

Determinación de ácido abiético en colofonia extraída de la resina de *Pinus patula* presente en los bosques forestales caucanos empleando cromatografía líquida de alta resolución

Determination of abietic acid in colophony obtained from resin of *Pinus patula* present in forest of cauca-colombia using hplc

J. A. Gallo Corredor^{*}, R. A. Sarria Villa^{**}

Grupo de Investigación en Química Analítica Ambiental, Departamento de Química, Universidad del Cauca, Sector Tulcán, Edificio Antiguo Liceo, Popayán, Cauca, Colombia

Recibido: 06/9/2013; revisado: 05/11/2013; aceptado: 13/12/2013

J. A. Gallo Corredor, R. A. Sarria Villa: Determinación de ácido abiético en colofonia extraída de la resina de *Pinus patula* presente en los bosques forestales caucanos empleando cromatografía líquida de alta resolución. *Jou.Cie.Ing.* 6 (1): 61-64, 2014. ISSN 2145-2628.

Resumen

En el departamento del Cauca existen aproximadamente 9000 hectáreas cultivadas con pino de las cuales 5000 son aptas para resinar. La resina es empleada en la producción de adhesivos, tintas, ceras, gomas y otros importantes productos de alta demanda en las industrias químicas. En este trabajo se presenta el proceso de obtención de colofonia y trementina a partir de la resina de pino y la estandarización del método cromatográfico para la determinación de ácido abiético empleando cromatografía líquida de alta resolución. Se encontró un 14.85 % de ácido abiético en las muestras de colofonia analizadas.

Palabras Clave: Acido abiético, colofonia, cromatografía.

Abstract

In the Cauca department exist approximately 9000 hectares cultivated with pine, of which 5000 are apt for resin tapping. The resin is used in the production of adhesives, inks, waxes, rubbers and other important products of high demand in the chemical industries. Colophony and turpentine were obtained from *Pinus patula*. The standardization of the chromatography method for the determination of abietic acid was made. Abietic acid content in the analyzed samples of colophony was 14.85

Keywords: Abietic acid, colophony, chromatography.

1. Introducción

La extracción de resina de pino es sólo uno de los múltiples PFNM derivados de los bosques de Coníferas, especialmente del género *Pinus*. La resinación, es una actividad forestal que tiene por objeto la extracción de la oleoresina que fluye de los pinos durante el año, a

través de las picas, las cuales se practican en los árboles adecuados para tal fin. La tecnología empleada es el sistema de picas descendentes (espina de pescado) sin la utilización de estimulantes químicos, y por tanto, garantiza obtener el máximo rendimiento sin daños sensibles al crecimiento de los árboles. Una vez marcados los árboles a resinar se procede al descortezado, se pica

* jagallo@unicauca.edu.co

** rodrigosv@unicauca.edu.co

el canal central, se colocan las grapas y potes colectores de plástico o zinc galvanizado. Durante el proceso de producción se realizan heridas (picas) sucesivas a intervalos de 7 días [1]. El análisis y determinación de los componentes de la colofonia de pino pueden ser llevados a cabo empleando técnicas analíticas como la cromatografía líquida, cromatografía de gases y sus respectivos acoplos a la espectrometría de masas [2].

2. Materiales y métodos

2.1. Recolección de las muestras

La recolección de las muestras de resina de *Pinus patula*, se realizó en plantaciones pertenecientes a la empresa Smurfit Cartón de Colombia, ubicada en el municipio de Sotará (Cauca-Colombia).

2.2. Destilación de la resina

Se colocó la muestra en un balón unido a través de un condensador a una trampa de vacío. Finalmente, se destiló la muestra por 3 – 4 horas controlando la temperatura.

2.3. Evaluación de los parámetros de calidad para resina y trementina

Las determinaciones de calidad se realizaron por triplicado de acuerdo con las normas internacionales ASTM para las siguientes determinaciones: Porcentaje de humedad, índices de acidez, saponificación y ésteres; y material insaponificable [3].

2.4. Cuantificación de ácido abiético por HPLC

El análisis de ácido abiético en colofonia se llevó a cabo empleando un cromatógrafo líquido marca Waters 1515, equipado con un detector ultravioleta 2487, empleando una columna Bondapack C_{18} (3.9×150 mm). La fase móvil utilizada fue acetonitrilo-agua-ácido fosfórico (ACN/ H_2O/H_3PO_4), (60:40:0.1). El flujo óptimo fue de 1.0 mL/min, el cual se determinó mediante la curva de Van Deemter. La temperatura óptima de la columna fue de 60°C y la longitud de onda de 241 nm. Las muestras de colofonia se filtraron utilizando un filtro de membrana Milli-pore de 0.45 μ m. Finalmente, la cuantificación del ácido abiético se realizó mediante el método de curva de calibración.

3. Resultados y discusión

Se obtuvieron buenos porcentajes de rendimiento a partir de la destilación de resina de *Pinus patula* del 14,55 % y 74,56 % para trementina y colofonia respectivamente, teniendo en cuenta que los datos teóricos para la obtención de colofonia está en el rango del 70-75 % y para aceite de trementina del 15 % [4]. Los resultados de las determinaciones de calidad para la resina, colofonia y trementina de *Pinus patula* se encuentran en las siguientes tablas.

Muestra	Índice de acidez	Índice de saponificación	Materia insaponificable	Impurezas %	Humedad %
Resina	134.39 - 140	126.20 - 138.0	22.33	0.43 - 1.13	3.23 - 4.07

Tabla 1. Indicadores de calidad de la resina de *Pinus patula*.

Muestra	Índice de acidez	Índice de saponificación	Materia insaponificable	Color	Punto de fusión °C	Humedad %
Colofonia	155-158	153.7 - 160	4.8 - 7.6	M	76.7 - 78	0.89 - 1.15

Tabla 2. Indicadores de calidad de la colofonia de *Pinus patula*.

Muestra	Índice de acidez	Índice de esterificación	Índice de refracción	Punto de fusión °C	Densidad g/ml
Trementina	0.40 - 0.46	0.30 - 0.33	1.484	77.4 - 78	0.857

Tabla 3. Indicadores de calidad de la esencia de trementina de *Pinus patula*.

Estos resultados muestran valores medio-altos de acidez y saponificación, al igual que un bajo contenido de material insaponificable. Los resultados obtenidos pueden ser debidos a que son variedades de pino cultivados a las condiciones agroambientales del sur occidente colombiano [5]. Sin embargo los indicadores de calidad muestran su gran potencial para aplicaciones industriales y producción de derivados de colofonia y trementina.

En el análisis cromatográfico de la muestra de *Pinus patula*, se encontró ácido abiético a un tiempo de retención de 9.178 minutos, como se muestra en la figura 1; y es muy similar al del patrón, el cual fue de 9.042 minutos. Como parámetro de comparación se utilizó una muestra de colofonia comercial, la cual fue inyectada con las mismas condiciones del patrón y de la muestra. En la figura 1 se muestran los cromatogramas del ácido abiético, en la figura 2 la de colofonia obtenida del *Pinus patula* y en la figura 3 la de colofonia comercial. Las muestras fueron inyec-

tadas por triplicado. Para la cuantificación del ácido abiético en las muestras de colofonia se construyó una curva de calibración en el rango de 100 a 1000 ppm ($Y = 29690.10X + 600922.52$; $R^2 = 0.9994$). En la figura 4 se muestra la curva de calibración de estándar externo construida para el ácido abiético.

Al hacer la interpolación del área de los picos cromatográficos de colofonia de *Pinus patula* y colofonia comercial en la curva de calibración entre 100 y 1000 ppm como se observa en la figura 1, se calculó la concentración real de ácido abiético para cada una de las muestras; las cuales se reportan en la tabla 4; con sus respectivos tiempos de retención. Las muestras fueron inyectadas por triplicado.

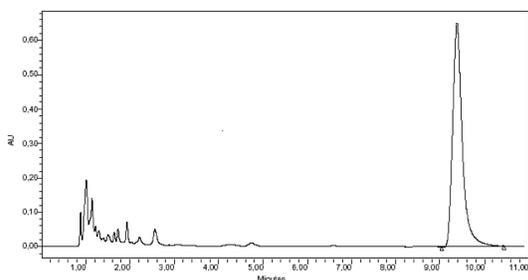


Fig. 1. Cromatograma ácido abiético.

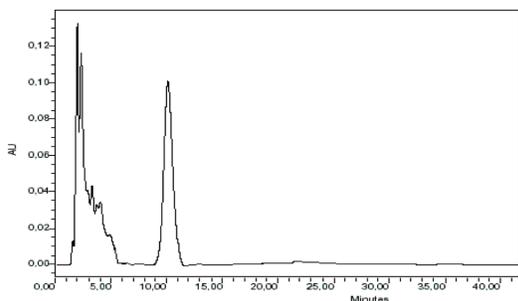


Fig. 2. Cromatograma colofonia *Pinus patula*.

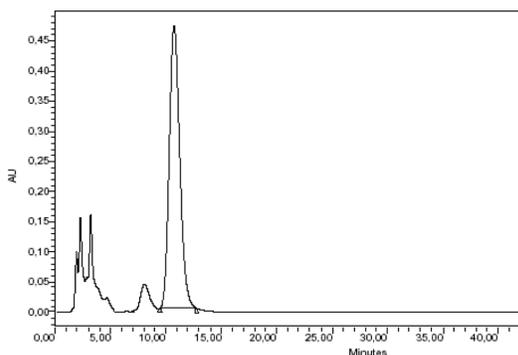


Fig. 3. Cromatograma colofonia comercial.

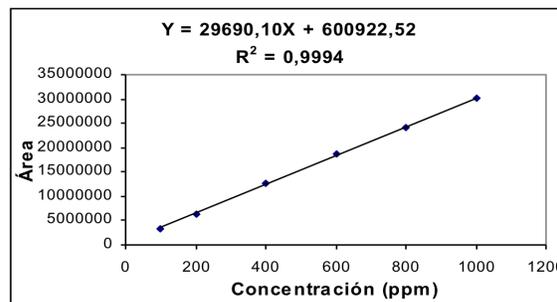


Fig. 4. Curva de calibración ácido abiético.

La concentración de ácido abiético (4.90 ppm) hallada en la colofonia de Pinos Patula estuvo por debajo de la colofonia comercial (8.72 ppm). Esto puede deberse a diversos factores; como la especie de pino, fallas en el método de extracción de resina, e incluso condiciones agroambientales que hacen variar su composición [6, 7]; ya que los ácidos del tipo abiético son fácilmente oxidables por el oxígeno atmosférico, formándose algunos intermediarios como por ejemplo algunos peróxidos [2]. Comparando los cromatogramas de las figuras 1 - 3, se observa que la colofonia de *Pinus patula* presenta un solo compuesto. Tal vez, otros tipos de componentes de tipo ácido abiético o derivados se encuentre en mínima cantidad como para ser detectados bajo las condiciones estandarizadas [8]. Otros componentes de la colofonia como lo son los isómeros ácidos levopimarico, neoabiético, dehidroabiético, entre otros, pueden ser determinados variando la longitud de onda del detector ultravioleta visible del HPLC y empleando los patrones correspondientes [9, 10]

Muestra	t_R	Concentración al interpolar (ppm)	Concentración real (ppm)	Porcentaje (%)
Colofonia P. patula	9.178	1965.930	4.902 ± 0.002	14.85
Colofonia comercial	9.245	947.947	8.720 ± 0.008	26.42

Tabla 4. Concentración real de ácido abiético en colofonia de *Pinus patula* y comercial

4. Conclusiones

La resina de *Pinus patula* posee las propiedades adecuadas para ser empleada en diferentes aplicaciones en la industria.

Las propiedades de la trementina de *Pinus patula* son equivalentes a las de trementinas extraídas de otras especies de pino.

La cromatografía líquida de alta resolución con detector ultravioleta, resulta ser una técnica ideal para la determinación del ácido abiético, dando como resultado señales bien resueltas con bajos límites de detección; además de un corto tiempo de análisis. Los buenos resultados de linealidad, reproducibilidad, exactitud y precisión; corroboran la eficacia de la técnica HPLC.

El contenido de ácido abiético hallado en colofonia de la especie *Pinus patula* es comparable con el de otras especies comerciales, haciéndola apta para diferentes aplicaciones.

Agradecimientos

Los autores agradecen a Smurfit Cartón de Colombia, COOTRAFORC, COLCIENCIAS y a la Universidad del Cauca, por el apoyo brindado durante el desarrollo de este trabajo.

Referencias

- [1] Frisk OP cit. *Parte 3: HONDURAS: Categorías de los PFMN*.
- [2] Laura Osete-Cortina and María Teresa Doménech-Carbó. Analytical characterization of diterpenoid resins present in pictorial varnishes using pyrolysis–gas chromatography–mass spectrometry with on line trimethylsilylation. *Journal of Chromatography A*, 1065(2):265–278, 2005.
- [3] *Annual Book of ASTM STANDARDS : Paint-Fatty oils an acids, solvents, Micellaneous; Aromatic Hydrocarbons*, volume 06.03, pages 82–84, 150–152, 385–386. Editorial Starff, Philadelphia, 1991.
- [4] Frisk OP cit. *Parte 3: CUBA: Situación del manejo, cosecha, procesamiento, mercadeo y comercialización*.
- [5] J.J.W. Coppen and G.A. Hone. *Non-wood forest products 2. Gum naval stores: turpentine and rosin from pine resin*, chapter 1. Rome: FAO ix, 1995.
- [6] IPC-TM-650. Test methods manual. disponible en: <http://www.ipc.org/tm/2.3.27.1.pdf>.
- [7] Serge Rezzi, Ange Bighelli, Vincent Castola, and Joseph Casanova. Composition and chemical variability of the oleoresin of *pinus nigra* ssp. *laricio* from corsica. *Industrial Crops and Products*, 21(1):71–79, 2005.
- [8] Jacopo La Nasa, Ilaria Degano, Francesca Modugno, and Maria Perla Colombini. Alkyd paints in art: characterization using integrated mass spectrometry. *Analytica chimica acta*, 797:64–80, 2013.
- [9] José Antonio Gallo Corredor and Rodrigo Andrés Sarria Villa. Obtencion de colofonia y trementina a partir de resina de pino de la especie *patula* y posterior evaluacion de los parametros de calidad. *Jou.Cie.Ing.*, 5(1):88–91, 2013.
- [10] José Antonio Gallo Corredor, Rodrigo Andrés Sarria Villa, and Jhon Carlos Palta Angúlo. Comparación de la producción resinera de dos especies de pino cultivadas en el municipio de cajibío. *Jou.Cie.Ing.*, 4(1):37–42, 2012.