

Tesis de Posgrado

Estudio sobre Identificación de maderas mediante reacciones químicas

Rivas de Bianchini, Leontina H.

1963

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:

Rivas de Bianchini, Leontina H.. (1963). Estudio sobre Identificación de maderas mediante reacciones químicas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1159_RivasdeBianchini.pdf

Cita tipo Chicago:

Rivas de Bianchini, Leontina H.. "Estudio sobre Identificación de maderas mediante reacciones químicas". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1963. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1159_RivasdeBianchini.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

**Estudio sobre "Identificación de maderas
mediante reacciones químicas"**

Leontina H. Rivas de Bianchini

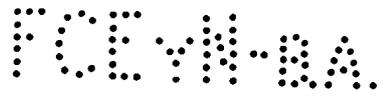
TESIS: 1159

**Tesis presentada para optar al Título de
Doctora en Ciencias Químicas, orientación Analítica**

Buenos Aires

1963

1 20.2



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Estudio sobre "Identificación de maderas
mediante reacciones químicas"

Leontina H. Rivas de Bianchini

Resumen presentado para optar al Título de
Doctora en Ciencias Químicas, orientación Analítica

1159

Buenos Aires

1963

INTRODUCCIÓN

El objeto del presente trabajo es encontrar un método de identificación químico de maderas, que pueda ser accesible a personal de laboratorio no especializado, ya que actualmente todos los métodos de identificación están basados en la observación de los caracteres anatómicos de la madera.

En nuestro país hubo ya tentativas de análisis de maderas indígenas de parte de Pardo y Ricci primero y de Pizarro después, En el presente trabajo, siguiendo las mismas normas generales, se estudiaron 50 especies, 34 de ellas correspondientes a géneros estudiados por primera vez, y el resto a géneros estudiados anteriormente, pero de distintas especies.

I PARTE GENERAL

I Composición química de la madera

Se describen los dos grandes grupos en que se dividen los componentes de la madera desde el punto de vista químico: Componentes lignocelulósicos y Extractivos o Componentes menores, destacando la singular importancia de estos últimos, ya que entre ellos hay una gran diversidad de compuestos químicos que permiten realizar reacciones de caracterización.

2 Reacciones químicas cualitativas y cuantitativas

Reacción de Matle

Se ha observado que las maderas de especies Angiospermas, dan coloración rojiza con esta reacción, mientras que las Coníferas dan coloración parduzca. Los reactivos usados son: permanganato de potasio, ácido clorhídrico e hidróxido de amonio. Se cree que el permanganato de potasio origina una clorolignina que se colorea al contacto con el amoníaco.

F O E y N A

Reacción de Styasny

Mediante ella se identifican los taninos de la madera, precipitando los catéquicos con ácido clorhídrico y formol. Se complementa la reacción ensayando la coloración con sales férricas en el filtrado para identificar taninos pirogálicos.

Reacción de Isenberg y Buchanan

Tratando una astilla de la madera con ácido clorhídrico en solución metanólica, algunas maderas dan una coloración rojo púrpura. La formación de la coloración todavía no está aclarada.

Fluorescencia

Se observa la fluorescencia a la luz ultravioleta del extracto acuoso seco, disuelto en acetona. No se sabe con certeza la naturaleza de las sustancias que la originan en la mayoría de las maderas.

Reacción de flavanonas

El extracto alcohólico del aserrín se trata con ácido clorhídrico y magnesio metálico, originándose una coloración rojo guinda, debido probablemente a la presencia de la estructura 3-hidroxiflavanona y 3-dihidroflavanona.

Prueba de la dilución

Diluyendo el extracto alcohólico con un volumen igual de agua, la mezcla resultante es límpida, turbio u opalescente. La opalescencia en este ensayo, parece ser típica de maderas que contienen una cantidad apreciable de materias solubles en éter.

Observación de la formación de espuma

FOYBNA

Durante los extractos acuosos, se tuvo en cuenta la formación de espuma durante la ebullición. Se consideró como positiva, cuando la espuma llenaba completamente el matraz de 250 ml. empleado para la extracción.

Determinación del porcentaje de cenizas

Se seca primero el aserrín en la estufa para determinar humedad, luego se lo calcina a 600°; el porcentaje de cenizas se expresa respecto a la madera seca. El contenido en componentes minerales es, dentro de ciertos límites una constante para cada especie.

Determinación de la alcalinidad de las cenizas

Al crisol que contiene las cenizas se le añade ácido sulfúrico 0,1 N, valorándose el exceso de ácido con hidróxido de sodio 0.1 N. La alcalinidad se expresa como el número de ml. de ácido necesarios para neutralizar las cenizas que provienen de un gramo de madera seca.

RESUMEN Y CONCLUSIONES

La reacción de Matile ha permitido la separación de las 3 maderas de coníferas de las 47 latifoliadas. Con respecto a las latifoliadas fueron perfectamente individualizadas las 26 maderas siguientes: ñandubay, tintinaco, algarrobo negro, alpataco, mora amarilla, mata ojo, viraró, fumo bravo, chañar, tala, sangre de drago, churquí, lapacho negro, espina corona, cina-cina, molle dulce, olivillo, acacia visco, rama negra, molle, curupicái, molle colorado, guaraniná, garabato, lata y palo cruz. En cuanto a las demás, se han podido agrupar, en base a un comportamiento común en 1 grupo de 4 maderas, 3 grupos de 3 maderas y 4 de 2 maderas.

Las coníferas también fueron individualizadas perfectamente.

Padrino de tesis, Dr. Naolfo L. Montes

Dirigida por el Dr. Tomás Riqué

101-111-111-111
111-111-111-111

INTRODUCCION

La identificación de maderas suele ser a veces difícil por métodos simples y al alcance de personal no experimentado. Trabajos realizados por Cohen y Watson en Australia y Schultz en el Brasil, sirvieron para que Pardo y Ricci primero y Pizarro después, trataran en nuestro país, de identificar maderas indígenas mediante reacciones químicas, siendo estas tres, las últimas tentativas realizadas sobre el tema. Pardo y Ricci trabajaron con el género Schinopsis, mientras que Pizarro abarcó 53 especies que corresponden a los géneros Prosopis, Cedrela, Libocedrus, Nothofagus, Caesalpinia, Schinus, Piptadenia, Fitzroya, Blepharocalix, Podocarpus, Saxegotea, Bumelia, Matayba, Chrysophyller, Myrcogenia, Cabralea, Sapindus, Aspidosperma, Balfourodendron, Melicocca, Deatenopteryx, Enteriolobium, etc.

En cuanto al presente trabajo, siguiendo las mismas normas generales, se estudiaron 50 especies, correspondiendo la mayoría a otros géneros que los citados anteriormente. Croton, Sapium, Amburana, Tipuana, Rupretchia, Acacia, Chlorophora, Cordia, Porlieria, Erythrina, Polylepis, Pouteria, Inga, Maytenus, Monttea, Quillay, Parkisonia, Tabebuia, Geoffroea, Gleditsia, Solanum, Eucryphia, Lomatia, Guevina, Lithraea, Cercidium, Celtis, Fagara, Myczganthus, Emmotum, Cassia, Bastiaropsis, Populus y Pilgerodendron, fueron estudiadas por primera vez; otras muestras corresponden a géneros ya estudiados anteriormente pero se eligieron otras especies; por ejemplo, algunos Prosopis citados por Pizarro: Prosopis alba, Prosopis nigra, Prosopis Caldenia, Prosopis kuntzei, Prosopis ruscifolia, fueron complementados con el estudio de los Prosopis algarrochilla, Prosopis alpataco y Prosopis torquata.

Las muestras estudiadas han sido identificadas por el Botánico Forestal Ing. Agrónomo Julio A. Castiglione, actualmente Profesor de Botánica de la Escuela Superior de Bosques de la Universidad Nacional de la Plata; este investigador ha determinado también las especies correspondientes.

Este trabajo ha sido realizado en los laboratorios que la Administración Nacional de Bosques tiene instalados en la Dirección de Investiga-

ciones Forestales, calle Agcuénaga 1344, y las muestras estudiadas se encuentran registradas en la biblioteca de la citada repartición.

Deseo expresar mi sincero agradecimiento a todos los que con su ayuda y consejos hicieron posible la realización de este trabajo.

Al Dr. Adolfo L. Montes por haber apadrinado mi tesis y al Dr. Tomás Riqué por haberla dirigido.

Al Ing. Agrónomo Julio A. Castiglione, Director de Investigaciones Forestales por haberme permitido trabajar en los laboratorios de su dirección.

A la Ing. Agrónoma Hilda M. Valente y al Dr. Luis L. Pardo, por su amplia colaboración

Leontina H. Rivas de Bianchini

1 PARTE GENERAL

1 COMPOSICION QUIMICA DE LA MADERA

Los componentes de la madera, desde el punto de vista químico se clasifican en dos grandes grupos:

a) Componentes lignocelulósicos.

Son los componentes fijos, forman la pared^d celular; agrupan a la celulosa, hemicelulosas y lignina.

b) Extractivos o componentes menores.

Son las sustancias también llamadas "componentes extraños a la pared celular" y pueden ser extraídos por solventes neutros. Forman parte de este grupo los taninos, resinas, gomas, ceras, materias grasas, materias minerales, aceites esenciales, colorantes etc.

Las sustancias componentes de la pared celular pueden ser encontradas siempre en todos los vegetales, salvo la lignina que está presente solamente en los tejidos leñosos.

Para el presente trabajo tienen singular importancia las sustancias que componen el grupo de los extractivos, ya que entre ellas hay una gran diversidad de compuestos químicos que permiten realizar reacciones de caracterización

Componentes lignocelulósicos

Celulosa

Es el polisacárido más importante de los vegetales, en los cuales desempeña función de sostén. Como especie química fué caracterizada por Payen (1), que en 1838 efectuó el primer análisis inmediato de la madera; trató materias vegetales con ácido nítrico, álcalis, alcohol y éter, obteniendo residuos que presentaban siempre la misma composición elemental, correspondiente a la fórmula $C_6H_{10}O_5$.

Fuó F. Schulze (2) quien en 1857 identificó a esta sustancia como celulosa.

Diversos investigadores trabajaron más de un siglo para llegar a determinar la estructura de la celulosa, y sus deducciones fueron confirmadas cuando se contó con técnicas físicas modernas.

Se ha determinado que la celulosa es un policelobiosido formado por numerosos grupos de glucopiranosas, unidos entre sí por enlaces β glucosídicos entre las posiciones 1-4.

El estudio de la celulosa mediante rayos X y luego por aplicación de las medidas de viscosidad de Stadinger y el método de ultracentrifugación de Svedberg, dieron pesos moleculares muy altos que van desde 324.000 hasta 570.000 para la celulosa extraída del algodón.

Por métodos roentgenométricos se ha demostrado que la celulosa está formada no por moléculas aisladas, sino por agrupaciones ultra microscópicas de 40 a 60 moléculas encadenadas en longitudes distintas y reunidas en haces paralelos; estas agrupaciones tienen una estructura cristalina al estar dotados sus componentes de una cierta orientación regular, por lo cuál se los llama también cristalitos

Por diagramas de refracción de rayos X, se ha determinado que la celdilla unitaria del cristalito de la celulosa pertenece al sistema rómbico.

Las diversas cadenas que integran las agrupaciones o micelas se mantienen unidas entre sí, bien por valencias secundarias o por puentes hidrógeno; las diversas micelas se reúnen para formar las fibrillas de la celulosa.

A pesar de su alta proporción de oxhidrilos, la celulosa es totalmente insoluble en agua; es infusible y no volátil, descomponiéndose antes de fundir o destilar. Si se disuelve la celulosa en disolventes adecuados, las soluciones resultantes presentan caracteres coloidales y una gran viscosidad. Es muy resistente a la hidrólisis por soluciones ácidas diluidas, aún en caliente; el ácido clorhídrico muy concentrado la hidroliza, produciendo como término final de la reacción glucosa.

Hemicelulosas

Se denominan así a otros holósidos que existen en la membrana celular y que pueden ser extraídos mediante álcalis diluidos. Se hidrolizan con facilidad hirviéndolos con ácidos diluidos y dando como producto diversos azúcares como glucosa, xerosas y pentosas.

Schulze (3) en 1891 les dió el nombre de hemicelulosas definiéndolas como el conjunto de numerosos holósidos insolubles en agua pero fácilmente atacables por los ácidos minerales y los álcalis diluidos. A estos holósidos se los denominó xilanos, arabanos, pentanos, galactanos, etc., según la naturaleza del azúcar que dan por hidrólisis, reservando el nombre de celulosa a los productos difícilmente atacables, solubles en el líquido cuproamoniaco y dando por hidrólisis solamente glucosa.

Más recientemente se ha ampliado el concepto de Schulze, incluyendo en las hemicelulosas a aquellos cuerpos que por hidrólisis dan ácidos poliurónicos, como los ácidos galacturónico y glucurónico.

No se conoce método que permita separar directamente las hemicelulosas y obtenerlas en forma de residuo, aunque sea de composición variable; únicamente pueden determinarse por vía indirecta, bien sea transformándolas por hidrólisis en azúcares y ácidos urónicos que se dosaran conjuntamente o que se pueden aislar al caracterizarlos por sus propiedades o por las de algunos de sus componentes. También puede emplearse una destrucción más profunda en forma de productos de segunda descomposición como el furfural.

Las hemicelulosas acompañan a la celulosa en las paredes de las células vegetales y sirven como ellos de materia de sostén, aunque también se las puede considerar como polisacáridos de reserva durante la germinación de las semillas, pues son fácilmente hidrolizadas por las enzimas dando mezclas de monosacáridos solubles.

Lignina

Es el constituyente característico de los tejidos leñosos.

F. Schulze (4) demostró que con una mezcla de ácido nítrico y de

clorato de potasio se podía disolver el residuo que quedaba luego de la separación de la celulosa y lo llamó lignina; ahora sabemos que ese residuo no contenía sólo lignina, sino también gran cantidad de carbohidratos, casi todos poliosas.

Fue P. W. Lange (5) quien demostró la naturaleza aromática de la lignina por espectrografía ultravioleta.

El término "lignina" no designa un compuesto constitucionalmente definido, sino que agrupa a una serie de compuestos de alto peso molecular y amorfos que están muy relacionados químicamente.

Basándose en sus trabajos Kalb (6) definió a la lignina como un compuesto "complejo", constituyente de las membranas de las células, formado por carbono, hidrógeno y oxígeno, con un contenido relativamente alto de carbonos y metoxilos, no hidrolizable, fácilmente oxidable, soluble en álcalis calientes y en bisulfito, fácilmente condensable con fenoles, dando una serie de reacciones de coloración.

La fórmula estructural de la lignina todavía no ha sido encontrada, pero no hay duda de que en su mayor parte está formada por grupos fenilpropílicos más o menos modificados por oxidación y sustitución.

Extractivos

Taninos

Son sustancias de carácter fenólico muy difundidas en el reino vegetal, especialmente en las maderas. Son sustancias amorfas, de color blanquecino, solubles en el agua con reacción ácida; dichas soluciones son ópticamente activas y fuertemente reductoras.

Se propuso en un principio dividir a los taninos en dos grupos, según dieran coloración azul o verde con el percloruro de hierro; luego se observó que los taninos que daban una coloración azul con sales férricas eran generalmente glucósidos, en tanto que los que no daban glucosa durante su descomposición precipitaban con el agua de bromo; en base a estos hechos y

luego de los estudios de Perkin, Fischer, Freudenberg y sus colaboradores, se decidió dividir a los taninos en dos grandes grupos: hidrolizables por ácidos a azúcar y ácidos gálico y eláxico y no hidrolizables o condensados, que contienen un esqueleto carbonado continuo derivado de las catequinas, compuestos de carácter flavónico.

Resinas

Por resina se entiende una mezcla compleja de sustancias sólidas o semisólidas, formada en los tejidos de ciertas maderas; estas sustancias contienen solamente carbono, hidrógeno y oxígeno, y están caracterizadas por su insolubilidad en agua, por ser relativamente inertes frente a reactivos químicos, y por su insolubilidad en éter, alcohol, benceno y otros solventes orgánicos, para formar soluciones generalmente viscosas.

No se sabe exactamente qué proceso bioquímico interviene en la formación de una resina, pero se puede distinguir entre resinas fisiológicas y patológicas; las primeras se forman en los tejidos durante el crecimiento natural y permanecen allí, mientras que las segundas se originan por las laceraciones de la corteza.

Las resinas que manan de las incisiones de las coníferas, llamadas Bálsamos u oleoresinas son blandas, porque los ácidos resínicos sólidos están parcialmente disueltos en trementina formando una pasta. El porcentaje de trementina en una resina es muy variable, se supone que debido a la volatilidad de los ácidos terpénicos.

Los componentes principales de las resinas naturales son: aceites esenciales, ácidos alifáticos, aromáticos y terpénicos, alcoholes resínicos y sus ésteres, derivados fenólicos, resenos etc. Todas las resinas contienen ácidos libres o combinados, por lo cual son en general ácidas.

Gomas

Las gomas vegetales son sustancias viscosas y pegajosas que fluyen naturalmente de la corteza de algunas plantas o por efecto de alguna incisión.

Están caracterizadas por su facilidad para disolverse en agua formando sustancias gelatinosas. Son insolubles en éter y en alcohol. Su constitución química deriva del ácido glucurónico combinado con algunos polisacáridos mixtos, es decir, formados por monosas de clases diferentes.

Ceras

Son extraídas de los tejidos vegetales por compresión o acción de disolventes; son segregadas frecuentemente por las plantas para protegerse contra los agentes atmosféricos pues las ceras se caracterizan por su estabilidad e indiferencia química.

Son ésteres sólidos formados por alcoholes monovalentes de alto peso molecular y ácidos superiores.

Las ceras tienen aspecto parafínico; son duras y untuosas al tacto; se conocen sin embargo algunas ceras líquidas, por ejemplo la de semillas de Simmondsia californica. Son insolubles en agua; se disuelven en alcohol, éter, benceno, cloroformo y aceites esenciales. Tienen puntos de fusión bajos y se descomponen al destilarlas. Son saponificables con soda o potasa cáustica, desdoblándose en sus componentes principales.

Raramente constituyen especies químicas puras; son mezclas de varios ésteres de ácidos grasos saturados, desde el palmítico a los homólogos más elevados, con alcoholes monovalentes superiores y saturados. A veces se encuentran algunos ácidos no saturados como el erúico y el eicosenoico y también algunos alcoholes ciclánicos como el colesterol.

Materia mineral

El contenido en componentes minerales, dentro de ciertos límites, es una constante para cada especie.

Los elementos que se encuentran en mayor proporción son: calcio, potasio, magnesio, silicio, fósforo, sodio; aunque su composición relativa puede variar, generalmente es el calcio el componente mayor.

En proporciones mucho menores se encuentran otros elementos como

hierro, zinc y cobre.

Estos cationes salifican en parte los grupos ácidos de la celulosa y hemicelulosas.

Los aniones son especialmente carbonatos, fosfatos y silicatos

La determinación de materia mineral se realiza mediante la calcinación de la madera, expresándose en forma global como cenizas.

Aceites esenciales

Según A. L. Montes (7), los aceites esenciales o esencias vegetales son productos de naturaleza química compleja, volátiles, muy difundidos en el reino vegetal, (se conocen más de mil doscientas especies y variedades aromáticas de 76 familias distintas), en los que puede predominar por la intensidad de su aroma alguno de sus componentes aunque no sea el más abundante; y lo acompañan otros componentes poco aromáticos, o su perfume ser resultante de la combinación de los aromas de varios componentes.

Según el método de extracción empleado se obtienen de los vegetales productos que difieren en su composición y que junto con el aceite esencial pueden contener otros componentes como ceras, aceites fijos, colorantes.

Los aceites esenciales pueden hallarse preformados en los vegetales, o formando parte de heterósidos de los que son liberados por hidrólisis, o bien son producidos constantemente y en pequeñas cantidades.

Se pueden hallar aceites esenciales en distintas partes de los vegetales, según la especie, y variar la composición para una misma, según su localización; se los extrae de frutos, semillas, hojas, corteza, raíces y maderas.

La composición de los aceites esenciales es compleja; por afinidades físicas se agrupan sustancias químicamente diferentes y en cada tipo se hallan representantes de las distintas funciones: hidrocarburos saturados y no saturados, alcoholes primarios, secundarios y terciarios, aldehidos, cetonas, ácidos, ésteres, éteres óxidos, fenoles, lactonas etc.

2.- REACCIONES QUIMICAS CUALITATIVAS Y CUANTITATIVAS. FUNDAMENTOS QUIMICOS

Reacción de Maüle

Carl Maüle, (8) encontró que frecuentemente aparecía un fuerte color rojo cuando trataba la madera con solución de permanganato de potasio, ácido clorhídrico diluido y amoníaco.

E. C. Crocker, (9), que estudió la reacción de Maüle, atribuyó la formación del color a la acción del permanganato de potasio sobre la madera, que origina bióxido de manganeso; el bióxido de manganeso reacciona sobre el ácido clorhídrico para dar cloro, originándose una clorolignina que se colorea al contacto con amoníaco o con otros álcalis.

Siguiendo la técnica de Maüle se ensayaron diferentes maderas, llegándose a la conclusión de que únicamente las de especies Angiospermas daban la coloración rojiza, mientras que las maderas de especies Coníferas, sólo tomaban tonalidades parduzcas.

Reacción de Styasny

Es una de las mejores reacciones para identificar taninos en un extracto acuoso de maderas.

Los taninos catéquicos se precipitan con ácido clorhídrico y formol formándose un precipitado amorfo, a veces coloreado. Si el precipitado es pequeño puede conducir a errores de interpretación, por eso, completando la reacción de Styasny, es conveniente filtrar y ensayar la coloración con sales férricas; una falta de coloración indica taninos catéquicos, en cambio una coloración azul indica taninos pirogálicos.

Reacción de Isenberg y Buchanan

Según Isenberg y Buchanan, (10) algunas especies de maderas dan una coloración rojo púrpura cuando son tratadas con ácido clorhídrico en solución metanólica. Adler, (11) supone que es debido a la presencia de taninos de naturaleza catéquica que son polifenoles; éstos reaccionan con los grupos coniferílicos de la lignina, siendo el ácido metílico el catalizador

Otra teoría sobre la formación de esta coloración es la de Sundsed, quién sostiene que se debe a la formación de un complejo ácido tánico-resina.

Fluorescencia

Varios autores, estudiando las sustancias responsables de la fluorescencia amarilla que presenta el quebracho chaqueño y el santiagueño, Schinopsis lorentzii y Schinopsis balansae respectivamente, encontraron que se debe a la presencia de un derivado flavónico denominado fisetina, que produciría también la fluorescencia en otros quebrachos. Sin embargo, no se sabe con exactitud si la fisetina, que es un colorante natural, forma parte de la molécula del tanino o si es extraña a la misma (12).

En cuanto a los otros casos en que se produce fluorescencia, se ignoran las sustancias que la originan.

Flavanonas

J. C. Pew, (13) ha informado sobre la presencia de compuestos de naturaleza flavanoide en algunas maderas, por ejemplo la de cohue, (Nothofagus dombeyi). Estas sustancias están estructuralmente vinculadas a las catequinas, y tratadas con ácido clorhídrico y magnesio metálico dan una coloración rojo guinda. Según estudios de Pew (14), esta reacción sería originada por la presencia de la estructura 3-hidroxiflavanona y 3-dihidroxiflavanona; si la reacción se efectúa con zinc en lugar de magnesio, sólo reaccionan los compuestos con estructura 3-hidroxiflavanona.

Prueba de la dilución

W. E. Cohen (15), encontró que cuando se diluye el extracto alcohólico de aserrines con un volumen igual de agua, la mezcla resultante era clara, turbia u opalescente, variando la turbidez desde ligeramente opalescente a un precipitado definido, según las especies. La opalescencia en el ensayo de la dilución parece ser típica de maderas que contienen cantidades apreciables de materias solubles en éter.

II PARTE EXPERIMENTAL

I LA MUESTRA DE MADERA PARA EL ANALISIS

Generalidades

Es de singular importancia la toma de una muestra y la preparación de la misma, ya que de ello depende el valor de los datos y la interpretación de las conclusiones.

Para la obtención de la muestra de un árbol hay que tener en cuenta, en primer lugar, que tienen valor solamente los datos que provienen de un número mas o menos grande de árboles, y no de un solo individuo aislado, ya que cada árbol tiene características especiales que es necesario considerar. Los diferentes valores serán expresados como promedio. También tienen suma importancia las variaciones cuantitativas que existen en la composición química para los diferentes niveles del tronco, por eso es necesario fijar la altura a que deberá ser tomada la muestra. Otro motivo de variación de composición química es la época del año en que ha sido tomada la muestra; como el duramen es la zona más inactiva del tronco, se pueden tomar para el análisis muestras de esta zona.

Una vez recibida la muestra, debe ser sometida a una preparación previa a los análisis químicos; deberá ser descortezada, molida y tamizada; como no se trabajará con toda la muestra, se efectuará un cuarteo con la parte molida, a fin de usar una fracción representativa; además, como el tamaño de las partículas puede influir en algunos resultados, habrá que indicar claramente las mallas de los tamices entre los cuales queda la porción que se analiza.

Obtención y preparación de la muestra

Las muestras analizadas han sido coleccionadas por los técnicos de la Dirección de Investigaciones Forestales en

las campañas a las zonas boscosas del país.

La muestra consiste en una "torta" de 20 cm. de espesor, y cortada del tronco a una altura de 1.30 m. sobre el nivel del suelo; se recoge al mismo tiempo el material de herbario correspondiente. Para los análisis se toma la mitad de la "torta", los dos cuartos opuestos, se elimina corteza y albura, y el duramén se reduce a aserrín en un molino a martillo; se cuartea éste dos veces y luego se tamiza, utilizando la fracción que queda entre los tamices de mallas 30 y 40.

2 Preparación de los extractos

Extracto acuoso

Cuatro o cinco gramos de aserrín se extraen a reflujo durante una hora con 100 ml. de agua destilada. Se filtra luego con ayuda de succión; el filtrado es el extracto acuoso que se emplea para los ensayos sin dilución previa.

Extracto alcohólico

El aserrín que queda del tratamiento anterior, es extraído nuevamente con agua a ebullición dos o tres veces mas a fin de eliminar los solubles en agua. Los extractos se desechan. El aserrín extraído se seca al aire y luego se refluje con 80 ml. de alcohol etílico de 96° durante una hora; se filtra con succión y se lava con 20 ml. de etanol caliente, que se junta al extracto total. Esta solución se emplea directamente en las reacciones de coloración.

III TÉCNICA DE LAS REACCIONES DE COLORACION

Reacción de Maïlle

Reactivos

Solución de Permanganato de Potasio al 1%

Solución de Hidróxido de amonio al 20%

Solución de Acido Clorhídrico al 12%

Técnica

Se toma una astilla de la madera a ensayar y se la sumerge en la solución de permanganato de potasio durante diez minutos; se lava con agua y se pone luego en contacto con la solución de ácido clorhídrico durante cinco minutos; se lava nuevamente y se la humedece con la solución amoniacal; se anota el color observado en la astilla.

Se puede hacer el ensayo usando aserrín en lugar de la astilla; para esto se emplea un embudo de placa filtrante de porosidad gruesa con llave en el vástago y adaptado a un kitasato, el cual va conectado a la trompa de vacío. Se coloca el aserrín en el embudo y se hacen actuar los reactivos en la misma forma anterior; abriendo la llave se eliminan más rápido los reactivos y se facilita el lavado. La coloración se presenta con más nitidez.

Reacción de Isenberg y Buchanan

Reactivos

Solución metanólica de ácido clorhídrico al 12%

Técnica

Se toma una astilla de madera y se la coloca en un tubo de ensayo común de 20 ml., se le añade el reactivo y se deja actuar. La positividad de la reacción está indicada por la aparición de una coloración

violada en la viruta. Se hacen varias observaciones, pues el tiempo que tarda en aparecer la coloración varía con las distintas maderas. Hemos consignado como negativas cuando no aparece coloración después de ocho horas de contacto con el reactivo.

Reacción de Styasny

Reactivos

Solución de formol al 40%

Acido clorhídrico concentrado

Solución de alumbre férrico al 1%

Acetato de sodio

Técnica

A 50 ml. de extracto acuoso se le agregan 10 ml. de ácido clorhídrico concentrado y 10 ml. de formol al 40%; se hierve con condensador a reflujo durante media hora. Se enfría y se filtra; a 10 ml. de este filtrado se le añaden: 1 ml. de solución de alumbre férrico y luego 5 gr. de acetato de sodio en polvo, y sin agitar se observa la coloración que aparece. Una coloración azul sobre el acetato de sodio indica taninos pirogálicos, en cambio la ausencia de coloración se informa como taninos catéquicos.

Observación de la fluorescencia a la luz ultravioleta

Aparato

Lámpara a vapor de mercurio

Técnica

Veinte mililitros del extracto acuoso se llevan a sequedad en baño maría; se toma el residuo con 10 ml. de acetona anhidra y se observa la coloración de la fluorescencia que presenta a la luz ultravioleta.

Los resultados se informan de la siguiente manera: fluorescencia amarilla o verde en todos los casos en que se presenten estos colores, en todos los demás casos, fluorescencia negativa.

Observación de la formación de espuma

Técnica

Durante la preparación de los extractos acuosos se tendrán en cuenta la formación de espuma. Durante la ebullición se hará la observación y se informará como positiva cuando la espuma llene completamente el matraz de 250 ml. empleado para la extracción.

Reacción de las flavanonas

Reactivos

Magnesio metálico en polvo

Acido clorhídrico concentrado

Técnica

En un tubo de ensayo común se colocan 10 ml. del extracto alcoholico, se le añade una pequeña cantidad de magnesio metálico en polvo y se acidifica con unas gotas de ácido clorhídrico concentrado. La aparición de una coloración rojo guinda indica reacción positiva

Prueba de la dilución

Técnica

Se colocan en un tubo de ensayo de 20 ml., 2ml. del extracto alcohólico, se le agregan 2 ml. de agua destilada y se deja reposar unos minutos. Al observar, la mezcla aparecerá límpida, turbia u opalescente.

Determinación del porcentaje de cenizas

Técnica

En un crisol de porcelana o níquel de 30 a 50 ml. de capacidad se pesan 2 gramos de aserrín y se coloca en estufa a 100-105°, dejando secar hasta peso constante. La diferencia de peso observada, referida a 100 gr. de aserrín, es la humedad de la muestra.

Una vez determinada la humedad, se coloca el crisol con el aserrín en la mufla, y se calcina lentamente con la entrada de aire abierta, a fin de lograr una combustión completa del mismo. Luego se calienta hasta una temperatura no mayor de 600°C, lográndose una calcinación total en 4 horas. Se enfría en desecador y luego se pesa; el porcentaje de ceniza se expresa respecto a la madera seca.

Determinación de la alcalinidad de las cenizas

Reactivos

Solución 0,1 N de ácido sulfúrico

Solución 0,1 N de hidróxido de sodio

Solución alcohólica de fenolftaleína

Técnica

Una vez pesado el crisol que contiene las cenizas, se lo coloca en un vaso de precipitados de 500 ml. y se le añaden 20 ml. exactamente medidos de solución 0,1 N de ácido sulfúrico; se calienta suavemente para eliminar el anhídrido carbónico, evitándose las pérdidas por proyecciones. Se deja enfriar y se valora el exceso de ácido con solución 0,1 N de hidróxido de sodio, usando 5 gotas de fenolftaleína como indicador. Si las cenizas consumen más de 15 ml. de ácido para neutralizarse, se repetirá toda la operación, añadiendo el doble de ácido sulfúrico 0,1 N.

La alcalinidad se expresa como el número de ml. de ácido sulfúrico 0,1 N necesarios para neutralizar las cenizas que provienen de un gramo de madera seca.

CUADRO ICUADRO COMPARATIVO DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS

MADERA	STYASNY	ISENBERG Y BUCHANAN	FLUORESCENCIA	DILUCION
<u>MADERAS DE LATIFOLIADAS: Reacción de Mañle. ROJO</u>				
Sangre de Drago	catéquicos	negativa	amarilla	límpido
Curupicaf	pirogálicos	negativa	negativa	turbio
Hoble del País	catéquicos	negativa	negativa	turbio
Tipa Blanca	catéquicos	negativa	negativa	turbio
Viraró	catéquicos	positiva	negativa	turbio
Acacia Visco (1)	pirogálicos	negativa	amarilla	límpido
Mora amarilla	catéquicos	positiva	verde	límpido
Peteribí	catéquicos	negativa	negativa	turbio
Cucharero	catéquicos	negativa	negativa	límpido
Seibo	catéquicos	negativa	negativa	límpido
Molle	pirogálicos	negativa	negativa	turbio
Tabaquillo	catéquicos	negativa	negativa	límpido
Ñandubay	catéquicos	positiva	amarilla	límpido
Mata ojo	catéquicos	positiva	negativa	turbio
Alpataco	catéquicos	positiva	verde	límpido
Horco cebil (2)	catéquicos	positiva	negativa	límpido
Churqui	catéquicos	negativa	amarilla	límpido
Inga colorado	catéquicos	positiva	negativa	límpido
Maiten	catéquicos	positiva	negativa	límpido
Molle colorado	pirogálicos	negativa	negativa	turbio
Multa	pirogálicos	positiva	negativa	límpido
Olivillo	pirogálicos	negativa	negativa	límpido
Quillay (3)	catéquicos	negativa	negativa	turbio
Cina-cina	catéquicos	negativa	verde	turbio
Algarrobo negro	catéquicos	positiva	amarilla	límpido

Palo Cruz (4)	catéquicos	negativa	negativa	turbio
Chañar	catéquicos	negativa	negativa	límpido
Espina Corona	catéquicos	negativa	amarilla	turbio
Fumo bravo	catéquicos	negativa	negativa	límpido
Lapacho negro	catéquicos	negativa	negativa	turbio
Ulmo	catéquicos	positiva	negativa	límpido
Molle dulce	pirogálicos	positiva	negativa	límpido
Avellano	catéquicos	positiva	negativa	límpido
Radal	catéquicos	positiva	negativa	límpido
Brea	catéquicos	negativa	negativa	límpido
Garabato	pirogálicos	negativa	amarilla	turbio
Sombra de toro	catéquicos	negativa	negativa	turbio
Tala	catéquicos	negativa	negativa	límpido
Coco	catéquicos	negativa	negativa	límpido
Lata	catéquicos	negativa	negativa	turbio
Laurel	catéquicos	positiva	negativa	límpido
Tintinaco	catéquicos	positiva	amarilla	límpido
Rama negra	pirogálicos	negativa	amarilla	límpido
Tusca	pirogálicos	positiva	amarilla	límpido
Loro blanco	catéquicos	negativa	negativa	turbio
Alemo musolini (5)	catéquicos	negativa	negativa	turbio
Guaraniná	catéquicos	positiva	negativa	límpido

CONIFERAS :Reacción de Mañle, PARDO

Mañil macho	catéquicos	negativa	negativa	turbio
Mañil hembra	catéquicos	positiva	negativa	límpido
Ciprés de las guaytecas	catéquicos	positiva	negativa	límpido

(1) Reacción de flavanonas: positiva.

(2) (3) (4) (5) Producen espuma

C U A D R O II

PORCENTAJES DE CENIZAS Y ALCALINIDAD

<u>MADERA</u>	<u>% CENIZAS</u>	<u>ALCALINIDAD</u>
Sangre de drago	1.38	1.41
Curupioaf	1.31	1.52
Roble del pais	1.87	4.41
Tipa blanca	1.65	2.58
Viraró	2.52	2.17
Acacia visco	1.45	2.61
Mora amarilla	1.94	3.39
Peteribí	1.22	2.43
Cucharero	1.21	2.22
Seibo	3.75	2.50
Molle	0.81	0.20
Tabaquillo	1.45	0.21
Ñandubay	1.09	0.95
Mata ojo	2.76	1.25
Alpataco	2.31	2.10
Horco cebril	1.88	1.65
Churqui	2.61	2.50
Inga colorado	1.87	1.54
Maiten	1.17	1.98
Molle colorado	0.80	0.30
Multa	5.11	4.60
Olivillo	1.73	2.50
Quillay	1.55	1.45
Cina cina	3.69	5.50

Algarrobo negro	4.10	7.00
Palo cruz	5.48	14.60
Chañar	2.50	4.85
Espina corona	3.62	4.15
Fumo bravo	1.82	1.94
Lapacho negro	0.27	0.54
Ulmo	0.89	0.76
Molle Dulce	3.01	5.45
Avellano	4.37	0.44
Radal	0.38	0.48
Brea	2.96	0.44
Garabato	1.17	3.35
Sombra de toro	2.44	5.00
Tala	3.05	6.30
Coco	1.02	2.23
Lata	2.84	7.85
Laurel	0.87	0.66
Tintinaco	1.09	2.34
Rama negra	1.71	1.87
Tusca	1.79	4.75
Mañiú macho	0.07	1.00
Mañiú hembra	1.20	1.46
Loro blanco	1.67	2.80
Alamo musolini	0.70	1.35
Ciprés de las guaytecas	0.23	0.75
Guaraniná	3.34	4.70

IV RESUMEN Y CONCLUSIONES

Se ha tratado en el presente trabajo de identificar 50 maderas de especies argentinas mediante una marcha sistemática, utilizando reacciones de coloración y determinaciones cuantitativas.

La reacción de Mañle ha permitido la separación de las 3 coníferas: mañiú macho (Podocarpus nubigenus), mañiú hembra (Saxegotea conspicua), y ciprés de las guaytecas (Filgerodendron uviferum), las que fueron perfectamente identificadas.

Con respecto a las 47 latifoliadas, fueron individualizadas las 26 maderas siguientes: ñandubay (Prosopis Algarrobilla), Tintinaco (Prosopis torquata), algarrobo negro (Prosopis nigra), alpataco (Prosopis alpataco), mora amarilla (Chlorophora tinctoria), mata ojo (Pouteria salicifolia), viraró (Ruprechtia polystachia), fumo bravo (Solanum auriculatum), chañar (Geoffroea decorticans), tala (Celtis spinosa), sangre de drago (Croton urucuruna), churqui (Acacia caven), lapacho negro (Tabebuia ipé), espina corona (Cleditsia amorphoides), cina-cina (Parkisonia aculeata), molle dulce (Lithraea molleoides), olivillo (Monttea schickendantzii), acacia visco (Acacia visco), rama negra (Cassia corymbosa), molle (Schinus polygamus), curupicaf (Sapium aematosperum), guaraniná (Bumelia obtusifolia), molle colorado (Schinus sp.), garabato (Acacia arnecox), lata (Mynozygantus carinatus) y palo cruz (Tabebuia nodosa).

En cuanto a las demás, se han podido agrupar en base a un comportamiento común, en un grupo de 4 maderas, tres grupos de 3 maderas y cuatro de 2 maderas.

Creemos que si se sigue investigando en este campo de la química forestal, se llegará pronto a solucionar el problema de la identificación de maderas por métodos químicos, ya que los resultados obtenidos en el presente trabajo son bastante alentadores.

NOMBRE CIENTIFICO DE LAS ESPECIES GUYAS MADERAS
HAN SIDO ESTUDIADAS

<u>NOMBRE VULGAR</u>	<u>NOMBRE CIENTIFICO</u>
Sangre de drago	<u>Croton urucuruna</u>
Curupicaf	<u>Sapium haematosperum</u>
Roble del país	<u>Amburana cearensis</u>
Tipa blanca	<u>Tiquana tipu</u>
Viraró	<u>Ruprechtia polystachia</u>
Acacia visco	<u>Acacia visco</u>
Mora amarilla	<u>Chlorophora tinctoria</u>
Peteribí	<u>Cordia trichotoma</u>
Cucharero	<u>Porlieria microphylla</u>
Seibo	<u>Erythrina falcata</u>
Molle	<u>Schinus polygamus</u>
Tabaquilla	<u>Polylepis australis</u>
Mandubay	<u>Prosopis algarrobilla</u>
Mata ojo	<u>Pouteria salicifolia</u>
Alpataco	<u>Prosopis alpataco</u>
Horco cebil	<u>Piptadenia excelsa</u>
Churqui	<u>Acacia caven</u>
Inga colorado	<u>Inga uruguensis</u>
Maiten	<u>Maytenus boaria</u>
Molle colorado	<u>Schinus sp.</u>
Multa	<u>Blepharocalix tweedii</u>
Olivillo	<u>Monttea Schickendantzii</u>
Quillay	<u>Quillay</u>
Cina-cina	<u>Parkinsonia aculeata</u>
Algarrobo negro	<u>Prosopis nigra</u>
Palo cruz	<u>Tabebuia nodosa</u>
Chañar	<u>Geoffroea decorticans</u>

Espina corona	<u>Gleditsia amorphoides</u>
Fumo bravo	<u>Solanum auricalatum</u>
Lapacho negro	<u>Tabebuia ipé</u>
Ulmo	<u>Eucryphia cordifolia</u>
Radal	<u>Lomatia hirsuta</u>
Avellano	<u>Guevina avellana</u>
Molle dulce	<u>Lithraea molleoides</u>
Brea	<u>Cercidium australe</u>
Garabato	<u>Acacia praecox</u>
Sombra de toro	<u>Maytenus ilicifolia</u>
Tala	<u>Celtis spinosa</u>
Coco	<u>Fagara coco</u>
Lata	<u>Mimozyanthus carinatus</u>
Laurel	<u>Emmotum apogon</u>
Tintinaco	<u>Prosopis torquata</u>
Rama negra	<u>Cassia corymbosa</u>
Tusca	<u>Acacia aroma</u>
Mañiú macho	<u>Podocarpus nubigenus</u>
Mañiú hembra	<u>Saxegotea conspicua</u>
Loro blanco	<u>Bastardopsis densiflora</u>
Alamo musolini	<u>Populus X suramericana ev.I-154</u>
Ciprés de las Guaytecas	<u>Pilgerodendron uviferum</u>
Guaraniná	<u>Bumelia obtusifolia</u>

Tesis de Posgrado

Página no digitalizada

Tipo de material: Lámina

Alto: 56

Ancho: 106

Descripción:

Esta página no pudo ser digitalizada por tener características especiales. La misma puede ser vista en papel concurriendo en persona a la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir.

This page could not be scanned because it did not fit in the scanner. You can see a paper copy in person in the Central Library Dr. Luis Federico Leloir.

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

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

REFERENCIAS GENERALES

Brauns, E. F. "The Chemistry of Lignin", Academic Press Inc. Publ.,
New York, 1952.

Cohen, W. E. "Chemistry of Australian Timber". Council for Scient. and
Ind. Res. Div. of Forest Products. Panfletos N° 22, 32, 44,
51 y 62. Melbourne, 1936.

Häggglund, E. "Chemistry of Wood", Acad. Press Inc. Publ. New York 1951.

Pardo L.L. y E. Ricci "Identificación de las especies del género Schinop-
sis por sus materia_s tanantes. Revista de Investi-
gaciones Forestales, N° 1 y 2, Buenos Aires, 1957

Pizarro, M. J. "Identificación de Maderas mediante reacciones químicas"
Tesis de la Universidad de Buenos Aires, Facultad de
Ciencias Exactas y Naturales, 1957.

Steward, M. C. "The selection and preparation of a reproducible wood
sample for chemical studies", Australian Pulp and Paper
Ind. Tech. Ass. Proceeding, 5, 267, (1951)

Tortorelli, L. L. "maderas y Bosques Argentinos ", Acme, Buenos aires, 1956

Watson, J.A. "Colour reactions of wood". Council for Scient. and Ind.
Res., Melbourne 1948
"The preparation of wood sample for chemical ananysis" Jour-
nal of the council for Scien. and Ind. Res. 20, N°2, 1947

REFERENCIAS CITADAS EN EL TEXTO

- (1) Payen A. *Comp. Rend.* 7, 1052 (1838)
- (2) Schulze, E., *Chem. Zentr.* 1057, 321.
- (3) Schultze, E. *Ber.* 24, 2286 (1891)
- (4) Schultze, F. *Chem. Zentr.* 1857, 321
- (5) Lange, P.W. *Svensk Papperstidn*, 47, 262 (1944); 48, 241 (1945);
50, N° 11 B, 130 (1947)
- (6) Kalb, L. Klein's "Handbuch der Pflanzenanalyse", Vol III, Wien (1932)
- (7) Montes, Adolfo L. "Analítica de los productos Aromáticos" Colección Científica del INTA (1961).
- (8) Mañle, C. Verhalten verholzer Membranen Gegen Kalium Permanganat, Habilitationsschrift, Stuttgart, 1901. *Beitr. Wiss Bot* 4, 166
- (9) Crocker, E. C. *Ind. Eng. Chem.* 13, 635, 801 (1921)
- (10) Isenberg, I. H. y Buchanan M. A. *J. Forestry* 43, 12 (1945)
- (11) Adler, E. *Zellstoff. v. Papier*, 17, 229 (1937)
- (12) Pardo y Ricci, Identificación de las especies Schinopsis por sus materias tanantes. *Revista de Inv. Forest.* Tomo 1, N° 1-2, Buenos Aires, (1957)
- (13) Pew, J. C. "A Flavonone from Douglas Fir Heartwood". Public. N° R1692 del U.S. Depart of Agricult. Forest Service, 1947
- (14) Pew, J. L. *J. Am. Chem. Soc* 70, 3031 (1948)
- (15) Cohen, W. W. "Identification of wood by chemical means", Com. for Scient. and Indus. Res. Tech. Paper N° 15, Panfletos 20 y 53.

Adolfo L. Montes

Intendente Dr. Pardo y Ricci