

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS QUÍMICAS

SULFITACION DEL EXTRACTO DE QUEBRACHO

TESIS

QUE PARA EXAMEN PROFESIONAL
DE QUÍMICO PRESENTA

EUSEBIO DEL CUETO DE LA FUENTE

MEXICO, D. F.
1949

1340



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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

A mis maestros.

S U M A R I O

INTRODUCCION

Cap. I. *GENERALIDADES*

a) *Quebracho*

1. Historia
2. Fabricación del Extracto
 - A. Clases de Quebracho
 - B. Obtención del Extracto
3. Constitución Química del Extracto

b) *Sulfitos*

Cap. II. *ANALISIS DEL EXTRACTO NATURAL*

- a) *Cualitativo*
- b) *Cuantitativo*

Cap. III. *SULFITACION DEL EXTRACTO NATURAL*

- a) *Teoría*
- b) *Parte Experimental*
- c) *Análisis Cuantitativo de los Extractos*

Cap. IV. *EMPLEO EN CURTIDURIA*

CONCLUSIONES

BIBLIOGRAFIA

INTRODUCCION

El extracto de quebracho es un curtiente vegetal, que proviene de la República Argentina y del Paraguay; se emplea en todo el mundo por su bajo costo y excelentes cualidades. En México se utiliza en la industria de la curtiduría.

En el comercio se presenta en dos formas: extracto de quebracho soluble al agua caliente (natural o común) y extracto de quebracho soluble al agua fría (sulfitado o solubilizado). Generalmente se importa el quebracho natural, en forma de extracto sólido, que luego se sulfita para hacerlo soluble al agua fría. El extracto de quebracho natural, tiene la ventaja de que se puede sulfitar a diferentes grados, según la solubilidad que se desee y la clase de curtido a que se destine.

Existen dos maneras de sulfitar el extracto, en recipiente abierto y a presión. En el presente trabajo se sulfitó en autoclave, a presión, empleando cantidades variables de bisulfito de sodio, sulfito de sodio y mezclas de ambos, para observar las variaciones en insolubles, taninos, etc., por medio del Análisis Oficial de la American Leather Chemists Association.

CAPITULO I

GENERALIDADES

a) QUEBRACHO

HISTORIA

El Quebracho es un árbol que se encuentra casi exclusivamente en los bosques del Norte de la República Argentina y del Paraguay. Los restos de la cultura pre-hispánica y los restos de las viviendas de los descubridores y colonizadores indican que esta madera ya era empleada en construcciones.

La palabra "Quebracho" se deriva de la expresión "quiebra hacha" debida, sin duda, a la gran dureza que presenta la madera de este árbol.

El descubrimiento del tanino del quebracho ha sido relativamente tardío en comparación con el de otras materias tánicas, conocidas desde hace varios siglos, debido a su limitada solubilidad al agua fría.

Pollak informa haber encontrado una mención de la madera de quebracho, como fuente de tanino, en un libro francés de 1826.

La madera de quebracho fué expuesta en París en 1855 y 1867, y en la exposición de 1872 en Buenos Aires.

La primera utilización industrial del quebracho, como fuente de tanino, se debe a Emile Poirier, curtidor francés, radicado en Argentina.

El primer extracto de quebracho fué dado a conocer en la exposición de París de 1878 por Ernesto Dubosc, fabricante de colorantes de El Havre.

Los hermanos Harteneck utilizaron el quebracho en su curtiduría de Pirmasens, Alemania, obteniendo buenos resultados y decidieron explotarlo en Sudamérica. En 1895 fundaron con Carlos Casado la primera fábrica de extracto de quebracho. Los hermanos Harteneck fundaron más fábricas, participando dos firmas de Hamburgo, la sociedad Herwig y la sociedad Renner. De 1895 a 1902 se fundaron otras fábricas, que se fusionaron formando la Compañía Forestal del Chaco. Actualmente existen muchas fábricas de extracto de quebracho en Argentina y Paraguay, cuyo conjunto representa una industria muy importante.

FABRICACION DEL EXTRACTO

Existe un gran número de fábricas de extractos en el mundo, las que trabajan sobre la base del mismo método, adaptándose a la naturaleza de la materia prima y a las condiciones locales. El extracto de quebracho se fabrica principalmente en la República Argentina y el Paraguay, donde se encuentran los bosques del árbol de cuya madera se hace la extracción.

Existen dos clases del árbol del quebracho: quebracho colorado y quebracho blanco. Del quebracho colorado hay dos tipos diferentes, el "chaqueño" y el "santiagoño".

Quebracho colorado chaqueño. Esta especie pertenece a la clase de las Anarcadiaceas y lleva el nombre botánico de *Schinopsis Balansae* Engler. El árbol llega hasta 20 metros de altura y 1 metro de diámetro. La raíz es muy fuerte, profunda y extendida. Un corte transversal del tronco muestra una albura blanca y blanda, dentro de la cual se encuentra la madera del corazón de color rojo oscuro.

Hasta hace pocos años se aprovechaba solamente el tronco, pero en la actualidad se extraen las raíces aprovechando su alto contenido en tanino. La madera es bastante higroscópica y putrescible.

El contenido en tanino del quebracho colorado chaqueño, ha sido objeto de numerosos análisis; éstos se han hecho separadamente para la corteza, albura y corazón, habiéndose encontrado que en la corteza y albura hay algo de tanino, pero la mayor proporción, variable entre 20-25%, corresponde al corazón.

Quebracho colorado santiagoño. Su nombre botánico es *Schinopsis Lorentzii* (Gris) Engler. El árbol se desarrolla hasta una altura de 25 metros y su diámetro llega a 1.5 metros.

Esta especie se utilizaba relativamente poco para la fabricación de extracto tánico, ya que su contenido en tanino es aproximadamente de 15-18%. Actualmente ya se emplea en gran escala para la extracción.

El tanino del quebracho santiagoño parece ser igual al del chaqueño; los extractos tánicos tampoco presentan diferencias en sus propiedades.

Hay una variedad del quebracho santiagoño que es el Quebracho Horco, de nombre botánico *Schinopsis Lorentzii* (Gris) Variedad Marginata.

Quebracho blanco. *Aspidosperma quebracho*, de la familia Apocynaceae. Su contenido en tanino es muy reducido por lo que no es empleado en la extracción.

Además de estas tres clases de Quebracho, existe el árbol denominado Urunday (*Astronium Balansea*). Su aspecto es muy similar al del quebracho. El urunday se encuentra en las mismas zonas que el quebracho colorado chaqueño. La madera contiene 14-16% de tanino. Aunque la cantidad de tanino en el corazón del urunday es bastante menor que la correspondiente en el quebracho colorado, en la corteza tiene el urunday casi 3 veces más tanino que el que hay en la corteza del quebracho.

El tanino del urunday es casi idéntico al del quebracho colorado, aunque el color del extracto tánico del primero es algo más oscuro, lo que se observa también en los respectivos extractos sulfitados.

La fabricación del extracto de quebracho consta de tres etapas principales, que son:

1. Transformación mecánica de la madera en aserrín.
2. Extracción del aserrín con agua caliente.
3. Concentración del extracto líquido.

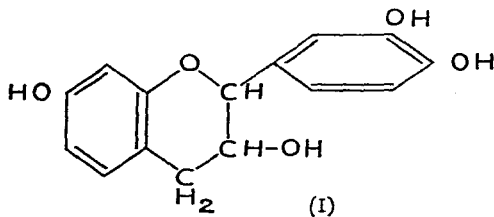
Para obtener el extracto de quebracho, la madera se transforma mecánicamente en aserrín, que luego se extrae en extractores de cobre, aplicando el principio de contra corriente, que consiste en tratar primero el aserrín fresco con las soluciones más concentradas provenientes de una extracción previa, y sucesivamente con soluciones cada vez más débiles hasta que en último término se hace la extracción con agua. Se utilizan baterías de extractores constituídas cada una por 6 hasta 12 elementos. Los líquidos provenientes de la extracción pasan por tinajas en las que se produce un depósito, y entran a evaporadores de doble o triple efecto; se trabaja al vacío para evitar las altas temperaturas y oxidaciones del extracto. Cuando el contenido en agua es de 22-23%, el extracto se descarga en bolsas, de 50 Kg. de contenido, en las que se solidifica al cabo de uno o dos días.⁶

CONSTITUCION QUIMICA

Hasta ahora, las investigaciones sobre el tanino del quebracho no han revelado una descripción clara de su naturaleza química. Se sabe que el tanino contenido en el extracto de quebracho es en parte fácilmente soluble y en parte difícilmente soluble en agua fría; que

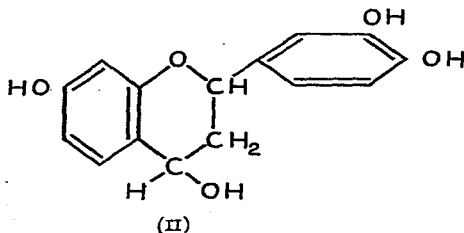
pertenece al grupo de los catecoles condensados y que da la reacción flobáfeno, es decir, cuando se calienta con ácidos se convierte en una materia coloreada, de apariencia resinosa, muy polimerizada, difícilmente soluble, los flobáfenos o rojos de curtidor.

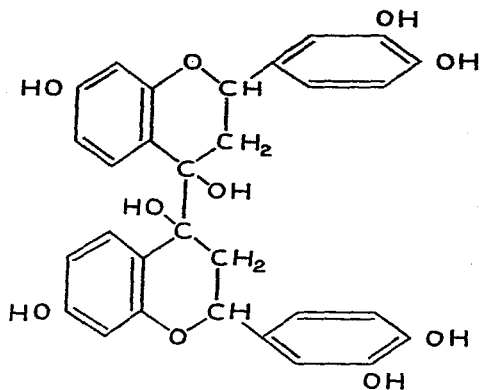
La catequina del quebracho aun no ha sido aislada de la planta. Karl Freudenberg considera la estructura de 3:7:3':4' —tetrahidroxiflavano (I), como la más probable base fundamental del tanino condensado.²



(I)

M. P. Balfe menciona la posibilidad de que el tanino del quebracho sea un producto de condensación de 4:7:3':4' —tetrahidroxiflavano (II)—, similar al flavpinacol (III), descrito por Rusell y colaboradores para el tanino del Hemlock.²

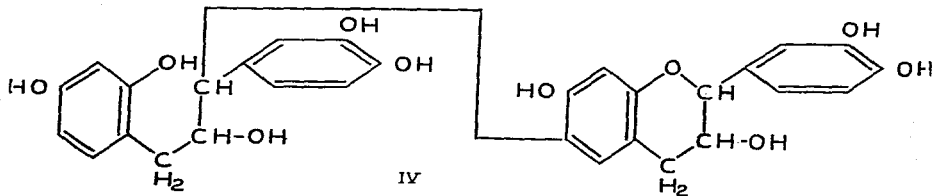




(III)

(III)

Siendo desconocida la estructura química exacta del tanino del quebracho, el mecanismo de la reacción flobáfeno también es materia de conjetura. Freudenberg y Mailland suponen que la condensación tiene lugar por abertura de algunos de los núcleos piránicos, uniéndose así una molécula a otra sin pérdida de agua² (IV).



IV

(IV)

Balfe considera la formación del poco tanino de quebracho soluble como el resultado de una condensación cuádruple de moléculas

de flavpinacol, mientras que los flobáfenos se forman por una condensación más extensa, que puede ser de 8 ó 10 moléculas de flavpinacol. ²

No hay duda sobre el valor de los estudios sobre química estructural que tienden al descubrimiento de la reacción flobáfeno. Desde el punto de vista del curtidor hay un interés muy práctico de explorar el mecanismo de procesos que tratan de despolimerizar los flobáfenos, es decir, convertir la materia difícilmente soluble en taninos utilizables.

b) SULFITOS

Los sulfitos son las sales del ácido sulfuroso. Se conocen los sulfitos normales y los sulfitos ácidos o bisulfitos.

Para las sulfitaciones que se hicieron en el presente trabajo se emplearon:

Sulfito de sodio anhidro, Na_2SO_3

Bisulfito de sodio anhidro, NaHSO_3

Mezclas de ambos.

CAPITULO II

ANALISIS DEL EXTRACTO NATURAL

El extracto de quebracho que se empleó para las sulfitaciones es el natural, común u ordinario, soluble al agua caliente. Es sólido, de color café rojizo oscuro, con brillo peculiar. Al pulverizarlo pierde el brillo y presenta un color café rojizo claro.

Se disuelve fácilmente en agua caliente, pero no en agua fría. Al disolverlo en agua caliente, por enfriamiento forma un sedimento café rjizo. La solución tiene una coloración café rojizo, más o menos clara, según la concentración. En caliente la solución es clara, pero por enfriamiento se enturbia dejando un sedimento.

a) ANALISIS CUALITATIVO

1. *Caracterización en grupos. Reacción de Stiasny.*¹

RESULTADO: taninos de la catequina.

2. *Reacción al acetato de plomo acético.*¹

RESULTADO: negativo.

3. *Reacción de Procter-Hirst, para celulosa sulfítica.*¹⁰

RESULTADO: negativo.

4. *Reacción al cloruro de bario acético, para taninos sintéticos.*⁴

RESULTADO: negativo.

b) ANALISIS CUANTITATIVO¹

Análisis del extracto de quebracho natural empleado en las sulfitaciones.

	1	2	3	Promedio
	%	%	%	2-3
Sólidos totales	88.05	88.00	87.95	87.97
Solubles totales	80.26	77.33	78.13	77.73
No-taninos	10.39	11.10	10.60	10.85
Insolubles	7.79	10.67	9.82	10.24
Taninos	69.87	66.23	67.53	66.88
Humedad	11.95	12.00	12.05	12.03

Base seca

	1	2	3	Promedio
	%	%	%	2-3
Sólidos totales	100.00	100.00	100.00	100.00
Solubles totales	91.15	87.87	88.83	88.35
No-taninos	11.80	12.54	12.05	12.29
Insolubles	8.85	12.13	11.17	11.65
Taninos	79.35	75.33	76.78	76.05

Polvo de piel. Lote No. 18, American Standard, No. 18157

CAPITULO III

SULFITACION DEL EXTRACTO

a) TEORIA

La dificultad que presenta el extracto de quebracho natural, para su empleo en curtiduría, es su poca solubilidad en agua fría. Si se disuelve en agua caliente, al enfriarse la solución se desarrollan sustancias insolubles, en forma de un sedimento café rojizo, los flobáfenos. Aunque existe una literatura relativamente abundante sobre el extracto de quebracho, el conocimiento de su estructura química y de su tecnología es bastante escaso.

Desde que se comenzó a emplear el extracto de quebracho en gran escala, los químicos y curtidores prácticos han tratado de encontrar un proceso de solubilización adecuado. Existen varios métodos o recetas de solubilización, pero las diferencias halladas en las propiedades técnicas de extractos solubilizados por diferentes procesos, sólo se pueden explicar en parte por el análisis regular. Se ha encontrado que dos extractos tratados, aparentemente de igual análisis, se comportan de un modo diferente bajo las mismas condiciones.² Un proceso de solubilización que da buenos resultados en una curtiduría, es a veces un fracaso en otra, sin que el químico, muchas veces, pueda explicar las razones.

Las sustancias insolubles de los taninos condensados están formadas principalmente por flobáfenos, que se desarrollan por la condensación de varias moléculas de tanino. Como no se conoce la estructura química exacta de la molécula de quebracho, tampoco es conocido el mecanismo de la reacción flobáfeno.

Como se vió en lo relativo a la constitución química, Freudenberg y Maitland suponen que la condensación se efectúa por abertura de algunos de los anillos piránicos, uniéndose así una molécula a otra sin pérdida de agua.

Balfe supone que los flobáfenos se forman por una condensación más extensa, que puede ser de 8 ó 10 moléculas de flavpinacol.

Bergmann y Pojarlieff indican que para que tenga lugar la polimerización son necesarias tres cosas esenciales:²

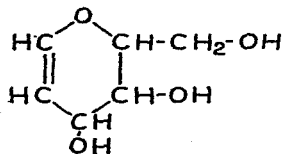
1. Anillo piránico.
2. Doble enlace en el anillo piránico.
3. Oxhidrilo en el anillo piránico.

Freudenberg y Maitland discuten la necesidad de un grupo piran-

oxhidrilo. Parece estar comprobado que la presencia del oxhidrilo es esencial, pero el oxhidrilo no debe necesariamente pertenecer al anillo piránico, es decir, puede ser alcohólico o fenólico.

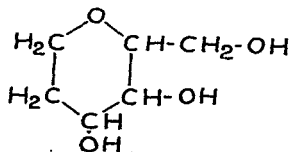
Braunschweig² presenta los siguientes ejemplos:

Reacción flobáfeno positiva

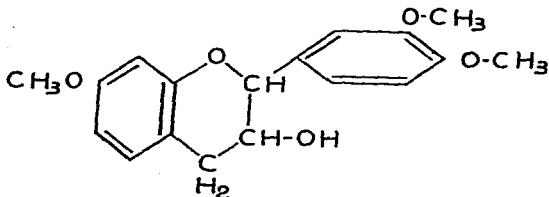


Doble enlace presente
Oxidrilos alcohólicos presentes

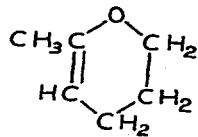
Reacción flobáfeno negativa



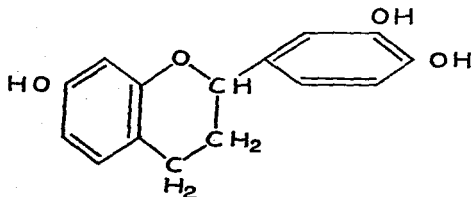
Doble enlace ausente
Oxidrilos presentes



Doble enlace presente
Oxidrilos alcohólicos presentes
Oxidrilos fenólicos ausentes



Doble enlace presente
Oxidrilos ausentes



Doble enlace presente
Oxidrilos alcohólicos ausentes
Oxidrilos fenólicos presentes

Según Braunschweig,² si los ácidos favorecen la formación de los flobáfenos, los álcalis deben tener algún efecto peculiar sobre el tanino del quebracho. Hizo algunas investigaciones sobre los procesos de solubilización con álcalis, ya que éstos se emplean en muchas recetas; hay un proceso llamado de Redlich⁷ que emplea exclusivamente álcali.

Observando la estructura molecular supuesta de la catequina del quebracho, se ven tres posibilidades para la formación de compuestos alcalinos:

1. Formación de fenatos.
2. Formación de alcoholatos.
3. Saponificación del enlace oxígeno en el anillo.

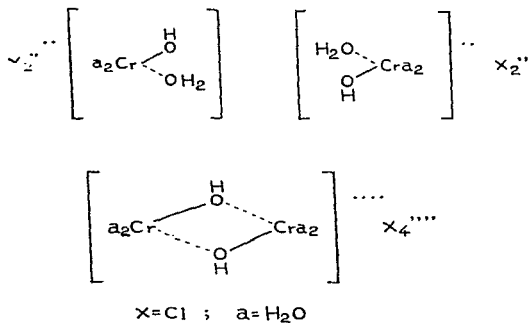
Tomando como base la fórmula de Freudenberg, el peso molecular de la catequina del quebracho es de 274.1, en la forma mononuclear. El cambio gradual del hidrógeno fenólico y alcohólico con el sodio necesitaría de 14 a 73% de NaOH sobre base seca de las sustancias. El extracto de quebracho que contiene aproximadamente 85% de taninos aprovechables, sumando taninos e insolubles, base seca, requeriría de 12 a 62% de NaOH para formar todos los fenatos y alcoholatos teóricamente posibles. Sin embargo, las cantidades de álcali aplicadas en procesos técnicos están muy por debajo del equivalente teórico. El carbonato de sodio se emplea generalmente equivalente a 0.5-1.0% de NaOH, el sulfito de sodio equivalente a 1.0-1.5% de NaOH sobre la base del tanino total aprovechable.

Braunschweig² hizo varios trabajos para estudiar el efecto de los álcalis sobre el extracto de quebracho. Efectuó varias titulaciones para estudiar las variaciones del pH antes y después de hervir las soluciones con NaOH. Observó que la acidez, por ebullición con álcali, aumentaba de pH 9.29 a pH 8.80. Cuando el equivalente ácido del álcali previamente añadido ha sido alcanzado, el pH final de 3.32 es muy inferior al del extracto original, que es de pH 4.65 y también es inferior al extracto titulado sin hervir, que tiene un pH de 4.62.

Siendo la concentración la misma en todos los casos, es obvio que una mayor acidez solo puede atribuirse a un aumento en los grupos ácido. La hipótesis de Braunschweig es que los grupos fenólicos o alcohólicos, inactivos en el extracto de quebracho original, han sido activados por el efecto del calor y del álcali. Braunschweig demostró que el efecto del calor es negligible, y aunque hay una pequeña varia-

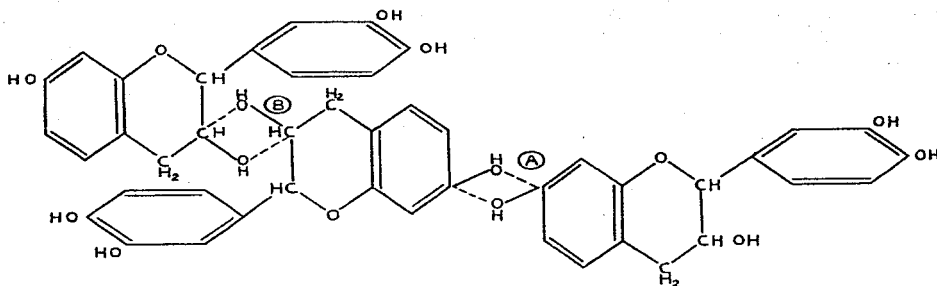
ción en el pH y se observa un color algo más oscuro, lo que indica que tuvo lugar alguna alteración, la variación en pH es muy pequeña si se compara con el efecto que produce el álcali.²

Las tentativas para explicar este resultado un tanto sorprendente condujeron a la observación de una gran semejanza con una titulación similar obtenida por Stiasny sobre las sales básicas de cromo. Stiasny denomina la unión de valencias secundarias entre oxhidrilo y cromo hidroxilado "olation".²



Los compuestos básicos de cromo olificados son comparativamente resistentes a los ácidos. Si un compuesto olificado se añade a un ácido diluido no hay cambio inmediato en acidez. Solamente si el ácido actúa durante más tiempo, o si se aplica calor o ácido concentrado, el complejo se descompone, es decir, tiene lugar la desolificación. Como comprobación Stiasny describe el comportamiento de una solución de cloruro de cromo cuando se titula con NaOH y se retitula con HCl. Previamente, Bjerrum demostró que la curva de titulación que se obtiene por adición de NaOH a una sal de cromo no coincide con la retitulación con HCl, hecho que explica por la formación de "sales básicas ocultas". La titulación de Stiasny condujo al mismo resultado.²

Pareció lógico aplicar las conclusiones de Stiasny al extracto de quebracho, con los cambios propios. En el caso de la catequina del quebracho, tal desolificación sería posible suponiendo enlace entre las valencias secundarias de los oxhidrilos fenólicos (A) o alcohólicos (B) y el carbono respectivo, alcoholado o fenolado:



El paralelismo entre los complejos del cromo y los taninos vegetales, respecto a la importancia de las valencias parciales de los grupos oxhidrilo, ha sido señalado en varias ocasiones por Stiasny.

En el caso de la sal básica de cromo, una adición de álcali conduce a una basicidad más elevada y a una olificación mayor con incremento del tamaño molecular; cuando se calienta con ácido tiene lugar la desolificación.

En el caso del extracto de quebracho, de carácter ácido, se espera que suceda lo contrario. El ácido actuaría como el álcali sobre la sal de cromo, produciendo partículas de mayor tamaño por condensación (polimerización-olificación); el álcali debería despolimerizar (peptización-desolificación).

Cuando se trata el quebracho con ácido aumenta el tamaño de las partículas y se forman los flobáfenos, que se pueden considerar como partículas polinucleares que resultan de un proceso de olificación.

Según esta hipótesis, cuando se trata el quebracho con álcali diluido en frío no debería alterar su acidez cuando se retitula inmediatamente con ácido. La despolimerización debería tener lugar por ebullición con álcali diluido y la acidez debería aumentar cuando se retitula después de hervir. Los resultados de Braunschweig están de acuerdo con esta hipótesis.

La despolimerización debería depender del tiempo de ebullición, concentración del álcali y clase de álcali; el proceso de despolimerización debería ser reversible siempre que no tenga lugar cambio químico.

Según los experimentos de Braunschweig, el incremento en el tiempo de calentamiento con álcali da como resultado una mayor diferen-

cia en pH antes y después de retitular con ácido clorhídrico. La despolimerización depende de la concentración del álcali aplicado. Braunschweig empleó varios álcalis en sus experimentos y obtuvo los siguientes resultados:

Con carbonato de sodio: las curvas de titulación difieren de las de la titulación de la sosa antes y después de hervir, debido a la presencia o ausencia del ácido carbónico.

Con borato de sodio: la diferencia es menos pronunciada.

Con acetato de sodio: no hay diferencia visible; solamente un ligero incremento en acidez al principio.

Comparando los resultados obtenidos con estos álcalis se puede observar la diferencia en efectividad. La diferencia en pH no se puede considerar como la única razón; cuando se aplica NaOH al mismo pH, ésta genera un mayor incremento en acidez que los otros álcalis.

Existe la incógnita del efecto que se puede atribuir a los aniones de las sales alcalinas. En primer lugar, son susceptibles de ejercer acción buffer. Esta acción, durante el proceso de despolimerización, se supone que estabiliza el pH.

Braunschweig eligió estos álcalis en vista de la supuesta inactividad de sus iones para combinarse con la molécula de quebracho. Fué, por lo tanto, para probar cómo es afectada la despolimerización en el caso del sulfito de sodio, cuyo anión, el ácido sulfuroso, entra en la molécula de quebracho por ebullición.

Igual que en el experimento con carbonato de sodio, el pH, por ebullición del extracto con sulfito de sodio, aumentó de pH 7.60 a pH 7.95. Una determinación del azufre total reveló que no hubo pérdida de SO_2 cuando se hervía el quebracho con sulfito de sodio. El incremento en alcalinidad es debido a la eliminación del ácido sulfuroso que se combina con el extracto de quebracho formando compuestos quebracho-sulfíticos: éstos tienen una constante de disociación menor que la del ácido sulfuroso. El hidróxido de sodio que se libera por ionización actúa sobre el quebracho con el fuerte efecto de despolimerización antes descrito.

Los resultados obtenidos con el sulfito de sodio difieren de los obtenidos con otros álcalis. Las soluciones turbias de extracto de quebracho, después de hervirlas con los distintos álcalis, se volvían claras a causa de que las grandes partículas dispersadas se solubilizaban y peptizaban. Las soluciones claras se volvían cada vez más

turbias por la neutralización; por lo tanto, el tratamiento con álcali no tenía un efecto permanente de solubilización sobre el extracto de quebracho.²

Por otro lado, el quebracho tratado con sulfito de sodio permanecía perfectamente claro durante y después de la neutralización, aun a una acidez de pH 3.0; el quebracho es soluble al agua fría y resistente al ácido diluido frío.

Turley y Cronin¹ efectuaron unos experimentos en recipiente abierto empleando bisulfito de sodio en diferentes proporciones. Según estos autores, contrariamente a varias proposiciones en la literatura, la solubilización del extracto de quebracho natural no se efectúa a expensas de una destrucción de los taninos, y solamente debido a un calentamiento prolongado con cantidades relativamente grandes de bisulfito, los taninos no son destruidos sino más bien modificados en su estructura. Trataron extracto de quebracho con 20% de bisulfito de sodio y al efectuar el análisis por el método oficial de la A. L. C. A., para los no-taninos, observaron que los taninos no se agotaron completamente a los 10 minutos de agitación, pero agitando 10 minutos más, los taninos eran tomados por el polvo de piel. Indican que para producir extracto de quebracho soluble es suficiente emplear de 3.5 a 5% de bisulfito de sodio.

Turley y colaboradores¹ propusieron métodos para determinar los diferentes compuestos que forma el quebracho con el ácido sulfuroso. Aumentando el SO₂ aplicado, la cantidad de los varios compuestos quebracho-ácido sulfuroso aumenta. El aumento es pequeño para los compuestos del tipo éster sulfítico, mayor para los ácidos sulfónicos verdaderos y muy elevado para el tipo ácido hidroxisulfónico.

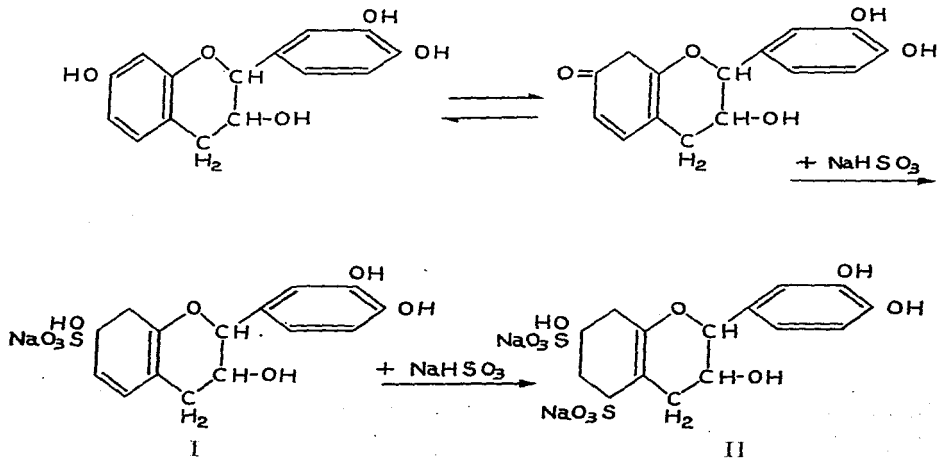
Según Braunschweig,² los compuestos del tipo éster sulfítico disminuyen con el aumento en alcalinidad. Tal comportamiento es comprensible como resultado de un equilibrio del éster; el álcali favorece la saponificación y, por lo tanto, un incremento en alcalinidad conduce a una formación de ésteres reducida. Los compuestos del tipo ácido hidroxisulfónico y ácido sulfónico verdadero, aumentan con la alcalinidad elevada, los primeros mucho más que los segundos.

La pérdida de ácido sulfuroso es considerable en los extractos tratados en recipiente abierto con bisulfito de sodio. Un ligero aumento en el pH durante el tratamiento, sustituyendo una pequeña parte del bisulfito por sulfito evita tales pérdidas.

Los ésteres sulfíticos son esencialmente constantes. Sucede lo contrario con los ácidos sulfónicos; al principio hay un período de retraso (lag period) durante el cual la producción de ácidos sulfónicos es muy lenta, con poca o mucha cantidad de bisulfito. De los ácidos sulfónicos, el ácido hidroxí-sulfónico se forma primero (es el que se descompone más fácilmente) después de cierto tiempo. Los ácidos sulfónicos verdaderos comienzan a aumentar hasta que finalmente, por calentamiento prolongado con cantidades relativamente grandes de bisulfito, los ácidos sulfónicos verdaderos son cuantitativamente lo mismo que los ácidos hidroxí-sulfónicos.

Bergmann encontró que a la sulfitación completa de la molécula de quebracho, la porción resorcinol sufría un cambio, de manera que finalmente perdía su carácter aromático y en el mismo núcleo contenía un radical del ácido hidroxí-sulfónico y un radical del ácido sulfónico verdadero.²

Los resultados obtenidos por Turley y Cronin indican que probablemente sólo es necesario producir ácidos hidroxí-sulfónicos y bastante innecesario llegar a los ácidos sulfónicos verdaderos. Del hecho

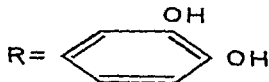


que los ácidos hidroxí-sulfónicos se forman más fácilmente que los ácidos sulfónicos verdaderos, se puede representar esta reacción química del siguiente modo," empleando la fórmula de Freudenberg:

La reacción (I) tiene lugar con cantidades pequeñas de bisulfito de sodio y es la reacción usual para preparar extracto de quebracho soluble, mientras que la reacción (II) tiene lugar con un exceso de bisulfito, particularmente bajo condiciones más severas, tales como más tiempo, temperaturas elevadas, etc.

La interpretación del mecanismo de la sulfitación según Braunschweig," tomando como base la fórmula de la catequina del quebracho cuya polimerización tiene lugar por olificación de los oxhidrilos alcohólicos y fenólicos es la siguiente:

El grupo del pirocatecol,

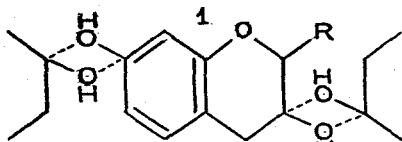


según Bergmann y Pojarlieff, no participa directamente en las reacciones de condensación y sulfitación, por lo tanto no se toma en consideración.

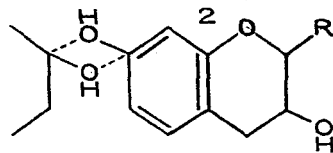
El oxhidrilo alcohólico del anillo piránico es susceptible de ser menos resistente a la desolificación que el oxhidrilo fenólico. En consecuencia, y de acuerdo con los descubrimientos de Turley," el éster sulfítico se forma fácilmente. La reacción alcanza pronto el equilibrio. La constante de disociación del éster sulfítico ionizado es inferior a la constante de disociación del ácido sulfuroso, por lo tanto el pH aumenta. El ión sodio disociado en la solución actúa de dos maneras: saponifica el éster sulfítico y establece así el equilibrio de la formación de ésteres (3-4) y efectúa la desolificación de los oxhidrilos fenólicos olificados (5).

La formación de compuestos de quebracho del tipo ácido hidróxi-sulfónico (7) y ácido sulfónico verdadero (8) pueden tener lugar solamente después que han sido rotos los grupos condensados (5, 6, 7).

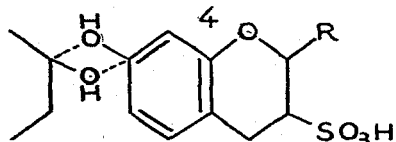
La cantidad de grupos oxhidrilo fenólico presentes en el quebracho aumenta con el incremento en alcalinidad. Aplicando sulfito de sodio, que proporciona mayor cantidad de iones sodio, se espera que el



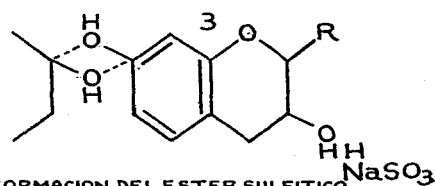
CATEQUINA DE QUEBRACHO OLIFICADA



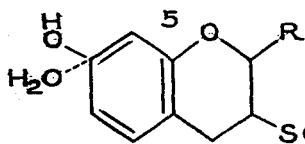
ALCOHOL DESOLIFICADO



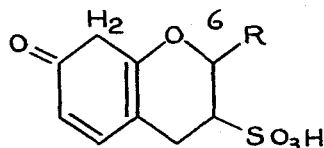
ESTER SULFÍTICO IONIZADO



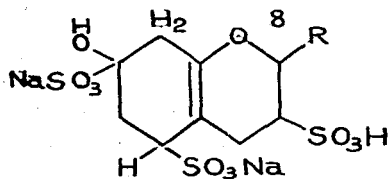
FORMACION DEL ESTER SULFÍTICO NaSO₃



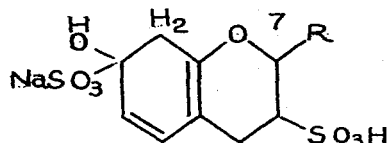
DESOLIFICACION DEL OXHIDRILO FENOLICO



FORMA CETO



ACIDO SULFONICO VERDADERO



ACIDO HIDROXISULFONICO

equilibrio del éster sulfítico se establezca a un nivel inferior, y que se formen más compuestos del tipo ácido hidroxí-sulfónico y ácido sulfónico verdadero.

Stiasny, en varias ocasiones, señaló la importancia de las valencias secundarias de los grupos oxhidrilo para el proceso del curtido. Las propiedades de rendimiento, así como penetración y fijación parecen estar íntimamente relacionadas con la disponibilidad de oxhidrilos fenólicos. Cuando se aplican pequeñas cantidades de SO_2 a una acidez cercana a pH 5.00 se forman pequeñas cantidades de compuestos del tipo ácido sulfónico, conservando así cierta cantidad de oxhidrilo fenólico en la forma condensada o condensable. Cuanto más SO_2 se aplica y cuanto más elevado sea el pH durante el tratamiento, más compuestos del tipo ácido sulfónico son formados. Mientras que el quebracho se hace más y más soluble al agua, y, como los ácidos no descomponen los compuestos hidroxí-sulfónicos, cada vez más resistentes a los ácidos, hay menos oxhidrilos fenólicos disponibles para la condensación. El carácter polar de los compuestos se intensifica y la cohesión entre las moléculas y el tamaño de las partículas se reduce. Por lo tanto, las propiedades químico-coloidales del quebracho muy polimerizado y fuertemente olificado se transforman gradualmente, dando por resultado la formación de sustancias de carácter cada vez más cristaloides, reduciéndose o perdiéndose las propiedades tánicas del extracto.

b) PARTE EXPERIMENTAL.

Para las pruebas experimentales de sulfitación se tomaron en cuenta los siguientes datos:

Según Lepetit, Dollfus y Gansser,² el procedimiento de sulfitación consiste en hervir el extracto natural de quebracho, en solución concentrada, con bisulfito de sodio, sulfito de sodio o con una mezcla de ambos durante varias horas.

Según P. Chambard,³ la sulfitación en autoclave consiste, esencialmente, en preparar en caliente una solución de extracto concentrada y someterla a la acción de los reactivos durante varias horas a una presión de 2 Kg. y temperatura de 130°C.

El bisulfito, sulfito o la mezcla de ambos se añade en forma pulverizada.^{2*}

Las sulfitaciones se efectuaron en un autoclave de cobre, de aproximadamente 2 litros de capacidad con manómetro de 0 a 4 Kg., marca Ashcroft y termómetro de 200 a 380°F.

Para cada sulfitación se emplearon 100 gr. de extracto de quebracho natural, sólido, y se le añadieron 140 cc. de agua destilada hirviendo y se sometió la mezcla a 2 Kg. de presión durante 1 hora, al cabo de la cual el quebracho se disuelve completamente. Se añaden entonces los reactivos y se somete la mezcla a 2 Kg. de presión durante 8 horas. Al cabo de este tiempo el extracto sulfitado se pasa a un vaso de vidrio y se deja enfriar durante una noche, efectuando el análisis al día siguiente.

Se hicieron tres series de sulfitaciones:

1ª serie. Con *bisulfito de sodio*. 95% NaHSO_3 al 3, 4, 5, 6, 8 y 10%.

2ª serie Con *sulfito de sodio*. 98.1 Na_2SO_3 al 3, 4, 5, 6, 8 y 10%.

3ª serie Con *mezcla de bisulfito y sulfito* al 1.5-1.5; 2.0-2.0; 2.5-2.5; 3.0-3.0; 4.0-4.0; 5.0-5.0%.

Los cálculos se hicieron sobre los sólidos totales de extracto natural.

Los análisis se efectuaron según el método oficial de la American Leather Chemists Association.¹

c) ANALISIS CUANTITATIVO DE LOS EXTRACTOS SULFITADOS

1a. serie. Bisulfito de sodio

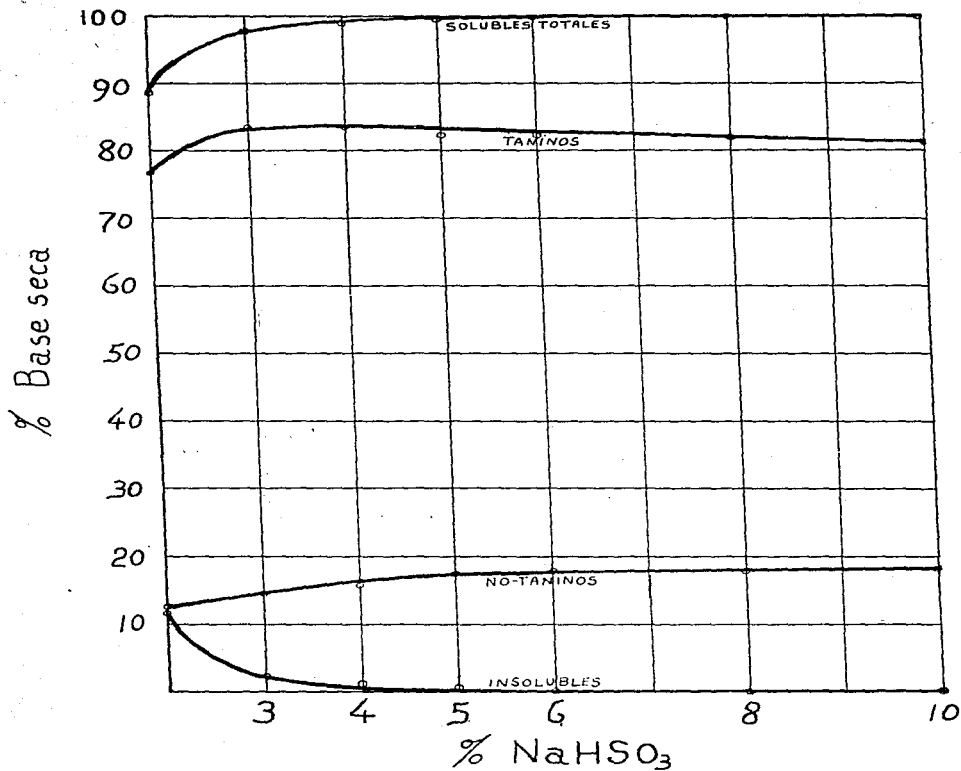
	3%	4%	5%	6%	8%	10%
Sólidos totales	37.71	38.46	37.11	38.15	41.86	40.00
Solubles totales	36.96	37.95	36.78	38.10	41.86	40.00
No-taninos	5.50	5.85	6.46	6.80	7.42	7.32
Insolubles	0.75	0.51	0.33	0.05	0.00	0.00
Taninos	31.46	32.10	30.32	31.30	34.44	32.68
Humedad	62.29	61.54	62.89	61.85	58.14	60.00

Base seca

	3%	4%	5%	6%	8%	10%
Sólidos totales	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Solubles totales	98.01	98.67	99.11	99.86	100.00	100.00
No-taninos	14.58	15.21	17.40	17.82	17.72	18.30
Insolubles	1.99	1.33	0.89	0.14	0.00	0.00
Taninos	83.43	83.46	81.71	82.04	82.28	81.70

Polvo de piel. American Standard lote No. 18, núm. 18157.
Gráfica 1.

GRAFICA 1



2a. serie. *Sulfito de sodio*

	3%	4%	5%	6%	8%	10%
Sólidos totales	38.16	37.63	39.35	40.16	38.38	39.28
Solubles totales	37.91	37.53	39.35	40.16	38.38	39.28
No-taninos	3.71	6.85	8.22	8.00	9.66*	12.04*
Insolubles	0.25	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00
Taninos	29.20	30.68	31.13	32.16	28.72	27.24
Humedad	61.84	62.37	60.65	59.84	61.62	60.72

Nota: * Los taninos no fueron agotados completamente.

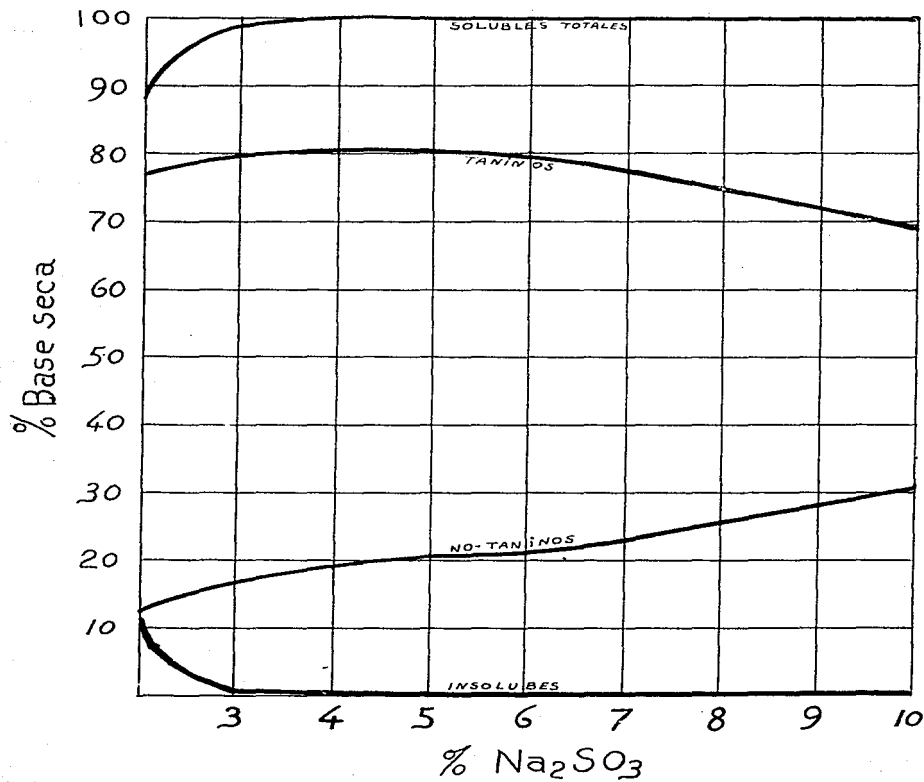
Base seca

	3%	4%	5%	6%	8%	10%
Sólidos totales	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Solubles totales	99.34	99.73	100.00	100.00	100.00	100.00
No-taninos	22.82	18.20	20.88	19.92	25.16	30.65
Insolubles	0.66	0.27	0.00	0.00	0.00	0.00
Taninos	76.52	81.53	79.12	80.08	74.84	69.35

Polvo de piel: American Standard lote No. 18, núm. 18157 en los cuatro análisis primeros. American Standard lote No. 18, núm. 18138 en los dos últimos análisis.

Gráfica 2.

GRAFICA 2



3a. serie. *Mezcla bisulfito y sulfito.*

	1.5%	2.0%	2.5%	3.0%	4.0%	5.0%
Sólidos totales	38.60	36.36	38.85	38.90	40.00	39.13
Solubles totales	37.40	36.16	38.33	38.90	40.00	39.13
No-taninos	5.23	5.38	7.74	5.62	8.60*	8.24*
Insolubles	1.20	0.20	0.02	0.00	0.00	0.00
Taninos	32.17	30.28	31.09	33.28	31.40	30.89
Humedad	61.40	63.64	61.15	61.10	60.00	60.87

Nota: * Los taninos no fueron agotados completamente.

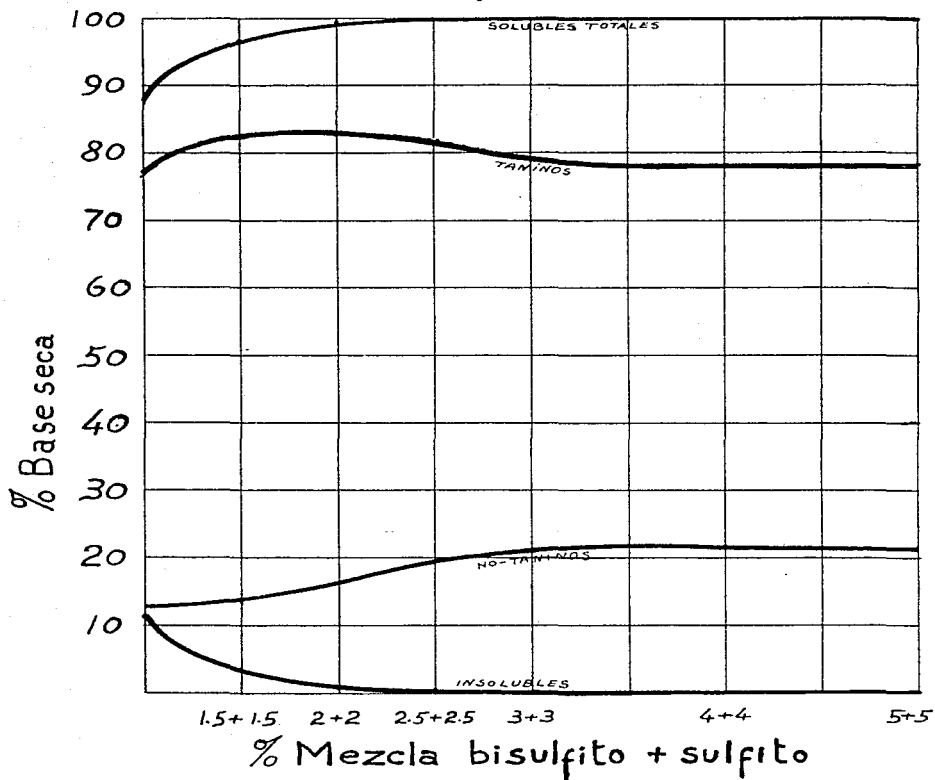
Base seca.

	1.5%	2.0%	2.5%	3.0%	4.0%	5.0%
Sólidos totales	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Solubles totales	96.89	99.44	99.94	100.00	100.00	100.00
No-taninos	13.54	16.17	19.92	14.44	21.50	21.05
Insolubles	3.11	0.56	0.06	0.00	0.00	0.00
Taninos	83.35	83.27	80.02	85.56	78.50	78.95

Polvo de piel: American Standard lote No. 18, núm. 18157 en los tres primeros análisis. American Standard lote No. 18, núm. 18133 en los tres últimos análisis.

Gráfica 3.

GRAFICA 3



CAPITULO IV

EMPLEO EN CURTIDURIA

Como agente curtiente, el extracto de quebracho se emplea para toda clase de cuero. Para el curtido de cueros livianos se emplea principalmente el extracto sulfitado y se usa generalmente mezclado con extractos de hemlock o de corteza de encino. Para cueros pesados, como suela, correaes, etc., siempre se emplea mezclado con otros materiales, ya que el extracto de quebracho no contiene los azúcares necesarios para formar ácidos, que son indispensables en esta clase de curtido.

Según varios autores, el extracto de quebracho natural es mucho mejor que el sulfitado para obtener cuero de buena calidad, pero presenta la dificultad de su escasa solubilidad al agua fría y los sedimentos que forma. Los procesos de curtido modernos están basados en la rapidez, para los cuales es adecuado el extracto sulfitado, ya que tiene un gran poder de penetración. Según Mezey, es el extracto de quebracho sulfitado el que ha abierto el campo al método rápido de curtido.

En México se emplea principalmente el extracto de quebracho sulfitado, conocido comúnmente como quebracho soluble al agua fría. Existen en el mercado extractos de quebracho sulfitados en diferentes proporciones.

CONCLUSIONES

1. Para obtener un extracto de quebracho libre de insolubles, en las condiciones experimentales antes descritas, fué necesario:

Con bisulfito de sodio, 6%.

Con sulfito de sodio, 5%.

Con mezcla, 3% bisulfito y 3% sulfito.

2. Se puede afirmar que el extracto de quebracho natural y el extracto de quebracho sulfitado son dos materias curtientes distintas, aunque su origen sea el mismo.

3. Se observa que la disminución en taninos es menor empleando bisulfito o mezcla de bisulfito y sulfito, que empleando sulfito solamente.

4. Una de las ventajas del extracto de quebracho, es que se puede sulfitar a la proporción deseada.

5. Como el extracto de quebracho se emplea generalmente mezclado con otros curtientes, se deberá tener en cuenta el análisis del quebracho, así como su grado de sulfitación y las propiedades de los extractos que se mezclen.

BIBLIOGRAFIA

1. A. O. A. C., "*Official and Tentative Methods of Analysis*", Washington, p. 111. 1945.
2. BRAUNSCHEWIG, T. D., J. Am. Leather Chem. Assoc., 39, 254-280, 1944.
2. BRAUNSCHEWIG, T. D., J. Am. Leather Chem. Assoc., 40, 186-215. 1945.
3. CHAMBARD, P., "*La Tannerie*", Gauthier Villars, Paris, II, 222, 1937.
4. JAMET, A., "*La Tannerie*", Gauthier Villars, Paris, I, 398-443, 1936.
5. LEPETIT, Dollfus and Gausser, D. R. P. 167095.
6. MEZEY, E., "*El Quebracho Colorado y su Extracto Tánico*", Editorial Labor, S. A., Buenos Aires, 1946.
7. REDLICH, Pollak and Jurenka, D. R. P. 212876.
8. TURLEY, H. G., and Cronin, F. P., J. Am. Leather Chem. Assoc., 37, 462-475. 1942.
9. TURLEY, H. G., Sommerville, I. C. and Cronin, F. P., J. Am. Leather Chem. Assoc., 36, 329-338, 1941.
10. VILLAVECCHIA, V., "*Química Analítica Aplicada*", Editorial Gustavo Gili, S. A., Barcelona, II, 737, 1944.

BIBLIOTECA CENTRAL

U. N. A. M.