

69:7

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS QUIMICAS

Estudio de la Lixiviación de la
Potentilla Candicans en la
fabricación de su Extracto Tanante

TESIS

que presenta el alumno

VIVIANO L. VILLARREAL FLORES

para su examen profesional de

QUIMICO.



Universidad Nacional
Autónoma de México

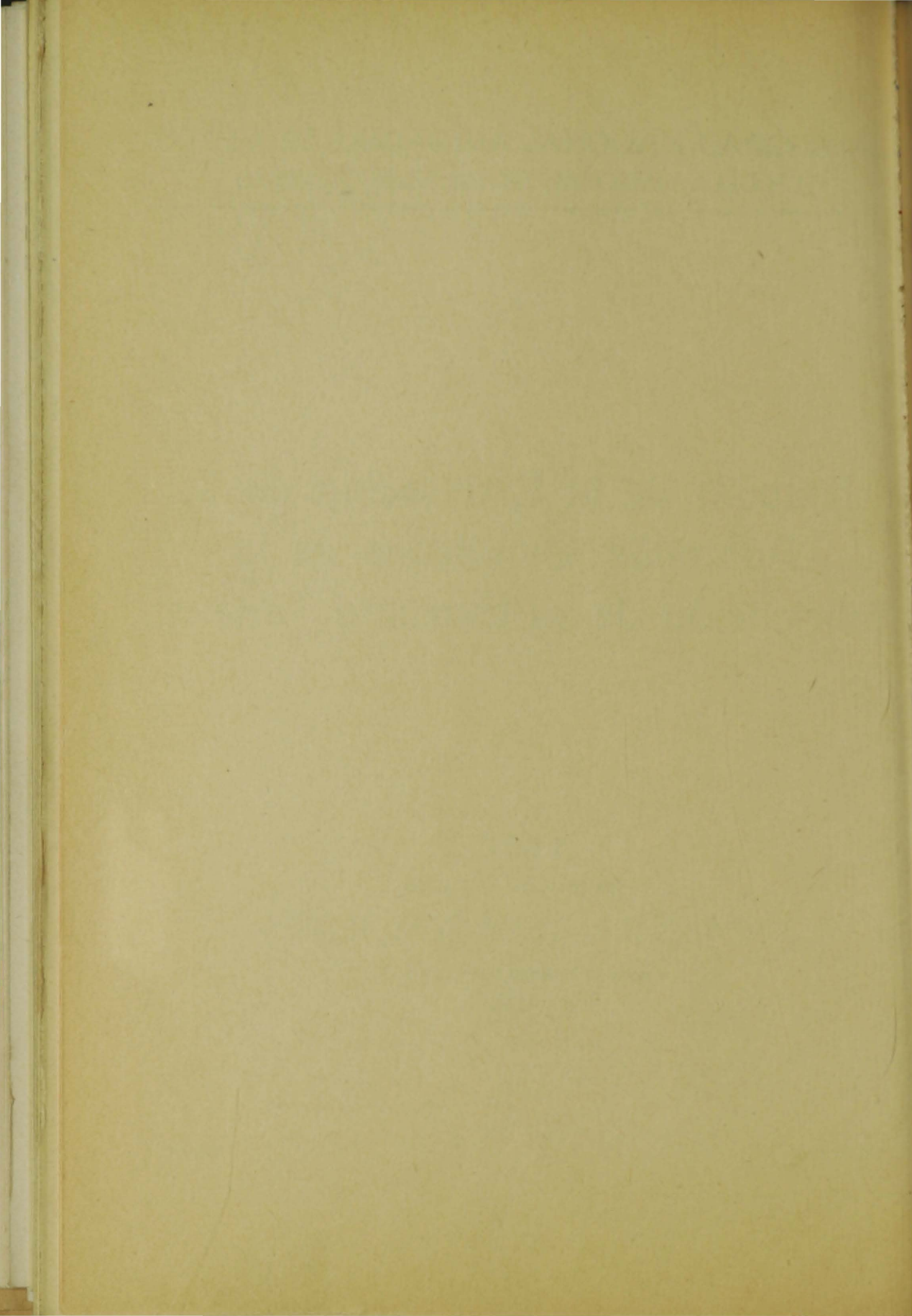


UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

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.



A mis padres

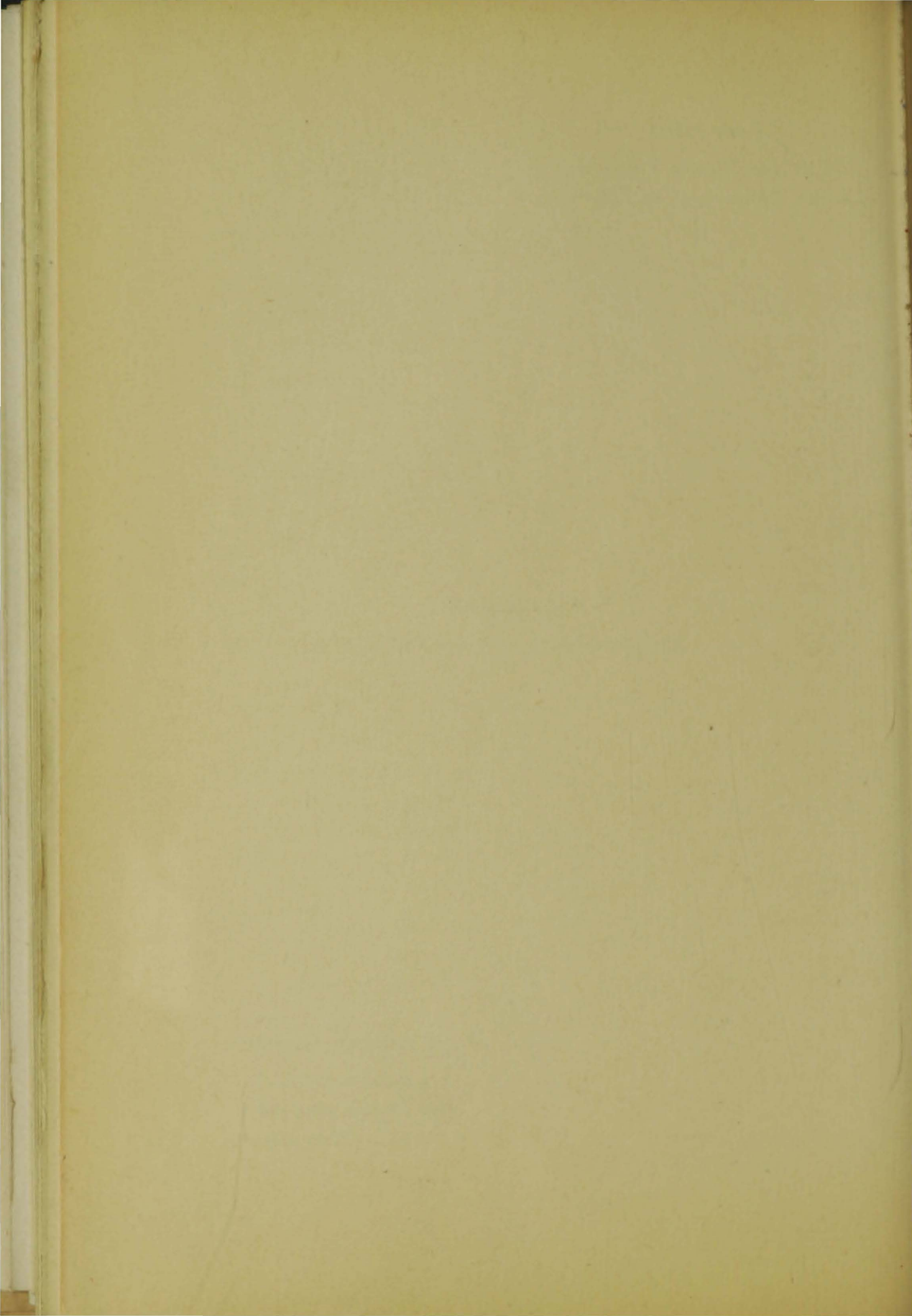
*el Sr. Lic. Viviano Villarreal
y la Sra. Enriqueta F. de Villarreal.*

A mis hermanos

Enriqueta, María Aurora y Fernando.

A mis maestros y compañeros

*especialmente a el
Ing. Ernesto Ríos del C.
y Srita. Z. Gloria Lapham.*



SUMARIO

CAPITULO I.

- a).—Antecedentes.
- b).—Características de la planta.

CAPITULO II.

- a).—Análisis de la raíz de *Pontetilla candicans*.
- b).—Identificación del radical en el tanino y su carácter químico.

CAPITULO III.

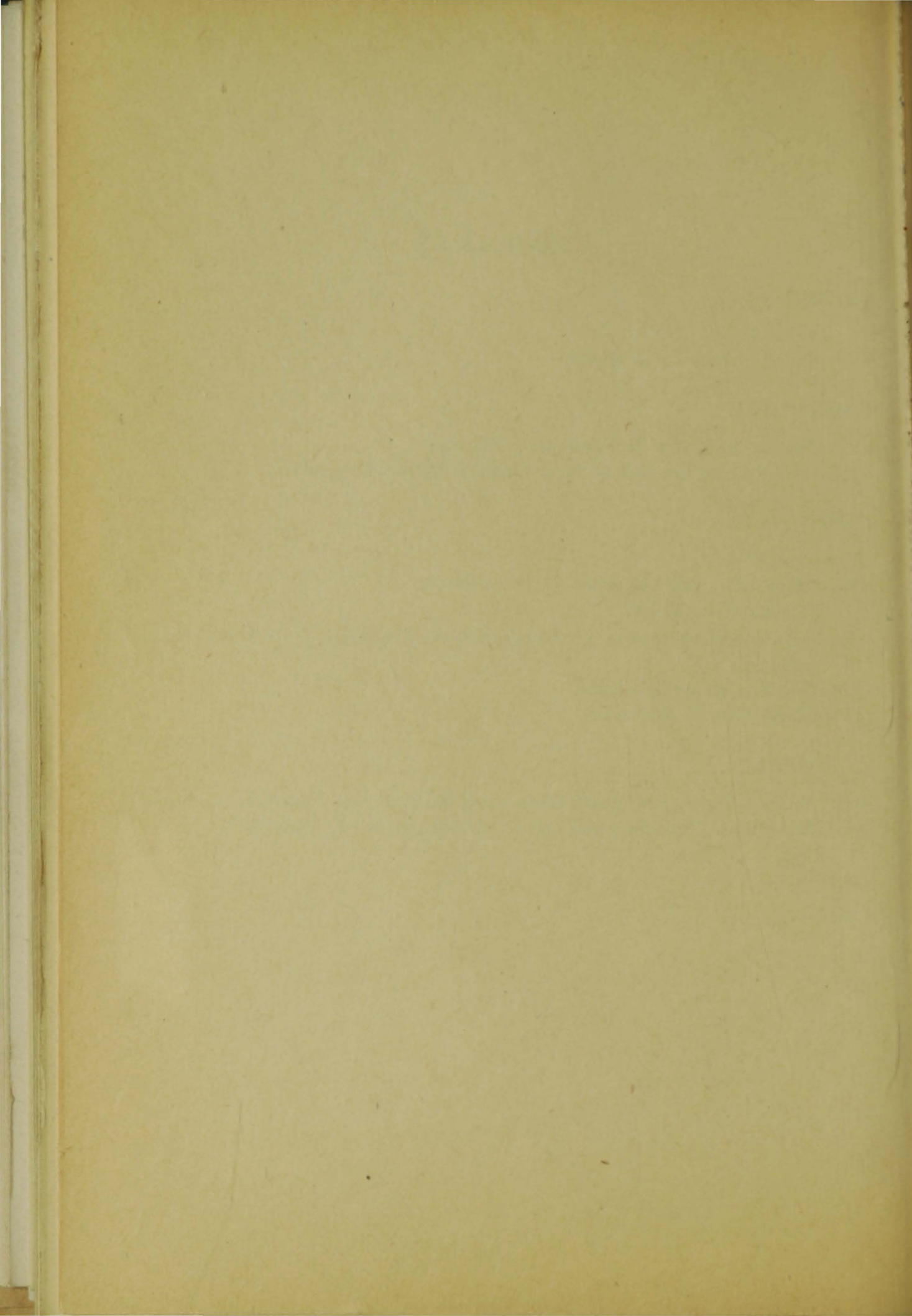
- a).—Generalidades.
- b).—Grano de la materia prima en la molienda.
- c).—El agua y su calidad.
- d).—Humedecimiento previo a la lixiviación, tiempo, efecto de la fermentación producida.
- e).—Temperatura de lixiviación.
- f).—pH del agua de lixiviación.

CAPITULO IV.

- a).—Acción del aire y la temperatura sobre los licores de *Potentilla candicans*.
- b).—El bisulfito de Sodio como agente solubilizante en la lixiviación.

CAPITULO V.

Conclusiones.



CAPITULO I.

a).—Antecedentes.

La planta que motiva este estudio se le conoce con los nombres vulgares de "Suelda con Suelda" y "Sínfito" desde hace mucho tiempo en México, la Farmacopea Mexicana del siglo pasado la cita indicando sus propiedades astringentes y su aplicación en la curación de la diarrea en solución al 3%. Esta publicación hacía notar el alto contenido en tanino de esta planta, sin precisar ningún dato al respecto.

No fué sino hasta 1924 en que la publicación oficial "México Forestal" en su número Enero-Febrero, hace referencia a la *Potentilla candicans*, dándole importancia desde el punto de vista de su contenido en tanino, hablando del descubrimiento de éste. En este artículo se da el 26.0% como dato del contenido en tanino, haciendo significar que estos extractos producen una vaqueta de un bello color rojo, muy indicada para los usos ordinarios que ésta tiene. El laboratorio experimental de la Secretaría de Industria Comercio y Trabajo, (actualmente de La Economía Nacional) califica los extractos obtenidos de *Potentilla candicans*, como superiores a los de quebrado argentino.

Por último, pruebas tanantes efectuadas en este año, con extracto de *Potentilla candicans* sobre piel de cabra, dieron magnífico resultado, aún llegando a sobresalir en la comparación con pieles tanadas con quebracho en igualdad de condiciones.

De lo anterior se deduce la importancia que en los tiempos actuales y aún posteriormente tendría el beneficio de esta planta.

Siendo el proceso de lixiviación el de uso común para el beneficio de las materias tanantes y del único que hay instalaciones en México, tomé como base de este estudio el proceso de lixiviación, estando normadas todas las experiencias que a continuación se efectúen por el criterio sobre dicha operación.

b).—Características de la planta.

A la planta en estudio se le conoce con los nombres siguientes:
Nombres vulgares: "Suelda con Suelda" y "Sínfito".
Nombre científico: *Potentilla candicans*.

Pertenece a a familia de las Rosáceas. De sus características podríamos decir, que es una planta pequeña, casi rastrera, provista de una raíz gruesa, hojas divididas y flores amarillas. Presenta rizomas en forma cilíndrica, de corteza delgada de un color moreno presentando en la superficie restos de raicillas o cicatrices dejadas por estas al desprenderse; cerca de la extremidad superior se notan imbricadas escariosas y de color moreno; en la extremidad del rizoma hay un pincel de pelos blancos rodeando a la yema terminal. Un corte transversal presenta dentro de la corteza, un círculo obscuro de cambium, después un anillo formado por haces fibrovasculares dispuestos en líneas radiantes y separados por anchos rayos medulares; la madera es blanca con jaspes rosados; la médula muy delgada, no manifiesta ningún olor pero si un sabor astringente.

Las raíces se distinguen por las arrugas longitudinales y prominentes que se notan en su superficie y también por no tener escamas, pelos y yema en su extremidad, así como de las estrías transversales observadas en la superficie de los rizomas.

Al hablar de esta planta, como materia prima para la fabricación de un extracto tanante, debe tenerse en cuenta que se trata de una "planta silvestre", que por lo tanto no requiere ningún cuidado y en caso de ser cultivada no presentaría problema, teniendo además la ventaja de que es una planta de rápida reproducción y abundante en las regiones en que prospera.

Es necesario establecer la diferencia entre el Sífito Europeo o Tormentilla *candicans* ya que esta pertenece a la familia de las Borragineas.

La parte explotable de la *Potentilla candicans* es la raíz.

Es una planta de latitudes, elevadas, pues en México sólo se encuentra en la altiplanicie.

Las regiones en que se ha localizado esta planta son las siguientes: En el Estado de México principalmente en el Monte de las Cruces, en Tlalpam, cordillera del Ajusco y en una forma general en los Estados de Michoacán, Guanajuato, Durango, Guerrero y Puebla.

CAPITULO II.

a).—Análisis de la raíz de *Potentilla candicans*.

b).—Identificación del radical en el tanino y su carácter químico.

A).—Como en toda clase de análisis, en el análisis de materias tanantes, debe procurarse que todos los factores susceptibles de variación permanezcan constantes, para que así los resultados obtenidos sean comparables. En el caso de las materias tanantes es de suma importancia el grano de las muestras por analizar, ya que a medida que éste es más fino los resultados obtenidos son más altos.

En el caso que me ocupa, hice dos series de muestras; una con el grano de molienda que se emplea en la industria, o sea: retenida por tamiz de 11 mallas por centímetro lineal, 62.40%. (Esta será la muestra A siendo la otra la B). La muestra (B) es prácticamente 0.0% retenido por tamiz de 11 mallas por centímetro lineal. (U. S. B. S. No. 30).

El objeto de éstas dos series de muestras, es determinar el rendimiento máximo al trabajar a este grano en escala industrial en el caso de la muestra (A) y el verdadero contenido en taninos en el caso de la muestra (B).

Material empleado:

Cápsulas de fondo plano de 7 centímetros de diámetro.

Agua destilada de pH entre 5 y 6.

Polvo de piel de textura coposa completamente descalcado con Ac. clorhídrico; 6.5 gramos de polvo de piel suspendidos en 100 c.c. de agua destilada requirieron 4.3 c.c. de sosa .1 N para producir tinte rosado con fenolftaleína como indicador.

Reactivo de gelatina.—Se pesó un gramo de gelatina pura, diez gramos de cloruro de sodio puro y se disolvieron en cien centímetros cúbicos de agua destilada, ajustando el pH a 4.7 aproximadamente. Para su conservación se le agregaron dos granos de tolueno.

Extracción.—El agente de extracción empleado es el agua, la cantidad de muestra empleada fué tal que la solución obtenida corresponda a cuatro gra-

mos de materia tanante absorbible por el polvo de piel cromado, por litro, teniendo como límites 3.75 y 4.25 gramos.

La extracción se hizo por medio del aparato de Kock empleando la cantidad necesaria para obtener dos litros de solución. El material se dejó en remojo durante 16 horas, al cabo de este tiempo se sifoneó la infusión hasta obtener el total de dos litros en ocho horas. Los primeros 150 centímetros cúbicos se reciben a la temperatura ambiente, los siguientes 750 centímetros cúbicos, a 50 grados centígrados y el resto a la temperatura de ebullición del B.M. hasta obtener el total de dos litros.

Con el objeto de tener resultados uniformes, se aconseja, en cuanto termina la percolación, sumergir el matraz de dos litros, en agua que esté a una temperatura aproximada de 18 grados. Una vez fría la solución se mezcla, filtra y afora.

Aparato de Kock.—El aparato consta de un frasco de cuello ancho de 200 a 300 c.c. de capacidad cerrado por un tapón bioradado con dos tubos de vidrio, uno de los cuales apenas rebasa la superficie interior del tapón y sirve para la entrada del agua destilada y exteriormente conecta con un tubo de hule que a su vez es la descarga de un frasco colocado a 1.5 metros sobre el primer frasco y que sirve como depósito de agua destilada. El otro tubo que perfora el tapón llega a muy poca distancia del fondo teniendo su extremo ensanchado en embudo, y exteriormente está doblado descendiendo lo suficiente para formar sifón terminando éste en el matraz aforado. Este tubo tiene en su parte superior una llave o pinza que regula el sifón; por su parte ensanchada en embudo está cerrado con muselina o gasa teniendo en el fondo del vaso, una capa de arena fina bien lavada y sobre ésta el material que se somete a la extracción.

Determinaciones cuantitativas:

Las porciones de licor, en que se va a determinar, sólidos totales no taninos y solubles, se pipetea a la misma temperatura.

Humedad.—Se pesó aproximadamente un gramo de muestra secándose durante 3 o 4 horas, enfriándose 20 minutos en el desecador y pesándose rápidamente.

Sólidos totales.—

Se evaporaron a sequedad al B.M. 50 centímetros cúbicos de la muestra bien agitada, acabando de secar en la estufa a 100 grados, hasta peso constante.

Substancias solubles.—

Se agitan 100 c.c. de la solución analítica añadiéndoles un gramo de Caolín, se agita y filtra, devolviendo porciones del filtrado hasta tener clara la solución. De ésta se toman 50 c.c., que se evaporan como en el caso anterior.

No taninos.—

A 100 c.c. se añade el polvo de piel cromado, lo correspondiente a 6.25 gramos de polvo de piel seco, agitando inmediatamente y continuando esta operación durante 10 minutos en agitador mecánico de 60 revoluciones por minuto. Una vez terminada esta operación, se pasa el contenido del frasco a un trapo de lino seco colocado sobre un embudo, colectando el líquido en otro recipiente; debe exprimirse lo más posible. En estas condiciones al filtrado se le agrega un gramo de Caolín, se mezcla y agita, filtrándose por papel filtro hasta obtener una solución clara. Una porción de esta solución, no debe dar reacción positiva, con el reactivo de gelatina. Como en los casos anteriores se determina el residuo a 50 c.c. de esta solución.

Taninos.—

Este dato se obtiene por diferencia entre solubles totales y no taninos.

Insolubles.

Se obtienen por diferencia entre el por ciento de sólidos y totales y solubles totales.

Todas estas determinaciones son por duplicado, sin que se tenga una diferencia mayor en las pesadas de dos miligramos, que corresponde a un 2% de error. Estas determinaciones cumplen con todos los requisitos del método de la A.I.Q.C.

Los resultados fueron:

	A	B
Sólidos totales extraídos	36.43 %	39.27 %
Materia soluble	31.06 %	33.53 %
Insolubles	5.37 %	5.74 %
No Taninos	8.71 %	7.35 %
Taninos	22.35 %	26.18 %
Humedad	14.34 %	14.08 %

En el cuadro siguiente doy los datos de la muestra (B) en una forma más amplia, que a mi juicio es más adecuado cuando se trata de materias sólidas a analizar.

14.08 %	39.27 %	33.53 %	26.18 %	
Humedad	S. Tot. Extraídos	Solubles	Tanino	
85.92 %	46.65 %	5.74 %	7.35%	
Solds. Tot.	Residuo	Insolubles	No Taninos	
	85.92 %	39.27 %	33.53 %	Suma

Es de notarse que los sólidos totales extraídos bajan en un 2.84% y los taninos en 3.83 %. Considero que la diferencia se debe únicamente a que la lixiviación es más efectiva cuanto más fino es el grano.

b).—Identificación del radical en el tanino y su carácter químico.

Para la identificación del radical presente en los extractos de esta raíz, se tomó como muestra un licor obtenido por medio del aparato de Kock, el cual fué diluído con agua destilada hasta dar .6 gramos de substancia por 100 c. c.

Las reacciones y reactivos a los cuales fué sometida esta solución, fueron los siguientes:

Alumbre de Hierro, Agua de Bromo, Sulfuro de Amonio, Acetato de Plomo, Sulfato de Cobre y Amoníaco, Agua de Cal, y Acido Sulfúrico.

Condiciones de estos reactivos.

- 1.—Alumbre de Hierro.—Se emplea en solución al 1%, agregando el reactivo poco a poco, evitando exceso.
- 2.—Sulfato de Cobre y Amoníaco.—Solución concentrada.
- 3.—Agua de Bromo.—Debe ser una solución concentrada, agregándose gota a gota hasta saturación, la que se manifiesta por el olor a bromo en el tubo de ensaye. La reacción se efectúa en medio ácido, empleando ácido acético.
- 4.—Sulfuro de Amonio.—Solución saturada.
- 5.—Agua de Cal.—Solución saturada.
- 6.—Acido Sulfúrico.—Diluido. (1 a 10 en volumen)
- 7.—Acetato de Plomo y Acido Acético.—Soluciones concentradas.

Los resultados de estas reacciones se comparan en la siguiente tabla:

<i>Reactivos Tanino Catéquico</i>	<i>Muestra</i>
(1) Coloración verde aceituna.	Coloración verde aceituna.
(2) Precipitado café.	Precipitado café.
(3) Precipitado amarillo.	Precipitado amarillo.
(4) Precipitado amarillo obscuro.	Precipitado amarillo obscuro.
(5) Precipitado café.	Precipitado café.
(6) Precipitado rojizo.	Precipitado pardo rojizo.
(7) Precipitado soluble en Ac. Acético.	Precipitado soluble en Ac. Acético.

Estos resultados y la comparación que de ellos se hace, identifican de una manera completa a los extractos de *Potentilla candicans* de carácter catéquico. Es un hecho comprobado, que esta clase de taninos, tienen una tendencia muy marcada a sufrir oxidaciones y precipitar, de aquí que sean muy difíciles de manejar en los procesos industriales.

Los constituyentes de las materias tánicas o de los extractos de estas, están representados por un numeroso grupo de compuestos orgánicos de origen vegetal, siendo así que para diferenciarlos de los sintéticos, se habla de taninos vegetales. Posiblemente no sea el único caso, pero actualmente está comprobado la presencia de materias tanantes en el gorgojo de maíz, como el único caso en que el tanino no tiene origen vegetal. Por lo que respecta a su fisiología en los vegetales se supone, que son el producto de desgaste de cambios orgánicos.

Aún cuando desde un punto de vista químico los taninos presentan diferencias, todas las materias tanantes tienen propiedades características y semejantes que los unen en un grupo. Entre estas propiedades tenemos las siguientes: precipitan la gelatina y otras proteínas de sus soluciones, convierten la piel animal en cuero, con las sales Férricas forman compuestos coloidales de color obscuro, la piel los precipita, teniendo el mismo efecto sobre ellos que el Acetato de Cobre y Cloruro Estanoso. Tienen la particularidad de formar compuestos insolubles con muchas bases orgánicas y con alcaloides como la quinina y estriquina, sucediendo lo mismo con los colorantes de anilina. Su carácter ácido es débil, siendo en solución acuosa coloides cargados negativamente. Todas las propiedades anteriores son las que pudiéramos llamar definidas en todas las diversas clases de taninos.

En general se puede decir que son todos solubles en agua, parcialmente solubles en acetato amílico y etílico, no son solubles en los disolventes de las grasas.

Como los taninos no presentan formas cristalinas, ni puntos de fusión definidos, el prepararlos al estado de pureza presenta serios problemas.

Por lo anteriormente expuesto se comprenderá que una clasificación de estos compuestos, que en tanta diversidad vienen a formar un grupo, es muy difícil llevar a cabo, ya que basta que dos extractos tanantes, aún siendo del mismo carácter químico, tengan origen en diferente materia prima para que sus propiedades no se ajusten en una forma completa. En cuanto a las clasificaciones al respecto; o son concisas y de cierta utilidad en la práctica, a reserva de presentar deficiencias y confusiones, o son tan amplias que vienen a ser casi una lista de las diferentes materias tanantes.

Es de pensarse que una de las clasificaciones más útiles, es la que está basada en las reacciones coloidales de los taninos con las sales férricas. Esta los divide fundamentalmente en dos clases:

Los que con las sales férricas dan un color azul, son taninos Pirogálicos.

Los que con las sales férricas dan una coloración verde, son taninos catéquicos.

Esto se basa en el hecho comprobado, de que los que con las sales férricas dan color azul, producen pirogalol por destilación seca y galato de Sodio por fusión alcalina, en tanto que los que dan coloración verde, producen Catecol o la sal de Sodio del Acido Protocatéquico.

La forma en que estos radicales están unidos a la molécula del tanino, no está precisada en forma clara. A menudo están combinados con la glucosa y de su constitución con certeza poco se puede afirmar. A. G. Perkin estableció la subdivisión de los Pirogálicos en Depsidos y Elágicos.

El Pirogalol y el Ac. Protocatéquico son fenoles o Ac. fenólicos.

Los fenoles son derivados del benceno en los cuales uno o más hidrógenos han sido substituídos por Oxhidrilos. El fenol o Ac. Carbólico es el representante más simple. En los ácidos fenólicos otro de los átomos de Hidrógeno en el anillo o núcleo ha sido substituído por el carboxilo, formando un verdadero ácido.

CAPITULO III.

- a).—Generalidades.
- b).—Grano de la materia prima en la molienda.
- c).—El agua y su calidad.
- d).—Humedecimiento previo a la lixiviación, tiempo, efecto de la fermentación producida.
- e).—Temperatura de lixiviación.
- f).—pH del agua de lixiviación.

a).—GENERALIDADES.

Lixiviación es el nombre común con el que se conoce una operación química, a la que también se le llama, desalojamiento o percolación. Se puede definir como la operación que consiste, en agotar las substancias de sus principios solubles, por el paso de líquidos a través de materiales pulverizados.

No es necesario insistir sobre el amplio campo de acción que esta operación tiene en la industria en general; sólo me ocuparé en una forma somera de la aplicación que tiene en la fabricación de extractos tanantes, a partir de los diversos vegetales que los contienen.

La lixiviación es el método comunmente empleado en la extracción de las materias tanantes, presentando algunas variantes según la materia prima a trabajar. Esencialmente las instalaciones para el lixiviado de materias tanantes, constan de una serie de tinas de madera o cemento, con una capacidad que normalmente es de 8 a 10 toneladas, aunque en esto no hay un límite definido, ya que teniendo proporcionales la admisión y descarga con la capacidad de la tina, estas pueden variar mucho en su tamaño. Estas tinas son generalmente cilíndricas y abiertas por la parte superior, teniendo por su parte inferior falso fondo con tubería de descarga y sus llaves para controlar ésta. Algunas tinas están provistas de un sistema de paletas giratorias en su interior, con el objeto de facilitar la percolación por medio del movimiento de éstas. En algunos casos se usa vapor directo en las tinas, como sistema de calefacción, por medio de tubos perforados que penetran en el espacio de carga, estando colocados junto a las paredes de la tina para tener una mayor facilidad en la descarga.

Además de un tanque colector general, con calefacción indirecta por medio de vapor, cada tina está provista de un tanque de almacenamiento que facilita mucho el manejo de los licores. Toda la tubería y bomba que accionan estos licores en su circulación deben ser de latón o bronce. En las tenerías que tienen anexo de extracción, los licores una vez que tienen la concentración requerida, se bombean directamente a las tinas de curtido para su uso. Cuando se concentra hasta solidificación, el extracto, que previamente es tratado por filtro prensa, se somete a la evaporación por medio de múltiple o simple efecto.

En la lixiviación, el disolvente empleado, que en este caso es el agua, penetra por capilaridad en el polvo y por ósmosis en el elemento celular, apoderándose así de los principios solubles, líquido que luego es desalojado, por las nuevas adiciones de agua o licor. Algunos autores afirman que no es un simple desalojamiento, efectuándose el cambio con mezcla de los licores en débil proporción.

En cuanto al proceso de lixiviación se puede decir que los licores más ricos tratan la materia nueva o no lixiviada, los más pobres y el agua pura, se emplean en las tinas que están a punto de desecharse.

b).—GRANO DE LA MATERIA PRIMA EN LA MOLIENDA.

El grano de la materia prima en la fabricación de licores tanantes depende de la constitución de la materia y de la solubilidad del tanino que se desea extraer. Siendo tan diversa la clase de productos tanantes que pueden ser desde herbáceos, hasta netamente leñosos, con la diversa solubilidad de los taninos, se tiene que para cada materia hay un grano adecuado, que es indispensable controlar para el buen funcionamiento de la lixiviación. Algunos materiales casi no requieren molienda, en tanto que en otros, ésta viene a constituir una fase fundamental de la fabricación. Como ejemplo de los primeros tenemos el cascalote, que no requiere más que un ligero martajado para su eficiente lixiviación, ya que su tanino no presenta problema de solubilidad y por ser una baya de consistencia semi-leñosa. En el caso de Quebracho, Mangle y la raíz que nos ocupa, que tienen carácter leñoso se hace indispensable la molienda, la cual se efectúa por medio de un molino de martillos oscilantes, que pasan entre barras de yunque fijadas, dando el grano requerido por medio de mallas.

La raíz de *Potentilla candicans* tiene limitada su molienda, más que por los factores anteriormente citados, por la tendencia que tiene a formar polvo, lo cual representa una pérdida de consideración. Creo que para el caso, bastará con determinar, si una molienda más fina que el punto en que comienza a for-

marse el polvo, tiene ventajas o no, y así determinar el grano que conviene. La siguiente prueba tiene por objeto determinar lo anterior.

El dispositivo para estas pruebas consistió en un embudo de 15 centímetros sostenido en un soporte con un recipiente para recolectar el filtrado, sobre el embudo se puso un lienzo de lino de tamaño adecuado para efectuar la filtración. Por otra parte se prepararon dos porciones de la raíz, la (A) con un grano de 62.4% retenido por tamiz de 11 mallas por centímetro lineal, por ser este el grano a que se comienza a desprender polvo en la molienda, la porción (B) con un grano de 2.7 % retenido por tamiz de 11 mallas por centímetro lineal. Con 250 gramos de cada uno de estas porciones, se cargaron dos embudos dispuestos como anteriormente se dijo; cada uno de estos embudos fué tratado por 750 c.c. de agua destilada a una temperatura de 70 grados centígrados.

La porción (A) dió fin a su percolación a los 12 minutos con un volumen de 445 c.c. La (B) tardó en percolar 26 minutos dando un volumen de 419 c.c. Ambos filtrados se aforaron a 450 c.c. determinándoseles la graduación Bé a 22 grados C. En ambos casos se obtuvo un Bé de 2.

En lo anterior me base para considerar, que el grano adecuado para la *Potentilla candicans*, es el de 62.4% retenido por tamiz de 11 mallas por centímetros lineal, (U. S. B. S. No. 30), ya que a igualdad de extracción se tiene una mayor rapidez en la percolación. Otra ventaja del empleo de este grano, es que una finura mayor, grava la fabricación.

c).—EL AGUA Y SU CALIDAD.

Es obvio que en todo proceso de lixiviación, debe procurarse agua de la mejor calidad posible.

Las razones para procurar agua de buena calidad son dos; en primer lugar desde un punto de vista teórico, un agua cuanto menos dura sea, en igualdad de condiciones tendrá un poder mayor de extracción y segundo, que las aguas duras, al concentrar los licores tanantes forman precipitado cristalinos que impurifican los extractos.

Con el objeto de establecer una comparación en lo que se refiere a las aguas de buena y mala calidad, hice dos extracciones, empleando en una, agua destilada, y en la otra agua de alta dureza. (Dureza total 80 p. p. m.) Se hizo la extracción con el mismo dispositivo del inciso anterior, sólo que usando un solo tamaño de grano, el de 62.4% retenido por tamiz de 11 mallas por centímetro lineal. Los percolados se aforaron a 450 c.c. determinándose el por ciento de taninos, ya que la determinación de sólidos totales daría un dato erróneo; los resultados fueron los siguientes: para el agua destilada y el agua

dura, el por ciento de tanino extraído, acusó una pequeña diferencia, siendo para el agua destilada .45% y para el agua dura .43%. Es de suponerse que esta pequeña diferencia sea debida a error de manipulación, pero en sí el resultado establece, que si desde el punto de vista de la pureza tiene importancia el agua empleada, en el rendimiento de la extracción tiene poco significado.

d).—HUMEDECIMIENTO PREVIO A LA LIXIVIACION, TIEMPO, EFECTOS DE LA FERMENTACION PRODUCIDA.

En el método analítico de las materias tanantes, se da un humedacimien- to de 12 a 18 horas a la muestra, con el objeto de que la extracción sea más efectiva. Probablemente el dar este tratamiento al proceso ordinario de lixia- viación, tendría como resultado un mayor rendimiento en la extracción. Con objeto de comprobar esta suposición llevé a cabo la siguiente prueba:

En vasos de precipitado pese dos porciones de 250 gramos cada una con el grano de 62.4% retenido por tamiz de 11 mallas por centímetro lineal, agregándose a una de estas porciones 300 c.c de agua destilada a la temperatura ambiente, dejándose en reposo durante 48 horas; se le agregaron 300 c.c. porque esta es la cantidad de agua que corresponde al 125% sobre el peso de materia prima a tratar y esto es lo que retiene de agua este material. En estas condiciones se pasaron ambas porciones a respectivos embudos con lienzo de lino, tratando al humedecido con 450 c.c. de agua destilada a 70 grados, devolviéndole los primeros 300 que fueron calentados a la misma temperatura, a la porción seca se la pasaron 750 c.c. a 70 grados. Los percolados no tuvieron el mismo volú- men, el húmedo dió 435 c.c. y el seco 446 c.c. Estos volúmenes se aforaron a 450 c.c. una vez que estuvieron a la temperatura ambiente se agitaron fuer- temente pipeteándose de cada uno 50 c.c. a respectivas cápsulas de porcela- na, previamente taradas en las cuales se evaporó a sequedad al baño maría, pa- sándolas luego a la estufa durante una hora a la temperatura de 96 grados cen- tígrados, pesándose después con los cuidados indicados para una determinación de humedad en recipiente abierto.

Sobre el peso de materia tratada, en el caso de el material seco se extrajo 1.63% en el húmedo 2.22% de sólidos totales. Considero que la diferencia en por ciento a favor del material humedecido justifica el humedecimiento en pro- ceso de lixiviación.

En todas las pruebas efectuadas en que se recurrió al humedecimiento, se notó fermentación en el material y desarrollo de hongos. Si para una mejor lixiviación es necesario el humedecimiento, es importante determinar la acción que la fermentación y el desarrollo de hongos tiene sobre el contenido en tanino

de la materia prima. También se observó que al emplear un exceso de agua para humedecer, quedando ésta cubriendo completamente el material, la fermentación y el desarrollo de hongos es prácticamente nula.

Las pruebas se llevaron a efecto de la siguiente manera:

Se pesaron en vasos de precipitado porciones de 250 gramos del material de un grano de 62.4% retenido por tamiz de 11 mallas por centímetro lineal. Estas porciones se numeraron progresivamente del 1 al 3 y se trataron de la siguiente manera. La número 1, con 300 c.c. de agua destilada a la que previamente se habían agregado 5 gramos de timol; la número 2, se humedeció con 300 c.c. de agua destilada, quedando por lo tanto el material expuesto al aire; la número 3 se trató con 450 c.c. de agua destilada quedando cubierta por ésta. En estas condiciones se dejaron en reposo durante 72 horas.

En este caso, la interpretación no puede efectuarse por la determinación de los sólidos totales extraídos, ya que lo que interesa es la acción de la fermentación y los hongos sobre el tanino.

Al cabo de las 72 horas la muestra número 1 no presentaba ninguna alteración; la número 2 fermentación y desarrollo abundante de hongos; la número 3 ligeros puntos con hongos en la superficie del líquido. Estas tres porciones fueron pasadas a embudos de 15 centímetros con lienzo de lino tratando la número 1 con 450 c.c. de agua destilada a 70 grados, recogiendo y calentando a dicha temperatura los primeros 300 c.c. que fueron vueltos a pasar; se procedió en la misma forma para la número 2. En el caso de la 3 se trató primero con 300 c.c. de agua destilada a 70 grados recogiendo los primeros 400 c.c. que fueron calentados a 70 grados vaciándose nuevamente en el embudo; teniendo cuidado de medir los volúmenes finales de las tres porciones, para obtener los por cientos sobre materia prima empleada.

De estos filtrandos convenientemente agitados se pipetearon 100 c.c. tratándolos respectivamente con 1 gramo de Caolín, se agita fuertemente y se filtra pasando de nuevo las primeras porciones hasta obtener una solución clara. De estas soluciones se tomaron 50 c.c. que se evaporaron a sequedad al B. M. continuando en la estufa durante 2 horas a 96 grados. Con esto obtuve el por ciento de sustancia soluble.

Por otra parte se pipetearon directamente 50 c.c. los cuales fueron evaporados a sequedad como en el caso anterior obteniendo así los sólidos totales.

Para la determinación de no taninos tome de cada uno de los filtrados 100 c.c. que trasvasé a frascos adecuados, agregando 4.5 gramos de polvo de piel a cada uno y agitando durante 10 minutos, pasando después los licores a embudos con lienzo de lino, presionando lo más posible hasta extraer la mayor

parte del líquido. Cada uno de estos filtrados fué tratado con un gramo de Caolín agitado y filtrado al papel filtro devolviendo las primeras porciones hasta obtener un líquido claro, en una pequeña porción se probó la reacción de la gelatina dando negativa, de estos filtrados como en los casos anteriores se evaporaron y desecaron 50 c.c. Con estos datos obtuve los porcentos de tanino, siendo los resultados los siguientes:

Vaso No. 1 (con Timol)65 % de tanino extraído.
Vaso No. 2 (sólo humedecido)51 % de tanino extraído.
Vaso No. 3 (humedecido a cubrir)74 % de tanino extraído

Estos fueron los resultado de cuatro series de determinaciones, de los cuales se tomó promedio, siendo éste los datos que antes doy. En estos resultados se puede apreciar el efecto causado por la fermentación y desarrollo de hongos, que determinan pérdida de tanino, por lo demás creo que el procedimiento de humedecer cubriendo completamente el material sea el más indicado, puesto que es el que mayor rendimiento produce.

e).—TEMPERATURA DE LIXIVIACION.

En el lixiviado de materias inorgánicas, salvo casos excepcionales, la temperatura de lixiación es directamente proporcional al rendimiento de la operación. En el caso de materias vegetales, el criterio al respecto es muy diferente, ya que puede ser que el principio que interesa extraer sufra descomposición arriba de una temperatura determinada o también que hasta esa temperatura el producto en cuestión se solubiliza en un estado de pureza aceptable y de ahí en adelante lo hace acompañado de otros principios de la planta, obteniéndose así un producto impuro. Por lo anterior se comprenderá el que muchas veces sea necesario sacrificar un alto rendimiento en la extracción, a la pureza del producto y en el mismo caso un producto parcialmente descompuesto a un producto sin descomposición pero de menor rendimiento en la lixiviación.

En el caso que nos ocupa, nos encontramos analogías con las posibilidades anteriormente citadas, pues tenemos que la *Potentilla candicans* contiene además de los taninos determinados, un colorante rojo oscuro que al solubilizarse obscurece mucho los licores. Se comprenderá la necesidad de eliminarlo dentro de lo posible pues el obscurecimiento que provoca hace bajar la calidad de los licores que se obtienen como producto. Por otra parte una temperatura alta de lixiviación, acompañada de la exposición al aire que los licores tienen que sufrir, obscurece los licores y forma precipitados que significan pérdida de taninos.

De todo lo anteriormente dicho se desprende la importancia que tiene el

fijar una temperatura que sea la más adecuada para la lixiviación de la raíz de *Potentilla candicans*, para así obtener el mayor rendimiento posible sin demérito de la composición y pureza del producto.

Los trabajos al respecto se hicieron obteniendo licores en diversas condiciones y luego juzgando la bondad de cada uno de ellos por el control de sólidos totales extraídos y taninos en sus respectivos por cientos.

Estas pruebas como las anteriores se hicieron con porciones de 250 gramos, con un grano de 62.4% retenido por tamiz de 11 mallas por centímetro lineal. Estas porciones se colocaron sobre embudos de 15 centímetros con sus respectivos lienzos de lino como en los casos anteriores, numerándose progresivamente del 1 al 6, pues este número de porciones fué el que se trató, siendo tratada cada uno con 750 c.c. de agua destilada de pH 6-7, de la siguiente manera: número 1 a 40 grados C., número 2 a 50 grados C., número 3 a 60 grados C., número 4 a 70 grados C., número 5 a 80 grados C., y número 6 a 90 grados C. Después de su percolación cada uno de los licores fué calentado a su temperatura primitiva volviendo a percolar, para hacerlo en total por tres ocasiones. Los volúmenes finales de los licores obtenidos oscilaron entre 434 y 442, aforándose todos a 450 c.c.

En estos licores se determinó sólidos totales y taninos, siguiéndose el método descrito en el inciso anterior en que se hicieron las mismas determinaciones.

Los resultados fueron:

Muestra No.	1	2	3	4	5	6
Temperatura	40	50	60	70	80	90 grados centígrados.
Sólidos totales Extraídos	1.38	1.56	1.82	2.10	2.46	2.84%
Taninos	.85	.94	1.11	1.09	.96	.94%

Esto indica una temperatura óptima comprendida entre los 60 y 70 grados centígrados. Los licores obtenidos a una temperatura de 70 grados ya presentaban un ligero obscurecimiento, los obtenidos a 80 y 90 grados se presentaron francamente oscuros.

Con el objeto de apreciar los resultados de la temperatura de 65 grados, hice una prueba análoga a las anteriores, siendo los resultados:

Temperatura	65 Grados centígrados.
Sólidos Totales	1.94 %
Taninos	1.15 %

De lo anterior se deduce que la temperatura más adecuada para el lixivio de la raíz de *Potentilla candicans* es la de 65 grados C. en el agua de percolación según las pruebas anteriores.

f).—pH. DEL AGUA DE LIXIVIACION.

Es el pH otro de los factores fundamentales que intervienen en la lixiviación de las materias tanantes y que hace indispensable su control y fijación para la materia tanante de que se trate.

La generalidad de los taninos son extraídos y usados a un pH que varía entre 4 y 5.5 siendo indispensable su control ya que la neutralidad o un medio alcalino provocan con la elevación de la temperatura la oxidación de las materias tanantes; igualmente un pH menor de 3.5 causa su precipitación.

Estos fenómenos de precipitación y oxidación de los licores tanantes, son particularmente intensos cuando se trata de taninos catéquicos y es este el caso que nos ocupa.

Con objeto de encontrar el pH indicado para la lixiviación de la *Potentilla candicans* se hicieron pruebas de la siguiente manera:

Cinco porciones de 250 gramos de la raíz con un grano de 62.4% retenido por tamiz de 11 mallas por centímetro lineal. (U. S. B. S. No. 30), fueron colocados en embudos de 15 centímetros provistos de lienzo y tratados con 750 c.c. de agua destilada de pH 3, 4, 5, 6 y 7 respectivamente, empleándose para el ajuste del pH ácido Sulfúrico Q.P. La temperatura de lixiviación fué de 65 grados centígrados; efectuándose la percolación tres veces en total, volviendo en cada una de ellas a la temperatura de 65 grados. Los licores obtenidos fueron aforados a 450 c.c. determinándose en ellos sólidos totales y por ciento de taninos. Los resultados de estas pruebas fueron los siguientes:

pH	3	4	5	6	7
Temperatura grados C.	65	65	65	65	65
Sólidos Totales Extraídos.	1.08	1.22	1.22	1.16	.92
Tanino	.61	.75	.75	.63	.42

De los resultados anteriores se deduce que un pH de 4.5 es el indicado para la lixiviación de esta raíz.

Con objeto de apreciar el efecto que tiene el pH. sobre los licores tanantes se hizo la siguiente prueba:

El licor obtenido a pH de 5 se repartió en varios tubos ajustando el pH. de éstos a 4, 6, 7, 8 y 9 y dejándolos en reposo durante 24 horas, al cabo de las cuales se observó que los que tenían un pH. de 4, 5 y aún 6 no presentaban cambio en el color, en tanto que los de 7, 8 y 9 tenían color obscuro siendo más notable en los 8 y 9.

CAPITULO IV.

a).—Acción del aire y la temperatura sobre los licores de *Potentilla candicans*.

b).—El Bisulfito de Sodio como agente solubilizante en la lixiviación.

a).—ACCION DEL AIRE Y LA TEMPERATURA SOBRE LOS LICORES DE POTENTILLA CANDICANS.

La oxidación de los licores tanantes de *Potentilla candicans* es muy favorecida por la elevación de la temperatura y el contacto del aire.

Una prueba sencilla demuestra la afirmación anterior, y consiste en lo siguiente: En dos erlenmayer de 500 c.c. puse 250 c.c de extracto de una misma muestra, en cada uno; estos erlenmayer provistos del dispositivo de la válvula de Bunsen con el objeto de efectuar la evaporación en atmosfera de vapor. En estas condiciones efectué la evaporación del extracto hasta consistencia siruposa, al separarlos del calentamiento destapé uno de ellos dejando el otro con su válvula, con el enfriamiento el residuo solidifica quedando el tapado de un color rojo vivo y el destapado rojo sumamente oscuro; si en estas condiciones se separa la superficie oscura del destapado aparece el color rojo vivo del que permanece con la válvula; esto demuestra en una forma sencilla la alteración que sufren los licores en lo que se refiere al color, haciéndose necesario comprobar, el efecto del mismo fenómeno en lo que respecta al contenido de los licores en tanino.

Con el objeto de comprobar si la oxidación tiene acción sobre el contenido en tanino, hice la siguiente prueba:

Tomé la muestra de un extracto de 9.5 % de sólidos totales y 5.6% de tanino, con un pH de 5; dos porciones de 100 c.c. cada una fueron transvasadas respectivamente a un erlenmayer con válvula de Bunsen y la otra a un vaso de precipitado de 400 c.c. llevándose ambas a ebullición moderada durante 20 minutos, al cabo de los cuales se dejó enfriar, comprobando al destapar el erlenmayer, el buen funcionamiento de la válvula. Estos licores fueron aforados a 500 c.c. determinándoseles sólidos totales y tanino, refiriendo los re-

sultados al volúmen primitivo para que los porcentajes fueran comparables, siendo estos los siguientes:

Sólidos totales 9.6% Tanino 5.3% para la muestra de la válvula.

Sólidos totales 9.9% Tanino 4.4% para la muestra calentada al aire.

Esto demuestra en una forma completa que la exposición al aire y la alta temperatura son altamente perjudiciales para los licores de *Potentilla candicans*.

b).—EL BISULFITO DE SODIO COMO AGENTE SOLUBILIZANTE EN LA LIXIVIACION.

El Bisulfito tiene una acción solubilizante sobre los extractos tanantes. Se trata de un coadyuvante en la solubilización que no resulta caro aplicar.

Con el objeto de establecer si la adición de Bisulfito de Sodio es recomendable en la lixiviación de la raíz de *Potentilla Candicans* efectué varias pruebas las cuales dieron resultados negativos y fueron los siguientes:

Se empleó para esta prueba raíz de *Potentilla candicans* molida, siendo el grano de esta 65.3% retenido por tamiz de 11 mallas por centímetros lineal. En la toma de la muestra para la determinación del grano, se tomaron todos los cuidados para que la muestra fuera efectivamente representativa del total.

En estas pruebas se utilizó una instalación de cuatro tinajas de madera con una capacidad de 250 a 300 Kg. por unidad, estando provistas como en todos los casos de lixiviado de materias tanantes, de la tubería de admisión de agua o licores, por la parte superior y el falso fondo de descarga por la parte inferior; tanto las tuberías de la parte superior como los canales de descarga comunican con un tanque colector general en el cual se controlan volúmen y temperatura, esta última por medio de un serpentín de vapor. La bomba que acciona los líquidos se encuentra al nivel de este tanque. En toda la instalación está excluido el material de hierro, siendo la bomba y tubería de latón y el tanque colector de concreto.

En la primera prueba se cargó la tina No. 1 con 300 Kg. del material de las condiciones anteriormente especificadas. Por otra parte el tanque colector se cargó con 800 litros de agua llevándose ésta a una temperatura de 70 grados centígrados. Se agregó el 1% sobre materia prima a tratar, de Bisulfito de Sodio, ajustándose el pH con ácido Sulfúrico comercial, a 5.0. En estas condiciones se procedió a la lixiviación, siendo, el producto de ella 440 litros de licor con

un Bé de 2, con estos 440 litros de licor se procedió a una segunda lixiviación, al final de la cual el Bé permaneció constante.

Esta prueba se repitió en dos ocasiones, siendo la única diferencia que se aumentó el por ciento de Bisulfito a 2.5 y 5 respectivamente.

Los resultados no presentaron ninguna diferencia ya que el Bé permaneció en 2.

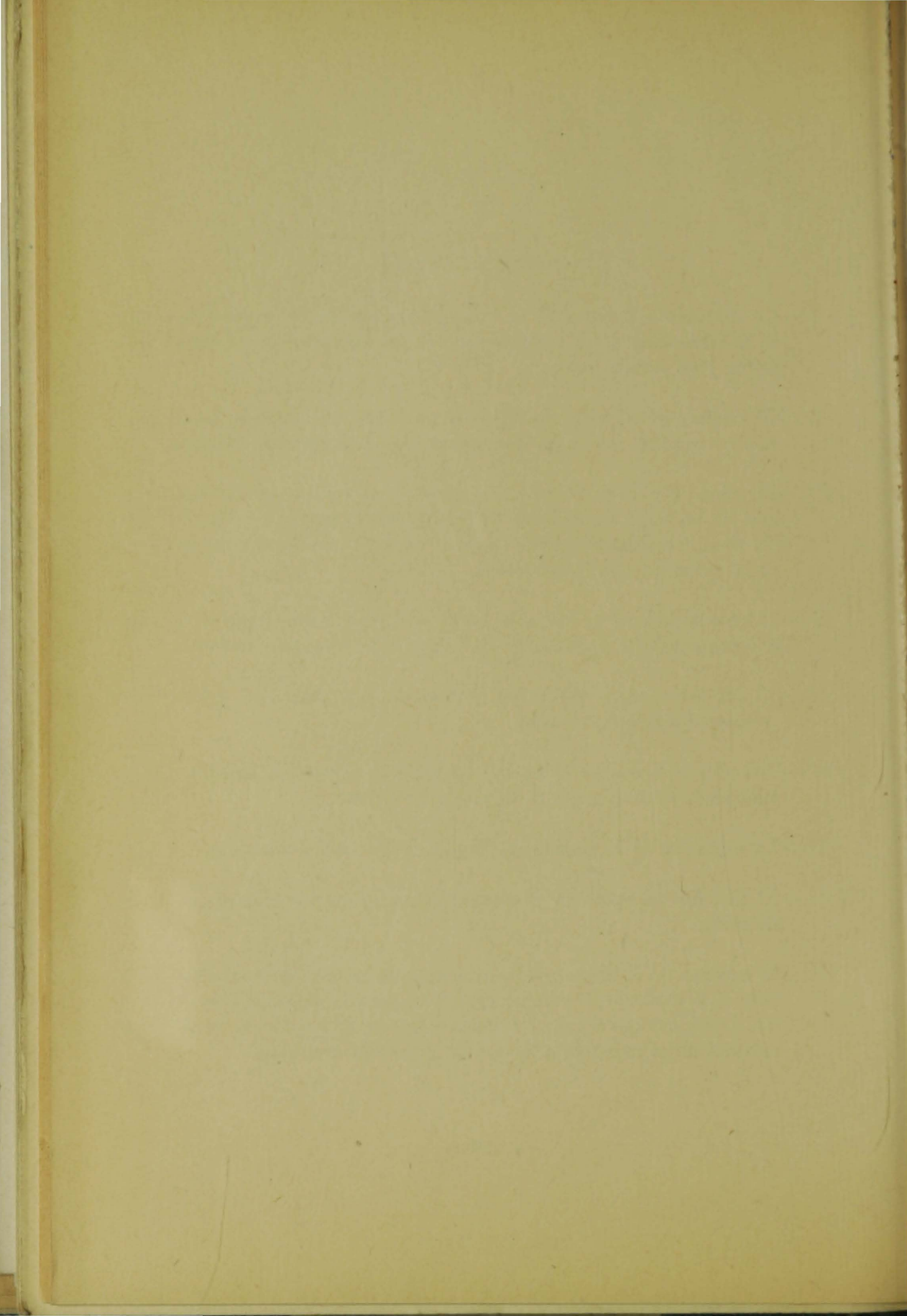
En otra prueba se preparó agua como en la primera efectuada, pero en lugar de tratar materia prima nueva se trató el residuo de una de las pruebas anteriores dando un licor de 2 Bé nuevamente.

Considerando que el mínimo de concentración para los licores es el 5 Bé ya sea para su uso directo o para su concentración a extractos se comprende lo lejos que está ésta lixiviación de dar el resultado deseado.

Las pruebas análogas efectuadas sin Bisulfitar el agua de lixiviación dieron el mismo resultado.

V. — CONCLUSIONES.

- I.—La abundancia y costo de la *Potentilla candicans* como materia prima en la fabricación de su extracto tanante, permitiría una explotación costeable y en grande escala.
- II.—El tanino catéquico que contiene en un 26.18% es de muy buena calidad y capaz de substituir ventajosamente al Quebracho argentino.
- III.—El grano de 62.4% retenido por tamiz de 11 mallas por centímetro lineal da un buen rendimiento de lixiviación comparado con la molienda más fina, compensando por no sufrir pérdidas por formación de polvo en la molienda y su menor costo.
- IV.—El humedecimiento previo a la lixivia mejora el rendimiento si se evita la fermentación y proliferación de hongos que consumen tanino.
- V.—El pH temperatura que mejor rendimiento dan son: 4.5 y 65 grados centígrados respectivamente.
- VI.—Una alta temperatura oxida los extractos de *Potentilla candicans*, disminuyendo sensiblemente el contenido en tanino.
- VII.—La exposición al aire oxida los licores de *Potentilla candicans*.
- VIII.—El Bisulfito de Sodio no es efectivo como agente solubilizante en la lixiviación.
- IX.—El máximo Bé obtenido por la lixiviación de la raíz de *Potentilla candicans* es 2 y siendo el mínimo costeable, para la concentración de licores, 5 o 6, considero que el método ordinario de lixiviación de materias tanantes no es aplicable a la raíz de *Potentilla candicans*.



BIBLIOGRAFIA.

- 1.—Práctica Moderna en la Manufactura del Cuero por J. A. Willson, sc D 1941. Reinhold Publishing Corporation. New York.
- 2.—La Química de la Manufactura del Cuero, por J. A. Willson 2a. Edición. Volumen II 1929 The Chemical Catalog Company Inc. New York.
- 3.—Revista "México Forestal" (Enero - Febrero) 1924.
- 4.—Nueva Farmacopea Mexicana. Tercera Edición 1896 Oficinas Tipográficas de la Secretaría de Fomento.
- 5.—Química General y Aplicada a la Industria. Tomo II Compuestos Cíclicos. Por Héctor Molinari. Segunda edición Española 1923. Gustavo Gili. Editor.