

COPY VOL 5.2.4  
1933

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

EXTRACTOS CURTIENTES  
DEL  
MANGÉ

QUIMICA  
UNIVERSIDAD NACIONAL  
-OS-  
MEXICO  
BIBLIOTECA

FRANCISCO OSORIO B.

ESTE LIBRO NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA  
TESIS

MEXICO, D. F.  
1933

2000



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE MEXICO.

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS.

QUIMICA  
UNIVERSIDAD NACIONAL  
-DE-  
MEXICO  
BIBLIOTECA

EXTRACTOS CURTIENTES

DEL

MANGLE.

TESIS.

QUE PARA SUSTENTAR EL EXAMEN PROFESIONAL DE QUIMICO  
PRESENTA EL ALUMNO

FRANCISCO OSORIO B.

MEXICO.

1933.

A MIS PADRES  
Sr. Florencio Osorio  
Sra. María B. de Osorio.

A MIS HERMANAS Y HERMANO

A MI TIO.  
Sr. Juan Barrientos V  
con gratitud.

A MIS MAESTROS

A MIS COMPAÑEROS.

## SUMARIO

INTRODUCCION.

CAPITULO I.-

Clasificación botánica y datos estadísticos.

CAPITULO II.-

Análisis de la corteza.

Clasificación del tanino.

CAPITULO III.-

Fabricación del extracto curtiente sólido

Molienda.

Lixiviación.

Evaporación.

---

## I N T R O D U C C I O N .

El presente tema de tesis me fué sugerido por el maestro Gonzalez Graf, en vista de no existir en nuestra república ninguna fábrica de extractos curtientes y por emplear las curtidurias existentes en el país principalmente "Cascalote" y otras sustancias curtientes en forma de extractos que son importados del extranjero lo cual implica debido a las altas tarifas aduanales para importación un alto costo.

Por ser el "Mangle" un árbol que se da en casi todas las regiones del país y sometido a un tratamiento científico puede dar un rendimiento en materia tanante bastante bueno desde el punto de vista industrial, resultaría beneficioso para los curtidores del país, el empleo de dicha materia prima, pues ademas de resultar más barato por las razones antes expuestas, -- produce un buen curtido mezclado con " Mirobalanos " o con otras sustancias curtientes.

C A P I T U L O I .-

El árbol del "Mangle" pertenece a la familia de las "Rhizophoraceae"; el género consiste en tres especies principales; pero bajo la denominación de "Mangle", se conocen una gran variedad de especies botánicas, extensamente repartidas en las costas tropicales.

La siguiente tabla indica las principales especies de Mangle con sus respectivos lugares de producción y porcentaje de tanino que contienen:

NOMBRE BOTANICO	NOMBRE COMUN	LUGAR DE CRECIMIENTO	% TANINO
<i>Avicennia</i> <i>Oficinalis</i>	Mangle Blanco	Queensland	4 a 24
<i>Bruguiera</i> <i>gymanorrhiza</i>	" Negro	Este de Africa y Australia	22 a 52
<i>Bruguiera</i> <i>rheedii</i>	" Rojo	Queensland	15 a 22
<i>Bruguiera</i> <i>rhumpii</i>	Mangle:	Nueva Caledonia	27 a 42
<i>Carapa</i> <i>Moluccensis</i>	Mangle Anaranjado	Queensland	23 a 34
<i>Can-dolleana</i>	Bahau o Mangle	Australia, India y Africa	24 a 42
<i>Crossostylis</i> <i>multiflora</i>	Arbusto Mangle	Nueva Caledonia	21
<i>Rhizophora</i> <i>Conjugata</i>	Mangle	I. Filipinas	26 a 32
<i>Rhizophora</i> <i>mangle</i>	Mangle	Costas Tropicales	15 a 42
<i>Rhizophora</i> <i>mucronata</i>	Mangle	Australia, Asia y Africa	21 a 48



El árbol del "Mangle", mide algunas veces 25 metros de altura, con un tronco de 1.5 metros de diámetro, pero generalmente son más pequeños, de corteza delgada, color café grisáceo, superficialmente arrugada y roja en el interior. Las hojas son opuestas, pecioladas, ovoides o elípticas; de 5 a 15 cm. de longitud, obtusas, enteras, correas, y de color verde obscuro, con estípulas que se caen con facilidad.

Las flores son perfectas, con dos o tres inflorescencias axilares en los pedúnculos, cáliz áspero, tiene cuatro lóbulos, cuatro pétalos de color blanco-amarillento, lineal, velludo, con ocho estambres. La fruta presenta una forma parecida a una baya cónica de dos a dos y medio centímetros de longitud, áspera y de color café. La semilla generalmente germina en la fruta, el radículo es empujado hacia afuera y crece hacia abajo, teniendo de 20 a 30 cm. de longitud desde la planta hasta el suelo, y echando después raíces, de las cuales vuelve a surgir una nueva planta.

La madera es dura, de grano apretado, fuerte, de color café rojizo obscuro, densidad alrededor de 1.16.

El mangle es una planta que crece en las costas tropicales de todo el mundo. Todos los árboles pertenecientes a esta clase se encuentran cerca de las costas y en los pantanos de marea, en donde crece con entera libertad y sin necesidad de cultivo especial. Debido a este modo particular de crecimiento y a su cercanía al mar, muchas especies de mangle contienen sales generalmente de sodio, en forma de NaCl y debido a este carácter es por lo que también se le llama en las Indias Orientales "Bacacus". Los mangles que se encuentran en los pantanos, formados de marea de aguas poco profundas están constituidos por un haz de raíces arqueadas, semejando raíces invertidas sobre las cuales descansa el resto del árbol.

La concentración en tanino de la corteza de éstos árboles, varía considerablemente desde 15 hasta 40 %, según las diferentes especies y según Eitner ha comprobado, en las plantas más ricas de esta especie, el tanino alcanza a veces un porcentaje mayor.

Según los trabajos de David Copper del museo de la India, en Calcuta, una muestra analizada por él, dió un porcentaje de 26.9 en tanino. El Dr. Roerner (de la Deutschen Geberda de Freiberge), analizó dos muestras en el año de 1900, habiendo encontrado, una con un contenido de 48 % de tanino y la otra de 21 %.

Comparativamente con otras especies botánicas, el Rhizophora Mangle se encuentra en una escala inferior. El tanino Catéquico que es el que generalmente contiene, es de un color rojo obscuro

y muy semejante al de las Mimosas y en comparación con otros materiales tanantes, dicho color rojo tiene un efecto mucho más pe queño en el curtido.

Actualmente, la corteza del mangle se usa en gran cantidad combinada con las cortezas de pino, olmo y mimosa y en general con Mirobalanos, combinación que mejora notablemente el color y el curtido y aún en algunos casos se le combina también con los taninos sintéticos, para obtener cuero de color menos intenso - que el obtenido solamente con Mangle.

#### ESTADISTICA

Situación y límites en la República Mexicana.

Estado de Veracruz.- La mayor parte de los terrenos en donde se encuentra el mangle en este estado, están comprendidos -- desde el Ex-cantón del mismo nombre hasta las inmediaciones de los municipios de Alvarado y Boca del Río y en menor escala en los municipios de Tlacotalpan, Acuña y Medellín. A elevaciones mayores de 90 metros sobre el nivel del mar, la vegetacióndel mangle desaparece por completo.

Los bosques formados por esta especie forestal se extienden en una superficie llana, baja, húmeda y boscosa, regada e inundada periódicamente por multitud de corrientes que pertenecen a la importante red fluvial de la gran cuenca hidrográfica inferior de los ríos Papalcapam, Blanco y Jamapa.

La vegetación original y vigorosa que abunda en las márgenes de estos ríos corresponde en su mayor parte a diversas especies forestales que se designan vulgarmente con el nombre de Mangle, siendo las más comunes en esta región el Rhizophora -- Mangle o Mangle Rojo; "Avicennia Oficialis" o Mangle Blanco y el "Conocarpus Erecta", conocido en esta región con el nombre vulgar de Mangle Negro.

Todas las orillas de los ríos y esteros de esta región, así como los sitios que deja al descubierto la baja mar y todos aquellos que se llaman "Maresmas" en la zona tropical, presentan la profusa vegetación caracterizada por los árboles de esta especie. Los árboles de esta región pertenecientes a la clase mencionada sólo alcanzan una altura media en su tronco de 50 cm., con copa frondosa de color verde oscuro, y uniforme. Esta vegetación ocupa a menudo, sin intervalo alguno, espacios de muchos kilómetros cuadrados, a la orilla de los ríos, debido esto al modo especial de crecimiento, que como ya se dijo, consiste en la peculiaridad que posee la semilla de germinar en el fruto, o

ca.

En las partes más elevadas, pero sin dejar de estar expuestas a las inundaciones, se encuentran también las variedades conocidas con el nombre común de Mangle Blanco y Negro que suministran maderas de buena cualidad y que son objeto de la misma explotación que el mangle rojo que es usado en la fabricación de durmientes ya que la corteza de éste último apenas si es utilizada para llenar las necesidades que demandan las tenerías de la región.

La densidad del arbolado por hectárea, puede calcularse de alrededor de 400 individuos predominando la especie "Rhizophora" (Mangle Rojo), en la siguiente proporción:

Mangle Rojo .....	60 %
Mangle Blanco .....	30 "
Mangle Negro .....	8 "
Otras especies .....	2 "

La zona Manglera comprendida dentro del municipio de Alvarado, se encuentra a una distancia de 8 kilómetros del puerto del mismo nombre, en su parte mas cercana, y cerca de 40 kilómetros en la más distante y que ocupa aproximadamente 20 000 hectáreas.

La zona manglera de esta región, tiene la siguiente división y extensión:

Municipio de Alvarado .....	20 000 Hectáreas
" " Acula .....	10 000 "
" " Tlacotalpan .....	10 000 "
" " Boca del Río .....	5 000 "
Lugares contiguos .....	5 000 "
Extensión Total .....	50 000 Hectáreas

El precio que tiene en dicha región la corteza del mangle es de \$9.00 a \$15.00 la tonelada. Este valor puede obtenerse puesto el material a bordo del ferrocarril y de éste a México, tiene la siguiente tarifa por flete:

Menos del carro por entero .....	\$ 39.89 ton.
Carro por entero .....	" 26.70 "

de donde podemos deducir que la tonelada de corteza de mangle de Alvarado puesta en México, puede oscilar entre \$36.00 a \$42.00, trayendo por carros enteros, sin dejar de considerar que el precio antes mencionado puede bajar a una cantidad menor cuando sea objeto de una explotación hecha en debida forma y ba

jo una buena dirección.

Otros lugares.

En el estado de Guerrero, también se encuentra el Mangle en cantidad abundante, pudiendo situarse la región en que se encuentra dicha especie vegetal, en la costa desde Acapulco - hasta los límites con el Estado de Oaxaca; y de Acapulco hasta los límites costeros con el Estado de Michoacan. Se encuentra también en las orillas de las lagunas de "El Tular", "Mittla", "Cauyul" y "Coyuca".

En general se puede decir que el mangle se encuentra en la República en todo lo que está comprendido cerca de las costas, pero debido a ser poco usado como material curtiente, se desconocen los límites y cantidades en que se extiende esta especie en la República.

-----

## C A P I T U L O II.

## ANALISIS DE LA CÔRTEZA.--

En el análisis de las cortezas tanantes, se encuentran numerosas dificultades de caracter particular, según el material por analizar.

Estas dificultades con que se tropieza, se deben generalmente a que los taninos, en su mayoría no son conocidos todavía y su verdadera constitución aún no está perfectamente esclarecida por lo que es difícil aislarlos, ya sea al estado libre o como compuestos bien caracterizados.

Pero como la industria necesita de métodos cuantitativos para determinar el poder tanante de los materiales empleados, se han ideado numerosos procedimientos para dicha determinación. Muchos de estos no llenan los requisitos de un método verdaderamente científico, pero sin embargo muchos de ellos proporcionan datos prácticamente útiles para la industria.

Los principales métodos que se emplean para la determinación de tanino son:

1°.- Método del Permanganato. (Método de Löwenthal, modificado por V. Schroeder). Que consiste en una oxidación en frío del tanino, por medio del  $KMnO_4$ .

Este método tiene el inconveniente de ser necesario del conocimiento de la equivalencia de la materia tanante con respecto al  $KMnO_4$ , es decir, el factor correspondiente; por esta razón cuando se analizan sustancias cuya materia tanante es desconocida o cuyo uso no es muy común no es posible determinar la cantidad de tanino correspondiente al permanganato empleado, por lo que este método no es aplicable en todos los casos.

2°.- Determinación de la sustancia seca de una fracción de la solución que contiene el tanino por dosificar, después de eliminar la materia tanante por el polvo de piel.

3°.- Dosificación por determinación de la densidad del extracto acuoso preparado en frío.

Este procedimiento es inexacto, debido a que la preparación del extracto acuoso se efectúa en frío y puede darse el caso de que las sustancias tanantes, no sea fácilmente solubles en estas condiciones y la extracción no sería completa, por lo que los datos resultarían falsos.

El segundo es el fundamento de los métodos...

nal" propuesto por la "Asociación Internacional de Químicos Curtidores" establecida en el año de 1927 como "Oficial Internacional" en una conferencia efectuada en Londres por los miembros de esta Asociación.

Este método tiene sobre los anteriores las siguientes ventajas:

La extracción se verifica a distintas temperaturas, desde la del medio ambiente, hasta la de ebullición, y en un período de tiempo que varía según el material por analizar, por lo que el agotamiento de la materia vegetal es completo. Y que por dosificarse los taninos, por diferencia de pesos de la sustancia seca de una fracción de la solución tanante, antes y después de eliminar las materias tanantes por el polvo de piel, no es necesario conocer la clase de tanino que se trata de cuantear, como en el método de Löwenthal.

Las variedades de mangle conocidas son muy numerosas, pero por ser la especie *Rhizophora* la más abundante en la república y la más rica en tanino, fué la que escogí para efectuar el análisis. Dicha muestra me fué enviada del municipio de Alvarado - Ver.

El análisis lo efectué, según el "Método Oficial Internacional" antes mencionado, por las razones ya expuestas y por las que a continuación paso a describir:

#### METODO OFICIAL INTERNACIONAL DE ANALISIS CUANTITATIVO DE TANINOS

Los aparatos y sustancias empleadas en este método deben reunir determinadas condiciones de resistencia al calentamiento y las sustancias, determinadas constantes de PH que han sido previamente establecidas como tipos.

El aparato para efectuar la extracción es el siguiente:

#### EXTRACTOR DE KOCH.

Este aparato consiste en un frasco de vidrio de boca ancha de 200 a 300 c.c. de capacidad, de paredes gruesas y resistentes para soportar un calentamiento prolongado a la temperatura de ebullición del Baño María. El frasco está provisto de un tapón de caucho atravesado por dos tubos de vidrio, unos de los cuales sirve para introducir agua destilada y termina aproximadamente a un centímetro abajo del tapón con el fin de evitar el contacto directo entre el agua fría introducida y las paredes calientes del frasco. El otro tubo sirve para la salida

forma de embudo, lleva atado un pedazo de gasa de algodón. Estos tubos estan doblados en ángulo recto un poco arriba del tapón de hule y unido por conexiones de hule a otros tubos que se describirán más adelante. El fondo del frasco está cubierto de una capa de arena de mar, fina, de 2 cm. de espesor, (esta arena debe ser previamente purificada por tratamiento con HCl y lavada con agua hasta eliminar el ácido) sobre la cual se coloca la cantidad pesada de materia tanante molida. El frasco se llena de la manera siguiente: el tubo de salida está unido por una conexión de hule provista de una pinza de Mohr a un tubo de vidrio doblado en ángulo recto que llega hasta un vaso lleno de agua destilada. Se llena entonces el frasco por succión ejercida en el otro tubo y se cierra herméticamente con una pinza de Hoffman. El tubo de entrada está unido por una conexión de hule provista de una pinza de Mohr a un tubo de vidrio que conduce a un recipiente con agua destilada que se encuentra a 150 cm sobre el nivel del frasco. El tubo de salida conduce a un matraz aforado de 2 litros.

Al aparato anteriormente descrito, tuve necesidad de hacerle una pequeña modificación que consiste en lo siguiente: en el tapón bihoradado del frasco en el que se efectúa la extracción hice una tercera perforación por la que pasé un tubo con llave, con el fin de que cuando la presión en el interior del frasco fuera tan grande que impidiera la entrada del agua destilada, poder equilibrar las presiones, mediante la llave del tubo adicional que he mencionado, y en estas condiciones la extracción fué continua no sucediendo lo mismo cuando trabajé por primera vez con el aparato tal como lo describe el método.

#### PREPARACION DE LA MUESTRA PARA EL ANALISIS.

Material Curtiente sólido (Maderas, Cortezas, etc.)

Cuando se trate de maderas y cortezas, estas deberán ser molidas a un tamaño tal, que pueda pasar a travez de un tamiz que tenga 5 hilos por cm. lineal. Cuando por la naturaleza fibrosa del material curtiente sólido, no se pueda moler de manera que pase completamente a travez del tamiz especificado, se deberán pesar separadamente las partes finas y las gruesas, para poder determinar su proporción en el total de la cantidad molida. Para verificar la extracción se tomarán partes iguales de -

las dos, es decir una parte representativa del material por analizar.

Los materiales curtientes fibrosos, como hojas, corteza, etc. deberán ser molidos en un mortero (de preferencia de cobre o bronce con mano de cobre, en mi caso utilicé uno de porcelana) con el fin de romper las fibras y facilitar así la penetración del agua para la extracción. Cuando los materiales pierden humedad durante el proceso de molienda, es conveniente determinar la humedad antes y después de la molienda, esta pérdida deberá tenerse en cuenta al efectuar los cálculos para referirlos a la humedad original.

Los materiales que dan infusiones acuosas en las que se depositan ácidos elágico, cebulínico, etc. deberán ser calentados a  $100^{\circ}$  -  $105^{\circ}$  C. durante una hora antes de efectuar la extracción.

#### Extractos sólidos.

Los extractos sólidos deberán ser molidos en un mortero de porcelana o ágata, antes de que se pesen para el análisis. Si -- Si los extractos sólidos no tienen una humedad uniforme y por lo tanto no pueden ser pulverizados y molidos, se les parte en pedazos, y se pesa una porción en una cápsula de fondo plano, se secan en una estufa de aire a  $70^{\circ}$  C. durante algunas horas y se les deja expuestos a la temperatura del laboratorio durante algún tiempo (durante la noche de preferencia). Después de este secado parcial, se pesa el extracto y se calcula la pérdida de agua. Entonces se pulveriza finamente el extracto en un mortero y se pesa una porción que se seca a la estufa a  $98.5$  a  $100^{\circ}$  C. hasta peso constante. La última pérdida de humedad se agrega a la primera para calcular la pérdida de agua en la muestra primitiva.

Los extractos pastosos, se deben cortar en pedazos pequeños y se tratan de la misma manera.

#### EXTRACTOS LÍQUIDOS.

Cuando se trata de extractos líquidos, se mezclan cuidadosamente hasta obtener una muestra perfectamente homogénea, teniendo cuidado de repartir de manera uniforme el precipitado que se forma en el fondo del matraz. Cuando los extractos son viscosos se calientan al Baño María a  $45^{\circ}$  C. se mezclan perfectamente, se enfrían a  $18^{\circ}$  C. y se pesan rápidamente el calentamiento



se debe hacer constar en el resultado del análisis.

#### Preparación de las soluciones.

La cantidad de materia empleada debe ser tal, que la solución obtenida tenga una concentración lo más exactamente posible de 4 gr. de materia tanante absorbible por el polvo de piel, por litro, y en todo caso no menor de 3.75 ni mayor de 4.25 gr. En el caso de que el resultado del análisis acuse una concentración en taninos fuera de estos límites, se debe repetir el análisis empleando la cantidad de material requerido.

Las pesadas se deben efectuar en una balanza sensible a 0.002 gr.

#### Extracción a partir de materiales tanantes sólidos brutos.

Los materiales tanantes sólidos se muelen como se dijo anteriormente, y se someten a la extracción en el aparato de Koch empleando la cantidad necesaria para obtener dos litros de solución con la concentración analítica requerida.

Los materiales deberán ser puestos a macerar en agua destilada fría antes de comenzar la extracción en un término de 12 a 18 horas (de preferencia durante la noche). Al cabo de este tiempo se sifonea la infusión y se continua la extracción de tal manera que los dos litros requeridos sean obtenidos en un período de tiempo que varía de 4 a 8 horas según el material por analizar. Cuando se han recogido los primeros 150 c.c. se eleva la temperatura del baño a 50° C. y a esta temperatura se recoge una nueva porción de 750 c.c. Entonces se eleva la temperatura hasta la ebullición y se recoge entonces la cantidad necesaria para completar los 2 litros.

#### Extractos líquidos.

Los extractos líquidos se deben pesar en un frasco tarado y tapado para evitar un cambio en el contenido de humedad. Después se disuelven en un matrón de un litro que contiene aproximadamente 400 c.c. de agua destilada a 85° C. y se agrega después agua destilada a 85° C. hasta completar un volumen de 900 c.c. Procediendo entonces como se indica en el parrafo "enfriamiento de las soluciones". Los materiales sensibles al agua a 85° C. pueden ser disueltos a una temperatura menor debiéndose mencionar esto en el resultado del análisis.

#### Extractos sólidos en polvo o pastosos.

Los extractos sólidos, en polvo o pastosos, se deben pesar

en un pesafiltro para evitar variaciones de humedad. Se agregan 10 veces su peso de agua destilada (a 85° C. ) y se pone la mezcla sobre un baño de vapor, agitando frecuentemente -- hasta obtener una solución de una suspensión uniforme. Se pasa enseguida esta solución por medio de lavados a un matraz de un litro que contiene aproximadamente 400 c.c. de agua destilada a 85° C. para obtener un volumen final de 900 c.c. Y se continúa como se prescribe en el párrafo "enfriamiento de las soluciones". En el caso de que los extractos contengan más del 45 % en tanino, se tomará la cantidad necesaria para obtener los dos litros de solución analítica a la concentración especificada anteriormente.

#### Enfriamiento de las soluciones.

Después de disolver los extractos o de efectuar la extracción en las materias tanantes sólidas, se procede a enfriar la infusión como se indica a continuación: se sumerge el matraz en un recipiente grande o una cuba que contiene agua a 18° C. y se mantiene esta temperatura mientras dura el proceso de enfriamiento. Teniendo cuidado de agitar bien la solución dentro del matraz durante la operación. Esta manera de operar es absolutamente necesaria para asegurar resultados uniformes. Después del enfriamiento se completa la solución al volumen requerido con agua destilada, se mezcla perfectamente y se procede a la filtración.

### A N A L I S I S

Determinación de humedad y de materias sólidas totales.

La suma de la humedad y materias sólidas totales es de 100 %. Para todos los extractos tanantes o materias curtientes analizadas es suficiente una sola determinación. En el caso de que las materias tanantes sólidas así como todos los extractos sólidos o pastosos no den soluciones uniformemente turbias, es necesario determinar la humedad directamente.

#### Humedad.--

Se pesa exactamente 1 gr. de la materia finamente dividido, y se pone en un cristalizador de boca ancha y fondo plano. Se seca a 98.5° C. en una estufa de agua o de vapor durante 3 a 4 horas. Se deja enfriar en un desecador duran-

te 3 a 4 horas. Se deja enfriar te 20 minutos y se pesa en una balanza analítica lo más rápidamente posible, calentándose de nuevo hasta peso constante, si se nota que el peso de la materia desecada aumenta después de un secado prolongado se toma el peso más bajo como verdadero.

#### Materias Sólidas Totales.-

Las materias sólidas totales, se determinan por evaporación, hasta sequedad aparente, de 50 c.c. de la infusión de tanino, sobre un baño maría o sobre baño maría y estufa de vapor combinados, la evaporación se efectúa en cápsulas especiales.

Enseguida se seca el residuo de la cápsula en una estufa a 93.5-100°C., se enfría en un desecador y se pesa lo más rápidamente posible. Las cápsulas se deben guardar siempre en el desecador. Es preferible emplear una estufa de evaporación y secado para hacer en una sola, las dos operaciones anteriores.

#### Materias Solubles.-

A un volumen de la solución analítica, suficiente para llenar el filtro (1.75 c.c.), se le agrega un gramo de caolín. Se mezcla cuidadosamente y se vierte con la misma precaución en el filtro. Se recoge el filtrado sobre el mismo vaso y -- cuando se tienen aproximadamente 25 c.c. se vuelven a filtrar repitiendo esta operación durante una hora, con objeto de que quede todo el caolín sobre el filtro. Al cabo de una hora se retira la solución del filtro, por medio de un sifón, para no arrastrar el caolín. Se llena entonces el filtro con la solución analítica a 18°C. y cuando el líquido pase ópticamente claro, se miden con pipetalas centímetros cúbicos necesarios para efectuar la evaporación.

Mientras dura la operación el filtro debe estar lleno, la solución a 18°C., y tanto el embudo como el recipiente tapados. El contenido de la cápsula se evapora y se seca hasta peso constante.

La solución se considera como "ópticamente clara", cuando un objeto brillante como el filamento de una lámpara eléctrica se distingue perfectamente a través de un volumen de agua no menor de 5 centímetros de espesor.

### Preparación del Polvo de Piel Cromada.-

Según el número de análisis que se han de efectuar se pesan 6.25 gramos o un múltiplo de esta cantidad, de polvo de piel, más 6 gramos para determinar la humedad y se digieren con diez veces su peso de agua destilada durante una hora. Para cada gramo de polvo de piel seca utilizado, se agrega un centímetro cúbico de solución de alumbre de cromo al 30%, y se mezcla cuidadosamente. Se continúa agitando con frecuencia durante algunas horas y se deja reposar toda la noche. A la mañana siguiente se vierte el polvo cromado sobre una tela de lino o de algodón, se escurre y se exprime. Se pone la tela que contiene al polvo, en un recipiente adecuado. Sobre el polvo ya exprimido, se agrega una cantidad de agua a 15 veces el peso de polvo seco utilizado. Se mezclan perfectamente el polvo y el agua y se digieren durante 15 minutos. Al cabo de este tiempo se vierte el polvo sobre la tela y se vuelve a exprimir hasta que contenga aproximadamente un 75% de humedad, si es necesario se hace uso de una prensa. Se hace digerir el polvo tres veces más, no utilizando sino agua destilada. Al final de la última digestión, se escurre el polvo de tal manera, que contenga hasta donde sea posible 73% de humedad, ni menos de 72% ni más de 74%. (Es bueno exprimir ligeramente el polvo hasta el grado requerido suficiente para poder transportarle lo más cuantitativamente posible a un frasco tarado y agregar el agua necesaria, para obtener la humedad especificada, que se controla por una nueva pesada). Se rompe cuidadosamente el polvo aglomerado y se desmenuza hasta que quede exenta de grumos. Se pesan las cantidades 20 gramos de polvo de piel cromada y húmeda y se determina la humedad de la manera anteriormente descrita. Se pesan las cantidades de polvo de piel cromada, necesarios para la determinación de los no taninos, se ponen en un frasco se agitan y se tapa hermeticamente.

### Determinación de los No-taninos.-

Se agregan 100c.c. de la solución tánica preparada para analizar una cantidad de polvo de piel húmeda, correspondiente lo más exactamente posible a un peso de 6.25 gramos, no menos de 6.1 ni más de 6.4 gramos de polvo de piel seco. Se agita inmediatamente durante diez minutos exactos, con un agitador meca-

nico que dé 50 a 65 r.p.m. Se vierte la solución con el polvo de piel en una tela de lino, que se coloca sobre un embudo, se escurre y se exprime con la mano. El líquido se filtra sobre un embudo preparado con caolín, hasta que pase completamente claro. Del líquido filtrado, se pipetea 50 c.c. y se vierte sobre una cápsula tarada, se evapora, se seca, se enfría y se pesa. Al peso obtenido se le resta la cantidad de agua correspondiente a la humedad del polvo de piel empleado y se calcula el porcentaje de no taninos.

Materias Tanantes absorbibles por el polvo de piel.-

Se calculan por diferencia entre las materias solubles - totales y los no taninos.

Determinación de las Materias Insolubles.

El porcentaje de insolubles es la diferencia del porcentaje de materia sólida total y el de materias solubles totales.

#### ANALISIS.-

(Sobre Muestra Seca)

Humedad .....	60.93	%
NaCl .....	1.53	"
Sólidos Totales .....	39.72	"
Solubles Totales .....	37.06	"
Insolubles Totales .....	2.65	"
No taninos .....	8.48	"
Taninos .....	28.58	"
Pureza .....	71.90	"
Tiempo de extracción .....	8	Horas
Material usado .....	20.26	gramos (De corteza sólida molida)

Los anteriores datos son el promedio de seis determinaciones de la misma muestra.

## CLASIFICACION DEL TANINO

El extracto acuoso lo evaporé a sequedad en estufa de vapor a 90°C. y el residuo, lo traté con alcohol de 96°, obteniendo una parte soluble en alcohol y otra insoluble. La parte insoluble en alcohol fué soluble en agua y tratada con Cloruro Férrico, no dió reacción de tanino; la solución alcohólica de color rojo obscuro dió con el cloruro férrico, color y precipitados verdes. Esta solución la evaporé por medio de corriente de aire hasta sequedad, repitiendo el tratamiento con alcohol varias veces, hasta eliminar toda la parte insoluble.

La solución alcohólica obtenida, dió las reacciones características de los taninos catequicos, que se indican en la siguiente clasificación:

## CLASIFICACION DE PERKIN

Perkin divide los taninos en tres grupos: El grupo alfa que comprende los dépsidos o galotaninos; el grupo beta que comprende los taninos del difenilmetano o taninos elágicos; y el grupo gama, que incluye los taninos catequicos o flovataninos.

Estos tres grupos se caracterizan por las siguientes reacciones:

Con Cloruro Férrico los alfa dan color azul, los gama verde.

Con Acido Sulfúrico Diluido en caliente, los alfa forman ácido gálico; los beta precipitan ácido lagico y los gama dan precipitado rojo.

Con el Bromo, los gama dan precipitado.

Con una astilla de pino embebida con HCl, los gama dan la reacción de la floroglucina y los otros dos no la dan.

Con  $C_6H_5 \cdot N \cdot N \cdot Cl$ , los gama precipitan indicando la presencia de los grupos de la floroglucina o de la resorcina, mientras que los alfa y beta no la dan.

Por fusión con álcalis, los alfa dan ácido gálico y algo de pirogalol; los gama producen ácido ~~pir~~ protocatéquico.

Calentados con glicerina, los alfa forman pirogalol y los gama forman catequina.

Con Acido Fórmico y HCl, los gama producen un precipitado, los alfa y beta no reaccionan.

Con el Acetato de Plomo en Acido Acético, los alfa dan un precipitado, los gama no lo dan.

El tanino del mangle que estudié, dió positivas - las reacciones características de los taninos catequicos, mencionados en la tabla anterior, por lo que deduzco que dichos taninos pertenecen al grupo de los taninos catéquicos. Al estado de libertad se presentan como un polvo de color rojo amorfo. Según Nierenstein, la fórmula condensada correspondiente a este tanino es  $C_{24}H_{26}O_{12}$ .

## CAPITULO III.-

## FABRICACION DE EXTRACTOS CURTIENTES SOLIDOS.

La fabricación de los extractos curtientes sólidos consta de tres procesos principales que son: molienda, lixiviación y evaporación al vacío.

## MOLIENDA.-

Casi todos los materiales sólidos, bien sea que se destinen para la lixiviación o bien para ser usados en polvo es necesario reducirlos a un estado de división tal, que la extracción del tanino sea fácil y completa. La molienda debe ser efectuada de modo que la estructura celular en que está contenido el tanino, sea destruida para facilitar la acción extractiva del agua.

## LIXIVIACION.-

Este proceso fué primero usado para completar la extracción de los materiales sólidos usados en los últimos pasos en la fabricación de curtientes, y después para concentrar los licores en los siguientes pasos, pero la introducción del uso de extractos ha hecho ahora de la preparación de licores concentrados, una materia de facilidad relativa, al mismo tiempo que la gran variedad de materiales curtientes actualmente empleados, así como el mejor conocimiento de la química de algunos de los taninos más inestables, ha ayudado grandemente a que vuelvan a usarse los antiguos métodos de lixiviación.

La lixiviación generalmente se efectúa en tanques cuadrados subterráneos que se construyen de ladrillos y cemento aunque a veces se construyen de madera. Por lo común se sigue un proceso de extracción continúa con agua, en una serie de tanques, los cuales se colocan en línea de manera que el material fresco sea atacado por el licor más fuerte de la serie y el material agotado con agua fresca, del licor más débil. De esta manera el licor aumenta gradualmente en concentración, sacándose el licor más rico en



tanino al pasar por el último tanque de la serie; es entonces bombeado a un tanque de almacenamiento de mayor capacidad, donde se usa como base para preparar los licores usados en la primera fase del curtido.

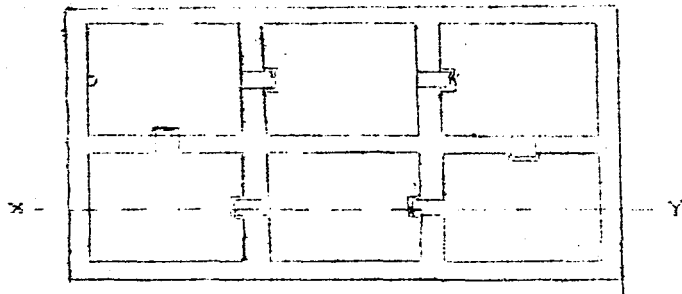
Cada tanque de lixiviación va provisto de doble fondo perforado móvil, y con una comunicación u "ojo" la cual pasa por abajo y a una esquina del tanque y comunica con el espacio superior del falso fondo del siguiente tanque, comunicado mediante un tapon, lo cual permite que los licores corran en el momento preciso hacia el tanque de almacenamiento.

Otro método de lixiviación consiste en que el licor concentrado, se bombee sobre el material que se encuentra en el tanque que esta atras y hacia la izquierda, el tercero, más concentrado aún, se bombea sobre el siguiente tanque, y así sucesivamente el agua se bombea siempre sobre el último tanque.

Este sistema requiere un buen bombeo, pues cuando se sacan los licores, el material se asienta y sucede a menudo que no se vuelven a elevar satisfactoriamente. Estas dificultades son allanadas aunque muy imperfectamente, elevando el licor desde la base. También se puede efectuar la lixiviación por presión, en este método el líquido es conducido alrededor de una batería de tanques en virtud de su propio peso y del constante aumento de densidad; el licor pasa hacia abajo, a través del lixivador, y luego es conducido hacia arriba por un tubo vertical conectado con el siguiente lixivador, donde se halla el licor más concentrado, el tubo va conectado con una canal, la cual debe ser de un tamaño tal, que permita efectuar facilmente la percolación y que se debe cerrar cuando sea necesario. Cuando la batería esta trabajando, el licor más concentrado del primer lixivador, se bombea al tanque de almacenamiento como en el caso anterior; cargando con agua el último tanque que contiene el material ya casi agotado, lo cual causa una compresión sobre los siguientes tanques hasta que el primer lixivador este lleno. El material que se encuentra en el último lixivador esta ahora ocupado, -- por lo que el licor se hace correr hacia el tanque de almacenamiento, y el material que se asienta en el fondo del lixivador se comprime y se quema como combustible. Dentro del lixivador que ~~ya~~ esta vacío, se coloca la nueva cantidad de material fresco para efectuar la nueva extracción, y este tanque es entonces considerado como el primero de la serie, bombeando el li

cor más debil del tanque, sobre el siguiente, el cual contiene el material más debil aún, haciendo actuar sobre el licor una presión alrededor del nuevo lixivador el cual es entonces, la fuente de los licores tanantes. El arreglo de los tanques esta indicado en el esquema adjunto. Si se emplea una serie de más de ocho tanques, es necesario ayudar a la presión de alrededor, por una cierta cantidad de bombeo, ya sea en algún tanque intermedio definido, o bien mediante una serie de bombas del sistema "Hollbrook", en el cual cada conducto vertical, esta provisto de una bomba simple movida por medio de electricidad, o tambien se puede efectuar el bombeo conectando los tubos que van de la parte inferior de un tanque, a la superior del siguiente, con un inyector de aire a presión. Un sistema de lixiviación muy popular en E.E. U.U. es el que consiste en usar cubas circulares en vez de tanques, dichas cubas se construyen de madera de pinotepa, o de otro material resistente a la acción del agua. Trabajando con cuidado, el contenido en tanino de los desperdicios "albada" puede reducirse hasta 1%.

Es de capital importancia en la fabricación de extractos curtientes, el llevar un control absoluto de la temperatura que se efectuan todas las operaciones, pues una temperatura demasiado elevada al efectuar la extracción por lixiviación, provocaría la precipitación de los taninos y de los sólidos insolubles, al mismo tiempo que causaría un obscurecimiento del licor tanante obtenido, causado esto último por la solubilidad de las materias colorantes a altas temperaturas, y ya arriba de 98° a 100° C. el tanino sufre una descomposición por oxidarse el tanino, y el extracto obtenido no sería de buena calidad industrial por su bajo porcentaje en tanino, originado por las razones antes expuestas. Si por el contrario la extracción se efectua a temperatura demasiado baja, el agotamiento del material usado no sería completo, y el proceso no sería industrial. La temperatura a la que se efectúa la extracción, varía según la clase de material empleado, y así por ejemplo: en la fabricación de extractos a partir de valonia, corteza de mimosa y Zumaque, la temperatura óptima de extracción es de 50 a 60° C. y con las cortezas de roble, gambir, mirobalanos, quebracho y mangle, la temperatura más conveniente es de 80 a 90°



C., aunque en los dos últimos (La temperatura más conveniente C., aunque en los dos últimos, (quebracho y mangle) deben tomar las precauciones debidas para evitar la extracción de la materia colorante que a esa temperatura es bastante soluble, por lo que en el caso especial del mangle sería conveniente efectuarla a menor temperatura, aumentando el tiempo de extracción para evitar el oscurecimiento del color del licor tanante.

El calentamiento puede efectuarse por medio de serpentines de cobre, por el interior de los cuales corre vapor y se encuentran colocados abajo del falso fondo de los tanques de lixiviación, pero por razones económicas es preferible usar agua caliente.

Después de la extracción, el licor curtiente obtenido, se deja reposar para librarlo por asentamiento de las fibras, materia resinosa, y sólidos insolubles etc.

Este licor claro se conduce después a la planta de decoloración, la cual consta de una cuba profunda, con falso fondo y un serpentín de tubería en la parte baja, que sirve para elevar la temperatura y provista además de un agitador mecánico., (usualmente la agitación se efectúa a mano).

Para efectuar la decoloración se han propuesto numerosas sustancias tales como acetato de plomo, alumbre, caseína, ferrocianuro de potasio, ácido oxálico, etc. pero la más apropiada para el caso es la albúmina de sangre. La sangre de buey o los cristales de sangre disueltos en agua, corren hacia la bomba y se mezclan perfectamente con la madera. Se calienta la cuba a más de 70° C. con lo cual se coagula la albúmina llevando consigo la materia colorante y algo de tanino, se deja reposar una o dos horas, y el líquido claro se bombea con cuidado por medio de horadaciones fijadas a diferentes alturas en las paredes de la cuba, y se pasa a la planta de evaporación.

#### EVAPORACION.-

La evaporación del licor tanante obtenido por lixiviación, se debe efectuar en aparatos de evaporación al vacío, semejantes a los usados en la industria azucarera, pero contruidos de materia apropiada para el caso, es decir las tuberías y todas las partes que vayan a estar en contacto con los licores curtientes, deberán ser de cobre, bronce u otro material que no sea atacado por el tanino, para evitar la formación principalmente de tanato de hierro lo que causaría una pérdida en el rendimiento.

Generalmente se usan evaporadores al vacío de doble o triple efecto, calentados con vapor, para poder obtener temperaturas bajas y evitar que el extracto que se va a evaporar, se oscurezca por la descomposición del tanino y por la formación de insolubles. Es también importante que durante el proceso de evaporación, se mantenga la temperatura lo más bajo posible con lo que se puede obtener mayor rendimiento en taninos. Uno de los tipos de evaporadores más comunes es el "Yaryan" de la casa Watson & Yaryan de Glasgow.

En el laboratorio preparé un poco de extracto curtiente sólido, de la siguiente manera: Una cantidad de corteza molida, la traté por cuatro veces su peso de agua y la dejé en maceración 24 horas en un percolador de lámina esmaltada, después de extraído el líquido, volví a tratar el material por nuevas cantidades de agua aumentando el tiempo de maceración hasta agotamiento completo, el licor obtenido lo sometí a una evaporación al vacío para obtener el extracto sólido, hasta una consistencia tal que, al enfriarse, solidificara, la temperatura óptima de evaporación fue de 39 a 41° C.

Del extracto sólido obtenido, efectué el análisis según el método "Oficial Internacional" con el siguiente resultado:

Bólidos totales.....	87.95	%
Solubles.....	85.39	"
Insolubles.....	2.55	"
No taninos.....	20.02	"
Materias tanantes.....	67.37	"
Pureza.....	76.60	"

---

BIBLIOGRAFIA.

- Journal of the International Society of Leather  
trades Chemists.  
Lunge.- Analyse de Chimique Industrielles.  
Stanley.- Contribution from the United States  
National Herbarium.  
J.H. Wilson.- Chemie of leather manufacture  
Bennett.- Leather manufacture.
-