

Universidad Nacional de La Plata

FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA



Nº 286 (2)

Contenido en materia curtiente en corteza
de acacia mollissima de la Provincia de
Buenos Aires

por

RAUL M. GONZALEZ



Nº 286 (2)

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA

"CONTENIDO EN MATERIA CURTIENTE EN CORTEZA DE ACACIA MOLLISSIMA

DE LA PROVINCIA DE BUENOS AIRES"

Trabajo presentado para optar al Grado de
Doctor en Bioquímica y Farmacia p o r

RAUL M. GONZALEZ

!Trabajo realizado en la Cá-
!tedra de Farmacognosia de
!la Facultad de Química y
!Farmacia de La Plata.-----
!-----

13374
1949

P a d r i n o d e T e s i s :

D O C T O R R A U L N I C O

A M I S P A D R E S

Señor Decano:

Señores Profesores:

Elevo a vuestra consideración, cumpliendo disposiciones reglamentarias, el presente trabajo mediante el cual aspiro lograr el título de Doctor en Bioquímica y Farmacia.

Quiero dejar constancia de mi agradecimiento a todos y cada uno de los que directa e indirectamente me prestaron su valiosa colaboración durante el desarrollo del plan de trabajo trazado; en especial al Dr. Jerónimo Angli por facilitarme dos libras de polvo de piel de su propiedad, controladas por el Comité Internacional, imposibles de conseguir en los momentos actuales y por sus oportunos consejos. Al Dr. Manuel G. Escalante, Jefe de Trabajos prácticos de la cátedra de Botánica, que con toda gentileza me ha asesorado en la parte botánica, y a la Dirección del Laboratorio de Ensayo de Materiales e Investigaciones Tecnológicas (L. E. M. I. T.) agradezco el haberme permitido consultar la valiosa bibliografía especializada con que cuenta ese Laboratorio.

Al Dr. Raúl Nico, bajo cuya dirección he trabajado, corresponde un párrafo aparte; su orientación permanente, su preocupación constante por allanarme las dificultades que en el desarrollo de todo trabajo se presentan, su estímulo cotidiano hicieron posible este modesto trabajo, por todo ello, mi sincero agradecimiento.

**"CONTENIDO EN MATERIA CURTIENTE EN CORTEZA DE ACACIA MOLLISSIMA
DE LA PROVINCIA DE BUENOS AIRES"**

PLAN DE TRABAJO

1º) Primeras materias curtientes de origen vegetal

I.- Fuentes naturales de materiales curtientes

II.- Revisión de las fuentes naturales de materiales curtientes.

2º) A c a c i a m o l l i s s i m a

3º) Taninos y métodos de valoración de materias curtientes.

4º) Muestras analizadas- Método de valoración empleado- Resultados obtenidos.

5º) Comentarios y conclusiones

6º) Bibliografía

INTRODUCCION

Es de importancia capital en la vida económica del todo país poder abastecerse a sí mismo utilizando en lo posible todos los recursos que le brindan sus fuentes naturales de primeras materias para la industria. Debemos pues valorar plenamente la fortuna que significa para nuestro país poseer su propia fuente para la elaboración de extractos curtientes.

La República Argentina, en ese aspecto se encuentra solidamente respaldada por sus grandes extensiones de bosques de quebracho, pero es necesario tener presente que nada puede adelantarse en cuanto a posibilidades de reserva de esa riqueza forestal, los quebrachales.

La finalidad de este modesto trabajo es hacer conocer, divulgando en la forma más amplia posible, una especie botánica de gran valor industrial: la Acacia mollissima cuyo cultivo en Sud Africa ha alcanzado una gran importancia. Esta especie no se cultiva extensamente en nuestro país ni tampoco está plenamente valorada en sus amplias posibilidades industriales.

Como en los momentos actuales, las autoridades correspondientes, han emprendido en el país un plan de forestación de gran alcance pretendemos llamar la atención de las mismas acerca de las reconocidas ventajas que se obtendría en el desarrollo del plan con el cultivo intensivo de esta Acacia.

Brevemente citaremos algunas de esas ventajas ya que el lector podrá documentarse en los capítulos siguientes.

Incrementaríamos nuestras reservas forestales con una valiosa especie de rápido desarrollo contribuyendo además a la economía del país con una segura fuente potencial de tanino. Su cultivo en gran escala puede suplir en cantidad y calidad nuestras reservas naturales de materiales curtientes, y la corteza agotada de su contenido en tanino puede convertirse en un valioso aporte a la industria de la elaboración de pulpa de papel lo que adelanta el gran valor económico de este árbol.

Con el objeto de ilustrar al lector acerca del panorama de fuentes naturales de materiales curtientes presentamos en capítulo I de este trabajo un resumen de las especies botánicas que mas contribuyen a la fabricación de extractos curtientes vegetales utilizados en la industria y las dificultades que deben enfrentar determinados países por falta de primeras materias o agotamiento de las reservas de éstas.

En el capítulo II exponemos un resumen dedicado íntegramente a la Azacia mollislim y a divulgar la ventaja de la utilización de su tanino en la industria del curtido.

Los capítulos restantes comprenden una breve descripción de los métodos de valoración de los materiales curtientes, exponemos con todo detalle el método de valoración por nosotros utilizados y consignamos en forma de cuadro los resultados obtenidos sobre determinaciones efectuadas en 21 muestras.

C A P I T U L O

P R I M E R O

PRIMERAS MATERIAS CURTIENTES DE ORIGEN VEGETAL

I.- Fuentes naturales de materiales curtientes.-

II.- Revisión de las fuentes naturales de materiales curtientes.-

I.- FUENTES NATURALES DE MATERIALES CURTIENTES

La amplitud de las fuentes naturales de materiales curtientes es muy grande como puede apreciarse en la lista publicada en el libro "Modern Practice in Leather Manufacture" del que es autor John A. Wilson (1). Comprende gran variedad de especies clasificadas botánicamente y cuyo contenido en tanino ha sido determinado por métodos oficiales. A pesar de ello la industria mundial del curtido es abastecida en sus necesidades por un reducido número de fuentes naturales de materiales curtientes y algunas corren el peligro de desaparecer por su explotación intensiva o bien por el ataque de plagas. Estas fuentes son en orden de importancia: el Quebracho, la Acacia mollissima, el Mirabalano, el Castaño, el Valonia y el Sumaquo.

El material curtiente puede localizarse preferentemente en la corteza, la madera, la raíz, los frutos, las hojas, etc. En el cuadro siguiente presentamos en forma ordenada algunos ejemplos de preferente localización del material curtiente y la especie botánica correspondiente (2)

<u>C o r t e z a</u>	<u>M a d e r a</u>
"Hemlock" o Pino del Canadá	Quebracho
Acacia mollissima	Encina
"Manglo" o Mangrove	Castaño
	Urunday
	Tizorah

F r u t o s

Valonia

Divá - divi

Mirobalano

H o l a s

Sumo o

Sumaque

Carbir o

Carbier

R a i o o s

Canaigre

A continuación transcribimos una estadística de consumo mundial de materiales curtientes vegetales en el intervalo comprendido entre los años 1927 y 1936. En ella puede advertirse que la demanda de Quebracho, Mirobalano y Valonia se mantiene, el Castaño y el Sumaque pierden terreno y que la Acacia mollequina aumenta en su consumo ya que ocupa el 2º lugar, después del extracto de Quebracho.

COMERCIO INTERNACIONAL DE MATERIAS CURTIENTES VEGETALES

	<u>QUEBRACHO</u>		<u>C. DE A. MOLLISSEIA Y SU EXTRACTO</u>		<u>MIROBALANO Y SU EXTRACTO</u>		<u>EXTRACTO DE CASTAÑO</u>		<u>VALONIA</u>		<u>SUMAQUE</u>	
<u>Año</u>	<u>Unidades de tanino en tns.</u>	<u>Comercio mundial %</u>	<u>Unidades de tanino en tns.</u>	<u>Comercio mundial %</u>	<u>Unidades de tanino en tns.</u>	<u>Comercio mundial %</u>	<u>Unidades de tanino en tns.</u>	<u>Comercio mundial %</u>	<u>Unidades de tanino en tns.</u>	<u>Comercio mundial %</u>	<u>Unidades de tanino en tns.</u>	<u>Comercio mundial %</u>
1927	183.900	63.5	41.300	14.2	32.600	11.2	16.600	5.7	11.300	3.9	4.400	1.5
1928	192.400	69.7	31.600	11.5	21.200	7.6	15.500	5.6	11.000	4.0	4.300	1.6
1929	147.000	65.5	29.800	13.2	20.600	9.2	12.500	5.5	11.200	5.0	3.600	1.6
1930	138.400	62.4	34.200	15.4	21.200	9.5	14.700	6.6	9.900	4.5	3.600	1.6
1931	147.900	67.0	30.300	13.7	20.400	9.2	11.200	5.0	8.100	3.7	3.000	1.4
1932	163.300	70.7	30.500	13.3	17.600	7.7	7.100	3.1	9.200	4.0	2.700	1.2
1933	185.100	71.5	33.100	12.8	20.800	8.0	7.700	3.0	9.400	3.6	2.800	1.1
1934	189.800	70.8	36.200	13.5	22.800	8.5	5.200	1.9	11.900	4.4	2.300	0.9
1935	151.900	62.0	48.900	20.0	25.000	11.2	6.300	2.6	10.400	4.2	2.700	1.1
1936	143.100	63.0	54.700	20.1	22.000	9.7	5.600	2.5	9.100	4.0	1.700	0.7

"Leather World", 29, 1394 (1937); Edward, H.W., Black Wattle (Acacia mollissima), The Vegetable Tanning Materials of India, Part. V, Dohra Dun, Forest Research Institute, 15, (1945).-

Presentamos a continuación al lector una breve reseña de los países que se destacan como productores de materiales curtientes vegetales y además las especies botánicas utilizadas en su industria, completando la información con datos referentes a especies de indudable valor local en determinados países, y que si bien no han alcanzado figuración notoria en el mercado internacional, constituyen un valor económico de importancia. Como surge de la estadística que antecede, el extracto de quebracho ocupa el primer lugar en el consumo de la industria mundial del curtido lo que coloca a nuestro país «su principal productor» en una situación de privilegio.

En realidad al hablar del quebracho debemos hablar de los "quebrachos colorados". Estas especies del género Schinopsis, cuya distribución geográfica es típicamente sudamericana, abarcan una gran zona boscosa en el norte de nuestro país, comprendiendo la parte oriental del Chaco y Formosa, norte de Santa Fé, Noroeste de Santiago del Estero y Noroeste de Corrientes, extendiéndose hasta el Sud del Paraguay, formando bosques naturales sobre cuyo origen poco se sabe (3).

Los quebrachales cubren zonas en la que las precipitaciones anuales son bastante abundantes, con un promedio de 800 a 1100 mm.

La especie de mayor importancia en nuestro país es la que se conoce comercialmente como "quebracho colorado chaqueño" (Schinopsis Molle) de la familia de las Anacardiaceae, primera materia en nuestro país,

en la industria de extractos curtientes vegetales. Constituye la especie dominante en los quebrachales de la parte oriental del Chaco y Formosa, Norte de Santa Fé, Noroeste de Santiago del Estero y Noroeste de Corrientes.

Estos árboles adquieren gran desarrollo, alcanzando hasta 20 mts. de altura y el diámetro del tronco es en muchos ejemplares superior a 1 metro.

La corteza es de color castaño grisáceo, las hojas son simples, de color verde oscuro, de 5 a 6 cm. de largo y 1 a 2 cm. de ancho.

Su fruto es una samara esclerificada de 2 a 4 cm. de largo y 7 a 12 mm de ancho.

El le o presenta 2 zonas marcadamente distintas, la albura o s mago de color blanco rosado y el duramen o corazón de color castaño rojizo que se acentua a medida que se estaciona. La raíz es muy fuerte, profunda y extendida, imputrescible, con un elevado contenido en tanino y en la actualidad también se la industrializa.

Otra especie del norte argentino es el "quebracho colorado santiagueño" (Schinopsis Lorentzii) que domina en los quebrachales de la extensa región semi árida de Santiago del Estero y Tucumán, oeste del Chaco y Formosa y este de Salta y Jujuy. Alcanza hasta 25 metros de altura y 1,50 metros de diámetro, su corteza es de color gris oscuro, sus hojas de 12 a 20 cm. de longitud son imparipinadas y de un color verde oscuro. Tambien se lo utiliza aunque en menor escala en la fabricación de extracto curtiente.

Otra variedad es el "quebracho colorado cordobés" u "huevo quebracho" (Schinopsis Lorentzii var. marginata) cuya distribución geográfica es mas difícil de precisar debido

a la forma discontinua en que se presenta. Fué inscripto por Ingler como Schinopsis marginata y tambien mencionado por el Dr. Angel Cabrera como distribuido en Tucumán y Jujuy en un trabajo titulado "Anacardiaceas austroamericanas". Este autor lo considera una variedad de Schinopsis Lorentzii por su similitud con esta especie.

En la publicacion ya mencionada (3) los autores describen una nueva especie de Schinopsis, el Schinopsis heterophylla comunmente llamado "Quebracho colorado mestizo" que se caracteriza por su marcado polimorfismo foliar. Parece habitar unicamente en zonas de transición donde las areas de distribución del Schinopsis Balansae y del Sch. Lorentzii se superponen creciendo allí asociados mas o menos en igual proporción.

Debido a la circunstancia mencionada y por algunos caracteres comunes a ambas especies es probable que se trate de algun híbrido natural lo que justificaria el nombre vulgar con el que se lo designa.

CONTENIDO DEL TANIÑO EN EL DURAZNO DE LAS ESPECIES ARGENTINAS DEL
GENERO SCHINOPSIS (3)

<u>Nombre vulgar</u>	<u>Nombre científico</u>	<u>T a n i n o</u>
"Q. colorado cordobés" u "horco quebracho".	<u>Schinopsis Lorentzii</u> var. <u>marginata</u>	12
"Q. colorado santiaguense"	<u>Schinopsis Lorentzii</u>	17
"Q. colorado mestizo"	<u>Schinopsis heterophylla</u>	19.5
"Q. colorado chaqueño"	<u>Schinopsis Balansae</u>	20

Es un hecho comprobado que la explotación de estas especies tan valiosas se ha realizado en forma desmedida y carente de todo control encontrándose en la actualidad su existencia seriamente comprometida. Debemos tener presente además la lentitud de su crecimiento ya que se admite que el máximo de rendimiento para la explotación industrial de los quebrachos colorados se logra cuando los ejemplares alcanzan 150 años de edad lo que pone en evidencia la dificultad en repoblar los bosques en explotación.

La industria de extractos curtientes en nuestro país muestra su preferencia por el "Quebracho colorado ohaqueso" como primera materia para su elaboración, con un rendimiento de su madera del 31 - 33 % de extracto de una riqueza en tanino cercana a 70 % y que ha llegado a ser el extracto tánico de mayor consumo en el mundo.

En la actualidad existen en el país 23 fábricas de extracto de quebracho y 4 en el Paraguay.

Damos a continuación una estadística de la producción consumo local y exportación, en toneladas, del extracto de Quebracho en la Argentina durante los años 1936 a 1944 (4)

<u>Año</u>	<u>CONSUMO LOCAL</u>			<u>EXPORTADO</u>			<u>Produc. total</u>
	<u>Soluble</u>	<u>Insoluble</u>	<u>Total</u>	<u>Soluble</u>	<u>Insoluble</u>	<u>Total</u>	
1936	8.065	3.179	11.244	63.390	127.413	190.803	202.047
1937	7.291	3.871	11.162	74.016	155.250	229.266	240.428
1938	9.230	3.702	12.932	67.426	119.500	186.926	199.900
1939	9.729	3.873	13.602	72.601	160.254	232.855	246.457
1940	8.923	3.513	12.436	48.159	91.275	139.434	151.870
1941	11.191	3.710	14.901	49.326	107.815	157.141	172.042
1942	16.499	2.928	19.427	58.117	97.010	155.127	174.554
1943	24.681	2.255	26.936	82.632	93.519	176.201	203.137
1944	27.130	2.225	29.355	74.628	84.793	159.421	188.776

y la participación de las provincias y territorios en la producción de extracto de Quebracho durante el año 1943.

Provincia de Santa Fe	48.7	%	
Territorio del Chaco	34.7	"	
Territorio de Formosa	12.0	"	
Provincia de Santiago del Estero	3.0	"	
Provincia de Jujuy	1.6	"	
			100.0 %

De la madera total industrializada en el año 1943 correspondió el 87 % a la proveniente del Quebracho colorado chaqueño y el 13 % a la del Quebracho colorado santiaguense.

Otro ejemplar de la flora de nuestro país que se industrializa por el contenido en tanino de su madera es el "Urunday" (Astronium Balansae) que acompaña en las formaciones boscosas al Quebracho colorado chaqueño. Al norte de Resistencia, en algunas zonas, existe en la proporción del 25 % sobre tal formación de bosque.

Es un árbol de tronco recto de 15 a 20 metros de alto y de un diámetro de 0,50 a 0,60 mts. y su aspecto es muy semejante al del Quebracho chaqueño. Su tronco carece de ramas hasta los 10 mts. de altura, sus hojas son caducas, su ^{su} borde aserrado y color verde oscuro, son además imparipinadas. Sus flores que son muy pequeñas tienen una coloración amarillo verdosa. El fruto es una drupa.

Su madera contiene de 14 a 16 % de tanino de propiedades muy semejantes a las del tanino del Quebracho aunque el color del extracto es algo mas oscuro.

Transcribimos a continuación, con el fin de ilustrar al lector, un cuadro que refleja la producción y exportación del extracto de "Urunday" en la Argentina desde 1938 a 1944 (4).

<u>A ñ o</u>	<u>Producción</u> <u>toneladas</u>	<u>E X P O R T A C I O N</u>	
		<u>Toneladas</u>	<u>V a l o r</u> <u>món</u>
1938	21.024	5.848	1.040.564
1939	14.620	2.815	556.089
1940	5.840	1.432	372.125
1941	8.616	2.119	661.034
1942	9.591	2.191	676.239
1943	9.020	1.854	557.604
1944	7.460	1.954	653.126

También en el norte de nuestro país encontramos una especie indígena el "Cebil" (Piptadenia marocarpa) que es conocida además por los siguientes nombres vulgares: "Acaña cebil" "Cebil rojo" y "Curupay". Su distribución geográfica comprende las provincias de Catamarca, Salta, Jujuy y Corrientes y los territorios de Formosa, Chaco y Misiones.

Su contenido en tanino localizado en la corteza es según Wilson de 10 a 15 % y su explotación constituye una pequeña industria local ya que es totalmente absorbida en la zona de su producción.

En lo que respecta a la Acacia mollissima su cultivo en Sud Africa ha alcanzado un desarrollo tal como fuente de primera materia de extracto curtiente, que consideramos de verdadera importancia el divulgar algunas de sus características en cuanto a origen, silvicultura propiedades de su tanino etc. Presentamos en el capítulo segundo de este trabajo un resumen en el que el lector podrá informarse.

Poco tanino localizado en su corteza en elevada proporción y ya hemos visto en la estadística transcripta en la página 6 que ocupa el segundo lugar en el consumo de extractos curtientes en la industria mundial del curtido. Podemos adelantar además que su uso se está generalizando cada día más.

Consideramos a continuación brevemente el panorama que ofrece EE. UU. de Norteamérica. Este país posee una importante fuente natural de materias curtientes en sus extensas plantaciones de Castaño americano (Castanea dentata) que contribuyen en primer término en el suministro de primera materia para la elaboración de extractos curtientes.

Los bosques de Castaño se encuentran distribuidos principalmente en Maine, Michigan, Mississippi, Alabama y Arkansas. El Castaño es un árbol de gran desarrollo, alcanza alturas de 18 a 30 metros, sus hojas son simples, alternas, de forma oblonga u oblonga lanceolada, presentando un ápice agudo y un margen aserrado. El tanino se encuentra localizado en su madera en la proporción de 8 a 10 %.

La explotación de esta fuente de riqueza en E.E.UU. de Norte América prosigue sin cesar pero desgraciadamente esta especie está condenada a desaparecer por obra de una peste que fué descubierta en Nueva York en 1904 y que practicamente ha terminado con la mayor parte de las plantaciones de Castaño. No se ha logrado todavía contrarrestar el efecto causado por el agente específico de la enfermedad, un hongo, (Endothia parasitica), que crece dentro de la corteza y del cambium y produce esporos que son diseminados por el viento, la lluvia y los animales a cientos de kilómetros propagando así la enfermedad.

Si los árboles atacados, lo han sido ya adultos y llegan antes de morir a una edad cercana a los 25 años pueden ser aprovechados en la industria. Se estima que mas del 80 % del extracto de Castaño que se prepara en E.E.UU. de Norte América lo es de plantas muertas.

Con el objeto de resolver este problema y ante la imposibilidad de lograr su eliminación con agentes terapéuticos se han emprendido estudios para obtener híbridos resistentes a la enfermedad. En efecto, la División de Plantas Industriales, dependiente del Departamento de Agricultura está realizando en Maryland una tentativa de hibridación en base al Castaño de China (Castanea mollissima) y al Castaño de Japón (Castanea crenata) que son mucho mas resistentes al ataque de las plagas. Pero con ello no resuelve E.E.UU. de Norte América su problema por cuanto ésta es una solución a largo plazo ya que se tardaría de 50 a 100 años en desarrollar un plan de forestación en base a las nuevas especies obtenidas.

El extracto de Castaño se comercializa en dos formas: líquido y sólido. Este último tiene una riqueza de 68 a 70 % de sustancias curtientes.

En el año 1939 en que EE.UU de Norte América absorbió las 3/4 partes de los materiales curtientes utilizados en la industria mundial, el extracto de Castaño ocupaba, según lo revela la estadística que acompañamos, el segundo lugar.

CONSUMO DE TANINO BASICO O MATERIAL CURTIENTE EN EE. UU. DE NORTE AMERICA EN EL AÑO 1939

<u>Extracto de:</u>	<u>Toneladas con 25 % de tanino</u>
Quobacho	176.500
Castaño	123.000
Mangrove	21.750
Mirobalano	18.500
Acacia mollissima	15.250
Valonia	14.500
"Spruce"	12.000
Roble	7.000
"Hemlock"	4.000
Garbier	4.000
Sumaque	3.000

Otra de las fuentes naturales de materiales curtientes de que dispone E.U. de Norte América es el Mangrove (Rhizophora spp.). Estas especies de gran valor como primeras materias para la elaboración de extractos curtientes tienen una gran dispersión geográfica que abarca preferente toda la zona de clima tropical.

Las plantaciones de mayor desarrollo las encontramos en el Archipiélago Filipino y por el gran tamaño que presentan estos árboles son considerados indígenas de esa región. Son varias las especies que existen en las islas Filipinas especialmente en las de Luzon y Mindanao. En esta última isla la producción anual de corteza, que es donde se encuentra localizada la materia curtiente, alcanza a 50,000 toneladas de las que se obtienen 36,000 toneladas de extracto con una riqueza en tanino de 55 %. En este archipiélago los bosques de Mangrove forman verdaderas selvas impenetrables por lo que se cree que la superficie ocupada por estas especies está sobre-estimada.

En la isla de Madagascar la especie dominante es el Rhizophora racemosa que cubre una extensión calculada en 90,000 hectáreas lo que da una idea de su importancia como fuente de reserva de materiales curtientes.

En Australia son varias las ~~especies~~ Mangrove que encontramos. Con el fin de ilustrar al lector presentamos a continuación una lista de las mismas en la que indicamos además el contenido en tanino de la corteza de cada una de ellas:

<u>Especie</u>	<u>Tanino %</u>
Rhizophora sp.	36.0
Bruguiera sp.	35.5
Ceripe sp.	31.5
Xylocarpus sp.	29.2
<u>Promedio: 33.1 %</u>	

En Sud América encontramos extensos bosques en la costa del Ecuador predominando el Rhizophora mangle. La superficie cubierta por los bosques es muy difícil de estimar por tratarse la gran mayoría de regiones inexploradas. El contenido en tanino de la corteza de estos ejemplares alcanza generalmente al 25 % y el extracto obtenido es de inferior calidad.

También en la Guaya, francesa encontramos grandes plantaciones y el extracto curtiente elaborado en esa región es totalmente exportado a Gran Bretaña y Francia. El Mangrove en E.E.UU. de Norte América lo encontramos localizado preferentemente en el Sud, en el Estado de Florida y representado por varias especies entre ellas el Mangrove verdadero o americano (Rhizophora mangle), el Mangrove negro (Avicennia nitida) y el Mangrove blanco (Laguncularia racemosa) .

Dado el gran consumo del extracto de estas especies en la industria de E.E.UU. de Norte América en el año 1939 ocupaba el tercer lugar en el consumo interno, este país se ve

en la necesidad de importar ya sea cortezas provenientes del Archipiélago Malayo, Madagascar y Sud America, para elaborar el extracto o bien directamente el extracto sólido, con una riqueza en tanino del 55 %. Este extracto presenta el inconveniente de colorar el cuero con un intenso color rojo por lo que fué desplazado de la industria durante mucho tiempo.

También en este país en estos momentos ha alcanzado verdadera importancia como primera materia para elaboración de extracto curtiente el Canaigre (Rhynchospora alba). Ya anteriormente, y en el período comprendido entre los años 1880 y 1910 recibió mucha atención pero nunca llegó a ser un agente curtiente de gran utilización en la industria. En la actualidad constituye una esperanza para la industria del curtido en los EE.UU. de Norte América y es así como varios investigadores están estudiándolo desde el punto de vista de sus necesidades de cultivo y valor tecnológico de su tanino. (5), (6), (7), (8), y (9). Es una hierba erecta de pequeño porte que alcanza hasta 0,90 mts. de altura. Presenta hojas de forma oblongo-lanceoladas de hasta 0,30 mts. de largo, de limbo entero, ligeramente pubescente y cortamente pecioladas, su color es marrón verdoso. La raíz en la que se acumula el material curtiente es tuberosa fusiforme.

Esta especie crece espontáneamente en los EE.UU. de Norte América en Texas y Oklahoma extendiéndose hasta California.

Se encuentra tambien en Venezuela, Ecuador y México en terrenos de preferencia sueltos, arenosos y en zonas de clima semitropical.

A los 3 años la riqueza en tanino de la raíz alcanza al 25 - 30 % y se la cosecha anualmente. Extraídas las raíces son cortadas en láminas y secadas al sol, poseen elevado contenido en almidón por lo que el extracto curtiente debe ser obtenido en frío.

La India posee otra de las principales fuentes naturales de materiales curtientes constituida por los frutos del Mirobalano (Terminalia chebula). Originario de la India, Ceylan y Archipiélagos Sud Orientales de Asia. En la India se lo encuentra en bosques mixtos y en lugares elevados de mas de 1.500 mts. de sobre nivel del mar. Es un árbol de altura moderada, su corteza presenta una coloración marrón oscura posee a menudo hendiduras longitudinales. Su madera es muy dura y de gran resistencia por lo que es usada en materiales de construcción y en la fabricación de implementos agrícolas.

Su fruto, en el que se localiza el tanino, es una drupa muy dura que alcanza su madurez desde noviembre hasta marzo. De forma ovobada, elipsoidal u ovoide tiene de 2.5 a 5 cm. de longitud. Su coloración es amarillenta o marrón anaranjada. Circula en el comercio procedente de diversas especies de Terminalia además de la chebula, la T. pallida, la T. travancorensis y probablemente la T. citrina ya que los frutos de todas estas especies son conocidos como de mirobalano.

Se cosechan en la madurez, una parte cae espontáneamente y el resto se recoge golpeando las ramas con varas apropiadas. Luego son secados al sol y puede en algunos casos quitarse el epicarpio leñoso que presentan por medio de un prensado.

El contenido en sustancia curtientes puede depender del grado de madurez y de la época de recolección y está comprendido entre 25 y 35 %. Es un tanino muy astringente y de lenta velocidad de penetración en la piel. Corrientemente no se lo utiliza solo sino asociado a otros extractos curtientes por su elevado poder fermentativo. Es el único extracto curtiente que se fabrica en la India y se comercializa en ²formas: fluido y seco. Este último tiene un contenido en tanino de 59 a 60 %. Es conocido desde el año 1800. y tiene gran aceptación en el mercado internacional a tal punto de ocupar el cuarto lugar en el consumo de materiales curtientes en EE. UU. de Norte América en el año 1939.

Preferentemente en Grecia, los Balcanos Meridionales y Asia menor encontramos otra especie cuyos frutos tienen un elevado contenido en tanino, el Valencia (*Elaeagnus agillona*).

Florece anualmente pero sus frutos necesitan previamente 2 años de madurez para ser utilizados. Son bollotas recubiertas de escamas que en el comercio reciben el nombre de "trilla" y son muy ricas en tanino.

La cosecha se efectúa por recolección a mano o bien por volteo castigando las ramas con varas especiales, siendo de mejor calidad el producto cosechado a mano. El rendimiento por ejemplar bien desarrollado es de 400 a 600 kilos de frutos, cuyo

contenido en sustancia curtiente depende del grado de madurez siendo los menos desarrollados los mas ricos en tanino. La riqueza media en tanino de estos frutos es la siguiente:

Sustancia curtiente....	{ Valonia o fruto	29 %
	{ "Trilla"	40 "

Se distinguen 2 suertes comerciales: de Esmirna y de Grecia siendo los frutos mas estimados los de Esmirna que es donde se encuentra el centro mas importante de su comercio. La exportación alcanza a 65,000 toneladas anuales de las cuales 10,000 son absorbidas por EE.UU. de Norte América. En Esmirna se fabrica el extracto curtiente seco, en polvo, soluble en agua y con una riqueza en material curtiente de 64 - 65 % . Es muy apreciado para el curtido de cueros para suelas siendo muy utilizado en Alemania, Italia o Inglaterra, solo o asociado a otros extractos curtientes.

Queda por presentar al lector en esta breve reseña el Sumac o Sumaque como fuente internacional de primera materia para elaboración de extractos curtientes.

El Sumaque (Rhus coriaria) es una especie cultivada en grandes extensiones en Sicilia y el oeste de Asia. Es un árbol de mas o menos 6 metros de altura que posee hojas cortamente pinneladas, un raquis alado pubescente hacia el ápice. Sus foliolos en número de 9 a 15 son de forma oval u oblonga con el borde dentado y alcanzan una longitud de 35 a 50 mm. y se caracterizan

por ser pubescentes. El material curtiente se encuentra localizado en las hojas que deben ser recolectadas en el momento de su madurez que se reconoce por el color. Cuando la hoja adquiere una coloración rojiza debe iniciarse la cosecha, que comienza por lo general al tercer año. Las primeras en ser cosechadas son las hojas inferiores en los meses de mayo a junio, continuando en julio con las de mas arriba y en los meses siguientes con las mas altas.

Se procede inmediatamente al secado y separación de ramas, ramitas y demás material extraño, presentándose las hojas secas en el comercio con un contenido en tanino de 30 %.

El extracto de Sumaque se comerciaba antiguamente en forma líquida pero en la actualidad se presenta en polvo, con un contenido en material curtiente del 64 % y es empleado preferentemente para curtidos de colores claros en cueros de calidad.

Si bien las especies ya enunciadas aportan una contribución valiosa a la industria mundial del curtido existen otras que no han alcanzado la difusión y preferencia en el uso que las anteriores pero constituyen tambien fuentes potenciales de tanino y llegan a tener en muchos casos una explotación local de alguna importancia.

Merecen citarse:

El "Hemlock" o Pino del Canadá (Tsuga canadensis) que es otra de las fuentes de materiales curtientes naturales de que puede disponer E.E. UU. de Norte América. Se encuentra formando zonas boscosas especialmente en Pensilvania y Michigan.

El material curtiente, en la proporción del 7 a 12 % , se encuentra preferentemente localizado en la corteza. Su extracto fué desplazado del mercado europeo por el extracto de Quobacho y en la actualidad se industrializa casi exclusivamente en E.U.U. de Norte América donde se lo utiliza asociado a otros extractos curtientes.

Otro de los vegetales utilizados en la industria por su contenido en tanino es el Gambir (Uncaria gambir). Su distribución geográfica comprende principalmente la península Malaya y las Indias Orientales.

Es un arbusto que puede ser cultivado sin mayores inconvenientes y el clima que mejor favorece su desarrollo es el comprendido entre 10° C por encima o por debajo del Ecuador en la India, China y Archipiélago Malayo. El material curtiente se encuentra localizado preferentemente en las hojas y ramas jóvenes.

Esta especie se desarrolla con mucha rapidez, después de transcurridos 2 años son cortadas las ramas jóvenes y las hojas, ya que se reproducen con mucha rapidez, de modo tal que pueden cosecharse 3 o 4 veces por año.

El extracto sólido de gambier circula en el comercio en forma de panes o pastillas con una riqueza en tanino que alcanza hasta el 55 %. Es muy apreciado porque se presta para baños mixtos de curtido asociado a otros extractos.

También figura ofertado por los industriales del ramo el extracto curtiente de Divi-divi. Con este nombre se designa al extracto obtenido de los frutos de la Caesalpinia coriaria. Arbol distribuido preferentemente en América tropical sobre todo en México, Brasil, Venezuela y Colombia. Lo hallamos también en la India y colonias Holandesas del Africa Oriental.

Este árbol puede alcanzar alturas de 7 a 10 metros produciendo a partir de los 7 años frutos, legumbres, de color pardo rojizo cuyo tamaño alcanza de 7 a 8 cm. de longitud presentándose en forma recurvada como consecuencia de la desecación.

El material curtiente se localiza en la legumbre y alcanza un contenido promedio de 45 a 50 % sobre material seco. El rendimiento por planta bien desarrollada es de 100 a 130 kilogramos de fruto seco que produce un extracto curtiente de primera calidad.

Una tentativa sobre la explotación de esta especie en México, con amplios detalles de su aprovechamiento industrial ha sido abordada por R. Ferrer (10).

La Acacia pyramantha Benth. cuyo cultivo se ha desarrollado mucho en Australia, de donde es originaria, tiene en ese país una importancia de primer orden. El material curtiente se localiza en la corteza en una proporción del 26 al 50 %.-

También es originario de Australia el Eucalyptus occidentalis var. natrungensis conocido en esas regiones como "Red mullet". Es un árbol de gran desarrollo. Posee tanino en su corteza en la proporción de 34 a 57 %.-

II.- REVISION DE LAS FUENTES NATURALES DE MATERIALES CURTIENTES.-

Ya habiamos adelantado la importancia desde el punto de vista económico que significa para un país el tener asegurada su propia provisión de material curtiente de origen natural.

Es necesario tener presente una serie de factores que convergen para hacer suponer que esas fuentes naturales puedan correr el riesgo de disminuir en forma considerable. Esos factores son: en primer término la explotación abusiva de las mismas luego el gran desarrollo alcanzado por la industria del curtido, la gran demanda de cueros durante la última guerra y en ciertos casos las plagas como ocurre en EE.UU. de Norte América donde las plantaciones de Castaño que son su fuente mas importante de tanino natural están seriamente amenazadas por el ataque de un hongo como ya se expresó anteriormente. Es, previendo esta posible escasez de materiales curtientes, que en varios países se está despertando la conciencia de la necesidad de una revisión de su flora nativa tendiente a obtener nuevas fuentes de tanino para cubrir la gran demanda de la industria.

Nuestro país no ha enfocado todavía este problema porque no ha tenido necesidad de ello ya que su producción de extracto de Quebracho cubre sus propias necesidades y queda un saldo exportable en el que siempre se han mostrado interesados diversos países.

Convendría, sin embargo, intentar un estudio amplio de algunas especies nativas que por datos reunidos en la bibliografía por nosotros consultada podrían ser motivo de una posible fuente de tanino.

Merceden tenerse en cuenta entre otras la Caesalpinia melanocarpa cuyo nombre común es "Guayacan". Es un árbol de frutos indehiscentes, de folíolos glabros de 0,4 a 0,8 cm. de longitud. Se encuentra distribuida en Tucumán, Chaco, Santa Fé, Santiago del Estero, Catamarca, Salta y Jujuy acompañando las formaciones boscosas de los quebrachos. Según Wilson el tanino se encuentra distribuido en su fruto (legumbre) en la proporción del 15 a 23 % y en su madera en un 8 %.

La Piptadenia cebil conocida también como "Cebil negro". Es un árbol de 18 mts. de altura, sus hojas presentan de 10 a 16 pares de folíolos opuestos y hasta 24 a 40 foliolúlos lineales agudos de $\frac{1}{2}$ mm. de largo. Su distribución geográfica comprende las provincias de Salta, Jujuy y Tucumán. Su tanino se localiza en la corteza en la proporción -según Wilson- del 15 %.

La Piptadenia rigida conocida vulgarmente por "Curupay-rá" o "Curupay-rá", también la encontramos en nuestro país en Misiones, Corrientes y Formosa, extendiéndose su distribución al Paraguay. Posee tanino localizado preferentemente en la corteza en un 20 - 25 % (Wilson).

Otra Leguminosa del norte de nuestro país es la Peltophorum dubium cuyo nombre vulgar es "Ibirá - puitá". Es un árbol de gran porte, alcanza hasta 30 mts. de altura y su diámetro llega en algunos ejemplares a 2,50 mts. Se encuentra en Misiones, Corrientes, Santa Fé y Chaco. Posee tanino en su corteza en la proporción del 31 % (Wilson).

La Acacia caven conocida comunmente por "Arono" "Aronita" o "Espinillo". Contiene tanino en su fruto en un 18 a 21 % y en la corteza en un 6 %.

El Persoa linguo vulgarmente llamado "lingño" es un árbol de 25 a 27 mts. de altura, muy frondoso, de tronco recto, su corteza es de superficie muy rugosa presentando hendiduras longitudinales, su color es gris rojizo. Presenta hojas alternas, simples de limbo entero de forma elíptica y textura coriacea. Es una especie indígena distribuido en la gran superficie comprendida entre los ríos Limay y Neuquén. Según Arala (11) posee tanino en su corteza y de la lista publicada en la obra de Wilson (1) hemos extraído el valor del 17 a 19 % , como riqueza de material curtiente localizado en ella.

Otra posible fuente de tanino la constituye las Schinus spp. conocidos vulgarmente por "Lollo". En estas especies el material curtiente se acumula preferentemente en las hojas en la proporción del 19 %.

Una de las Anacardiaceas indígenas en nuestro país, la Lithraea molleoides, llamada vulgarmente "Lollo" "Chichita" "Lollo blanco" ya ha sido estudiada en nuestra Facultad bajo la dirección del Dr. Jerónimo Angli por la Dra. Betsy Biraben Scott que

encontró en hojas de esta especie un contenido en tanino de 10 a 25 %.

El Rumex crispus conocido por "Lengua de vaca" o "Romanza" es una especie argentina del mismo género del Damaigro, adelantando esta relación su interés en conocer si puede tener importancia.

Es una planta herbácea de raíz fusiforme, tallo anguloso, glabro, sus hojas son lanceoladas, agudas, muy onduladas y crespas en el margen. Se la encuentra en los terrenos húmedos e incultos de todo el país. El material curtiente se encuentra localizado en la raíz.

El país que mas se ha preocupado por revisar su flora nativa es sin duda EE.UU. de Norte América.

El desarrollo de nuevas fuentes de tanino es imperativo para este país por cuanto regularmente produce solo la mitad del extracto curtiente que utiliza su industria y ademas hay que tener presente la segura desaparición de su mayor fuente de tanino natural, el Castaño.

Ya desde el año 1928 se viene cumpliendo un plan en ese sentido, estudiándose la posibilidad de incorporación de especies foráneas con miras a disponer de fuentes potenciales de tanino.

El Departamento de Agricultura por medio de varias Reparticiones de su dependencia ha emprendido este estudio

que comprende: variedades de plantas, origen, condiciones óptimas de suelo y clima para el crecimiento, acceso a los centros de consumo, fuente de trabajo, valor de la tierra, costo de producción, calidad del tanino y sub-productos y valor curtiembre del extracto.

Entre los Institutos dedicados a esta investigación citaremos el Laboratorio de Investigaciones Regionales del Ito en Filadelfia, la División de Química e Ingeniería Agrícola, la División de Plantas Industriales y el Servicio de Conservación de Suelos. De los investigadores consagrados a la resolución de este problema merecen citarse Frey y Sievers. Existe un programa sobre el desarrollo y aprovechamiento de fuentes propias de tanino que ha sido expuesto por estos autores (12) en colaboración con la División de Pielos, Materiales curtientes y Cueros dependiente del Laboratorio de Investigaciones Regionales del Ito.

Debe ser citado además el trabajo del Dr. A. Russell sobre revisión de los Materiales curtientes naturales del S.E. de EE.UU. de Norte América y que comprende una serie de VIII publicaciones (13).

Otro de los investigadores que ha emprendido el estudio de la flora nativa del Sur de EE.UU. de Norte América y en especial en el estado de Florida es W. L. Orr que estudió gran número de especies que fueron analizadas y catalogadas en su contenido en tanino y distribución geográfica. Damos a continuación al lector algunos datos de especies comprendidas en este estudio y que pueden ser una posible fuente de tanino natural en los EE.UU. de Norte América (14).

<u>Nombre vulgar</u>	<u>Nombre científico</u>	<u>Parte empleada</u>	<u>Tanino %</u>
Live oak	Quercus virginiana	corteza	15
Duttonwood	Coccolobus erecta	madera corteza	8.4 22.-
- - - -	Swietenia mahoganí	corteza madera	15.8 6.5
Seagrape	Coccolobus uvifera	corteza madera	25.4 6.-
Australian pine	Casuarina equisetifolia	corteza	15.4
- - - -	Albizia Lobbek	corteza	15.-

De todas estas especies el Duttonwood es una verdadera adquisición para la industria del curtido ya que contiene tanino en bastante cantidad en madera, corteza y hojas, teniendo aplicación posterior en la fabricación de pulpa de papel y su leña se utiliza en el ahumado para la conservación de pescados.

Otra especie americana, el Rhus copallina es objeto de un detenido estudio por A. Russell, A. F. Sievers y I.D. Clarke (15) (16). Es en base al éxito del cultivo del Sumaco (Rhus

coriaria) especie europea de gran desarrollo en Sicilia que estos autores admiten la posibilidad de que el Rhus copallina se convierta en una posible fuente de reserva de materiales curtientes en los EE.UU. de Norte América.

También en Florida se están haciendo estudios sobre especies inferiores de robles (Scrub oaks) que comprenden el Quercus cinerea, el Q. laevis y el Q. marilandica como posible fuente de reemplazo del Castaño (17).

En cuanto a la introducción de especies foráneas, la gran tentativa que realiza EE.UU. de Norte América de incorporar a sus fuentes productoras, plantaciones de Acacia mollissima, la comentamos al lector en el capítulo siguiente.

Otro país que debe afrontar un serio problema en lo referente al abastecimiento de materiales curtientes vegetales es Francia.

La industria de curtiduría francesa consumía anualmente, antes de la última guerra, 25.000 toneladas de extractos tanantes con una riqueza en tanino del 100 % y en la imposibilidad actual de importar extracto de Quebracho de Acacia mollissima etc. debe recurrir a sus propias fuentes de materiales curtientes y a las de sus colonias. La producción durante los años 1941 y 1942 fué de 12.000 toneladas, cantidad muy inferior a sus necesidades (18).

Entre las especies a que se ve obligada a recurrir Francia para obtener materiales curtientes naturales figura el Tizerah (Rhus pentaphylla) que se encuentra preferentemente localizado en el Marruecos francés.

Es un árbol muy abundante en la zona montañosa, alcanza una altura de 3 a 4 mts. y su diámetro 16 a 18 cm. Su crecimiento es muy lento. Constituye actualmente una fuente de aprovisionamiento de materiales curtientes pero presenta el inconveniente de que las plantaciones se encuentran muy alojadas de los centros de consumo.

El tanino se encuentra localizado en la madera en la proporción del 23 % y en la raíz en un 29 %. El Marruecos oriental francés exporta alrededor de 32.000 toneladas anuales, siendo el rendimiento en extracto del 35 al 38 % con una riqueza en material curtiente del 30 %. La madera agotada encuentra aplicación excelente como combustible.

Otra de las fuentes eventuales de materiales curtientes a la que recurre Francia son las raíces de Bruyère (Erica scoparia) (18) abundantes en la región de Landes y Górcaga y que en los actuales momentos pueden jugar un papel importante como fuente de tanino. Desconocida antes de la guerra, es en la actualidad, en base a las determinaciones realizadas y que han sido suficientemente concluyentes, una nueva fuente de materiales curtientes naturales susceptible de ser explotada en mayor escala.

Las raíces se presentan en forma de cepas que se extienden muy superficialmente y que pueden ser cosechadas arrancándolas a mano con ayuda de un pico o pinza especial. Su riqueza en tanino está comprendida entre el 7.6 y el 14.6 %.

Son muy abundantes en la region de Córcega y con la circunstancia favorable de su proximidad a las usinas de elaboración con la consiguiente economía de gastos de transporte.

Con el empleo de estas raíces se logra un extracto de excelente calidad que permite compensar la falta de materiales curtientes por que atraviesa Francia.

Gran Bretaña es otro de los países que no descuida su riqueza nativa de materiales curtientes ni la de sus colonias y su preocupación queda reflejada en publicaciones como la titulada "Tanning Materials of the British Empire" editada ~~en~~ ~~de~~ ~~del~~ por el Imperial Institute de Londres que enfoca las posibilidades de primeras materias curtientes del Imperio Británico.

Y para terminar con este resumen que refleja la inquietud de algunos países para resolver su problema de escasez de primeras materias, mereced citarse en nuestro continente, el estudio que se realiza en Brasil sobre riqueza en tanino de vegetales nativos y foráneos (19) en un programa inicial sobre cierto número de especies. Algunas de las cuales se detallan en el cuadro a continuación:

<u>Nome vulgar</u>	<u>Nome científico</u>	<u>Parte emprego</u>	<u>Tanino %</u>
Barbatimão	Stryphnodendron barbatimao	corteza	22.6
Angarico	Piptadenia rigida	corteza	15.0
Acacia negra	Acacia docurrens var. mollis. (A. mollissima)	corteza	32.3
Aroeira brava	Schinus terebinthi- folius	corteza	8.8
Capixingui	Croton floribundus	corteza	7.7
Goiabeira	Psidium guajava	corteza	15.5
Jatobá	Rymenoca Stilbocarpa	corteza	19.1
Urucif	Byrsonima verbanifolia	corteza	20.3
Mangue vermelho	Rhizophora mangle	corteza	14.8

CAPITULO

SEGUNDO

ACACIA

MOLLISSIMA

En este capítulo expondremos al lector un resumen de las características principales de la Acacia mollissima, cuyo nombre científico es Acacia decurrens Willd. var. mollis (Willd), Lindl. (syn. Acacia mollissima Willd.) (20) conocida vulgamente como "Black Wattle", "Acacia centenario", "Aromo negro", de la familia de las Leguminosas-Mimosoideas, cuya corteza posee sustancias curtientes en cantidad tal que como habrá podido apreciarse en el cuadro transcripto en la página 6 ocupa el segundo lugar en la industria mundial de materiales curtientes vegetales, lo que adelanta ya la importancia de la misma.

Es un árbol cuyo desarrollo alcanza de 6 a 15 mts. de altura y su corteza deja ver un color rojizo en las fisuras, sus ramas presentan la particularidad de ser pubescentes y sus ramitas a veces anguladas. Posee de 8 a 20 pares de pinas brillantes en la cara superior de 5 a 15 cm. de longitud y de 30 a 60 pares de pínulas, densas de menos de 3 mm. de largo, presentando glándulas entre las pinas y otras en los entrenudos. Su follaje es oscuro.

Sus flores presentan una coloración amarillo clara y están agrupadas en número de 30 a 60 en capítulos. El cáliz campanulado está formado por 5 pétalos algo soldados entre sí. Posee numerosos estambres que a veces se encuentran unidos o agrupados (poliadelphos). Las anteras de pequeño tamaño no poseen glándulas conectivales. El ovario se caracteriza por ser alargado y con muchos ovulos. Su fruto es una legumbre con tendencia a lomento, es bivalvo y de coloración oscura, es además pubescente; su longitud está comprendida entre los 5 y 10 cm. y su ancho alcanza a los 6 mm. con la

particularidad de presentar la superficie entre las semillas contraída. Las semillas poseen una línea fisural que afecta la forma de una herradura, no tienen alburno y su funículo es persistente y de color ligeramente blanquecino.

Esta especie es de origen australiano país en el que, junto con la Acacia pyramidalis, se cultiva en cantidad apreciable.

Ella ha adquirido importancia fuera de su lugar de origen. Se han efectuado extensas plantaciones en Sud Africa y así ha cobrado una importancia tal que como hemos visto, hoy ocupa el segundo lugar en el mundo como fuente natural de tanino. La industrialización de esta Acacia se realiza en Sud Africa desde hace mucho tiempo como lo prueban las estadísticas que se acompañan (21).

<u>Año</u>	<u>Corteza toneladas</u>	<u>Extracto toneladas</u>
1896	3.380	--
1906	14.828	--
1916	50.868	439
1926	80.441	18.207
1936	74.165	34.236
1937	68.452	40.864
1938	64.656	29.005
1939	97.955	41.237
1940	72.522	58.662

Estos cultivos fueron desarrollándose en base a una política de colaboración entre los propios cultivadores que en la actualidad se encuentran asociados constituyendo la Unión Sud Africana de Cultivadores de "Wattle" (South African Wattle Growers Union) que se ha preocupado constantemente por la intensificación y mejorado de los cultivos.

Ademas esta Unión trata en todo momento de hacer conocer en el exterior el tanino de la Acacia melleocephala a los efectos de lograr una mayor demanda del mismo en la industria del curtido. Entre las publicaciones científicas tendientes a ello figura la titulada "The Story of Wattle" - The World Modern Tanning Material" que fué publicada bajo su patrocinio.

No obstante ser ésta acacia la preferentemente explotada existen en Sud Africa otras tres acacias que contienen tanino en su corteza y son conocidas bajo la denominación común de "Wattle" en sus variedades "Green" "Golden" y "Silver". Es necesario estar prevenido acerca de esa nomenclatura en la que el término de "Wattle" usado en común puede conducir a confusión y error.

Expondremos a continuación una breve reseña de las acacias mencionadas.

La Acacia decurrens Willd. var. dealbata F.V. Muell. syn. A. dealbata Link ("Silver Wattle") en los primeros tiempos se la confundió con la Acacia melleocephala lo que dió lugar a fraudes en la comercialización de su corteza por su inferior contenido en tanino.

Esta acacia al igual que la mollissima se cultiva en nuestro país en plantaciones aisladas pudiendolas diferenciar sobre todo por la época de la floración, ya que la variedad dealbata florece en julio y agosto y la mollissima en octubre y noviembre.

La Acacia decurrens Willd. var. normalis Benth. ("Green Wattle"). Investigaciones recientes han permitido comprobar que resulta mas resistente al ataque de los insectos y que su tanino es muy semejante en sus propiedades al de la Acacia mollissima lo que permite prever un rápido incremento en su explotación teniendo en cuenta que son dos variedades muy semejantes botánicamente y también en sus exigencias de cultivo.

La Acacia pyonantha Benth. ("Golden Wattle") cuyo cultivo no se ha desarrollado en Sud Africa en la misma proporción que en Australia lo que hace que su explotación ocupe un lugar secundario.

CULTIVO EN SUD AFRICA: La silvicultura de la Acacia mollissima ha sido estudiada con seria preocupación en Sud Africa donde su explotación ha alcanzado gran desarrollo. Se han efectuado estudios en cuanto a condiciones óptimas de suelo, clima, temperatura, promedio anual de lluvias y sembrado.

Este sembrado, en gran escala, se efectúa a voleo sobre la superficie ocupada por la plantación anterior. Con el fin de favorecer la germinación de las semillas son quemados los restos no utilizables de la plantación derribada, el fuego en esas condiciones acelera la germinación de la semilla quedando la superficie

sembrada y no se requiere ningún cuidado hasta que la planta nacida de la semilla tiene alrededor de 10 cms. de alto. A partir de ese momento y por medio de una reja arrastrada por un tractor son destruidas muchas plantas jóvenes pero se dejan líneas de 50 cm. de separación ilenas. Luego de este tratamiento los ejemplares son dejados crecer hasta alcanzar 1,20 mts. de altura lo que generalmente se logra a los 3 años. Son entonces entresacados a mano y solamente quedan filas de ejemplares a una distancia de alrededor de 0,60 a 0,90 mts. entre ellos. Transcurrido cierto tiempo son hechos nuevos raleos por hileras y dentro de ellas hasta alcanzar la densidad de plantación deseada que es de alrededor de 2.500 plantas por hectárea, a una distancia promedio de separación de 2 x 2 mts. entre los ejemplares y cuyo rendimiento final, a los 8 años, será de más o menos 20 toneladas de corteza fresca.

A la edad de 7 años los árboles han alcanzado una altura de 5 a 6 mts. o más y pueden ser derribados y despojados de su corteza o permitir su crecimiento para utilizar su madera o bien derribarse una parte de la plantación y permitir el desarrollo del resto.

Una vez que la superficie es despojada, se siembra, se quema el material no utilizable y se inicia otro ciclo similar.

Trabajos recientes indican que cuando el terreno sobre el cual se va a sembrar está cubierto de pasto o césped, es necesario previamente eliminarlos completamente, como así mismo, se ha comprobado que el trasplante de almácigos es mucho mejor que el sembrado directo.

El período de rotación mas apropiado para el descortezado no ha sido aún determinado, pero en Sud Africa está comprendido entre los 7 y los 10 años después de la cual el desarrollo del ejemplar aumenta muy lentamente y el contenido en tanino permanece constante o sufre un ligero descenso (15).

La rapidez de su aprovechamiento industrial hace de este cultivo una fuente de primera materia curtiente de gran importancia si se compara con el tiempo que debe transcurrir para la explotación industrial de las siguientes especies:

Castaño	10 a 20 años
Roble	50 años
Quebracho	150 años

En una explotación industrial en gran escala la cosecha se efectúa en dos formas: volteando previamente el árbol o descortezándolo en pie.

Se descorteza en primavera, cuando es mas activa la circulación de la savia y mejor aún después de una lluvia lo que permitirá un fácil descortezado arrancando la corteza en tiras desde abajo.

La corteza de acacia de procedencia sud africana se encuentra en el mercado en forma de rollos de 20 a 25 cm. de longitud o en pequeños trozos de 2 a 5 cm. o bien pulverizada. Esta corteza de exportación circula con una riqueza en

material curtiente asegurada en un contenido no menor del 33 - 35 %, con un 12 % de humedad.

Para obtener una producción de carácter industrial permanente hay que formular un plan anual estable. Por ejemplo: si se proyecta una empresa de producción constante de 2.000 toneladas de tanino anual habría que plantar aproximadamente 600 hectáreas por año y cortar otras tantas sobre una superficie total de 4.800 a 5.400 hectáreas.

El cálculo del costo de explotación de carácter industrial de una plantación de Acacia mollissima ha sido estudiado por Kidder (22) y por Kidder y Finney (23). Estos autores hacen un estudio completo del costo de producción de una plantación de 16.280.000 de ejemplares en California.

Aunque en el comercio de los materiales curtientes suele circular esta corteza como primera materia lo corriente es que llegue hasta el mercado consumidor el extracto de la misma, que es ofertado también por los fabricantes bajo el nombre de "Extracto de Mimosa" (x).

Se explica esto por la mayor ventaja

- (x) El nombre de Mimosa es usado frecuentemente como nombre comercial para el extracto de Acacia mollissima ("Blackattle") especialmente en Inglaterra y Francia. Esta denominación es incorrecta pues si bien la Acacia mollissima y el género Mimosa pertenecen a la misma familia y sub familia, sus tribus son diferentes. Es interesante consignar además el hecho de que varias especies del género Acacia poseen cortezas de apreciable rendimiento en tanino en tanto que no hay especies del género Mimosa cuya corteza sea lo suficientemente rica en tanino como para tener valor comercial.

económica que representa un menor gasto de transporte. El extracto curtiente es preparado a partir de la corteza fresca. Hemos visto que una hectárea produce alrededor de 20 toneladas de corteza fresca de las que se obtienen 5.5 toneladas de extracto sólido con 3.5 toneladas de tanino. Si cada hectárea produce 3.5 toneladas de tanino, para 2.000 toneladas de producción sería necesario disponer de una plantación sobre una superficie de 600 hectáreas a cosechar cada año en intervalos de 8 años.

Las características de esta corteza son: riqueza en material curtiente 34 a 39 % con un contenido en humedad del 12 %, teniendo un promedio de 10.5 a 11.5 % de soluble no tanino. El extracto sólido es garantido por sus fabricantes en un contenido en tanino del 60 % pero corrientemente tiene 63 %.

Puede presentarse en el comercio un extracto en forma líquida y su composición química con una densidad de 34° B²⁰ es la siguiente:

Sustancia curtiente	42.0 %
Sustancia no curtiente soluble	10.0 "
Insoluble	0.5 "
Agua	47.5 "

Las bondades de este extracto han trascendido por publicaciones aparecidas en la bibliografía especializada y una prueba de ello es el aumento de su uso en los EE.UU. de Norte América durante los años 1939 - 1944 - 1945.

CONSUMO DE EXTRACTO DE *A. MOLLISSIMA* EN EL UL. DE NORTAMERICA

1 9 3 9
Ins.

15.250

1 9 4 4
Ins.

37.246

1 9 4 5
Ins.

72.677

Gran Bretaña es otro gran consumidor de extracto de *A. mollissima* y en una publicación festejando el 25 aniversario de la British Leather Manufacturers' Research Ass. entre otras consideraciones sobre los problemas que estudia esa Asociación, al referirse a materiales curtientes hace presente que después de una investigación extensa, el Castaño está siendo reemplazado en Gran Bretaña, por el extracto de *Acacia mollissima*.

CULTIVO EN OTROS PAISES: Varicos países han intentado con éxito diverso el cultivo intensivo de *Acacia mollissima*.

En nuestro continente, Brasil ha desarrollado en los últimos años el cultivo de esta acacia en San Pablo y en los estados del sud abarcando las plantaciones una superficie de 12.000 hectáreas. La mayoría de estas plantaciones tienen ya alrededor de 8 años y en número suficiente han alcanzado madurez para convencer al Brasil de la conveniencia de ese cultivo y de extender sus plantaciones.

Transcribimos al lector una serie de determinaciones de contenido en tanino en corteza de ejemplares de distinta edad, cultivados en el Brasil (19)

<u>Edad de la planta analizada</u>	<u>Resultados expresados en material seco</u>
<u>Años</u>	<u>Tanino %</u>
4	36.1
6	28.0
8	32.0
12	32.6

En E.E.UU. de Norte América se intenta actualmente cultivar en forma intensiva esta acacia con el objeto de compensar la disminución de sus fuentes naturales de tanino. En el estado de California, cuyas autoridades contribuyeron con 110.000 dólares para financiar el plan, se encuentra radicada la tentativa de cultivo de mayor envergadura en base a un proyecto de Kidder (22) que es una autoridad en materia de suelos.

Kidder sostiene la posibilidad de que grandes plantaciones de esta acacia puedan ser exitosamente cultivadas en la región árida y brumosa de la costa del Pacífico.

El plan en desarrollo intenta alcanzar en un período de 10 años una superficie sembrada de 156.000 hectáreas y en plantaciones combinadas, en menos de 20 años, totalizar una superficie de 416.500 Ha.

El proyecto inmediato establece una superficie anual a sembrar no menor de 15.400 hectáreas que permitiría una cosecha de 325.000 toneladas de corteza para convertirlas en extracto curtiente para las necesidades de la industria interna.

Se agregaría al mismo tiempo un valioso aporte a la industria de la pulpa de papel ya que la corteza agotada, de su contenido en tanino, como veremos mas adelante, constituye una excelente primera materia para la fabricación de pulpa de papel y cartón.

Otras tentativas de cultivo fueron hechas por los franceses en Algeria, Africa del Norte sobre una superficie inicial de 35 hectáreas con resultado satisfactorio, al igual que en Marruecos donde tambien existen plantaciones.

El cultivo se ha extendido además a la isla de Madagascar donde primitivamente las plantaciones se realizaron en base al cultivo de la Acacia decurrens var. dealbata pero un posterior estudio de la A. mollissima llevó a reemplazar totalmente la primera variedad.

Es en base al éxito alcanzado por el cultivo de esta acacia en los países citados, y teniendo presente la similitud de la latitud geográfica de nuestro país con Sud Africa y Australia, que entendemos que la Acacia decurrens var. mollis, syn. A. mollissima Willd. es la variedad más indicada para formar en el país una nueva gran reserva forestal.

Es un árbol que requiere para su óptimo desarrollo un suelo arenoso que puede llegar hasta arenoso-arcilloso; la temperatura debe estar comprendida alrededor de los 18°C y sus raíces no requieren para su desarrollo mucha humedad. Cuando se reúnen las condiciones que anteceden esta acacia se desarrolla rápidamente y su adaptabilidad es tan grande que puede criarse también

en lugares donde las condiciones de suelo y clima no lo son del todo favorables.

En la provincia de Buenos Aires se ha difundido en el NE en la zona comprendida por los Partidos de San Isidro, Baradero, San Fernando etc. pero puede aconsejarse su cultivo en la amplia superficie de suelo arenoso del N. NO de la Provincia, en los Partidos de Adolfo Alsina, Pellegrini, Guaminí, Caseros, Trenque Lauquen, Rivadavia, Carlos Tejedor, Pehuajó, Bolívar, 25 de Mayo, General Villegas, General Pintos, Leandro N. Alem, Lincoln, Junín, General Arenales, buscando las regiones mas apropiadas y que mas necesitan población forestal.

Se lograría así un hecho de suma importancia como es el de incrementar nuestra riqueza forestal en estos momentos en que el país ha emprendido un gran plan de forestación y además estaríamos en posesión de una nueva fuente de material curtiente que podría asociarse al extracto de Quebracho.

En los nuevos grupos de plantaciones a formarse y en especial en la Provincia de Buenos Aires llamamos la atención sobre esta acacia, ya que cumpliendo el plan de forestación permitiría, llegado el momento de su industrialización conquistar la riqueza que significa poseer su propia fuente de materiales curtientes próxima a los centros de mayor consumo y además una serie de ventajas de indudable beneficio económico como ser:

- a) Protección del suelo a la erosión eólica.
- b) Enriquecimiento del suelo por un mayor aporte de materia orgánica.

- c) Formación de un estado de humedad ambiental que acompañado de la acción protectora sobre determinados vientos de la región contribuiría a formar un clima favorable.
- d) Defensa de la hacienda y frutales.
- e) Aprovechamiento de una serie de sub-productos que valorizan más aún el rendimiento del cultivo. Investigaciones recientes han probado que la corteza agotada de su contenido en tanino constituye un material de considerable valor para la elaboración de pulpa de papel ya que con sus fuertes fibras se ha logrado fabricar un excelente papel de embalar.

La corteza agotada, mezclada en partes iguales con madera, permite lograr un cartón de primera calidad.

El valor como abono de la corteza agotada también ha sido estudiado, encontrándose en sus cenizas una gran proporción de CaCO_3 (70 %) el que podría ser utilizado como abono.

En cuanto a la madera constituye un sólido puntal para minas, cercos y durmientes de ferrocarril. Se la utiliza también en la fabricación de cajones y cestos.

Por destilación destructiva produce un excelente carbón de leña, metanol, acetona y ácido piroleñoso.

En Marruecos las flores de las plantaciones son utilizadas para fabricar perfume, aunque su calidad es inferior al obtenido de las flores de la Acacia dealbata.

De la A. mollissima se obtiene también cierta cantidad de goma similar a la goma arábiga pero de calidad inferior.

Existen ya en nuestro país plantaciones aisladas de esta acacia pero son mas bien de carácter ornamental. Se originaron a raíz de la importación de las primeras semillas por los Dros. Adolfo Albina y Argerich. Este último en el año 1910 distribuyó semillas en los viveros de Cas'n Baradero, San Isidro, Las Heras, en el Delta, en Paraná y en Mendoza pero hasta la fecha no se llevó adelante ninguna tentativa de reproducción en escala.

En el Congreso Forestal y Frutal de la Provincia de Buenos Aires celebrado en noviembre de 1911 se propuso que se la denominara 'Acacia centenario' (24), nombre que ha persistido a pesar de que se la conoce también por 'Arce negro'.

En la actualidad se tiene poca experiencia en el país con respecto a esta especie desde el punto de vista industrial, pero se están efectuando tentativas de adaptación en escala.

En la Provincia de Buenos Aires, la Dirección de Política Forestal dependiente del Ministerio de Hacienda y Previsión realiza una tentativa de reproducción en el Vivero de San Francisco de Bellocq, Partido de Tres Arroyos.

Con el objeto de ilustrar gráficamente al lector y por gentileza de esa Dirección agregamos una serie de fotografías correspondientes al vivero de Bellocq donde están radicados los estudios de reproducción.



Detalle del desarrollo alcanzado por la Acacia mollissima en seis meses de enviverado.



Otra vista de enviverado de Acacia mollissima



Vista general de un almácigo de Acacia mollissima.



Vista de otra sección del vivero.

En Tartagal en la provincia de Santa Fé, una compañía particular, "La Forestal Argentina" S. A. posee un vivero en el que está realizando tentativas de adaptación de Acacia melleospina. Los datos que gentilmente nos suministraron permiten informar que esta compañía posee en la actualidad alrededor de 7.000 plantas cuya edad está comprendida entre los 7 y los 39 meses a contar desde la siembra y de un diámetro que oscila desde los 0.5 cm 1 1/2 cm. tomado a 1.30 mt. del suelo.

Muestras de cortezas de esa procedencia fueron analizadas y sus características, como así también el contenido en tanino de las mismas figuran en el cuadro y capítulo correspondiente.

EL TANINO DE ACACIA MELLEOSPINA: Con el objeto de promover a un mejor conocimiento del tanino de esta acacia es que hemos realizado en base a la bibliografía consultada, en su mayor parte sud africana, un resumen de las características del mismo.

En el estudio de la composición química y propiedades de este tanino, merece citarse en primer término la labor desarrollada por el Leather Industries Research Institute del Rhodes University College en Grahamstown, Sud Africa que se refleja en 2 de sus publicaciones (25) (26) en las que se estudia este tanino desde el punto de vista físico, físico químico y su aplicación industrial.

En la publicación (26) el lector encontrará con todo detalle el método de extracción del tanino de la corteza y su purificación hasta un grado admitido como suficiente para el estudio de su composición química y propiedades.

Este estudio se efectuó por diferentes métodos que pueden resumirse en operaciones de acetilación, metilación, brominación, oxidación o hidrogenación catalítica a presión.

Análisis de muestras de tanino de diferente procedencia muestran una relación constante entre C - H y O en la proporción aproximada de 15 C, 13 H y 6 O.

Una de las operaciones utilizadas para aclarar la compleja estructura de este tanino es la de acetilación (26) que tiene por objeto determinar la cantidad de grupos OH presentes en la molécula de tanino que serían, según algunos autores, los responsables de la actividad del tanino.

Stephen ha utilizado este procedimiento para taninos obtenidos de diferentes cortezas de distinta procedencia y sus conclusiones han permitido establecer una gran similitud en la cantidad de grupos OH presentes en la molécula de tanino y que es alrededor de 100.

Haciendo reaccionar el tanino purificado con cantidades insuficientes de anhídrido acético Stephen pudo separar en diferentes fracciones un tanino acetilado. Estas fracciones fueron a continuación completamente acetiladas y comparadas. Las diferencias químicas halladas indicarían que la muestra inicial estaría formada por más de un tipo de tanino.

Otros resultados experimentales permiten admitir la posibilidad de que estuviera constituido por numerosas y pequeñas unidades polimerizadas en micelas mayores, y esas micelas serían de tamaño variable en consonancia con el número de unidades de polimerización.

En los productos de degradación obtenidos pudo constatarse la presencia de catecol resorcinol y pirogalol, compuestos muy similares entre sí.

Titulaciones de conductividad con álcalis débiles muestran curvas de forma similar para el catecol, resorcinol, pirogalol y tanino de A. mollissima.

Por degradación con KNO_3 del tanino puro o sus derivados metilados se pudo identificar 2 productos en una mezcla de proporciones aproximadamente iguales de ácido verátrico (3 - 4 dimetoxibenzoico) y ácido trimetilgalico (3 - 4 - 5 trimetoxi-benzoico) lo que permite suponer que el tanino contiene los grupos pirogalol y catecol unidos a cadenas alifáticas.

En cuanto al estado fisicoquímico de las partículas, trabajos de Mich (27) admiten que se encuentran en un estado semicoloïdal y que en soluciones acuosas presentan una forma esférica y un radio de 0.1 a 0.4 μ .

Tratando soluciones acuosas con ácidos orgánicos o minerales a diferentes valores de pH parecería no ser afectado el tamaño de las partículas.

Es necesario tener presente en el estudio de la composición química del tanino la temperatura a que se efectuó la extracción de la muestra ya que determinaciones efectuadas por Stephen (26) permiten demostrar la variación del peso molecular del derivado acetilado del tanino por acción de la temperatura como se comprueba por los valores que se transcriben a continuación:

<u>Temperatura de extracción de la corteza.-</u>	<u>Acetil contenido %</u>	<u>Peso molecular</u>
8° C	31.5	1.670
55° C	36.5	1.950
55° C	39.2	3.000
70 - 80° C	36.5	3.230

POSIBILIDADES DE APLICACION DEL TANINO DE ACACIA MOLLEBANA EN NUESTRO PAIS:

La industria del curtido en nuestro país afronta sin inquietudes el problema de las primeras materias en la industria del curtido de pieles.

Poseemos nuestra propia fuente de pieles y el material curtiente es suministrado por los grandes quebrachales del norte del país, por lo que hasta el presente no se ha emprendido con la necesaria preocupación el estudio de un posible

refuerzo a la fuente de extracto curtiente -el quebracho- que poseemos.

Es necesario encarar la posibilidad de fomentar en el país la formación de una nueva reserva de material curtiente constituida por plantaciones de crecimiento rápido. Sugerimos en consecuencia se tenga presente a esta ocasión. Las plantaciones a lograrse en la Provincia de Buenos Aires, en especial, contarían con la ventaja de su proximidad a los grandes centros de elaboración y consumo.

El extracto curtiente que se obtiene de la corteza de la Acacia mollissima es completamente soluble en agua fría. Puede además ser incorporado al extracto de quebracho lográndose baños mixtos de curtido.

Presenta una serie de propiedades muy interesantes que creemos necesario divulgar. Transcribimos para un mejor conocimiento del mismo, un resumen de las conclusiones a que se arribara en el estudio de esas propiedades (25).

- a) El poder curtiente del moderno extracto de Acacia mollissima puede competir favorablemente con otros extractos curtientes.
- b) El contenido en azúcar es muy bajo y esto explica la costumbre de mezclarlo con extractos de elevado contenido en azúcar como el de mirbalano. El agregado de glucosa al extracto de A. mollissima es recomendable en lugar de olo.

- c) El pH natural es relativamente mas alto que la mayor parte de los demas extractos y su contenido ácido es muy bajo. Esto explica la costumbre de mezclarlo con extractos de mirobalano y castaño.
- d) El color del extracto compete favorablemente con otros extractos y ha sido considerado de mejor calidad en los años recientes.
- e) El extracto debe ser disuelto por debajo de los 88°C. con agitación enérgica para evitar el oscurecimiento por sobre calentamiento.
- f) Puede ser facilmente sulfitado y es usado mucho en esa forma como extracto blanqueador.
- g) Tiene una velocidad de penetración mayor que los demas extractos.
- h) Es altamente astringente y a un mismo pH tiene una mayor velocidad de reacción con el cuero que los demás extractos.
- i) El extracto de Acacia mollissima pierde menos tanino por fermentación que otros extractos.

Creemos conveniente además citar algunos pasajes de la memoria elevada por el Director of Forestry publicada en "Shoe and Leather Reporter" (227- nº 12 - 15 - 1942) con referencia al aumento del consumo de extracto de A. mollissima en EE.UU. de Norte América en los últimos años.

Los factores que promueven tal incremento son:

- a) La corteza de Acacia mollissima y su extracto son los dos materiales curtientes usados de preferencia en el Imperio Británico.
- b) Quebracho, Castaño y Acacia mollissima forman el mismo grupo curtiente y pueden ser reemplazados entre ellos en determinada proporción.
- c) No le es posible mantener a I.E.UU. de Norte América su fuente de primera materia para la fabricación de extractos curtientes -el Castaño- debido al ataque de un hongo, el Endothia parasitica, que está eliminando completamente la especie Castanea dentata.
- d) Por unidad de tanino, el tanino de A.mollissima está entre los más baratos materiales curtientes conocidos.

Con lo expuesto entendemos que no debe dejarse de lado la experiencia adquirida en otros países - Sud Africa y I.E.UU. de Norte América - sobre las ventajas que ofrece la utilización de este tanino en la industria del curtido.

Como última referencia en cuanto a las posibilidades de aplicación práctica del tanino de A.mollissima queda al mismo el amplio campo de los materiales plásticos.

En efecto, trabajos de William (23) en Sud Africa han permitido el desarrollo de un método de condensación de tanino de A.mollissima que produce un material termoplástico con un punto de fusión de 80°C.

C A P I T U L O

T E R C E R O

I.- T A B L A D O

II.- MÉTODOS DE VALORACIÓN DE MATERIAS CONTINENTES

I.- T A N I N O S

Tanino es el nombre genérico para un grupo de sustancias abundantemente distribuidas en la naturaleza en el reino vegetal y que poseen ciertas propiedades físicas y químicas características. Se conoce un solo caso de tanino de origen animal extraído del gorgojo del maíz (3 %) , del que por hidrólisis con ácidos diluidos se obtuvo dextrosa ácido gálico y un flobafeno rojo (29).

La palabra tanino aparece citada por primera vez en la bibliografía en 1797 en un trabajo publicado por Lellievre y Pelletier titulado "Sobre los nuevos medios de curtir cueros propuestos por Armand Seguin" en el cual el autor insinúa que el curtido resulta de una interacción del "principio astringente" para el cual sugería el nombre de Tanino = con la piel (30).

El nombre de tanino fué admitido por primera vez en el Diccionario de la Academia Francesa en 1835. Su etimología es "tan" que significa en inglés corteza pulverizada de roble.

Los taninos pueden caracterizarse por las siguientes propiedades:

- a) Son en general amorfos, raramente cristalinos.
- b) Tienen un sabor astringente.
- c) Dan coloración (tintas) con sales férricas.

- d) Son precipitados de sus soluciones por $K_2Cr_2O_7$ y por alcoholoides.
- e) Son precipitados por la gelatina de su solución, con la propiedad de convertir la piel en cuero.
- f) Sus soluciones desarrollan un profundo color rojo por agregado de ferricianuro de potasio.
- g) Son solubles rápidamente en agua fría dando soluciones coloidales.
- h) Todos ellos contienen polihidroxifenoles o derivados de ellos y en muchas ocasiones condensados en complejas cadenas cíclicas.
- i) Una parte de su molécula es hidrolizable por los ácidos originando derivados fenólicos y en algunas ocasiones d-glucosa.
- j) Calentados con ácidos, la gran mayoría de ellos, generan un anhidrido amorfo insoluble o "globafenos" que son sustancias de coloración roja o marrón prácticamente insolubles en agua, químicamente inertes y se presentan en la naturaleza asociados siempre a los taninos.

ETIOGENESIS: La fitogénesis de los taninos ha sido estudiada por distintos investigadores (31). Así Sachs lo hizo en semillas en germinación y Kraus y Krutcher en hojas, llegando el primero de estos investigadores a la conclusión de que el tanino se genera en las semillas en germinación a expensas de sus materias de reserva.

Es de importancia el papel de los glúcidos en la génesis de los taninos ya que muy a menudo se puede verificar la asociación en el vegetal de taninos y glúcidos en una misma célula lo que lleva a suponer que los taninos tendrían su origen en una transformación más o menos profunda de los azúcares por un proceso no conocido.

ESTADO NATURAL: Trabajos de A. Klescher en el año 1898 permitieron las primeras observaciones sobre el estado natural de los taninos en el interior de la célula. Se encuentran disueltos en el líquido protoplasmático o bien en solución en vacuolas especiales cuyo origen es el siguiente: la aparición del tanino en las células meristemáticas lo es en forma de minúsculos glóbulos coloidales. Estos se transforman, formando un coágulo en pequeñas vacuolas, las que por absorción de agua solubiliza el tanino y en el curso normal del desarrollo de la célula se van fusionando hasta formar una única vacuola que contiene el tanino en solución (50). Además son conocidas inclusiones celulares en las que el tanino se presenta asociado con otras sustancias en forma semisólida (tanoides).

Investigadores como Schmidt, Corin, Rosenthaler y Kossinann (51) han demostrado además que los taninos pueden presentarse al estado natural formando combinaciones complejas con heterosidos y alcaloides y también con mucilagos.

LOCALIZACION HISTOLOGICA: La localización histológica del tanino en el interior del tejido permite adelantar la presencia en el vegetal

y su distribución en los distintos órganos.

Los principales reactivos para la localización del tanino en los cortes vegetales son en base a soluciones de arsenito de sodio, de acetotungstato de sodio (Braemer), de molibdato de sodio, de acetato de zinc (Carpeno), de acetato de cobre (Gauthier), de cloruro férrico, de sulfato férrico y de dicromato de potasio.

Dentro de estos reactivos el de Braemer (tungstato de sodio 1 gr., acetato de sodio 2 g. disueltos en 10 cm³ de agua destilada) presenta ventajas sobre los reactivos en base a sales férricas puesto que otros constituyentes del vegetal pueden dar al igual que los taninos coloraciones parduzcas o verde oscuro con el hierro. En cambio los taninos con el reactivo de Braemer dan un precipitado marrón amarillento.

Según Musick (32) el acetato de cobre también presenta esa ventaja produciendo con los taninos un matiz marrón.

FUNCION DEL TANINO EN LOS VEGETALES: Numerosos autores han abordado el estudio de la función que desempeñan los taninos en los vegetales. Drabble y Hierenstein admiten la intervención del tanino en la formación de suber en el peridermo. En otros casos la presencia de tanino juega un papel en la mayor resistencia de la corteza al ataque de insectos.

Pick en sus trabajos encuentra cierta relación entre el contenido en tanino y pigmentos antocianicos y

llega a la conclusión de que con el aumento de pigmentos se nota una disminución del contenido en tanino. Este se encuentra siempre presente en las partes del vegetal en las que se generan los pigmentos antocianílicos.

Waage pudo demostrar la relación existente entre flavo-glucina y tanino ya que ambos se encuentran presentes en el vegetal en la misma relación.

El carácter de material de reserva ha sido señalado por numerosos autores entre ellos Wigand y Albo, y según Duignet los taninos se transformarían en glúcidos en los frutos carnosos y el incremento de azúcar correspondería a una disminución de tanino durante el proceso de maduración.

Otra función importante que se le atribuye a los taninos en la fisiología celular es la de participar en el proceso de migración de los hidratos de carbono bajo la forma de un heterosido tanoidico.

Existen sin embargo trabajos de Sachs que datan del año 1862 en los que adjudica a la materia tánica en la vida del vegetal el carácter de material de desecho, fundándose en su localización en corteza en muchos vegetales y en las hojas caducas en el momento de su caída.

CLASIFICACIÓN: La primera tentativa de clasificación de los taninos fué hecha en el año 1775 por Spielmann que los dividió en 2 grupos principales: "sub-astringentes" y "astringentes verdaderos". Esta clasificación fué ampliada por Bergius en 1778 que

intentó valorar el grado de astringencia por comparación de las coloraciones producidas por las sales de hierro.

Estas clasificaciones fueron abandonadas posteriormente al ampliarse los conocimientos sobre la estructura química de estos compuestos, que trajo también como consecuencia inmediata una dificultad grande en encontrar una clasificación racional.

Una de las primeras clasificaciones químicas basada en una de las propiedades químicas de los taninos -su comportamiento frente a las sales férricas- fué hecha en el año 1867 por Ilasivetz que sugirió clasificarlos en 3 grupos basados en el color azul dado por el pirogalol en presencia de sales férricas; el color verde dado por el catecol en presencia del mismo reactivo y el color rojo dado por el floroglucinol en presencia de madera de pino y ácido clorhídrico.

Esta clasificación fué objetada por Ette en el año 1869 quien estableció que taninos conteniendo núcleos de floroglucinol frecuentemente dan positiva la reacción del catecol.

Perkin y colaboradores hacen también objeciones a esa clasificación por el hecho de que los taninos y las asociaciones de pigmentos encontrados en las plantas generalmente contienen el mismo núcleo.

En el año 1842 Stenhouse teniendo en cuenta el comportamiento del floroglucinol frente al bromo divide los taninos en 2 grupos:

- a) Aquellos que precipitan con el Br. y que contienen el grupo floroglucinol y,
- b) Los que no precipitan con el Br y presentan el núcleo del pirogalol.

La clasificación de Stenhouse fué ampliada por Procter.

CLASIFICACION DE STENHOUSE-PROCTER: Agrupa a los taninos en 3 divisiones:

GRUPO I.- Aquellos taninos que dan una coloración azulada con el FeCl_3 , y por tratamiento alcalino generan pirogalol.

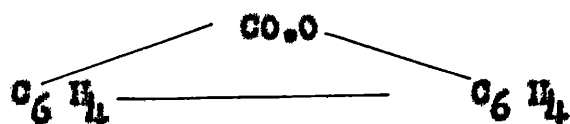
GRUPO II.- Taninos que dan: con el cloruro férrico una coloración verde, con el agua de Br un precipitado abundante; producen con tratamientos alcalinos derivados del pirocatecol y originan los llamados rojo de tanino (flobafenos).

GRUPO III.- Pertenecen a este, un reducido grupo de taninos que por acción del cloruro férrico generan una coloración rosado verdosa; dan con el agua de Bromo un precipitado indefinido, liviano semejante a un flobafeno.

Otra clasificación basada en la composición química de los taninos pertenece a Perkin y Everest. que los divide en:

I.- DEPSIDO TANINOS: Pertenecen a este grupo aquellos taninos que tienen en su molécula el grupo CO_2O (taninos gálicos).

II.- DIFENILMETILOLIDOS: que contienen en su molécula el grupo:



(taninos elágicos)

III.- FLOBATANINOS: aquellos que generan flobafenos.

Las reacciones consignadas en el siguiente cuadro permiten caracterizar los 3 grupos (33):

<u>Reactivo</u>	<u>Grupo I</u>	<u>Grupo II</u>	<u>Grupo III</u>
Fe Cl_3	azul	—	verde
$\text{H}_2\text{O.Br}$	no ppta.	no ppta.	ppta.
HCl y madera de pino	—	—	Reacción de floroglucina
Fusión alcalina	Acido gálico y pirogalol	—	Acido proto-catóquico
Calentamiento con glicerol	Pirogalol	—	Catecol
Formol y HCl.	no ppta. completamente	no ppta. completamente	ppta. completamente
Hidrólisis ácida	Acido gálico	Acido elágico	precipita rojos
Ac. acético y acetato de Pb	Precipita	—	no precipita

Es sin embargo la clasificación de taninos enunciada por Freudenberg en el año 1920 la que corrientemente se sigue en la actualidad. El autor divide a los taninos en 2 grupos principales:

GRUPO I.- Aquellos que pueden ser hidrolizados por acción enzimática (tanases) o tratamiento ácido (abarca los grupos I y II de la clasificación anterior)

GRUPO II.- Comprende los taninos que no son hidrolizables por ácidos o enzimas (tanases) y son llamados por Freudenberg "taninos condensados". Concretá florafenos.

Los núcleos benzoénicos en el primer grupo están unidos entre sí, formando complejas cadenas, por medio de átomos de oxígeno. En el segundo grupo los núcleos se unen directamente por medio de átomos de carbono.

El primer grupo comprende:

- a) ésteres de ácidos fenol carboxílicos entre sí o con otros oxilácidos (Depsidos).
- b) Ésteres de ácidos fenol carboxílicos con alcoholes poliatómicos y azúcares.
- c) Heterósidos de a) y b).

El segundo grupo, que no es hidrolizado por enzimas, es precipitable en general pero no siempre por el agua de bromo y cuando son oxidados en forma enérgica o sometidos a un tratamiento ácido fuerte condensan en cuerpos amorfos de alto peso molecular ("rojos" e flobafenos).-

II.- MÉTODOS DE VALORACIÓN EN MATERIAS CURTIENTES

Son numerosos los métodos propuestos por distintos autores para valorar materiales curtientes. Se pueden citar más de 90 métodos (34) índice del importante esfuerzo realizado.

Ilustramos al lector acerca de algunos de ellos al solo fin de respetar los antecedentes históricos y poner en evidencia la preocupación de los investigadores en el campo de la química analítica para resolver de una manera práctica y aceptable el problema que significa la determinación cuantitativa de materiales curtientes.

Hacemos presente además, que muchos de estos métodos no tienen ningún valor real y que por diversos motivos no han alcanzado a ser extensamente aplicados.

Las primeras tentativas de valoración de principios tánicos datan del año 1791, fueron sus autores Lavoisier, Vandermonde, Fourcroy y Berthollet y consignadas por Berthollet en su obra "Elements de l'Art de la Teinture" (35) fundándose en el mismo principio que la reacción de Bergius que valoraba cuantitativamente los taninos por colorimetría comparando las coloraciones generadas con sales de hierro con la diferencia de que el método de estos autores valoraba los taninos por gravimetría de sus sales de hierro.

Presentamos a continuación en una ordenación diferenciada algunos de los métodos propuestos para la valoración de los materiales curtientes naturales:

- a) Métodos por oxidación.
- b) " " precipitación por sales orgánicas
- c) " " " " inorgánicas
- d) " iodométricos
- e) " colorimétricos
- f) " refractométricos
- g) " por absorción con sustancias orgánicas (gelatina-casoína)
- h) " por absorción por polvo de piel.

De la totalidad de los métodos que presentamos brevemente a continuación en este capítulo hemos dedicado una atención un poco especial a un método refractométrico que fué ensayado con éxito en Sud Africa para valoración de tanino en pequeñas muestras de Acacia mollissima.

MÉTODOS POR OXIDACIÓN: Lowenthal fué el primero en aprovechar la oxidación del tanino para idear un método de valoración basado en el hecho de que el tanino es oxidado en solución ácida por $\text{K}_2\text{H}_2\text{O}_8$. Como indicador del punto final de la reacción utilizó indigo sulfonato sódico. Como las soluciones comerciales contienen además otras materias oxidables es necesario realizar 2 titulaciones, una de ellas de sustancias oxidables totales y otra eliminando el tanino por digestión con polvo de piel o solución de gelatina, la que fué sugerida por Esteourt.

En la práctica Lowenthal empleó una mezcla de solución de gelatina y sal común a la cual agregaba una pequeña cantidad de H_2SO_4 o HCl : Usando este método es necesario dejar la mezcla en reposo varias horas para poder filtrar sin dificultad. No obstante pequeñas cantidades de gelatina permanecen en solución y son oxidadas posteriormente en la determinación del "no tanino" por el KNO_3 .

Por otra parte el punto final de la reacción no es muy nítido por lo que este método ha sufrido algunas variaciones. Una de las modificaciones propuestas se debe a Procter en la que el exceso de gelatina en la determinación anterior es eliminado saturando el líquido con $NaCl$ y facilitando la filtración por el agregado de casín.

Bunt (I.Soc.Chem.Ind., 4, 263, 1885) (35) hace presente que un exceso de $NaCl$ puede ocasionar la precipitación de cierta cantidad de ácido gálico cuando este se encuentra presente en cantidad elevada.

METODO DE SIELIX (Bull.Soc.Chim.(iii) 2, 755, 1909) (36) precipita el tanino como sal de zinc y lo oxida luego con permanganato. Se utiliza una solución amoniacal de acetato de Zn para precipitar el tanino.

METODO DE GUILLOT, CORDEBAUD Y TUCAROV (Bull.Soc.Pharmacol., 41, 137, 1934) (37) se basa en el empleo como agente oxidante del bicromato de potasio.

El tanino es extraído con agua, primero, en frío, luego en caliente y precipitado por acetato de zinc amoniacal.

El excedente de bicromato es determinado finalmente por sulfato ferroso amoníaco.

Los autores han fijado para grupo de tanino el valor de un coeficiente de oxidación.

MÉTODOS DE VALORACION POR PRECIPITACION CON SALES ORGANICAS: MÉTODO DE LESPLÉTIER. (Collegium, pág. 375, 1910) (38). Precipita el tanino con acetato de zinc en medio amoniacal sobre un volumen de 100 ml. de solución de tanino con una riqueza aproximada de 4,65 g. de tanino por litro. El autor agrega 6 ml de la solución de acetato de zinc y filtra, después de 5 minutos de reposo, por papel S y S n° 605. El dato final se obtiene por desecación a 102 - 105°C y pesada.

MÉTODO DE RICHARD - PALMER (Silliman's Amer. J. Science, 3, 16, 196, 361) (39) Es un método volumétrico modificación del propuesto por Garland que precipita el tanino por medio de una solución de tartaro emético (2,611 g x litro) en presencia de cloruro de amonio.

Hay que tener presente que algunos taninos no precipitan en esas condiciones. Los autores sustituyen el cloruro por el acetato de amonio y precipitan el tanino por una solución valorada de tartaro emético que contiene 6,730 g de sal por litro. 1 ml de esa solución equivale a 0,01 g de tanino.

MÉTODO DE OSTERMEYER (Chem. News, 40, 181, 1879) (40) Valora el tanino por volumetría precipitándolo con una solución de sulfato de cincina (4,523 g/lit) con 0,5 ml de H_2SO_4 y 0,1 g de fucsina por litro. Cada ml de esta solución según el autor precipita 0,01 g de tanino.

MÉTODOS DE VALORACIÓN POR PRECIPITACIÓN CON SALIS INORGÁNICAS:

MÉTODO DE PARFET-PAYEN (Sec. Chem. Ind., 23, 645, 1904) (41) El fundamento del método consiste en valorar la acidez de la solución antes y después de eliminar el tanino como sal de calcio.

MÉTODO DE CASALIÁ. (Chem. Zeit., 3, 98, 1880) (42) Valora el tanino por precipitación con solución de sulfato de amonio y níquel. Un volumen de esa solución (1 ml) que precipita 0,01 g de tanino gálico es equivalente a 0,01497 g de tanino de roble.

MÉTODO DE JACKSON (Chem. News, 50, 179, 1884) (43) Agita las infusiones de tanino con carbonato de plomo filtra después de varias horas y calcula el tanino por pérdida de densidad, suponiendo que la densidad, de toda clase de tanino en solución al 1 % es de 1,0038.

MÉTODO DE DODGE (J. Amer. Leather Chem. Soc., 2, 38, 1907) (44) En este método se determinan los sólidos totales y los sólidos solubles por el método oficial (ALCA) y el tanino es precipitado por una solución de carbonato de plomo en lugar de utilizar polvo de piel.

MÉTODOS IODOMÉTRICOS:

MÉTODO DE RUSSLET (Z. Anal. Chem., 23, 584, 1884) (45) Describe un método de titulación de tanino por reacción con iodo.

100 ml de una extracción al 1 % de corteza es tratada con 20 ml de solución n/10 de iodo en frasco tapado y perfectamente lleno. Después de 12 horas el iodo libre es titulado con solución valorada de tiosulfato de sodio agregado en exceso y titulada por retorno con solución 0,1 N de I y engrudo de almidón como indicador.

METODO DE MOULLADE A. (J. Pharm. Chim., 22, 153, 1890) (46) El autor valora el tanino por iodo en presencia de bicarbonato de sodio, usando sulfuro de carbono como indicador indirecto.

En presencia de sustancias de comportamiento frente al iodo, similar al tanino, deben hacerse dos determinaciones en una de las cuales el tanino es precipitado totalmente con gelatina, y la diferencia entre dos titulaciones corresponde al tanino presente.

MODIFICACIONES DE GARDNER Y BODSON (Chem. Soc. Proc., 21, 275, 1908)

(47) Los autores sugieren que la solución titulada de iodo sea agregada en exceso, se agrega luego gota a gota solución de hidróxido de sodio hasta la desaparición del color y luego HCl concentrado hasta precipitación del iodo no absorbido el cual es valorado por solución de tiosulfato de Na.

METODOS COLORIMETRICOS:

METODO DE HINDSDALE (Chem. News., 62, 49, 1890) (48) Sirve para determinar tanino en cortezas. El autor prepara una solución de ferricizuro de potasio disolviendo 0,04 g en 500 ml de agua y agrega 1,5 ml de solución de cloruro férrico.

Por otro lado disuelve 0,04 g de tanino puro, (tanino gálico) secado previamente a 100° C en 500ml de agua y la denomina "solución de tanino".

0,8 g de corteza es agotada con agua caliente y a ese extracto se agregan 500 ml de agua fría. Se colocan 6 vasos de ppdo. sobre una

superficie blanca y se agrega en uno de ellos 5 gotas de la extracción y en los otros 4, 5, 6, 7, y 8 gotas de la solución de tanino respectivamente.

Se agrega a cada vaso 5 ml de solución de cloruro férrico y una última adición de 20 ml de agua a cada uno de ellos, después de transcurrido 1 minuto. El cambio de coloración se observa pasados 3 minutos. Los resultados son expresados en términos comerciales para tanino gálico.

METODO DE MITCHEL (Analist, 49, 505, 1924) (49) Se utiliza solamente en soluciones conteniendo tanino gálico y se basa en el color violeta que se desarrolla cuando reacciona el sulfato ferroso en presencia de galotanino y ácido tartárico.

METODO DE J. RAE (C.A., 23, 353⁹,) (50) Se aprovecha en este método la coloración que genera el molibdato de NH_4 frente al ácido tánico. Una solución al 10 % de molibdato de NH_4 genera en presencia de ácido tánico un color marrón rojizo estable en razón directa a la concentración de ácido tánico. El método es aplicable también para valorar ácido gálico, pirogalol y catecol. La solución patrón está constituida por una solución al 1 % de ácido tánico.

MÉTODOS REFRACTOMÉTRICOS: Dentro de los métodos expuestos para valoración de taninos, el presente, que con detalle se expone ha sido especialmente ensayado para valorar tanino en corteza de Acacia m-lligira por Woodhead (51) en Sud Africa que lo presentó como un

"Nuevo método rápido en el campo del análisis del tanino".

La Unión Sudafricana de Cultivadores de Wattle empeñada en un mejoramiento genético de las plantaciones de esta acacia solicitó la colaboración de Woodhead quien ideó este método basado en que el índice de refracción de la solución de tanino de Acacia mollissima es proporcional a la cantidad de tanino en la solución.

Además los "no taninos" parecen ejercer muy poca acción sobre el índice de refracción excepto a altas concentraciones. El autor sostiene que el método no tiene la pretensión de un alto grado de exactitud pero es ventajoso para efectuar rápidas determinaciones.

"Toma de muestra": Hay que destacar que la misma se logra directamente del tronco del vegetal en estudio, por ser muy pequeña la cantidad requerida, lo que favorece el normal desarrollo posterior del ejemplar objeto del análisis.

En la operación se utiliza generalmente un taladro para corcho nº 12 y se extraen dos muestras que deben ser logradas lo mas próximas posibles y del mismo lado del árbol. Si éste es demasiado delgado debe tomarse la segunda muestra sobre el lado opuesto y a la misma altura. Una de las muestras se utiliza para la determinación de humedad y la otra para la valoración de tanino.

TANINO: la segunda muestra es pesada hasta 2 decimales y colocada en un vaso de precipitado y agregadas 50 ml de agua. Se lleva a ebullición por 10 minutos, tomando el tiempo desde el comienzo de la ebullición. Se enfría el líquido y se pasa a un matras aferado de 250 cm³ y se enrasa lavando previamente el vaso de precipitado y pasando las aguas de lavado al matras. La solución es filtrada usando una pequeña cantidad de caolín si se tienen dificultades para obtener una solución clara.

Unas pocas gotas de esta solución son colocadas en el prisma del refractómetro y se efectúa la lectura. La concentración del tanino de la solución es comparada con un gráfico obtenido con soluciones de concentración conocida.

NO TANINO: Puede darse el caso de que la muestra tuviera una elevada cantidad de no tanino. Se procede entonces de la siguiente manera. A 10 ml de la solución ópticamente clara obtenida por filtración se le agregan 1,5 g de polvo de piel secado al aire y se agita por 10 minutos. Se centrifuga el tubo por 5 minutos y se determina el índice de refracción de la solución de la parte superior.

El contenido de "no tanino" se conoce haciendo uso de un gráfico que se ha confeccionado con soluciones de contenido de "no tanino" conocido. La totalidad del análisis puede ser efectuado en 30 minutos y un técnico después de una pequeña práctica puede efectuar 15 análisis por hora.

Transcribimos a continuación un promedio de valores obtenidos en determinaciones practicadas sobre 21 muestras de cortezas:

Número de
muestras

Método de
Woodhead

Método
tipo (x)

21

Promedio tanino 32.6 %

Prom. tanino 33.8 %

Diferencia mayor del método de Woodhead, en la serie de determinaciones en comparación con el método tipo: + 7,6 y - 9,4 %

MÉTODOS DE VALORACION DE TANINO POR ABSORCION CON SUSTANCIAS ORGANICAS/

La primera tentativa de valoración de tanino por este método que sugerida por Davy en 1804 que precipitó el tanino con solución de gelatina. Este método presenta el inconveniente de la composición variable del precipitado formado y de la dificultad de determinar el punto final de la reacción.

MÉTODO DE W. SCHENITZ - DUMONT (Zeit.oeffent Chem., 5, 209) (52) Papel de filtro grueso de catara con solución de gelatina al 10 % y se seca. Luego se sumerge durante 24 horas en una solución de formalina al 2 % y se seca a 95°C. Se corta en tirillas se pulveriza y se trata con solución de formaldehído 24 horas se seca a 100°C. El polvo resultante es privado del exceso de formaldehído por lavado con agua, secado a estufa y listo para usar en forma similar al polvo de piel.

(x) Aunque en el informe del método se expresa en esta forma nosotros entendemos que el autor quiere referirse al método oficial.

METODO DE COLLIN-BRUGNOT (Monit.Scient., 31, 364, 1888) (53) Es una modificación del método anterior. Los autores utilizan un colorante de anilina asociado a la gelatina en presencia de acetato de calcio. El punto final de la reacción está indicado por la decoloración del líquido, puesto que la coloración es englobada en el precipitado de gelatina-tanino.

METODO DE HIRSHSTEIN (54) Utiliza caseína en lugar de gelatina como reactivo precipitante. 100 ml de la solución de tanino son agitados por 10 minutos con 6 g de caseína libre de grasa y luego con 3 g más de caseína, después del filtrado, el tanino absorbido es determinado como el método con polvo de piel.

DETERMINACION DE TANINOS POR ABSORCION CON POLVO DE PIEL: Estos métodos son los que mas se prestan en su aplicación para valorar materias curtientes utilizadas en la industria del curtido.

En efecto, en ellos el tanino es colocado en presencia de piel en polvo, como reactivo específico, por lo tanto, se admite que su comportamiento en esas condiciones, es muy similar al de su posterior utilización en dicha industria.

Para obtener con estos métodos valores comparables deben ser cumplidas un número mínimo de exigencias rigurosas.

La primera tentativa de valorar taninos por polvo de piel data de 1826 siendo sus autores Boll y Stephens y fueron muchos los trabajos que continuaron realizándose utilizando

este reactivo. Los resultados que se obtenían en una misma valoración no concordaban a través de distintos investigadores y estas dificultades del método quedan consignadas en una memoria expuesta por un Comité Especial y que se publica en el Annual Report of the Progress of Applied Chemistry (1918) donde se deja constancia que "Dieciséis químicos analizaron cuatro muestras con resultados discordantes. La mayor diferencia entre los análisis de extracto de castaño fué de 2,46 % pero en extracto de divi-divi la diferencia no fué menor de 12,28 % . No resultó difícil conseguir muestras uniformes de material de trabajo, pero sí resultados concordantes, así: el obtener de una misma muestra por 2 peritos distintos valores de 42,09 y 54,37 % de tanino es desconcertante" (55).

Con el fin de vencer estas dificultades en varios países se propusieron tentativas de métodos en las que con todo detalle se exponían las normas a seguir en el análisis, con el fin de lograr resultados comparables ^{tienen} en la actualidad/carácter de métodos oficiales en determinados países. Son redactados por entidades especializadas que agrupan los profesionales de la industria del curtido tales como la Asociación Americana de químicos de la Industria del Cuero A.L.C.A. (American Leather Chemists Association) y la Sociedad Internacional de químicos de la Industria del Cuero I.S.L.T.C. (International Society of Leather Trades Chemists) y similares. El método propuesto por A.L.C.A. es oficial en EE.UU. de Norte América y ha sido editado por esa Asociación (56)

El método oficial de análisis de la Sociedad Internacional de Químicos de la Industria del Cuero, por haber sido el elegido para las valoraciones realizadas en este trabajo lo exponemos con detalle y cita bibliográfica en el capítulo siguiente.

No obstante ser análogo el fundamento, estos métodos difieren entre sí en algunas exigencias en lo que se refiere a eliminación del insoluble, lavado del polvo de piel, volumen final y temperatura de la extracción cuyo comentario escapa al fin del presente trabajo.

- -

Hay que tener presente que aunque el por ciento de materia curtiente pueda ser correctamente determinado por uno cualquiera de los métodos expuestos, el valor comercial de la misma va a depender además, del color, peso y calidad del cuero logrado.

- -

CAPITULO

CUARTO

I.- METODO DE VALORACION EMPLEADO

II.- MUESTRAS ANALIZADAS

III.- RESULTADOS OBTENIDOS

I.- MODO DE VALORACION EMPLEADO

De los métodos de valoración para materiales curtientes cuyo resumen se expresó en el capítulo anterior hemos elegido el método de análisis de la Sociedad Internacional de Químicos de la Industria del Cuero (57) impreso por A. Harvey en Londres en el año 1958 con autorización de la Internacional Society of Leather Trades' Chemists (I.S.L.T.C.).

Por entender que es nuestra obligación exponer con todo detalle el método que se ha seguido, y por creer que puede ser de utilidad para alguien que se encuentre empeñado en un trabajo similar al nuestro, ya que en los textos corrientemente, no hay una transcripción completa de este método y no es común encontrar la publicación citada (57) en las bibliotecas, hemos decidido transcribirlo íntegramente, agregando al final algunas modificaciones de técnica operatoria que hemos seguido.

REGULAMENTACIONES GENERALES.-

Materiales y aparatos:

1^a) Material de vidrio: El material de vidrio a emplear debe resistir a la acción del agua destilada, los matraces aforados y las pipetas deben ser rigurosamente controlados y corregidos si es necesario. Los encajes de los aforos de los matraces de uno y dos litros deben estar situados cerca de la base del cuello.

2^a) Desecadores: Los desecadores deben tener cierre hermético y contener H_2SO_4 cuya concentración no debe ser menor

de 85 % (en peso). No se debe colocar más de un solo cristizador a enfriar en cada secador.

Es igualmente permitido usar como agente deshidratante un gel de sílice coloreado con cloruro de cobalto. Este producto será colocado de preferencia en un recipiente metálico perforado y secado a la estufa a 100°C cuando la sal de cobalto comienza a tomar un tono rosado.

3^a) Cristalizadores: Deben ser poco profundos, de fondo plano y su diámetro no debe ser inferior a 7 cm. ni superior a 8.5 cm. Podrán ser de vidrio, de porcelana o plata. Los cristalizadores de vidrio no deben ser puestos en contacto directo con el vapor, las cápsulas de porcelana deben ser barnizadas exterior e interiormente. Cuando se utilizan cristalizadores de plata es necesario usar arandelas de porcelana para colocar sobre el B.H.

4^a) Material para evaporación y secado: Todas las evaporaciones deben efectuarse a la temperatura de 98°C a 100°C en:

- a) Baño de María
- b) Baño de María y estufa de vapor combinados
- c) Estufa de evaporación y secado combinados en un solo aparato.

Efectuada la evaporación por a) o por b) los residuos deben ser secados a estufa a temperatura constante y uniforme de 98°C a 100°C.

Las estufas a agua, a vapor y las estufas eléctricas a presión ordinaria

o a vacío son permitidas, pero las estufas eléctricas deben estar equipadas de tal manera que mantengan una temperatura absolutamente constante. No deben usarse estufas a aire con calentamiento a gas.

5^a) Balanzas: La sensibilidad será de 0,2 mg por lo menos, con una carga de 100 gramos.

6^a) Tola: Es necesario emplear género de lino para el lavado del polvo de piel cremada y para la primera filtración de soluciones detoxificadas. Deberá ser hervido en agua destilada, renovándola varias veces, para eliminar el apresto.

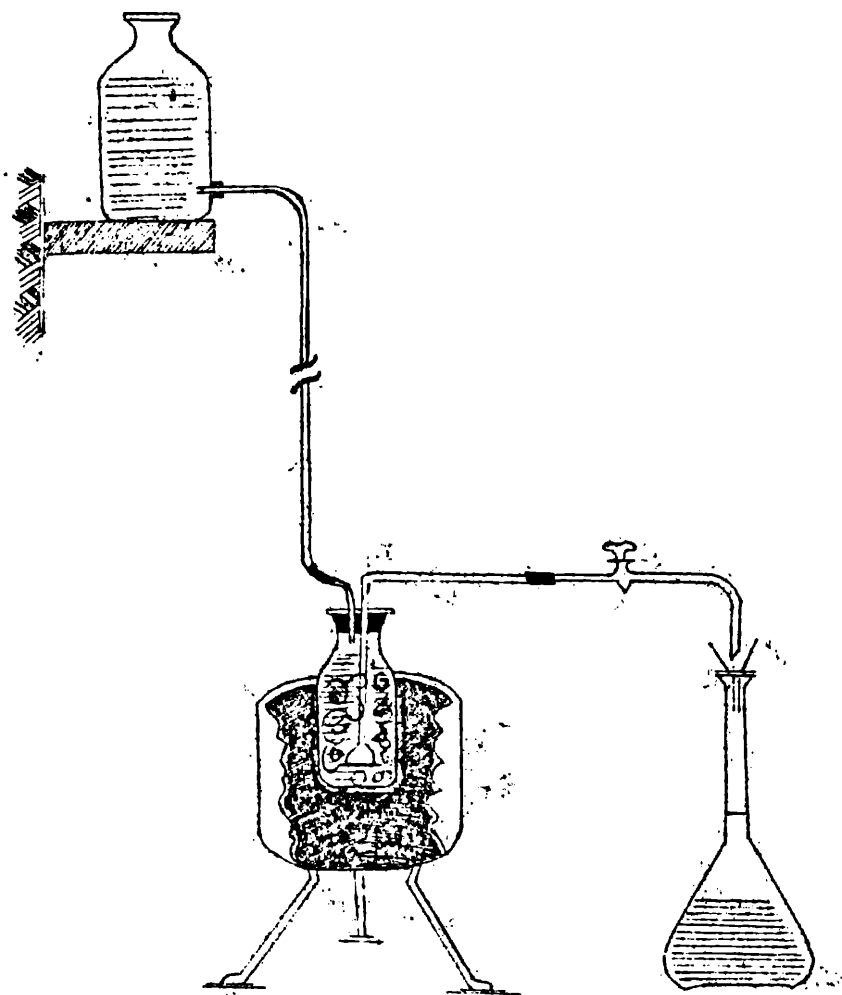
7^a) Papel de filtro: El papel a emplear debe ser plegado y de 15 cm de diámetro, deben ser utilizados simples. Una cualquiera de las marcas siguientes puede ser empleada: J. H. Banktells n° 1F; S y S n° 590; Dureux "Super" y Whatman n° 11.

8^a) Aparato empleado: Extractor de Koch: Consiste en un frasco de vidrio de boca ancha de 200 a 300 cm³ de capacidad (no usó uno de 1 lt.) de paredes delgadas y resistentes pues debe ser sometido a un calentamiento prolongado a temperatura de ebullición del B.N.

La boca es obturada por un tapón de goma con 2 orificios atravesados por dos tubos de vidrio.

Ver esquema del aparato, en la página siguiente:

Esquema del Extractor de Kocha



Uno de ellos, que sirve para hacer llegar el agua destilada, pasa hasta 1 cm del orificio del tapon a fin de evitar el contacto directo entre el agua fría y las paredes calientes del frasco. El otro que

sirve de salida del líquido llega hasta casi el fondo del frasco y su extremidad inferior tiene forma de embudo y es obturada por una goma. Estos tubos son doblados en ángulo recto y unidos por tubos de goma a los otros tubos. El frasco es llenado de la siguiente manera: el tubo de salida es unido por una unión de caucho cerrada con una pinza de Mohr a tubo doblado en ángulo recto que se sumerge en un vaso de precipitado lleno de agua destilada. El frasco se llena ahora por succión desde el otro tubo y se cierra convenientemente con una pinza de cierre perfecto.

El tubo de entrada es unido por una junta de goma a un tubo de vidrio que conduce a un frasco de 2 lts. de capacidad y que se encuentra arriba a una altura de 150 cms con relación al frasco.

El tubo de desprendimiento conduce a un matraz aforado de 2 lts. de capacidad.

9^a) Agua destilada: Debe reunir las siguientes prescripciones: a) pH comprendido entre 5.0 y 6.0 , es decir, no debe dar color rojo con rojo de metilo ni color púrpura oscuro con púrpura de bromo cresol.

b) El residuo de evaporación de 100 ml no debe exceder de 0,001g .

10^a) Caolín: La calidad del caolín debe ser tal que si uno coloca 1 g en suspensión en 100 ml de agua y se agita enérgicamente, la suspensión tendrá un pH comprendido

entre 4.0 y 6.0 . Si uno ^{se} agita 1 g de caolín con 100 ml de ácido acético 0.01 N y la mezcla es filtrada, el resultado de la filtración después de evaporado y secado debe ser inferior a 1 mg.

El caolín que no satisfaga estas condiciones puede ser sometido a una digestión con HCl y lavado con agua destilada hasta reacción negativa de cloruros.

112) Solución de alumbre de cromo:

El alumbre de cromo debe ser cristalizado y de una composición que responda a la fórmula $\text{Cr}_2 (\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2 \text{SO}_4 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$. La solución empleada para el cromado de la piel en polvo debe ser preparada a la temperatura del laboratorio y en la proporción del 3 % . La solución no debe tener mas de 30 días de preparada para su empleo.

122) Polvo de piel: el polvo de piel a utilizar debe haber sido aprobado por el Comité Internacional y reunir los siguientes caracteres:

a) las cenizas no deben exceder del 0.3 %.

b) 7 gramos de polvo de piel secados al aire y puestos en contacto durante 24 horas con 100 ml de solución 0.1 N de KCl agitado en forma intermitente -esta solución, se lleva previamente a un pH 5.5 por medio de ácido acético 0.01 N- el líquido obtenido por centrifugación o filtrado debe presentar un pH comprendido entre 5.0 y 5.5. La filtración se efectúa previamente sobre un papel lavado con la misma solución de KCl a pH 5.5.

132) Reactivo gelatina-sal: Se disuelven en 100 ml de agua destilada 1 g de gelatina fotográfica y 10 gramos de NaCl puro y el reactivo es ajustado a un pH 4.7 aproximadamente por adición de ácido o alcali. Una adición de 2 ml de tolueno a esta solución la preservará durante algún tiempo si ella es mantenida en un lugar fresco, pero es preferible emplear una solución recientemente preparada. En la preparación de esta solución la temperatura no debe pasar de 60°C.

PREPARACION DE LA MUESTRA PARA EL ANALISIS:

142) Materias tanantes sólidas (maderas, cortezas, frutos, etc.) Las maderas, cortezas y frutos deben ser molidos en un molino adecuado hasta que pasen por un tamiz de 5 hilos por centímetro lineal. Aquel material que por su naturaleza fibrosa no pueda triturarse de una manera tal que pase completamente a través del tamiz especificado se deben pesar separadamente las porciones fibrosas y las más gruesas de manera de determinar su proporción en el total de la cantidad molida y se procederá a su extracción en la misma proporción.

Las materias tanantes fibrosas tales como hojas, cortezas (Bobo, Mimosa, Mangrove) pueden ser triturados en un mortero de preferencia de cobre o bronce con pilón de cobre afin de triturar las partes fibrosas y facilitar la penetración del agua empleada para la extracción.

Algunas sustancias pierden humedad durante la trituración, conviene por lo tanto dosar la humedad antes y después del molido y si se produce una pérdida, los resultados obtenidos sobre la muestra seca deben ser referidos a la humedad original.

152) Preparación de las soluciones: Se deberá preparar una cantidad de material tal que se obtenga una solución conteniendo lo mas exactamente posible 4 gramos de materias tanantes absorbibles por el polvo de piel por litro y en todo caso no menos de 3.75 ni más de 4.25 gramos. En los casos en que los resultados obtenidos acusen un tenor de tanino fuera de estos límites será necesario repetir el análisis empleando la cantidad de material requerida.

La pesada del material an analizar deberá ser hecha en balanza analítica y con una precisión de 0.002 g.

162) Extracción de materias tanantes de sólidos brutos: Las materias tanantes sólidas molidas como se ha indicado precedentemente deben ser extraídas en un extractor de Koch o de Proctor, empleando la cantidad de agua destilada necesaria para obtener 2 litros de solución, con la concentración analítica requerida (A. 152)

El material debe ser colocado en el extractor con agua fría por lo menos 12 horas y no mas de 18, de preferencia durante la noche, antes de comenzar la extracción. Transcurrido ese tiempo la infusión debe ser sifonada y la extracción continuada a una velocidad tal que los

2 lts. requeridos sean obtenidos en 4 horas.

Cuando se han recogido los primeros 150 ml. la temperatura del B.H. debe ser elevada a 50°C y a esa temperatura se recoge una nueva porción de 750 ml. La temperatura debe elevarse ahora rápidamente a la ebullición y la cantidad necesaria para obtener los 2 lts. es extraída a esa temperatura.

Nota: Las maderas y cortezas tales como roble, pino, "horlock" deben ser extraídas de tal manera que los 2 lts. deben ser obtenidos por una extracción uniforme durante 7 horas en lugar de 4.-

172) Enfriamiento de las soluciones

tánicas: El enfriamiento debe ser efectuado con mucho cuidado para evitar irregularidades en el tamaño de las partículas de la solución y sobre todo para evitar el enfriamiento local demasiado intenso contra las paredes del matraz.

El matraz es colocado en un gran recipiente lleno de agua a 18°C . Este agua debe ser mantenida a 18°C durante toda la duración del enfriamiento y no debe descender de esa temperatura. El contenido del matraz debe ser agitado de vez en cuando, especialmente al comienzo del enfriamiento y la agitación debe continuar hasta que la solución alcance exactamente los 18°C . Es absolutamente necesario observar estas prescripciones con todos los detalles si se desea obtener resultados concordantes.

Posteriormente, durante la filtración la temperatura debe ser mantenida exactamente a 18°C . Después del enfriamiento las soluciones son envasadas con agua destilada a 18°C .

ANÁLISIS:

182) Instrucciones generales: Las soluciones de materias sólidas totales, de materias solubles y de "no tanino" deben estar a la misma temperatura cuando se las mide.

192) Determinación de humedad y de materias sólidas totales: La suma de la humedad y de las materias sólidas totales será de 100 g. para todo extracto o materia tanante a examinar. Una sola determinación es suficiente. En el caso de sustancias tanantes sólidas y también de extractos sólidos o pastosos que no den una solución uniformemente turbia es necesario hacer una determinación de humedad por secado directo.

202) Humedad: Se pesa exactamente alrededor de 1 g. de material finamente dividido en un cristallizador de forma baja. Se deseca a $93^{\circ}5 - 100^{\circ}0$ en una estufa a agua o vapor durante 3 - 4 horas. Se deja enfriar en un desecador durante 20 minutos y se pesa en balanza analítica lo mas rápidamente posible. Se vuelve a colocar en la estufa y se seca hasta la obtención de peso constante. Si se encuentra que el peso del material aumenta después de un prolongado secado se toma el peso mas bajo para efectuar los cálculos.

212) Materiales sólidos totales: Son determinadas por evaporación hasta sequedad aparente, sobre un B.M. o sobre un B.M. y estufa a vapor combinados, de 50 ml de infusión de tanino bien homogeneizada y uniformemente turbia, en los cristallizadores de evaporación ya descritos.

Se secan en seguida los residuos en estufa a $98^{\circ}5 - 100^{\circ}C.$, se enfrían en un secador y se pesan lo mas rapidamente posible, al 0,2 mg. hasta poco constante. Los cristalizadores no deben ser limpiados hasta que se sacan del desecador.

Se puede utilizar una estufa de evaporación y secado para efectuar de una sola vez las operaciones de evaporación y desecación.

22^a) Materias solubles: Se agrega 1 g. de caolín a una cantidad tal de solución como para llenar el filtro (aproximadamente 75 ml.) se mezcla bien y se vierte sobre el papel de filtro. Se recogen aproximadamente unos 25 ml. y se vuelven a filtrar repitiendose la operación durante una hora. La solución que ha quedado en el filtro se retira tratando de no remover el caolín. Se vuelve a llenar el filtro con la solución que se analiza y desechando las primeras porciones, se comienza a recoger el líquido que pasa limpio. El filtro debe ser mantenido lleno, la temperatura de filtración debe ser de $18^{\circ}C$ y el embudo y el recipiente colector tapados. Se miden 50 ml. de la solución y se evaporan en un cristizador tarado, se secan, se enfrían y pesan hasta peso constante como ya se ha indicado.

La solución se considera opticamente clara cuando un objeto brillante -un filamento eléctrico encendido- se observa con toda nitidez a través de un espesor de la solución de 5 cm. y cuando una capa de 1 cm de espesor colocada en un vaso de precipitado sobre vidrio negro se observa libre de toda opalescencia.

23^a) Preparación del polvo de piel cromado:

Segun el número de análisis a efectuar, se pesa un múltiplo de la cantidad de polvo de piel correspondiente a 6.25 gramos de polvo de piel seco, más 6 gramos para la determinación de humedad y se lo digiere con 10 veces su peso de agua destilada durante una hora. Se agrega luego por cada gramo de polvo de piel seco utilizado 1 ml de la solución de alumbre de cromo y se mezcla bien.

Se continúa agitando durante varias horas y se deja reposar toda la noche. Por la mañana se transfiere el polvo de piel cromado sobre una tela de lino o algodón y se deja escurrir y orear.

A continuación, colocar el género conteniendo el polvo en un recipiente adecuado desmenuzan la papilla y agregar sobre ella una cantidad de agua destilada igual a 15 veces el peso del polvo de piel utilizado. Mezclar cuidadosamente el polvo y el agua y dejar

digerir durante 15 minutos. Al cabo de ese tiempo, sacar la tela, dejar escurrir y retorcerla hasta lograr un 75 % de humedad.

Puede ser utilizada una prensa en caso necesario.

Hacer digerir el polvo 3 veces mas de la misma manera con agua destilada. En la digestión final escurrir el polvo de tal manera que contenga, tan exactamente como sea posible, 73 % de humedad -no menos de 72 % ni mas de 74 % - En la práctica es conveniente sacar la piel por debajo de ese tenor de humedad y rehidratar posteriormente, controlando por sucesivas pesadas el grado de humedad alcanzado. La torta de polvo de piel obtenida debe desmenuzarse cuidadosamente, desintegrandola en forma uniforme. Pesar 20 gramos de polvo de piel húmedo y determinar la humedad segun apartado 20^a)

Pesar inmediatamente despues las cantidades calculadas para la determinación de "no taninos", colocarlas en los frascos de agitación y cerrarlos herméticamente.

24.2) Determinación de "no taninos":

Agregar 100 ml de la solución ténica preparada para el análisis una cantidad de polvo de piel cromada, húmeda, correspondiente lo más posible al peso de 6.25 gramos ni menos de 6.1 gramos ni más de 6.4 gramos de polvo de piel seco y agitar durante 10 minutos en un agitador mecánico a razón de 50 - 60 revoluciones por minuto. Vertér la solución y el polvo de piel sobre una tela de lino limpia y colocada sobre un embudo, dejar escurrir y exprimir a mano. Agregar al filtrado 1 g. de caolín que responda al apartado 10²), mezclar cuidadosamente y vertér sobre un papel de filtro plegado repetidas veces, hasta que el filtrado sea claro.

Hay que tener la precaución de cubrir el embudo y el recipiente colector durante la filtración.

El filtrado debe ser ensayado con el reactivo gelatina-sal y si 10 ml dan una turbidez con I o II gotas del reactivo, el hecho debe ser consignado en la planilla-. Medir 50 ml del filtrado y transferirlos a un cristalizador tarado, evaporar, secar, enfriar y pesar. Corregir el peso del residuo en razón de la dilución provocada por el agua contenida en el peso del polvo de piel húmedo empleado y calcular el por ciento de los "no taninos".

25^a) **Materias tanantes absorbibles por el polvo de piel:** Son obtenidas por diferencia entre el por ciento de materias solubles totales y el de los "no taninos".

26^a) **Insoluble:** Se entiende por insoluble la diferencia entre el por ciento del residuo seco total y el por ciento de solubles totales, o bien, la diferencia entre 100 y la suma de por cientos de humedad y solubles totales. Este último cálculo no aplica en el cálculo de sustancias tales como: materias tanantes sólidas, extractos sólidos o en pasta, en los que la humedad es determinada directamente.

27^a) **Determinación de la densidad específica:** Debe ser efectuada utilizando un picnómetro y a 15°C.

28^a) **Exactitud del método:** Todos los análisis deben representar el promedio de 2 determinaciones. El peso del residuo debe concordar en todos los casos en cerca de 2 mg. de modo tal que el error absoluto en el tener de tanino no será superior al 2 %. Por ejemplo: para extractos líquidos conteniendo 30 % de tanino los dos resultados obtenidos deben concordar al 0.5 % y para un extracto sólido de 60 % de tanino ellos deben concordar en un 1.2 %. Cuando un análisis sobre un mismo material es efectuado por varios químicos los resultados obtenidos no deben diferir en mas de un 3 % del tener total en tanino. En los informes se deben consignar los resultados con un solo decimal.

29^a) Medida del color: Cuando es necesario medir la intensidad de color por medio del tintómetro de Lovibond esta medida debe efectuarse sobre la solución analítica filtrada y clarificada que será colocada en la celda de 1 cm. Los resultados serán calculados para una solución de 0,5 % de tanino y expresados en unidades rojas, amarillas y azules.

30^a) Conclusiones: Todos los análisis deben ser efectuados siguiendo estrictamente las instrucciones precedentes y la planilla de análisis debe consignar 1^a) que el análisis ha sido efectuado siguiendo el Método Internacional Oficial de análisis de tanino. 2^a) El número del lote de polvo de piel utilizado. 3^a) El método de extracción empleado y, 4^a) Si la solución tánica ha sido o no filtrada.

- -

Transcriptas las exigencias de las normas internacionales para el análisis cuantitativo de materiales curtientes comentaremos brevemente la modificación de "modus operandi" seguidas por nosotros en el presente trabajo.

En el transcurso de las operaciones que comprenden el Método Internacional y con referencia en particular a la manipulación con el polvo de piel pudimos experimentar las dificultades que presenta el método en cuanto al ajuste del grado de humedad final del polvo de

piel cremado por el escurrido a mano o con ayuda de una prensa. En nuestro trabajo nos hemos apartado de esa exigencia del método y hemos adoptado una ingeniosa modificación propuesta por el Dr. Jonónimo Angli (58) que de inmediato nos convenció de su eficacia y conveniencia.

En la práctica la modificación propuesta por el Dr. Angli "consiste en adaptar un filtro de Buchner, de capacidad apropiada, a un frasco de filtración de los llamados a vacío, "o un dispositivo que lo supla; y utilizar, como medio filtrante, un "disco de tela de hilo, de la mejor calidad, bien desprovista de su "apresto. Para la filtración del líquido cremado, y para los cua- "tre lavajes sucesivos, se opera con un solo disco, y regulando el "vacío, cosa que se consigue con muy pequeña práctica, se puede ob- "tener un escurrido muy cercano al 75 % de humedad; para el escu- "rido final, se opera con dos discos de tela de hilo, y se ayuda "al escurrido con un disco de vidrio que se adapte regularmente al "círculo del Buchner, de manera que pueda presionarse por arriba, al "tiempo que la trompa de agua u otro dispositivo succiona, para ob- "tener un residuo de 73 % de agua, cosa que también se consigue con "muy pequeña práctica. De esta manera, la intervención del manipulador "del polvo de piel queda completamente descartado, y sobre todo, no "son comunes ni frecuentes las diferencias mayores de 1,2 % , lo cual "por lo menos indica que la acción detanizante se ejerce más unifor- "mente, o cuando menos, que la humedad del polvo de piel está más "homogéneamente repartida, cosa que posiblemente no ocurre siempre "cuando se realiza el escurrido a mano".

II.- MUESTRAS ANALIZADAS

Las muestras analizadas en el presente trabajo comprenden en su casi totalidad de ejemplares de Acacia molli-
ssima cultivados en la provincia de B.Aires. Hemos trabajado sobre muestras de cortezas de los siguientes viveros oficiales: de Campana (Ministerio de Agricultura de la Nación), "Carlos Spegazzini" de Patagones y Escuela de Fruticultura "Oswaldo Magnasco" de Dolores ambos dependientes de la Dirección de Política Forestal de la Provincia de Buenos Aires que son los únicos que poseen ejemplares de esta acacia ya desarrollados.

Las demás muestras fueron logradas en forma particular gracias a los informes que sobre la ubicación de los ejemplares nos suministraron el Profesor José F. Molfino, el Dr. Manuel G. Escalante y el señor Nicolás Coppi a quienes mucho agradecemos las atenciones dispensadas. Enterados de que la Compañía "La Forestal" S.A. posee en Tartagal, Provincia de Santa Fé un vivero experimental gestionamos el envío de cortezas de ejemplares de 4 años de edad, interesantes por su juventud.

Todas las muestras analizadas fueron clasificadas botánicamente por el Profesor José F. Molfino. Motiva ello nuestro reconocimiento.

Hubiera sido nuestro deseo el obtener datos exclusivamente sobre ejemplares en la edad mas conveniente para la explotación comercial (7 - 12 años) pero ello solo ha sido posible en determinadas ocasiones. En el cuadro que transcribimos a continuación se detalla la procedencia de las muestras como así también la edad de los ejemplares:

<u>Nuestra número.</u>	<u>Ciudad: años.</u>	<u>P r o c e d e n c i a</u>
1	10	Casa del señor Grattoni- La Plata
2	25	Parque del Swift Golf Club. Gonnat-La Plata
3	6	Vivero de Campana- Pato inferior-planta A.
4	6	" " " - " media " A.
5	6	" " " - " superior " A.
6	6	" " " - " inferior " B.
7	6	" " " - " media " B.
8	6	" " " - " superior " B.
9	25	Campo del Ing. Felipe Arriaga en Roberto J. Payró.
10	15	" " " " " " " "
11	25	Vivero Carlos Spegazzini- Patagonia
12	12	Quinta del señor F.Torcolli- Gonnat-La Plata
13	20	Campo de deportes del Club Gimnasia y Esgrima La Plata
14	25	Parque Saavedra de La Plata
15	15	Quinta del Dr.Enrique Herrero Ducloux-La Granja L.P.
16	10	" " " " " " " "
17	7	" " " " " " " "
18	12	Vivero Osvaldo Magnasco- Dolores.
19	20	" " " "
20	4	Vivero en Tartagal de "La Forestal Argentina"S.A.Tronco
21	4	" " " " " " " " Buenos

Fotografía de un ejemplar de
Acacia mollissima ubicado en
el Swift Golf Club-Gonnet -



Detalle de una "toma de mues-
tra" efectuada para este tra-
bajo.

PREPARACION DE LAS MUESTRAS: Para el agotamiento de las cortezas, éstas fueron divididas en finas virutas de 0.5 mm de espesor por medio de un formón de buen filo a los efectos de permitir en esa forma una mejor difusión y fueron agotadas durante 7 horas utilizando un extractor de Koch.

DETERMINACIONES PRACTICADAS:

HUMEDAD: Se determinó sobre 5 gramos de muestra (finamente dividida en virutas) en estufa de agua a $98^{\circ} - 100^{\circ}\text{C}$ por espacio de 4 horas. Previa pesada se continuó desecando hasta peso constante.

EXTRACTO TOTAL: Esta operación se practicó por evaporación de 50 ml del extractivo total perfectamente homogeneizado y a la temperatura de 18°C . Se evaporó en B.M. al que se le obturaron los orificios con láminas de papel de estaño para evitar el contacto del vapor de agua con las paredes del cristizador.

El residuo obtenido fué secado a $98^{\circ} - 100^{\circ}\text{C}$ durante 4 horas no pesó. Se continuó la determinación hasta pesada constante.

SOLUBLE TOTAL: Fué obtenido según el método oficial, utilizando papel de filtro Whatmatta nº 1 F de 15 cm de diámetro y caolín "Catalpo".

SOLUBLE NO FIJADO POR POLVO DE PIEL ("No tanino"): Se siguió el método oficial utilizándose al efecto "Polvo de Piel Standard" originario de Baird y Tatlock, en Londres, certificado por el Comité Internacional de Químicos de la Industria del Cuero y correspondiente al lote C 7. Se utilizó además caolín "Catalpo" y papel de filtro Whatmatta nº 1 F verificándose con el reactivo gelatina-sal la ausencia de "taninos" en la solución final.

SOLUBLE FIJADO POR POLVO DE PIEL ("taninos). Se determinó por diferencia entre "soluble total" y "soluble no fijado por polvo de piel".

INSOLUBLE TOTAL: Se calculó por diferencia entre extracto total y soluble total.

III.- RESULTADOS OBTENIDOS

Los resultados obtenidos en las determinaciones practicadas están consignados en los cuadros que se transcriben a continuación:

Las características físicas, químicas y fisico-químicas del tanino de Acacia mollissima por nosotros extraído, creímos no ser necesario determinarlas. Se trata de un ^{pirocatequico} tanino/internacionalmente conocido y ha sido objeto de intensos estudios dedicados a su conocimiento, especialmente en Sud Africa.

Dentro de las publicaciones con referencia al tema el lector encontrará amplios detalles del mismo en 2 de nuestras referencias bibliográficas (25) y (26).

ANALISIS DE LA MUESTRA DE CORTEZA N° 1

Procedencia: Casa del señor Atilio Grattoni en La Plata

Edad del ejemplar: 10 años

H u m e d a d: 18.4 %

EN SUSTANCIA HUMEDA

Extracto total.	42.7	%
Soluble total	41.4	"
Materia curtiente	33.8	"
No tanino	7.6	"
Insoluble	1.3	"

EN SUSTANCIA SECA

Extracto total.	52.3	%
Soluble total	50.7	"
Materia curtiente	41.4	"
No tanino	9.3	"
Insoluble	1.6	"

Método empleado: "Método Internacional Oficial de Análisis de Tanino.

Polvo de piel utilizado: "Baird & Tatlock" lote C 7

Aparato de Extracción empleado: Extractor de Kock.

Tiempo de extracción: 7 horas.

ANALISIS DE LA MUESTRA DE CORTEZA N° 2

Procedencia: Parque del Swift Golf Club. Gonnet- La Plata

Edad del ejemplar: 25 años

H u m e d a d: 12.7 %

EN SUSTANCIA HUMEDA

Extracto total.	46.1	%
Soluble total	43.6	"
Materia curtiente	34.3	"
No tanino	9.3	"
Insoluble	2.5	"

EN SUSTANCIA SECA

Extracto total.	52.8	%
Soluble total	49.9	"
Materia curtiente	39.3	"
No tanino	10.6	"
Insoluble	2.9	"

Método empleado: "Método Internacional Oficial de Análisis de Tanino.

Polvo de Piel utilizado: "Baird & Tatlock" lote C 7

Aparato de Extracción empleado: Extractor de Koch.

Tiempo de extracción: 7 horas

ANALISIS DE LA MUESTRA DE CORTEZA Nº 3

Procedencia: Vivero de Campana. Parte inferior de la planta A.

Edad del ejemplar: 6 años

H u m e d a d : 10.0 %

EN SUSTANCIA HUMEDA

Extracto total	43.6	%
Soluble total.	42.3	"
Materia curtiente.	32.1	"
No tanino	10.2	"
Insoluble	1.3	"

EN SUSTANCIA SECA

Extracto total.	48.4	%
Soluble total.	47.0	"
Materia curtiente.	35.7	"
No tanino	11.3	"
Insoluble	1.4	"

Método empleado: "Método Internacional Oficial de Análisis de Tanino.

Polvo de Piel utilizado: "Baird & Tatlock" lote 0 7

Aparato de Extracción empleado: Extractor de Koch.

Tiempo de extracción: 7 horas

ANALISIS DE LA MUESTRA DE CORTEZA N° 4

Procedencia: Vivero de Campana. Parte media de la Planta A.

Edad del ejemplar: 6 años

H u m e d a d : 10.2 %

EN SUSTANCIA HUMEDA

Extracto total.	40.3	%
Soluble total	38.6	"
Materia curtiente	29.0	"
No tanino	9.6	"
Insoluble	1.7	"

EN SUSTANCIA SECA

Extracto total.	44.9	%
Soluble total.	42.9	"
Materia curtiente.	32.3	"
No tanino	10.7	"
Insoluble.	2.0	"

Método empleado: "Método Internacional Oficial de Análisis de Tanino"

Polvo de Piel utilizado: "Baird & Tatlock" lote C 7

Aparato de Extracción empleado: Extractor de Koch.

Tiempo de extracción: 7 horas.

ANALISIS DE LA MUESTRA DE CORTEZA N° 5

Procedencia: Fivero de Campana. Parte superior de la planta A.

Edad del ejemplar: 6.años

H u m e d a d : 9.6 %

EN SUSTANCIA HUMEDA

Extracto total.	33.2	%
Soluble total	32.6	"
Materia curtiente	20.2	"
No tanino	12.4	"
Insoluble	0.6	"

EN SUSTANCIA SECA

Extracto total.	36.7	%
Soluble total	36.0	"
Materia curtiente	22.3	"
No tanino	13.7	"
Insoluble	0.7	"

Método empleado: "Método Internacional Oficial de Análisis de Tanino

Polvo de Piel utilizado: "Baird & Tatlock" lote C 7

Aparato de Extracción empleado: Extractor de Koch

Tiempo de extracción: 7 horas

ANALISIS DE LA MUESTRA DE CORTEZA N° 6

Procedencia: Vivero de Campana. Parte inferior de la planta B.

Edad del ejemplar: 6 años

H u m e d a d : 9.0 %

EN SUSTANCIA HUMEDA

Extracto total.	42.8	%
Soluble total	42.4	"
Materia curtiente	30.6	"
No tanino	11.8	"
Insoluble	0.4	"

EN SUSTANCIA SECA

Extracto total.	47.0	%
Soluble total	46.6	"
Materia curtiente	33.7	"
No tanino	12.9	"
Insoluble	0.4	"

Método empleado: "Método Internacional Oficial de Análisis de Tanino

Polvo de Piel utilizado: "Baird & Tatlock" lote 0 7

Aparato de Extracción empleado: Extractor de Koch

Tiempo de extracción: 7 horas

ANALISIS DE LA MUESTRA DE CORTEZA N° 7

Procedencia: Vivero de Campana. Parte media de la planta B.

Edad del ejemplar: 6 años

H u m e d a d : 11.5 %

EN SUSTANCIA HUMEDA

Extracto total	34.5	%
Soluble total	33.4	"
Materia curtiente	23.5	"
No tanino .v.	9.9	"
Insoluble	1.1	"

EN SUSTANCIA SECA

Extracto total.	38.9	%
Soluble total	37.7	"
Materia curtiente	26.5	"
No tanino	11.2	"
Insoluble	1.2	"

Método empleado: "Método Internacional Oficial de Análisis de Tanino

Polvo de Piel utilizado: "Baird & Tatlock" lote C 7

Aparato de Extracción empleado: Extractor de Koch

Tiempo de extracción: 7 horas

ANALISIS DE LA MUESTRA DE CORTEZA Nº 8

Procedencia: Vivero de Campana. Parte superior de la planta B.

Edad del ejemplar: 6 años

H u m e d a d: 11.1 %

EN SUSTANCIA HUMEDA

Extracto total.	32.6	%
Soluble total	31.7	"
Materia curtiente	22.1	"
No tanino	9.6	"
Insoluble	0.9	"

EN SUSTANCIA SECA

Extracto total.	36.6	%
Soluble total	35.6	"
Materia curtiente	21.8	"
No tanino	10.8	"
Insoluble	1.0	"

Método empleado: "Método Internacional Oficial de Análisis de Tanino

Polvo de Piel utilizado: "Baird & Tatlock" lote C 7

Aparato de Extracción empleado: Extractor de Koch

Tiempo de extracción: 7 horas

ANALISIS DE LA MUESTRA DE CORTEZA Nº 9

Procedencia: Campo del Ing. Felipe Arriaga en Roberto J. Payró

Edad del ejemplar: 25 años

H u m e d a d: 15.2 %

EN SUSTANCIA HUMEDA

Extracto total	42.4	%
Soluble total.	41.2	"
Materia curtiente.	29.9	"
No tanino	11.3	"
Insoluble.	1.2	"

EN SUSTANCIA SECA

Extracto total	50.0	%
Soluble total.	48.5	"
Materia curtiente.	35.2	"
No tanino	13.3	"
Insoluble	1.5	"

Método empleado: "Método Internacional Oficial de Análisis de Tanino

Polvo de Piel utilizado: "Bidar "Baird & Tatlock" lote 07

Aparato de Extracción: empleado: Extractor de Koch

Tiempo de extracción: 7 horas

ANALISIS DE LA MUESTRA DE CORTEZA Nº 10

Procedencia: Campo del Ing. Felipe Arriaga en Roberto J. Payró

Edad del ejemplar: 15 años

H u m e d a d : 11.2 %

EN SUSTANCIA HUMEDA

Extracto total.	35.5	%
Soluble total	35.1	"
Materia curtiente	25.9	"
No tanino	9.2	"
Insoluble	0.2	"

EN SUSTANCIA SECA

Extracto total.	39.7	%
Soluble total	39.5	"
Materia curtiente	29.2	"
No tanino	10.3	"
Insoluble	0.2	"

Método empleado: "Método Internacional Oficial de Análisis de Tanino

Polvo de Piel utilizado: "Baird & Tatlock" lote C 7

Aparato de Extracción empleado: Extractor de Koch

Tiempo de extracción: 7 horas

ANALISIS DE LA MUESTRA DE CORTEZA Nº 11

Procedencia: Vivero Carlos Speggzzini - Patagones.

Edad del ejemplar: 25 años

H u m e d a d: 19.5 %

EN SUSTANCIA HUMEDA

Extracto total.	45.5	%
Soluble total	44.9	"
Materia curtiente	33.7	"
No tanino	11.2	"
Insoluble	0.6	"

EN SUSTANCIA SECA

Extracto total.	56.5	%
Soluble total	55.8	"
Materia curtiente	41.9	"
No tanino	15.2	"
Insoluble	0.7	"

Método empleado: "Método Internacional Oficial de Análisis de Tanino

Polvo de Piel utilizado: "Baird & Tatlock" lote C 7

Aparato de Extracción empleado: Extractor de Koch

Tiempo de extracción: 7 horas

ANALISIS DE LA MUESTRA DE CORTEZA Nº 12

Procedencia: Quinta del señor F. Torcelli-Gonnet - La Plata

Edad del ejemplar: 12 años

H u m e d a d : 11.8 %

EN SUSTANCIA HUMEDA

Extracto total	36.2	%
Soluble total	35.9	"
Materia curtiente.	1.6	"
No tanino	9.3	"
Insoluble	1.3	"

EN SUSTANCIA SECA

Extracto total	41.0	%
Soluble total	39.5	"
Materia curtiente.	29.0	"
No tanino	10.5	"
Insoluble	1.5	"

Método empleado: "Método Internacional Oficial de Análisis de Tanino

Polvo de Piel utilizado: "Baird & Tatlock" lote C 7

Aparato de Extracción empleado: Extractor de Koch

Tiempo de extracción: 7 horas

ANALISIS DE LA MUESTRA DE CORTEZA Nº 13

Procedencia: Campo de deportes del Club Gimnasia y Esgrima-La Plata

Edad del ejemplar: 20 años

H u m e d a d : 31.9 %

EN SUSTANCIA HUMEDA

Extracto total.	33.0	%
Soluble total	32.8	"
Materia curtiente	25.9	"
No tanino	6.9	"
Insoluble	0.2	"

EN SUSTANCIA SECA

Extracto total.	48.4	%
Soluble total	48.1	"
Materia curtiente	38.0	"
No tanino	10.1	"
Insoluble	0.3	"

Método empleado: "Método Internacional Oficial de Análisis de Tanino

Polvo de Piel utilizado: "Baird & Tatlock" lote 0 7

Aparato de Extracción empleado: Extractor de Koch

Tiempo de extracción: 7 horas

ANALISIS DE LA MUESTRA DE CORTEZA Nº 14

Procedencia: Parque Saavedra de La Plata.

Edad del ejemplar: 25 años

H u m e d a d : 40.4 %

EN SUSTANCIA HUMEDA

Extracto total	31.3	%
Soluble total	30.2	"
Materia curtiente.	23.2	"
No tanino	7.0	"
Insoluble	1.1	"

EN SUSTANCIA SECA

Extracto total	52.5	%
Soluble total	50.6	"
Materia curtiente.	38.9	"
No tanino	11.7	"
Insoluble	1.9	"

Método empleado: "Método Internacional Oficial de Análisis de Tanino

Polvo de Piel utilizado: "Baird & Tatlock" lote C 7

Aparato de Extracción empleado: Extractor de Koch

Tiempo de extracción: 7 horas

ANALISIS DE LA MUESTRA DE CORTEZA Nº 15

Procedencia: Quinta del Dr. Enrique Herrero Ducloux- La Granja

Edad del ejemplar: 15 años

H u m e d a d : 39.2 %

EN SUSTANCIA HUMEDA

Extracto total.	27.4	%
Soluble total	26.7	"
Materia curtiente	19.7	"
No tanino	7.0	"
Insoluble	0.7	"

EN SUSTANCIA SECA

Extracto total.	45.0	%
Soluble total	43.9	"
Materia curtiente	32.4	"
No tanino	11.5	"
Insoluble	1.1	"

Método empleado: "Método Internacional Oficial de Análisis de Tanino

Polvo de Piel utilizado: "Baird & Tatlock" lote C 7

Aparato de Extracción empleado: Extractor de Koch

Tiempo de extracción: 7 horas

ANALISIS DE LA MUESTRA DE CORTEZA Nº 16

Procedencia: Quinta del Dr. Enrique Herrero Ducloux - La Granja

Edad del ejemplar: 10 años

H u m e d a d : 45.4 %

EN SUSTANCIA HUMEDA

Extracto total.	27.1	%
Soluble total	26.8	"
Materia curtiente	18.8	"
No tanino	8.0	"
Insoluble	0.3	"

EN SUSTANCIA SECA

Extracto total.	49.6	%
Soluble total	49.0	"
Materia curtiente	34.4	"
No tanino	14.6	"
Insoluble	0.6	"

Método empleado: "Método Internacional Oficial de Análisis de Tanino

Polvo de Piel utilizado: "Baird & Tatlock" lote 0 7

Aparato de Extracción empleado: Extractor de Koch

Tiempo de extracción: 7 horas

ANALISIS DE LA MUESTRA DE CORTEZA Nº 17

Procedencia: Quinta del Dr. Enrique Herrero Ducloux - La Granja

Edad del ejemplar: 7 años

H u m e d a d : 39.7 %

EN SUSTANCIA HUMEDA

Extracto total...	27.5	%
Soluble total	27.1	"
Materia curtiente	17.3	"
No tanino	9.8	"
Insoluble	0.4	"

EN SUSTANCIA SECA

Extracto total.	45.6	%
Soluble total	44.9	"
Materia curtiente	28.7	"
No tanino	16.2	"
Insoluble	0.7	"

Método empleado: "Método Internacional Oficial de Análisis de Tanino

Polvo de Pial utilizado: "Baird & Tatlock" lote C 7

Aparato de Extracción empleado: Extractor de Koch

Tiempo de extracción: 7 horas

ANALISIS DE LA MUESTRA DE CORTEZA N° 18

Procedencia: Vivero Osvaldo Magnasco- Dolores

Edad del ejemplar: 12 años

H u m e d a d: 43.1 %

EN SUSTANCIA HUMEDA

Extracto total.	29.4	%
Soluble total	28.7	"
Materia curtiente	22.2	"
No tanino	6.5	"
Insoluble	0.7	"

EN SUSTANCIA SECA

Extracto total.	51.6	%
Soluble total	50.4	"
Materia curtiente	39.0	"
No tanino	11.4	"
Insoluble	1.2	"

Método empleado: "Método Internacional Oficial de Análisis de Tanino

Polvo de Piel utilizado: "Baird & Tatlock" lote C 7

Aparato de Extracción empleado: Extractor de Koch

Tiempo de extracción: 7 horas

ANALISIS DE LA MUESTRA DE CORTEZA Nº 19

Procedencia: Viveiro Osvaldo Magnasco- Dolores

Edad del ejemplar: 20 años

H u m e d a d : 32.3 %

EN SUSTANCIA HUMEDA

Extracto total.	40.8	%
Soluble total	40.0	"
Materia curtiente	30.9	"
No tanino	9.1	"
Insoluble	0.8	"

EN SUSTANCIA SECA

Extracto total.	60.2	%
Soluble total	59.0	"
Materia curtiente	45.6	"
No tanino	25.4	"
Insoluble	1.2	"

Método empleado: "Método Internacional Oficial de Análisis de Tanino

Polvo de Piel utilizado: "Baird & Tatlock" lote C 7

Aparato de Extracción empleado: Extractor de Koch

Tiempo de extracción: 7 horas

ANALISIS DE LA MUESTRA DE CORTEZA Nº 20

Procedencia: Vivero en Tartagal de "La Forestal Argentina" - tronco

Edad del ejemplar: 4 años

H u m e d a d : 12.9 %

EN SUSTANCIA HUMEDA

Extracto total.	41.5 %
Soluble total	41.0 "
Materia curtiente	31.8 "
No tanino	9.2 "
Insoluble	0.5 "

EN SUSTANCIA SECA

Extracto total.	47.6 %
Soluble total	47.1 "
Materia curtiente	36.5 "
No tanino	10.6 "
Insoluble	0.5 "

Método empleado: "Método Internacional Oficial de Análisis de Tanino

Polvo de piel empleado: "Baird & Tatlock" lote C 7

Aparato de Extracción empleado: Extractor de Koch

Tiempo de extracción: 7 horas

ANALISIS DE LA MUESTRA DE CORTEZA Nº 21

Procedencia: Vivero en Tartagal de "La Forestal Argentina" - ramas

Edad del ejemplar: 4 años

H u m e d a d: 11.5 %

EN SUSTANCIA HUMEDA

Extracto total.	37.6	%
Soluble total	36.3	"
Materia curtiente	24.5	"
No tanino	11.8	"
Insoluble	1.3	"

EN SUSTANCIA SECA

Extracto total.	42.4	%
Soluble total	41.0	"
Materia curtiente	27.7	"
No tanino	13.3	"
Insoluble	1.4	"

Método empleado: "Método Internacional Oficial de Análisis de Tanino

Polvo de Piel utilizado: "Baird & Tatlock" lote C 7

Aparato de Extracción empleado: Extractor de Koch

Tiempo de extracción: 7 horas.

RESULTADOS OBTENIDOS SOBRE CORTEZA HUMIDA

<u>N.º</u>	<u>Humedad</u> <u>%</u>	<u>Extracto</u> <u>total %</u>	<u>Soluble</u> <u>total %</u>	<u>Materia</u> <u>curtiente</u> <u>%</u>	<u>No tani-</u> <u>no %</u>	<u>Insoluble</u> <u>%</u>
1	18.4	42.7	41.4	33.8	7.6	1.3
2	12.7	46.1	43.6	34.3	9.3	2.5
3	10.0	43.6	42.3	32.1	10.2	1.3
4	10.2	40.3	38.6	29.0	9.6	1.7
5	9.6	33.2	32.6	20.2	12.4	0.6
6	9.0	42.8	42.4	30.6	11.8	0.4
7	11.5	34.5	33.4	23.5	9.9	1.1
8	11.1	32.6	31.7	22.1	9.6	0.9
9	15.2	42.4	41.2	29.9	11.3	1.2
10	11.2	35.3	35.1	25.9	9.2	0.2
11	19.5	45.5	44.9	33.7	11.2	0.6
12	11.8	36.2	34.9	25.6	9.3	1.3
13	31.9	33.0	32.8	25.9	6.9	0.2
14	40.4	31.3	30.2	23.2	7.0	1.1
15	39.2	27.4	26.7	19.7	7.0	0.7
16	45.4	27.1	26.8	18.8	8.0	0.3
17	39.7	27.5	27.1	17.3	9.8	0.4
18	43.1	29.4	28.7	22.2	6.5	0.7
19	32.3	40.8	40.0	30.9	9.1	0.8
20	12.9	41.5	41.0	31.8	9.2	0.5
21	11.5	37.6	36.3	24.5	11.8	1.3

RESULTADOS OBTENIDOS REFERIDOS A CORTEZA SECA

<u>ff. n.º</u>	<u>Extracto total %</u>	<u>Soluble total %</u>	<u>Interior Custiente %</u>	<u>No tani- no %</u>	<u>Insoluble %</u>
1	52.3	50.7	41.4	9.3	1.6
2	52.8	49.9	39.3	10.6	2.9
3	48.4	47.0	35.7	11.3	1.4
4	44.9	42.9	32.2	10.7	2.0
5	36.7	36.0	22.3	13.7	0.7
6	47.0	46.6	33.7	12.9	0.4
7	38.9	37.7	26.5	11.2	1.2
8	36.6	35.6	24.8	10.8	1.0
9	50.0	48.5	35.2	13.3	1.5
10	39.7	39.5	29.2	10.3	0.2
11	56.5	55.8	41.9	13.9	0.7
12	41.0	39.5	29.0	10.5	1.5
13	48.4	48.1	38.0	10.1	0.3
14	52.5	50.6	38.9	11.7	1.9
15	45.0	43.9	32.4	11.5	1.1
16	49.6	49.0	34.4	14.6	0.6
17	45.6	44.9	28.7	16.2	0.7
18	51.6	50.4	39.0	11.4	1.2
19	60.2	59.0	45.6	13.4	1.2
20	47.6	47.3	36.5	10.6	0.5
21	42.4	41.0	27.7	13.3	1.4

CAPITULO

QUINTO

I.- COMENTARIOS

II.- CONCLUSIONES

I.- C O M E N T A R I O S

Creemos haber aportado en el transcurso del presente trabajo referencias bibliográficas que demuestran que la corteza de Acacia mollissima es un verdadero valor como primera materia para elaboración de extracto curtiente.

También es un hecho admitido que esta acacia puede ser cultivada en nuestro país por su fácil reproducción, teniendo en cuenta el éxito logrado por su cultivo en diversos países. De intentarse su cultivo en nuestro país nos parece conveniente insistir en la formación de grandes plantaciones en la provincia de Buenos Aires donde las mismas se encontrarían en esa forma próximas a los grandes centros de elaboración y consumo.

En la campaña de forestación en que se encuentran empeñadas en los momentos actuales diversas Reparticiones Oficiales creemos oportuno pensar que no se olvidarán la posibilidad de incorporar esta acacia a la riqueza forestal del país. Se conseguiría así una segura fuente potencial de tanino de gran valor industrial y la explotación de las plantaciones se valorizaría con el empleo de su madera y además con toda una serie de sub-productos de indudable importancia como primeras materias para determinadas industrias entre las que se cuenta en primer término la de elaboración de pulpa de papel.

Todavía la madera sometida a una destilación destructiva produce un excelente carbón de leña, metanol, acetona y ácido piroleñoso, ^{todo} /ello muestra la importancia que como valor económico tendría esta serie de sub-productos.

El extracto curtiente obtenido de la corteza está reconocido internacionalmente como de primera calidad por la bondad del curtido que con él se logra y por otra parte hemos visto en el cuadro transcripto en la página seis que ocupa un lugar de privilegio en la el comercio mundial de materias curtientes.

II.- C O N C L U S I O N E S

Hemos analizado 19 muestras de corteza de Acacia mollissima cultivadas en la Provincia de Buenos Aires y hemos obtenido una riqueza en materia curtiente para las mismas, acorde a los datos citados en la bibliografía que sobre el tema consultáramos.

Detallamos a continuación un resumen de los resultados obtenidos expresados en "material seco":

RESULTADOS SOBRE MUESTRAS DE CORTEZAS DE MAS DE 20 AÑOS

Material	(39.3	%	39,3
curtiente	(35.2	"	35,2
hallado	(41.9	"	41,9
	(38.9	"	38,9

RESULTADOS SOBRE MUESTRAS DE CORTEZAS DE 10 A 20 AÑOS

Material	(41.4	%	41,4
curtiente	(29.2	"	29,2
hallado	(29.0	"	29,0
	(38.0	"	38,0
	(32.4	"	32,4
	(34.4	"	34,4
	(39.0	"	39,0
	(45.6	"	45,6

RESULTADOS SOBRE MUESTRAS DE CORTEZAS DE 6 A 10 AÑOS

	{ 35.7 %	35.7
Material	{ 32.2 "	32.2
curtiente	{ 22.3 "	22.3
hallado	{ 33.7 "	33.7
	{ 26.5 "	26.5
	{ 24.8 "	24.8
	{ 28.7 "	28.7

Sobre dos ejemplares individualizados como A y B provenientes del vivero oficial de Campana, determinamos el contenido en material curtiente en la parte inferior, media y superior pudiendo comprobar que la riqueza del mismo disminuía a medida que las determinaciones se efectuaban sobre las ramas superiores de acuerdo a los siguientes valores:

		<u>Planta "A"</u> <u>tanino %</u>	<u>Planta "B"</u> <u>tanino %</u>
Parte inferior		35.7 35.7	33.7 33.7
" media		32.2 32.2	26.5 26.5
" superior		22.3 22.3	24.8 24.8

Esta misma variación pudo ser registrada en un ejemplar de 4 años procedente del Vivero de "La Forestal" A.S. ubicado en la provincia de Santa Fé que arrojó para el tronco un valor de 36.5% y para las ramas 27.7%.

27.7

36.5

Por lo expuesto podrá el lector advertir que la Acacia mollissima se cultiva perfectamente en la provincia de Buenos Aires.

Su riqueza en tanino es tal, que constituye una sólida prueba que obliga y apoya la iniciación de un plan de forestación en escala en base a esta acacia.

Haukeberg

C A P I T U L O

S E X T O

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

- 1.- WILSON J.A., "Modern practice in Leather Manufacture", Reinhold Pub. Corp. New York, 744 pp., 1941.
- 2.- GHAMM, H., "Fabricación de Curtidos", G. Gili, Barcelona, 493 pp. 1945.
- 3.- RAGONISE, A. E. y CASTIOLIONI, J.A., Nueva especie del género Schinopsis y área geográfica de las especies argentinas, Buenos Aires, Info. de Agricultura, Instituto de Botánica, Publicación Técnica n° 7, (Nueva serie) 1947.
- 4.- MEZEY, E., "El quebracho Colorado y su extracto tánico", Labor S.A., Buenos Aires, 270 pp.
- 5.- ROGERS, J., y RUSSELL, O., Canaigre Investigation I, J.A.L.C.A., 32, 467, (1944).
- 6.- RUSSELL, O., ROGERS, J. y STEVENSON, I., Canaigre Investigation II, J.A.L.C.A., 32, 479 (1944).
- 7.- CONDON, T., BURKE, C. y ROGERS, J., Canaigre Investigation III, J.A.L.C.A., 42, 118 (1947).
- 8.- CONDON, T., BURKE, C. y ROGERS, J.S., Canaigre Investigación IV, 42, 128 (1947).
- 9.- LUVISI, F. y ROGERS, J., Canaigre Investigation V, J.A.L.C., 43, 166 (1948).
- 10.- PETER, R., "Fabricación de extractos curtientes y curtición de pieles", Buenos Aires José Montesó, Buenos Aires, 449 pp., 1945.
- 11.- ARATA, P.H., Estudio de la Perea lingua, Anales de la Sociedad Científica Argentina, 10, 193.
- 12.- FREY, R.W. y SIMONS, A.F., A program on development of domestic tanning materials, J.A.L.C.A., 35, 647 (1940).
- 13.- RUSSELL, A natural tannin materials of the South Eastern, U.S. I. a VIII, J.A.L.C.A., 32, 340 (1942); ibid, 30, 30-144-235-355 (1943); ibid, 32, 173 (1944); ibid, 40, 110-422 (1945).

- 14.- ORR, J.L., New sources of tannin and other products from a more complete forest economy, National Forestry Chemurgic Council, Chemurgics Papers Series n° 4, 598 (1947).
- 15.- RUSSELL, Domestic loaf sumac, J.A.L.C.A., 33, 30 (1943).
- 16.- SIEVENS, A.F. y CLARKE I.D., Preliminary study on the cultivation of sumac as a source of tannin, J.A.L.C.A., 32, 173 (1944).
- 17.- CALDERWOOD, H.W. y LAY, W.D., Scrub oaks as a potential replacement for chestnut, J.A.L.C.A., 42, 67 (1947).
- 18.- ESCOURROU, R., Le probleme de notre approvisionnement en matieres tanantes, Cours-conferences du centre de perfectionnement technique, fascicule n° 1012, Paris, Centre de documentation Maison de la Chimie (1942).
- 19.- PRIED, B.L., Riqueza tanifera de alguns productos vegetais brasileiros, Anais da Associaçao Quimica do Brasil, 4, n° 2, 117 (1945).
- 20.- BURKART, A., "Las Leguminosas argentinas silvestres y cultivadas, Aemo Agency, Buenos Aires XIX y 590 pp., 1943.
- 21.- EDWARDS, M.W., Black wattle (*Acacia mollissima*), The Vegetable Tanning Materials of India, Part V, Dohra Dun, Forest Research Institute, 22 pp., (1945).
- 22.- KEGLEY, H., California launches Wattle industry, Hide and Leather and Shoes, 112, 13 (1946).
- 23.- KIDDER, H. O., y FINNEY, H.H., The commercial development of Acacia wattle trees in California as a source of tannin and wood pulp, J.A.L.C.A., 43, 750 (1948).
- 24.- PLINTA, G.M., *Acacia mollissima* (recopilación), Buenos Aires, Inst. de Agricultura de la Nación, División de Silvicultura (1947).
- 25.- LEATHER RESEARCH INSTITUTE, "The properties and practical application of Wattle tannin", Rhodes University College Grahamstown, Sud Africa, 219 pp., 1944.
- 26.- STEPHEN, A.H., "The chemical constitution of Black Wattle tannin" Rhodes University College, Grahamstown, Sud Africa, 238 pp.

- 27.- RICH, H., Some phisico-chemical aspects of Black Wattle tannin (thesis); Stephen, A.M., "The chemical constitution of Black Wattle tannin", 286.
- 28.- WILLIMAN, C.O., Plastics from Black Wattle tannin, Leather Industries Research Institute, Annual Report tu the Research Advisory Council, December 1946, Grahamstown, Sud Africa.
- 29.- GORTNER, R.H., "Outlines of Biochemistry", Second Ed., Third Printing, John Willey & Sons Inc., New York, 1047 pp. 1944.
- 30.- NIERENSTEIN, M., "The Natural Organic Tannins: History: Chemistry: Distribution" J.y A. Churchill Ltda., 319 London, 319 pp., 1934
- 31.- WATTIEZ, N. y STERNON, F., "Elements de Chimie Vegetale", X Ed., Masson & Cia., Paris, 844 pp., 1942.
- 32.- MUSICK, A. H., The distribution of tannins in certain plant tissues, Pharm. Arch., 13, 88-94 (1942); C.A., 37, 34725, (1943).
- 33.- BIRABEN SCOTT, B., Estudio de las variaciones del contenido en materia curtiente de las hojas de Molle (Lithraea molleoides (Vell) Engl), Tesis, La Plata, Facultad de Química y Farmacia (1947).
- 34.- Allen's Commercial Organic Analysis, Nierenstein, M., Tannins, V, 107 (1938).
- 35.- HUNT, B., J. Soc. Chem. Ind., 4, 263 (1885); Allen's Commercial Organic Analysis, V, 113 (1938).
- 36.- SISLEY, P., Bull. Soc. Chim., 2, 755 (1909); Allen's Commercial Organic Analysis, V, 118 (1938).
- 37.- GUILLOT-CORDEBARD- TUCAKOV., Bull. Soc. Pharmacol., 41, 137, (1934); C.A., 28, 38407.
- 38.- LEPETIT, R., Experimentaswith a method for determining tannin without the use of hide power, Collegium, 375 (1910); C.A., 5, 27562.
- 39.- PALMER, R., Silliman's Amer. J. Science, 3, 16-196-361; Allen's Commercial Organic Analysis, V, 178 (1938).
- 40.- OSTERMEYER, Chem. News, 40, 181 (1879); Allen's Commercial Organic Analysis, V, 179 (1938).

- 41.-PARKER-PAYEN, J. Soc. Chem. Ind., 23, 648 (1904); Allen's Commercial Organic Analysis, V, 178 (1938).
- 42.- CASALI, A., Chem. Zeit., 8, 98 (1894); Allen's Commercial Organic Analysis, V, 179 (1938).
- 43.- JACKSON, Chem. News, 50, 179 (1884); Allen's Commercial Organic Analysis, V, 177 (1938).
- 44.- DODGE, J. Amer. Leather Chem. Soc., 2, 38 (1907); Allen's Commercial Organic Analysis, V, 177 (1938).
- 45.- MUSSET, A. Anal. Chem., 23, 584 (1884); Allen's Commercial Organic Analysis, V, 184 (1938).
- 46.- MOULLADE, A., J. Pharm. Chim., 23, 153 (1890); Allen's Commercial Organic Analysis, V, 184 (1938).
- 47.- GARDNER Y HODGSON, Chem. Soc. Proc., 24, 273 (1908); Allen's Commercial Organic Analysis, V, 185 (1938).
- 48.- HINDSDALE, Chem. News, 62, 19 (1890); Allen's Commercial Organic Analysis, V, 186 (1938).
- 49.- MITCHEL, C.A., Analyst, 49, 505 (1924); Allen's Commercial Organic Analysis, V, 187 (1938).
- 50.- RAE, J., A new colorimetric test for tannic acid, C. A., 23, 3569.
- 51.- WOODHEAD, A new method for tannin annalysis, Leather Industries Research Institute, Monthly Circular, September 1944, Grahamstown, Sud Africa.
- 52.- SCHMITZ, W - DUMONT., Zeit. Offent. Chem., 3, 209; Allen's Commercial Organic Analysis, V. 175 (1938).
- 53.- COLLIN- BENOIST, Mon. Scient., 31, 363 (1888); Allen's Commercial Organic Analysis, V, 175 (1938).
- 54.- NIERENSTEIN, M., Chem. Zeit., 35, 31 (1911); Allen's Commercial Organic Analysis, V, 176 (1938).
- 55.- Allen's Commercial Organic Analysis, Nierenstein, M., Tannins, V, 173 (1938).
- 56.- The American Leather Chemists Association, "Methods of Sampling and Analysis". 1946..
- 57.- International Society of Leather Trades' Chemists, (I.S.L.T.C.), "Official Methods of analysis", Harven, A., London, 170 pp. (1938).
- 58.- ANGLI, J., Nuevo método para la manipulación de la Piel Cromada en el análisis de extractos curtientes. La Plata, Asociación Química Argentina, Actas y Trabajos de la Cuarta Reunión de las Sesiones Química en La Plata (1939) Taller de Impresiones Oficiales.