

Bol inst. quím. univ. nal. autón. Méx. XVI, págs. 20-26 (1964).

## COMPOSICION DE AGUARRASES OBTENIDOS DE PINOS DEL ESTADO DE MICHOACAN

*A. Manjarrez y A. Guzmán*

Contribución No. 174 del Instituto de Química de la Universidad Nacional  
Autónoma de México.

Recibido, noviembre 16, 1964.

En México el género *Pinus* está ampliamente representado (1) y la conversión de sus resinas a aguarrases, constituye una industria de gran importancia. Algunos autores (2-7) han determinado la composición de algunos aguarrases mexicanos por el método tradicional de destilación fraccionada y la determinación de la densidad, rotación óptica, índice de refracción y preparación de derivados cristalinos de las distintas fracciones obtenidas. El método de cromatografía en fase de vapor (cfv) ha hecho posible la separación e identificación de huellas de compuestos y, al aplicarlo al análisis de terpenos hidrocarbonados, diversos autores han podido determinar sus distintas composiciones con gran precisión (8-17).

En el presente trabajo se aplicó la cfv para analizar la composición de aguarrases provenientes de resinas de once especies de pinos que se explotan industrialmente en Michoacán, que es la zona que produce más de la mitad del aguarrás mexicano.

Este estudio no sólo permitirá la comparación de las especies mexicanas con otras de distintos lugares, sino que también podrá ser de utilidad para el estudio de aplicaciones industriales de nuestros aguarrases.

Como líquidos de partición se utilizaron el ftalato de isodecilo y el FFAP\*, habiendo encontrado que la separación de los distintos

---

\* Nombre comercial de la Wilkens Instrument and Co. para el poliéster obtenido al hacer reaccionar Carbowax con un derivado del ácido tereftálico (comunicación personal).

componentes es superior en el segundo de ellos. Además, siendo estable a 225° permite la programación a dicha temperatura con el objeto de investigar la presencia de componentes de alto punto de ebullición.

### PARTE EXPERIMENTAL

*Método de análisis.*—Cada una de las muestras de resina fue obtenida de un solo árbol durante 3-4 días\* y envasadas herméticamente para su traslado. Las muestras (25 g), fueron arrastradas con vapor de agua a presión atmosférica (585 mm) y los destilados se colectaron en matraces enfriados con hielo. Después de separar la capa orgánica y secarla con sulfato de sodio, los aguarrases fueron conservados a 0° hasta su análisis. Las muestras fueron analizadas en un cromatógrafo Perkin-Elmer, modelo 820\*\* acoplado a un registrador Leeds and Northrup, modelo H, empleando las siguientes condiciones:

Columna A, 1 m  $\times$  4 mm, empacada con ftalato de isodecilo al 20% en Chromosorb W; temperatura 80°; flujo de helio 100 ml/min.

Columna B, 3 m  $\times$  2.5 mm, empacada con FFAP al 20% en Chromosorb W silanizado (HMDS); temperatura 90°; flujo de helio 100 ml/min.

El volumen de las muestras se varió de 1 a 5  $\mu$ l, dependiendo del número de constituyentes presentes y su concentración. Los análisis se hicieron por triplicado y los valores que se encuentran en las tablas I y II, son los promedios. Las áreas bajo las curvas se calcularon con un planímetro y aquellas menores al 0.5% de la suma total se dan como huellas. Se utilizó la columna de ftalato de isodecilo como referencia para identificar tentativamente los componentes de los aguarrases. La identidad fue comprobada por comparación con mues-

---

\* Agradecemos a los Ings. Norberto Sánchez y Víctor Laveroni, de la Comisión Forestal del Estado de Michoacán, la recolección de las muestras de resinas, y al Biólogo Javier Valdés, del Instituto de Biología de la Universidad Nacional Autónoma de México, la clasificación de las especies.

\*\* Donado a este Instituto por The Perkin Elmer Corporation.

tras auténticas de los diferentes compuestos\*\*\*. En la tabla I se encuentran los tiempos relativos de retención al  $\alpha$ -pinero ( $t_{Rr}$ ) de los distintos componentes, en ambas columnas.

T A B L A I

*Tiempos relativos de retención de terpenos hidrocarbonados y compuestos relacionados.*

<i>Compuesto</i>	<i>Columna A</i>	
	<i>de ftalato de isodecilo</i>	<i>Columna B de FFAP</i>
n-heptano	0.12	0.12
n-octano	0.24	0.22
n-nonano	0.58	0.55
$\alpha$ -pineno	1.00	1.00
canfeno	1.18	1.15
$\beta$ -pineno	1.48	1.42
$\beta$ -mirceno	1.78	1.55
$\Delta^3$ -careno	1.83	1.70
$\alpha$ -felandreno	1.99	1.88
limoneno	2.37	2.29
$\beta$ -felandreno	2.54	2.43
p-cimeno	2.86	2.91
n-undecano	3.06	3.49
longifoleno*		4.90

\* Análisis isotermico a 80° durante 15 min y después programado a 200° a una velocidad de 8°/min.

\*\*\* Agradecemos al doctor Y. R. Naves de Giuvadán, S. A., Suiza y al Dr. Sukh Dev del National Chemical Laboratory, de Poona, India, las muestras de mirceno,  $\Delta^3$ -careno y longifoleno.

T A B L A I I

<i>Especies de pinos</i>	<i>Lugar de recolección</i>	<i>Fecha de recolección</i>	<i>Aguarras %</i>	<i><math>\alpha</math>-pineno</i>
<i>P. pringley</i>	Las trojes, Mpio. de Hidalgo.	Septiembre 1964	7.82	84.00
<i>P. leiophylla</i>	El Pino, Km 29, carretera Zinapécuato-Uruapan.	Septiembre 1964	22.08	89.00
<i>P. montezumai</i> , f. <i>macrocarpa</i>	El Bajonero, Mpio. de Paracho.	Septiembre 1964	19.16	96.50
<i>P. lawsoni</i>	Mpio. de Cutzato.	Septiembre 1964	17.68	86.80
<i>P. oocarpa</i> , f. <i>microphylla</i>	Mpio. de Ziracuartiro.	Octubre 1964	16.66	86.00
<i>P. michoacana</i> , f. <i>procera</i>	I dem.	Octubre 1964	19.86	40.00
<i>P. teocote</i>	I dem.	Octubre 1964	13.05	78.66
<i>P. pseudostrobus</i> , f. <i>protuberans</i>	Las Cocinas, Mpio. San Juan Parangacúitiro.	Octubre 1964	16.30	70.31
<i>P. duranguensis</i>	Cerro de Jánamo.	Septiembre 1964	12.00	93.90
<i>P. douglasiana</i>	Km. 16 Carretera Uruapan-Ziracuartiro.	Septiembre 1964	13.64	90.24
<i>P. tenuipholia</i>	San José Lagunillas, Km. 26 carretera México-Morelia.	Octubre 1964	21.84	85.00
Mpio. = Municipio	h = huellas.			

	<i>α</i> -felan-	<i>β</i> -felan-	n-unde-	Otros					
<i>canfeno</i>	<i>β</i> -pineno	<i>β</i> -mirreno	$\Delta^3$ -careno	<i>dreño</i>	limoneno	<i>dreño</i>	<i>pcimeno</i>	cano	<i>andlisis</i>
9.00	4.00	0.94	0.50	h	h	h	h	h	(2)
1.40	1.40	6.40	0.57	h	0.60	h	0.68		(3, 4)
1.60	0.90	0.64	h	h	h	h	h		(3.7, 14)
1.17	3.42	4.85	0.70	2.97	h	h	h		(2)
1.33	2.78	0.83	h	4.13	3.74	h	1.11		(3, 5, 8)
0.60	56.20	1.20	0.90	1.10	h	h	h		(2)
2.30	9.73	9.30	h	h	h	h	h		
1.00	6.00	16.35	h	2.60	1.32	h	2.30		(8)
1.86	1.42	0.65	0.50	0.94					(5)
4.34	2.83	1.53	h	1.00					
0.80	3.50	9.40	h	0.70	h	h	0.56		

## RESULTADOS Y DISCUSION

De acuerdo con Keulemans (18), cuando se usa helio como gas acarreador, se puede asumir que las respuestas molares de los diferentes componentes a los detectores de conductividad térmica empleados, son idénticas y que el área bajo la curva es proporcional al por ciento molar de cada compuesto. De este modo los valores reportados en la tabla II, fueron obtenidos tomando como 100% la suma total de las áreas bajo las curvas.

La polimerización, isomerización y descomposición de los terpenos por efectos catalíticos de los soportes inertes usados en las columnas, han sido discutidas por varios autores (9-11); sin embargo, en el presente trabajo se cromatografiaron muestras de  $\alpha$ -pineno en la columna B y se obtuvo un solo pico. Por lo tanto, se considera que no hubo alteraciones durante el análisis.

No obstante, existe la posibilidad de cambios en la composición de los aguarrases dependiendo de la estación del año, la recolección de las muestras de las resinas, al arrastre con vapor o al tiempo transcurrido entre la recolección y el análisis.

De acuerdo con la tabla II, no se encuentran componentes de alto punto de ebullición como los sesquiterpenos, debido tal vez a las condiciones en que se efectuó el arrastre con vapor. Se podría también pensar que a la temperatura en que se efectuaron los análisis, los componentes de alto punto de ebullición se quedaron retenidos en la columna. Sin embargo, los análisis en la columna B se programaron a 225° y durante 20 minutos a esta temperatura no se obtuvieron picos.

Por otro lado, comparando los valores reportados con aquellos publicados en la literatura (2-7, 13), se encuentra, en general, coincidencia en los principales constituyentes y es de hacerse notar que el componente principal es el  $\alpha$ -pineno, con excepción del *Pinus michoacana forma procera* que contiene  $\beta$ -pineno. Es obvio, por lo tanto, el que fracasaran los intentos de fabricar alcanfor con los aguarrases de Michoacán.

## SUMMARY

The vpc analysis of turpentine obtained from the pitch of 11 species of pines from the State of Michoacán was carried out. The main component proved to be  $\alpha$ -pinene. The method is excellent for the detection of traces of other terpene hydrocarbons that could not be detected by the traditional methods of analysis.

## BIBLIOGRAFIA

1. M. Martínez. Los Pinos Mexicanos, 2ª Ed. Ediciones Botas, México 1948.
2. N. T. Mirov y P. M. Iloff, *J. Am. Pharm. Assoc.* **45**, 153 (1956) *c. f. C. A.* **50**, 8255<sup>d</sup> (1956).
3. N. T. Mirov, *Ibid.*, **40**, 550 (1951) *c. f. C. A.* **46**, 1268<sup>e</sup> (1952).
4. N. T. Mirov, *J. Pharm. Sci.* **40**, 550 (1951).
5. P. M. Iloff y N. T. Mirov, *J. Am. Pharm. Assoc., Sci. Ed.* **42**, 464 (1953) *c. f. C. A.* **47**, 11757<sup>e</sup> (1953).
6. J. Iriarte, *Este Boletín.* **4**, 117 (1946).
7. P. M. Iloff y N. T. Mirov, *J. Am. Pharm. Assoc.* **42**, 46 (1953).
8. N. T. Mirov, U. S. *Dept. Agr. Forest Serv. Bull.* No. 1239 (1961).
9. A. Liberti y G. P. Cartoni. *Gas Chromatography*, pág. 321. Butterworths Scientific Publications, London 1958.
10. W. J. Zubyk y A. Z. Conner, *Anal. Chem.* **32**, 912 (1960).
11. H. Čvrkal y J. Janák, *Collection Czech Chem. Commun.* **24**, 1967 (1959).
12. T. Matura, H. Kornae, T. Aratani y S. Hayashi, *J. Chem. Soc. Japan* **64**, 791 (1961).
13. L. Williams y M. H. Bannister, *J. Am. Pharm. Assoc. Sci. Ed.*, **51**, 970 (1962).
14. E. von Rudloff, *Can. J. Chem.* **38**, 631 (1960).
15. E. von Rudloff, *Ibid.*, **39**, 1190 (1961).
16. E. von Rudloff, *Ibid.*, **39**, 1200 (1961).
17. R. A. Bernhard, *Anal. Chem.* **34**, 1576 (1962).
18. A. I. M. Keulemans, *Gas Chromatography*, pág. 31. Reinhold Publishing Co. New York, 2ª Ed. 1957.