familia de las Combretáceas, principalmente ciertas especies de Mangroves blancos como la Laguncularia racemosa muy común en el Brasil y cuyas hojas son importantes como fuente de materia tanante. Estas últimas se desarrollan en regiones pantanosas e insalubres, la recolección a menudo tiene que hacerse en canoa. Sus hojas son elípticas, con bordes lisos, redondeados en sus extremidades, de 10 cm. de largo y 5 cm. de ancho; tienen un color rojizo y después toman un color verde brillante. Las

hojas recolectadas tienen que ser llevadas de inmediato a la curtiembre o a la fábrica de extracto, porque como se encuentran en pilas fermentan y pierden tanino. El extracto debe obtenerse a más tardar al día siguiente de la recolección. La desecación provoca también obscurecimiento y pérdida de calidad.

Composición media:

	<u>Hojas frescas</u>	<u>Hojas secas</u>
Taninos	8,0	20,0
No taninos	6,6	16,0
Insolubles	20,4	49,5
Humedad	<u>65,0</u>	<u>14,5</u>
	100,0 %	100,0 %

Las hojas más ricas en taninos son recolectadas de junio a septiembre, contienen un alto porcentaje de materias azucaradas, alrededor del 4,5 %. 100 kgs. de hojas dan de 16 a 20 kgs. de extracto de 40°B.

El cuero preparado con Mango solo se reconoce por su color verdoso y constituye un artículo comercial particular del Brasil, donde se utiliza para la confección de suelas para zapatos de mujer. Mezclado con el quebracho modifica ventajosamente la coloración rojiza de este último. Esta materia tanante puede reemplazar el Gambier y el sumaque en la fabricación de cuero para marroquinería de lujo cuando se desea un tinte muy claro.

Gambier o Gambir (2)

Se designa con este nombre al extracto de las hojas y ramas jóvenes

de la *Uncaria Gambir*. Esta planta de la familia de las Rubiáceas se encuentra en el Medio y Extremo Oriente, sobre todo en la India y en el archipiélago Malayo donde los indígenas lo cultivan hace mucho tiempo. Existen sobre todo en Sumatra fábricas que emplean procedimientos modernos para la obtención de extractos del Gambir. Las hojas se cortan a máquina y luego se lixivian en baterías de extracción, los jugos obtenidos se evaporan seguidamente al vacío. Se tiene en esta fase de la operación un extracto siruposo que se vierte en recipientes para su ulterior desecación y endurecimiento que lo deja listo para su expedición. Las dos marcas mas conocidas son el Indragirigambir y el Asahangambir que suministran productos de elevada pureza y un tenor de tanino determinado.

Su composición es la siguiente:	<u>Indragiri</u>	<u>Asahan</u>
Tanino	42,0 %	51,0 %
Solubles no taninos	18,0 %	14,5 %
Insolubles	3,5 %	4,0 %
Humedad	36,5 %	30,5 %

Los trozos de gambir se pulverizan con facilidad, observando el polvo al microscopio se reconocen pequeños cristales articulados característicos. De sabor amargo, su olor es casi nulo. Es casi insoluble en agua fría, pero muy soluble en agua caliente en la que da una solución de color marron.

El gambir suministra un buen material tanante que curte rapidamente y da elasticidad y tenacidad al cuero, sobre todo en la forma en que se lo emplea generalmente mezclándolo con mirobalano y corteza de mimosa.

La demanda del Gambir no se debe solamente a su utilización como

curtiente sino que en Asia está muy difundido entre los indígenas como masticable. Su principal puerto de exportación para el Oriente y para Europa es Singapur.

Muestras estudiadas

Descripción botánica

Las muestras estudiadas fueron obtenidas en la Provincia de Formosa siempre de los mismos árboles.

Quebracho colorado chaqueño (Schinopsis balansae).

Su habitat natural es la zona oriental húmeda de la formación fitogeográfica denominada Parque Chaqueño. Su distribución por provincias es la siguiente: este del Chaco y Formosa, noreste de Santa Fé y Santiago del Estero y noroeste de Corrientes. Es un árbol de 15 a 20 m. de altura y con un diámetro que oscila entre 0,20 y 1,20 m. Posee fuste recto de mas o menos 15 m. de largo. Las ramas jóvenes presentan a menudo espinas de 1 a 2 cm. de largo. Las hojas son caducas simples, alternas, glabras y estan sostenidas por pecíolos de 4 a 10 mm. de longitud, lámina de 3 a 8 cm. de longitud por 1 a 2 cm. de ancho, oblonga u oblongo lanceolada con el ápice obtuso y mucronado y la base obtusa. La cara superior es de color verde obscuro siendo mas clara la inferior, el margen es entero y algo ondulado. Es pinatinervada con la nervadura principal prominente y rojiza y las laterales abundantes y delgadas.

Quebracho colorado santiagueño (Schinopsis lorentzii).

Su habitat natural es la zona occidental seca de la formación

fitogeográfica denominada Parque Chaqueño. Su distribución por provincias es la siguiente: oeste del Chaco y Formosa, Santiago del Estero, este de Tucuman, Salta, Jujuy y Catamarca y norte de Córdoba y Santa Fé. Es un árbol de 15 a 20 m. de altura y de 0,30 a 1,00 m. de diámetro. Fuste recto de 6 a 10 m. de largo. Hojas alternas pari o imparipinadas con mas o menos de 14 a 30 foliólos sésiles, opuestos, subopuestos o alternos; pecíolo de 2 a 3 cm. de largo; raquis de 8 a 11 cm.; lámina generalmente glabra de 1,5 a 3,5 cm. de longitud por 0,4 a 0,7 cm. de ancho, línea lanceolada y oblicua en la base, ápice agudo y mucronulado, cara superior de color verde claro, inferior verde grisácea, nervadura central destacándose sobre las laterales que son muy tenues.

Experiencias realizadas

Los análisis efectuados consistieron primero en determinar el contenido en taninos del extracto obtenido de las hojas. Se hicieron además una serie de reacciones cualitativas para determinar a que tipo pertenece el tanino hallado y por último otros ensayos para determinar aproximadamente su valor como curtiente.

De los métodos de valoración de los materiales curtientes hemos elegido por su valor comparativo el de la Sociedad de Químicos de la Industria del Cuero (8), y por entender que el mismo se encuentra en una abundante bibliografía, hemos decidido no transcribirlo.

Para la preparación de las soluciones se empleó un extractor de Koch modificado cuyos detalles fueron indicados por Pardo y Ricci en su trabajo sobre taninos (9).

Encuanto a la clasificación hemos seguido la de Stiasny y sus colaboradores que divide a los taninos en catéquicos y pirogálicos. Si bien esta no es la clasificación mas racional da una idea general del tanino presente en las muestras estudiadas.

Se transcriben a continuación los datos obtenidos en los análisis efectuados sobre las hojas recolectadas mes a mes.

Mes de enero

Quebracho santiagueño

Todos los datos que siguen han sido calculados al 0,00 % de humedad.

Extracte total	33,3
Taninos	8,5
No taninos	24,1
Insolubles	0,7
Fibras	66,7
ph	4,5

Mes de febreroQuebracho chaqueño

Extracto total	44,5
Taninos	18,4
No taninos	24,7
Insolubles	1,4
Fibra	55,5
pH	3,9

Quebracho santiagueño

Extracto total	32,0
Taninos	6,9
No taninos	24,1
Insolubles	1,0
Fibra	68,0
pH	4,5

Mes de marzoQuebracho chaqueño

Extracto total	39,8
Taninos	13,6
No taninos	25,7
Insolubles	0,5
Fibra	60,2
pH	3,8

Quebracho santiagueño

Extracto total	30,2
Taninos	8,4
No taninos	21,4
Insolubles	0,4
Fibra	69,4
pH	4,3

Mes de abrilQuebracho chaqueño

Extracto total	40,3
Taninos	13,8
No taninos	25,5
Insolubles	1,0
Fibra	59,7
pH	4,0

Quebracho santiagueño

Extracto total	35,0
Taninos	11,2
No taninos	23,0
Insolubles	0,8
Fibra	65,0
pH	4,1

Mes de mayoQuebracho chaqueño

Extracto total	39,6
Taninos	14,0
No taninos	24,1
Insolubles	1,5
Fibra	60,4
pH	4,0

Quebracho santiagueño

Extracto total	33,0
Taninos	11,2
No taninos	21,0
Insolubles	0,2
Fibra	67,0
pH	4,1

Mes de junioQuebracho chaqueño

Extracto total	34,1
Taninos	13,6
No taninos	20,3
Insolubles	0,2
Fibra	65,9
pH	4,1

Quebracho santiagueño

Extracto total	31,6
Taninos	9,0
No taninos	21,5
Insolubles	0,9
Fibra	68,4
pH	4,2

Mes de julioQuebracho chaqueño

Extracto total	42,0
Taninos	17,5
No taninos	23,5
Insolubles	1,0
Fibra	58,0
pH	4,0

Quebracho santiagueño

Extracto total	36,0
Taninos	10,5
No taninos	24,3
Insolubles	1,3
Fibra	64,0
pH	4,1

Mes de agostoQuebracho chaqueño

Extracto total	48,7
Taninos	23,3
No taninos	23,6
Insolubles	1,6
Fibra	51,3
pH	4,0

Quebracho santiaguense

Extracto total	36,8
Taninos	10,8
No taninos	24,7
Insolubles	1,3
Fibra	63,2
pH	3,7

Mes de septiembreQuebracho chaqueño

Extracto total	49,8
Taninos	25,9
No taninos	20,7
Insolubles	3,2
Fibra	50,2
pH	4,5

Quebracho santiagueño

Extracto total	35,7
Taninos	8,9
No taninos	25,4
Insolubles	1,4
Fibra	64,3
pH	3,9

Mes de octubreQuebracho chaqueño

Extracto total	45,1
Taninos	22,1
No taninos	21,0
Insolubles	2,0
Fibra	54,9
pH	4,1

Quebracho santiagueño

Extracto total	35,1
Taninos	8,7
No taninos	25,2
Insolubles	1,2
Fibra	64,9
pH	3,9

Mes de noviembreQuebracho chaqueño

Extracto total	53,7
Taninos	21,8
No taninos	30,0
Insolubles	1,9
Fibra	46,3
pH	3,8

Quebracho santiagueño

Extracto total	35,2
Taninos	8,8
No taninos	25,3
Insolubles	1,1
Fibra	64,8
pH	4,0

Mes de diciembreQuebracho chaqueño

Extracto total	44,2
Taninos	17,8
No taninos	26,2
Insolubles	0,2
Fibra	55,8
pH	3,7

Quebracho santiagueño

Extracto total	36,3
Taninos	9,2
No taninos	26,6
Insolubles	1,0
Fibra	63,2
pH	4,1

Hojas del quebracho chaqueño

Clasificación: pirogálico. Cálculo al 0,00 % de agua.

Meses	Taninos	No taninos	Insol.	Ext.total	Fibra	pH
Febrero	18,4	24,7	1,4	44,5	55,5	3,9
Marzo	13,6	25,7	0,5	39,8	60,2	3,8
Abril	13,8	25,5	1,0	40,3	59,7	4,0
Mayo	14,0	24,1	1,5	39,6	60,4	4,0
Junio	13,6	20,3	0,2	34,1	65,9	4,1
Julio	17,5	23,5	1,0	42,0	58,0	4,0
Agosto	23,3	23,6	1,8	48,7	51,3	4,0
Septiembre	25,9	20,7	3,2	49,8	50,2	4,5
Octubre	22,1	21,0	2,0	45,1	54,9	4,1
Noviembre	21,8	30,0	1,9	53,7	46,3	3,8
Diciembre	17,8	26,2	0,2	44,2	55,8	3,7

Reacciones de caracterización del tanino de las hojas del quebracho chaqueño:

Reacción de Stiasny	azul-violáceo
Reacción del alumbre férrico	azul-violáceo
Reacción del acetato de plomo acético	precipita
Reacción del sulfuro de amonio	precipita

Estas reacciones demuestran que el tanino pertenece al grupo de los llamados pirogálicos.

Hojas del quebracho santiagueño

Clasificación: pirogálico. Cálculo al 0,00 % de agua.

Meses	Taninos	No taninos	Insol.	Ext.total	Fibra	pH
Enero	8,5	24,1	0,7	33,5	66,7	4,5
Febrero	6,9	24,1	1,0	32,0	68,0	4,5
Marzo	8,4	21,4	0,4	30,2	69,6	4,3
Abril	11,2	23,0	0,8	35,0	65,0	4,1
Mayo	11,2	21,0	0,2	33,0	67,0	4,1
Junio	9,0	21,5	0,9	31,6	68,4	4,2
Julio	10,5	24,2	1,3	36,0	64,0	4,1
Agosto	10,8	24,7	1,3	36,8	63,2	3,7
Septiembre	8,9	25,4	1,4	35,7	64,3	3,9
Octubre	8,7	25,2	1,2	35,1	64,9	3,9
Noviembre	8,8	25,3	1,1	35,2	64,8	4,0
Diciembre	9,2	26,6	1,0	36,8	63,2	4,1

Reacciones de caracterización del tanino de las hojas del quebracho santiagueño:

Reacción de Stiasny	azul-violáceo
Reacción del alumbre férrico	azul-violáceo
Reacción del acetato de plomo acético	precipita
Reacción del sulfuro de amonio	precipita

Estas reacciones demuestran que el tanino pertenece al grupo de los llamados pirogálicos.

Descripción de los métodos de caracterización
de los taninos

Reacción de Stiasny

A 50 cc. de una solución de tanino al 0,4 % se le agregan 5 cc. de HCl y 10 cc. de sol. de formol al 40 %; se calienta a la llama con refrigerante a reflujo y se observa si al hervir aparece un precipitado. Después de enfriar se filtra, se agregan 10 cc. del filtrado a 1 cc. de sol. de alumbre de hierro al 1 % y además sin agitar alrededor de 5 g. de acetato de sodio. Se observa si aparece una coloración azul-violácea.

Por este método precipitan integralmente los taninos caté- quicos al entrar en ebullición la solución; por el contrario los tani- nos pirogálicos siguen en la solución donde son revelados por la colo- ración que dan con el alumbre de hierro.

Reacción del alumbre férrico

Los taninos caté quicos dan con el hierro coloraciones ver- des, mientras que los pirogálicos las dan azules violáceas.

Se procede agregando a algunos cc. de una sol. de tanino al 0,4 % algunas gotas de una sol. de alumbre férrico al 1 %. Se ob- serva la coloración que se produce. La sol. tánica debe ser neutra, los ácidos fuertes molestan la reacción, los ácidos débiles provocan colores verdosos en tanto que los álcalis dan colores violetas.

Reacción del acetato de plomo acético

El ácido acético impide la precipitación de los taninos caté quicos por el acetato de plomo. En cambio los pirogálicos son

total o parcialmente p'dos. en solución acética. A 5 cc. de una sol. de acetato de plomo al 10 %.

Reacción del sulfuro de amonio.

Todos los taninos pirogálicos dan un p'do. con el sulfuro de amonio, cosa que no ocurre con los taninos catéquicos.

A 25 cc. de una sol. al 25 % de tanino se le agregan 2-3 gotas de ácido sulfúrico concentrado y se calienta durante 10 min. Después de enfriar se agregan 5 gotas de cloruro de sodio y se deja reposar unos diez min. antes de filtrar.- 2 o 3 cc. del filtrado obtenido se vierten en un tubo de ensayo con 15 cc. de agua que contiene 10-15 gotas de sulfuro de amonio. Se agita y se observa si se produce o no un precipitado.(2)

Variación mensual del tanino en las hojas del quebracho ohaqueño (*Schinopsis balansae*) según los datos obtenidos del trabajo realizado por el Ing. Ricardo Borfits. (10-)

Meses	Taninos %	No taninos %	Insolubles %	Agua (Calculado) %
Enero	18,0	16,0	45,6	20,0
Febrero	17,3	14,3	48,4	"
Marzo	18,9	15,8	45,3	"
Abril	17,6	15,0	47,4	"
Mayo	14,8	14,2	51,0	"
Junio	15,7	15,7	48,6	"
Julio	15,0	16,3	48,7	"
Agosto	14,2	17,6	48,0	"
Septiembre	17,7	21,0	41,3	"
Octubre	21,5	18,2	40,3	"
Noviembre	24,0	13,3	42,5	"
Diciembre	21,9	13,0	45,1	"
<u>Promedio</u>	19,0	15,0	46,0	20,0

Taninos contenidos en las hojas de otras especies vegetales (9):

Especie	Humedad %	Taninos %	No taninos %	Insol. %	Clasific.
Quebracho blanco	7,90	1,87	16,88	73,35	Catéquico
Trementina	8,70	12,06	19,10	60,14	Pirogálico
Cancharana	8,20	3,77	10,34	77,69	Catéquico
Guayaibi	10,76	3,76	10,16	75,32	Catéquico

26 % tanino

Quebracho Chaqueño

24

23

22

21

Enero Feb Marzo Abril Mayo Junio Julio Agosto Sept Oct Nov Dic.

19

18

17

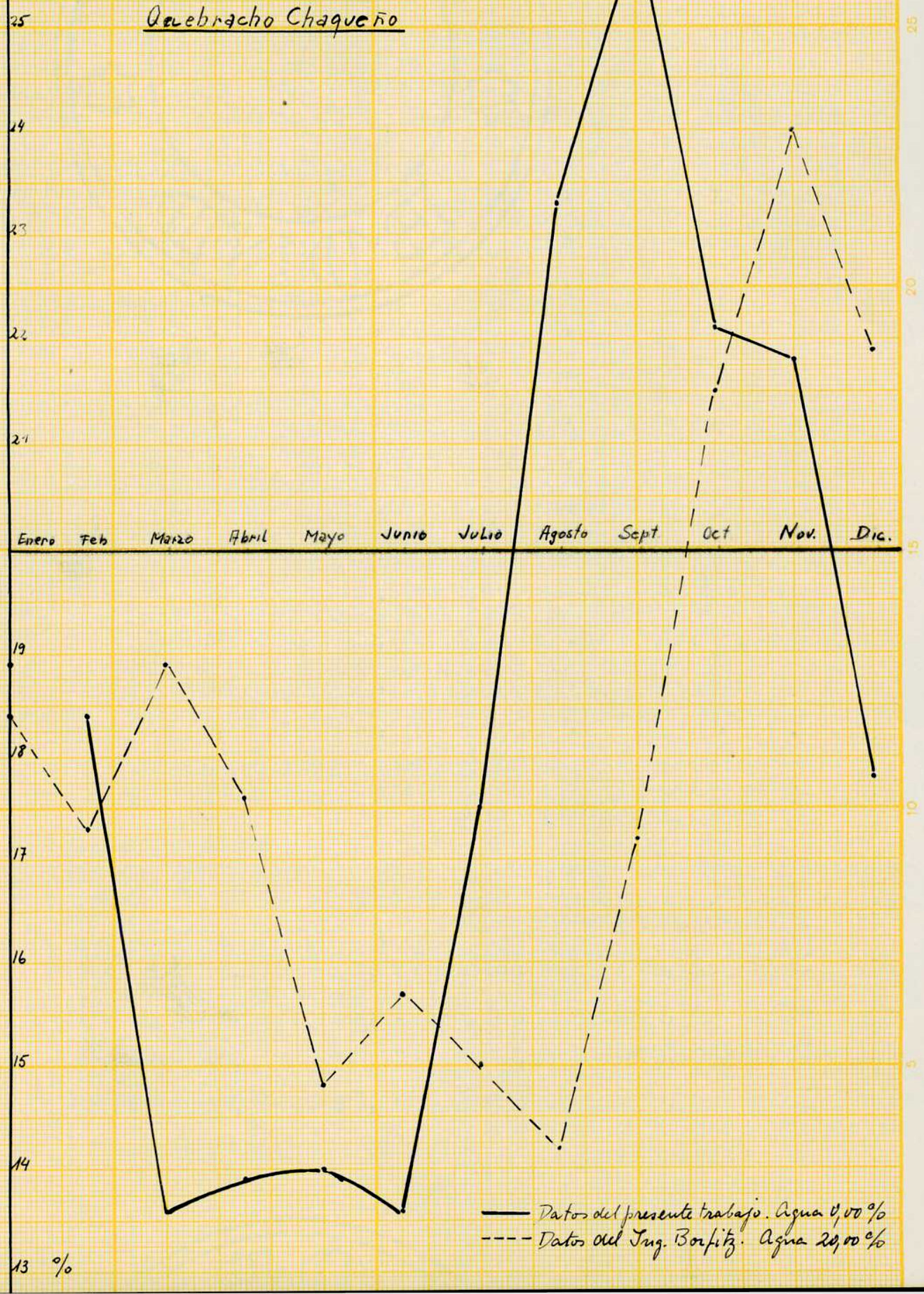
16

15

14

13 %

— Datos del presente trabajo. Agua 4,00 %
- - - Datos del Ing. Bonfitz. Agua 20,00 %



Como lo señalan los datos que anteceden las hojas del quebracho colorado chaqueño presentan un interesante porcentaje de taninos cuyo promedio anual es de 18,17 %, practicamente el doble del quebracho santiagueño que es de 9,34 %, siendo el porcentaje de no taninos elevado en ambos casos son un promedio de 24,11 y 23,82 % respectivamente.

De un trabajo inédito del Ingeniero Ricardo Borfitz hemos tomado los datos correspondientes a las variaciones que sufren las materias tánicas en las hojas del quebracho chaqueño en el curso de un año y que figuran en el cuadro de la pag. 31. El porcentaje de tanino que señalan las muestras analizadas resulta mas elevado que el obtenido por nosotros si se tiene en cuenta que poseen una humedad calculada del 20,0 % que referidos a 0,00 % de humedad dan un porcentaje promedio anual de 23,75 %.

Si expresamos en un gráfico las variaciones del porcentaje de taninos en hojas del quebracho chaqueño de los análisis del Ing. Borfitz y los nuestros, se observa que en ambos casos los mayores valores se registran entre los meses de septiembre y diciembre, lo que corresponde al período de mayor actividad fisiológica del árbol, decayendo luego en forma mas o menos progresiva.

En el segundo cuadro de la página 31 se transcriben los datos de los análisis obtenidos por distintos autores en hojas de diversas especies indígenas. De los mismos se desprende que las hojas del quebracho chaqueño son las que presentan el mayor porcentaje de materias tanantes. Harvey (8) cita un análisis efectuado por Norton en hojas de quebracho blanco que dió para estas un resultado muy elevado, sin embargo esto no fué confirmado por Pardo en numerosos análisis.

En lo que respecta a la clasificación merece destacarse espe-

cialmente que ambos pertenecen al grupo de los pirogálicos, contrariamente a lo que sucede con sus maderas cuyos taninos pertenecen al grupo catéquico.

Recurtido de cueros curtidos al formol
con taninos extraídos de hojas de quebracho chaqueño y santiagueño

Para determinar en forma aproximada el valor que tiene como curtiente el extracto obtenido de las hojas del quebracho chaqueño y santiagueño, se recurtió con el mismo un cuero de cabra precurtido al formol como se describe mas adelante y se comparó con cueros preparados en la misma forma y luego recurtidos con sumaque.

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 l 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 sulfonada para cueros, a efecto de darle al mismo cierta flexibilidad. Luego se saca, se seca al aire y palizona.

Se supuso que el contenido en materia tánica de las hojas utilizadas en el ensayo era de un 10 % y 20 % para el quebracho santiagueño y chaqueño respectivamente. Además se consideró que la extracción acuosa en caliente se efectuaba con un 80 % de rendimiento aproximadamente. La extracción se efectuó hirviendo las hojas molidas con una cantidad determinada de agua, pasando por un cedazo, volviendoa hervir

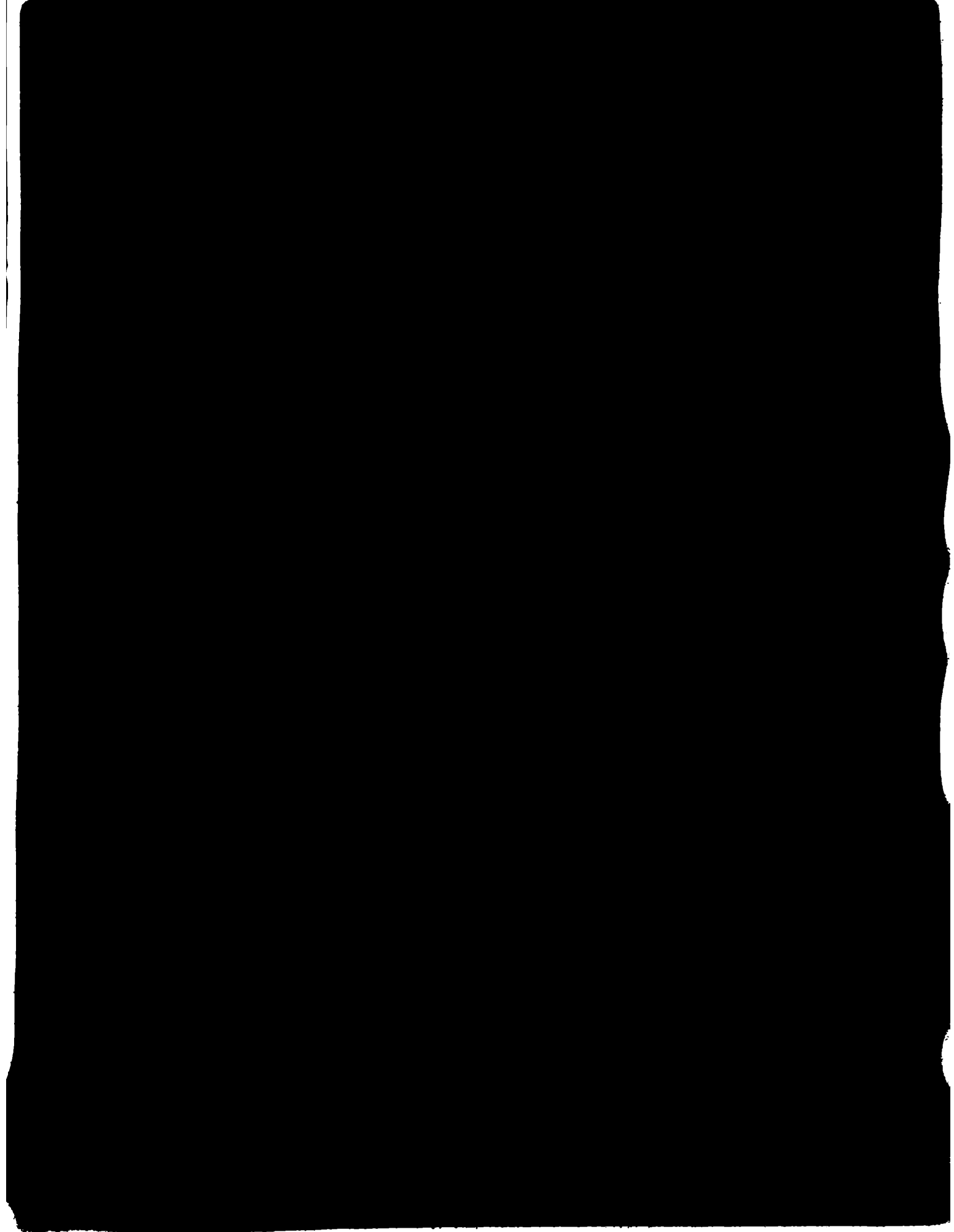
con agua fresca y repitiendo la operación en total cuatro veces.

El licor madre se ha reunido y se hirvió para concentrarlo hasta obtener una solución que tuviera un 4 % de tanino en el caso del santiagueño y un 8 % en el caso del chaqueño, en base a la suposición indicada anteriormente. De esto se ha tomado la cantidad necesaria para obtener el 50 % del peso de las muestras de cuero en taninos, es decir, si el cuero de prueba pesaba 3 gramos, se han tomado los gramos de solución necesarios para que contuviesen 1,5 gramos de tanino. Los cueros permanecieron en esta solución durante 12 horas, a 45° C de temperatura, lo que en realidad no constituye un recurtido normal, sino un recurtido de agotamiento, que muestra mas facilmente las características diferenciales.

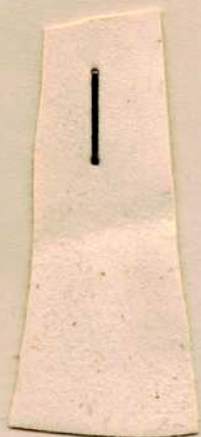
Quiero hacer notar que en las primeras muestras, tanto del chaqueño como del santiagueño, el licor curtiente se fraccionó en caliente, inmediatamente después de haberse terminado la concentración del extracto, mientras que las segundas muestras se hicieron con el licor madre concentrado y frío y sin agitar, tomando solamente del líquido sobrenadante, puesto que se había sedimentado una parte. Además, en este caso se diluyó con agua en la proporción de 1:1, es decir, por cada gramo de solución tánica se añadió 1 gramo de agua. Las demás condiciones fueron idénticas. Las de este último procedimiento son las muestras marcadas con el número dos.

Se acompañan asimismo una muestra del cuero original del cual se partió y un pedazo de estos cueros recurtido con extracto de zumaque siciliano, trabajado en las mismas condiciones que las primeras muestras, y en idénticas condiciones de concentración y temperatura.

Se puede observar por las muestras obtenidas que el poder cur-
tiente de los extractos de las hojas de ambos quebrachos es muy sa-
tisfactorio lo que permite suponer que su utilización industrial
será posible. (11)(12)(13)



Muestras de cueros recurtidos con el extracto de las
hojas de quebracho chaqueño y santiagueño



Muestra original
curtida con formol



Recurtida con zumaque



Chaqueño Nº 1



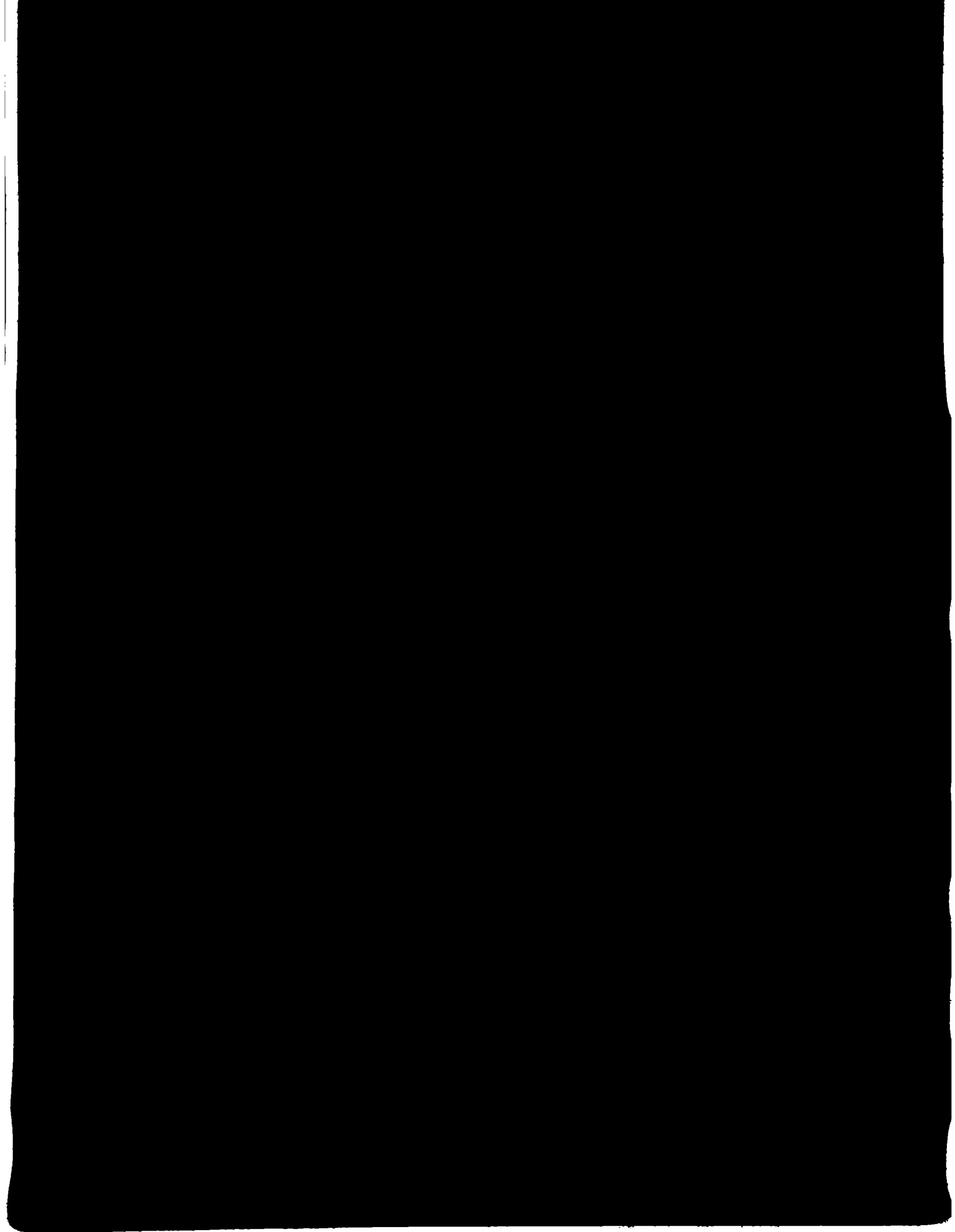
Chaqueño Nº 2



Santiagueño Nº 1

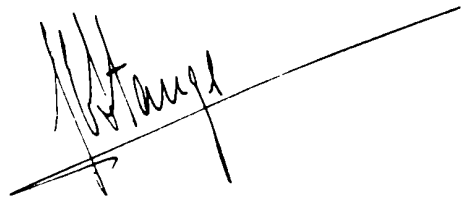



Santiagueño Nº 2



Conclusiones

- 1.- El contenido de materias tanantes en las hojas del quebracho chaqueño aumenta durante los meses de septiembre a diciembre. En lo que respecta al quebracho santiagueño esta variación estacional no se ha podido comprobar lo que posiblemente sea debido al hecho de habitar una zona mas seca en la que las precipitaciones pluviales son mas escasas.
- 2.- El contenido de taninos en las hojas del quebracho chaqueño es dos veces superior al de las del santiagueño.
- 3.- Las hojas del quebracho chaqueño son, dentro de las especies estudiadas hasta el presente, las de mayor contenido tánico.
- 4.- Los taninos de las hojas de ambas especies pertenecen al grupo pirogálico mientras que sus maderas pertenecen al grupo catéquico.
- 5.- El poder curtiente de los taninos obtenidos puede considerarse satisfactorio y posible su utilización industrial.



Bibliografía

- 1.) Guenther Wachsmuth. "Lebensprozesse". Basel 1949.
- 2.) Meunier y Vaney. "La Tannerie". Tomo I. Cap. IV. Paris 1936.
- 3.) Freudenberg. "Chemie der Natürlichen Gerbstoffe". 1920.
- 4.) G. Mauthe. "Chemie für den Gerber". Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft. Stuttgart 1949.
- 5.) Nierenstein. "The Natural Organic Tannins". London 1934.
- 6.) Enrique Zappi. "Tratado de Química Orgánica". Buenos Aires 1942.
- 7.) L. Boyer. "Utilisation Industrielle du Lentisque".
Bulletin Synd. gen. Pag. 105. 1900.
- 8.) International Society of Leather Trade's Chemists. (I.S.L.T.C.)
"Official Methods of Analysis". A. Harvey. London 1938.
- 9.) Pardo Luis L. y Ricci Enzo. "Estudio sistemático de la riqueza en taninos de diversas especies indígenas". Anales de la Administración Nacional de Bosques 1956. Ministerio de Agricultura y Ganadería.
- 10.) Trabajo inédito del Ing. Ricardo Borfitz facilitado por la
Dirección de Investigaciones Forestales.
- 11.) American Leather Chemists Association. (A.L.C.A.)
Methods of Sampling and Analysis. New Jersey 1937.
- 12.) Stather. "Gerbereichemie und Gerbereitechnologie". Berlin 1948.
- 13.) Rogers y Beebe. "Leaching and Tanning Experiments with Tara Pods.
(I.A.L.C.A.). 36. 525-29. 1941.

Indice

I) Antecedentes Bibliográficos

	Página
Objeto de este trabajo.	1
Generalidades sobre taninos vegetales.	2
Clasificación de los taninos.	3
Principales materias tánicas vegetales.	4
Hojas tanantes mas importantes: 1) Zumaque	7
2) Lentisque	9
3) Tamarisco	10
4) Mangue o Mango	10
5) Gambir	11
Muestras estudiadas. Descripción botánica.	13

II) Parte experimental

Experiencias realizadas.	14
Cuadro general de los datos obtenidos del quebracho chaqueño.	27
Cuadro general de los datos obtenidos del quebracho santiagueño	28
Métodos de caracterización de los taninos.	29
Cuadro general de los datos obtenidos por el Ing. R. Borfitz.	31
Gráfico de la variación del contenido en tanino de las hojas.	32
Ensayo del poder curtiente de los taninos obtenidos.	34
Conclusiones.	37
Bibliografía.	38