

## Tesis de Posgrado

# Contribución al estudio de la resina de palo santo (Bulnesia Sarmientoi)

Sabbione, Roberto Antonio

1962

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Sabbione, Roberto Antonio. (1962). Contribución al estudio de la resina de palo santo (Bulnesia Sarmientoi). Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1115\\_Sabbione.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1115_Sabbione.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Sabbione, Roberto Antonio. "Contribución al estudio de la resina de palo santo (Bulnesia Sarmientoi)". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1962. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1115\\_Sabbione.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1115_Sabbione.pdf)

1115

1115

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LA RESINA

DE PALO SANTO (BUNESIA SARMIENTOI)

Por

ROBERTO A. SABBICHE

RESUMEN PRESENTADO PARA OPTAR AL TITULO

DE DOCTOR EN QUIMICA, Orientación Aplicada

hacia la Química Tecnológica

AÑO 1962

1115

1115

- OBJETO DEL PRESENTE TRABAJO -

Existe en el norte argentino una especie resinosa cuya explotación tiene por objeto comercializar su contenido en aceites esenciales y el aserrín (resultante del proceso) libre de la resina que lo impregna.

Nuestra pretensión ha sido introducirnos en su composición, para en función de ello, buscar alguna aplicación de un sub-producto (la resina) que obligadamente debe ser extraída y desechada como lógica consecuencia de su composición desconocida.

Esta especie del género *Bulnesia* pertenece a la familia de las zigofiláceas y ocupa la zona boscosa situada en la parte norte del parque Chaqueño Occidental (1).

—oooOooo—

- P A R T E E X P E R I M E N T A L -

Antes de intentar la extracción de la resina a partir de la especie, se estudió la acción (sobre una muestra de aquella - enviada por una de las Compañías) de catorce solventes orgánicos, disoluciones de  $\text{HONa ClH}$ ,  $\text{SO}_4\text{H}_2$  y  $\text{PO}_4\text{H}_3$ . Esto nos permitió extraer conclusiones concretas para su extracción en óptimas condiciones a la vez que una primera orientación sobre su composición (4) sumado a esto el análisis elemental del complejo nos permitió pensar que:

- 1°) Se trataba de compuestos nuestros que no contenían N, S, ó halógenos.
- 2°) En la posibilidad de la existencia de ácidos de alto peso molecular y fenoles sustituidos negativamente.
- 3°) Existieran fenoles.

Investigando el punto 2° quedaron descartados los ácidos - carboxílicos orientándonos definitivamente entonces hacia los fenoles y compuestos de carácter neutro.

La resina se extrajo con alcohol etílico en un extracto - continuo tipo Soxhlet y se purificó (clarificó) por el agregado de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a la disolución y posterior adición de  $\text{ClNa}$  para coagular la suspensión.

Se determinó entonces su PF, su índice de refracción y su peso específico, cuyos valores fueron respectivamente  $82-86^\circ \text{C}$ . 1,5000 y 1,050.-

Por otra parte el I.A. hallado 7.2 abona el hecho suserido por el análisis con solventes de la no existencia de ácidos carboxílicos y si de la presencia de fenoles funciones identificadas con la cromatografía en placa hecha posteriormente.-

●ROMATOGRAFIA EN PLACA:

La necesidad de orientarnos respecto del número de componentes de la resina en estudio nos llevó a probar el método de strips. En base a los trabajos de Reitzema (13) Montes y (12) y otros autores hemos preparado nuestras placas con la siguiente técnica:

- a) La placa es de cristal de 2 mm. de espesor (

1././.

aunque también se usaron cristales nacionales con buenos resultados. Tienen 22 cm. de largo por 12 cm. de ancho y deben ser controladas con un palmer para asegurarse un espesor uniforme.

b) la mezcla absorbente se prepara pesando 18 gr. de ácido silícico "Mallinckrodt" (otras marcas dieron malos resultados) y adicionándole melido a polvo fino 1,8 gr. de almidón y 33 ml. de agua destilada. Se lleva entonces a baño maría (85° C.) agitando continuamente hasta que la masa tome consistencia gelatinosa. Se retira del baño, se deja enfriar y se le incorporan agitando 6 ml. mas de agua destilada homogeneizando bien.

c) Se extiende la masa sobre el cristal desnivelado por dos guías laterales y con una regla bien lisa se hace el extendido de una sola vez. A continuación se horna a 110° C. durante 30 minutos, luego de los cuales se activa al vacío sobre HOK durante un período no inferior a 90 minutos. Se rompe entonces el vacío con aire seco y en el curso de 10 minutos la placa debe estar en la cuba de desarrollo ya con las sustancias depositadas. Esto asegura que la placa no se desactive.

Como solvente de desarrollo usamos hexano normal con 20% de acetato de etilo.-

#### REVELADO:

Terminado el desarrollo se someten las placas a una suave pulverización con distintas soluciones que nos permitirían detectar diferentes grupos de sustancias e funciones.

1) 2,4 DNPH revela los grupos carbonílicos (aldehidos y cetonas) al formar las hidrazonas correspondientes.

2) La pulverización con fludresceína y exposición posterior a los vapores de  $\text{Br}_2$  identifica compuestos con dobles ligaduras.

3) La papanitaro anilina diazotada revela los oxhidrilos fenólicos, ya que las sales de diazonio se copulan con estos.

4) El  $\text{C-O}_3$  en solución de ácido acético para identificar coholes y productos del ataque a dobles ligaduras.

5) El verde de bromocresol para identificación de ácidos oxilílicos.

CROMATOGRAFIA EN FASE INVERTIDA Y EN COLUMNA:

Nos pareció de interes probar otros métodos cromatográficos como la cromatografía en papel y en columna fundamentalmente porque el primero de ellos fué ampliamente usado para resinas naturales con resultados satisfactorios, y el segundo por ser de caracter preparativo.

En el ppimer caso hemos seguido a Mill (18) pero usando como revelador soluciones saturadas de fenol en  $Cl_4C$  llegando a los siguientes resultados:

<u>Sustancia:</u>	<u>revelada con:</u>	<u>N° manchas</u>	<u>Rf x 100</u>
Resina	$PhOH + Cl_4C$	1	15
Colofonia	" "	3	76,89,93.

En el segundo caso hemos cromatografiado la resina tal cual y extraída previamente con varias porciones de eter etílico, para eliminar totalmente los aceites esenciales que contiene.

Se obtuvieron seis bandas que muestran una buena correspondencia con los cromatoplates.

De las bandas separadas mecanicamente solamente de una de ellas (color azul-violeta claro) fué posible obtener una hidrazona que cristalizó en forma de agujas muy largas cuyo PF resultó igual a  $124-125^{\circ} C.$  y corresponde a un producto de los llamados por Maxwell-Gordon (22) "Precursores de azulenos".....

Para la resina extraída con eter previamente a su perecolado se obtienen solamente sustancias oscuras similares al producto inicial y de olor sui-generis.

Pudimos asegurar entonces que en los aceites esenciales existen seis componentes entre cetónicos y aldehídicos y dos alcoholes; además la resina está formada por cuatro componentes, tres del tipo fenolico y uno hidrocarbonado.

APLICACIONES:

Orientados respecto de la funcionalidad de la resina nos propusimos buscarle una aplicación tecnológica útil, Si bién ésta no presentaba absolutamente ninguna analogía con la colofonia, no excluía esto la posibilidad de que pudiera reemplazarla en algunos usos que se le dá en la industria de la pintura.

Se prepararon entonces pinturas a base de alquitranes, asfaltos, minerales, colofonia y solventes reemplazando en algunos casos la colofonia por nuestra resina. Se observó retención de todas las propiedades (sólidos, viscosidad, secado, dureza, etc.) salvo en lo que corresponde al brillo que disminuyó en un 45% de unidades Gloss-Meter.

A continuación se ensayaron pinturas al aceite pero calentando previamente la resina lo que no dió una retención total de las propiedades con respecto a un anti-corrosivo rojo usado como material de comparación.-

#### CONCLUSIONES:

1°) Puede utilizarse el material resinoso que se encuentra en la especie *Bulnesia Sarmientoi*.

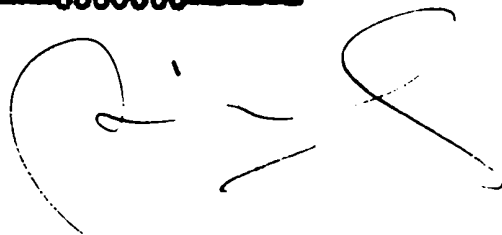
2°) Puede por un método sencillo clarificarse la resina.

3°) Se pudo utilizar con todo éxito la cromatografía en placa, método usado por primera vez para resinas naturales.

4°) El método nos permitió observar 12 componentes distintos y orientarnos respecto de su estructura.

5°) La resina tal cual que se extrae en la industrial puede ser utilizada en pinturas al aceite y oleo-resinosas.-

—oooOooo—



FOYMA

-UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES.-

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES.-

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LA RESINA DE

PALO SANTO ( BULNESIA SARMISTOI ).

Por

ROBERTO ANTONIO SARBIONE

TESIS PRESENTADA PARA OPTAR AL TITULO DE

DOCTOR EN QUIMICA. Orientación Aplicada

Hacia la Química Tecnológica.

-AÑO 1962.-

TESIS: 1115



A MIS PADRES

RESEARCH / FEDERAL / COMMISSION  
RESEARCH / FEDERAL / COMMISSION  
RESEARCH / FEDERAL / COMMISSION  
RESEARCH / FEDERAL / COMMISSION

**- I N D I C E -**

<b>A)</b>	<b><u>INTRODUCCION:</u></b>	<b><u>PAGINAS</u></b>
	Objeto del presente trabajo	1
	Descripción somera de la especie	1
	Tipos de resinas naturales	2
<b>B)</b>	<b><u>PORTE EXPERIMENTAL:</u></b>	
	Acción de los disolventes y extracción	5
	Purificación: Métodos	9
	Ensayos físicos	11
	Cromatoplates	12
	Análisis Químicos	Cromatografía en fase invertida 19
		Cromatografía en columna 21
	Resultados obtenidos	24
<b>C)</b>	<b><u>APLICACION:</u></b>	<b>25</b>
	Conclusiones	32
	Bibliografía	33

—————oooooOOOOoooo—————

①

111-11011

## GRUPO DEL PINUSINAE TRAPAZO

Existe en el norte argentino una especie resinosa cuya explotación tiene por objeto comercializar su contenido en aceites esenciales y el serrín (resultante del proceso) libre de la resina que lo impregna.

Nuestra pretensión ha sido introducirnos en su composición, para en función de ello, buscar alguna aplicación de un sub-producto (la resina) que obligadamente debe ser extraída y desecada como lógica consecuencia de su composición desconocida.

La tarea propuesta no resultó sencilla, porque lo que suponíamos que era un tipo de resina colofonia, resultó un complejo del orden de doce componentes, muchos de los cuales eran no-cristalizables y fotosensibles.

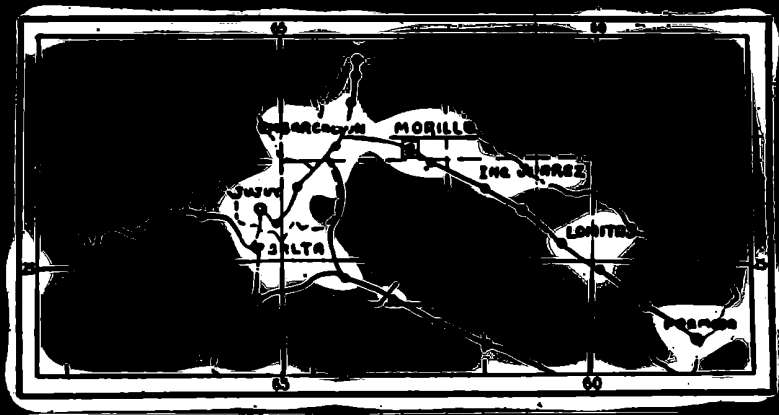
En nuestra modesta opinión creemos que el objetivo ha sido alcanzado no obstante profundizar aún todavía más su estudio, es a todas luces necesario e importante por la presunta presencia de saponinas y saponinas, a la vez que conocer la estructura de los fenoles identificados.

### DESCRIPCION SOBRE LA DE LAS ESPECIES

La especie en estudio cuyo género es el de *Bulnesia*, pertenece a la familia de las sigofiláceas. Es una especie heliofila que se haya ocupando la zona boscosa situada en la parte norte del Parque Chaqueño Occidental desde los 24° 30' de latitud hasta la frontera y extendiéndose de este a oeste aproximadamente entre los 57° y 64° 30' de longitud, su habitat es entonces Formosa, Chaco y Salta.

Es un árbol de quince a veinte metros de altura y diámetro de 50 cm-75 cm., hojas opuestas bifoliadas, albura blanco amarillenta y duramen color roble oscuro que toma coloración verdosa expuesto a la luz (2,3).

Sus bosques de vegetación del tipo xerófilo constituye conjuntamente con el "Quebracho Colorado" y el "Quebracho Blanco" una de las especies más representativas y frecuente de la zona. La empresa que se ocupa de su explotación posee un bosque con una super



./././

ficio de S. NO. Huestreco; para su explotación la fábrica de aceites esenciales contrata directamente la mano de obra integrada totalmente por nativos de la región.

A título ilustrativo podemos agregar que la madera de palo santo se caracteriza por su aptitud para ser torneada, confeccionándose artículos bien cotizados en el comercio. Lamentablemente y dada su abundancia se le utiliza en la producción de postes telegráficos, telefónicos y de alumbrado.

### TIPO DE RESINAS NATURALES

Las resinas naturales son secreciones de árboles de naturaleza química variada que tienen ciertas propiedades físicas, tales como estructura amorfa, insolubilidad en agua, fusibilidad y plasticidad cuando se calientan y fractura concooidal.

Sus soluciones, después de eliminado el solvente, producen una masa vítrea o un film continuo. Este último hecho se asocia a un carácter no-cristalino; y en cierta medida la conclusión es correcta.

Creemos interesante concretar alguna información sobre los tipos de resinas naturales más conocidas, en el fin de establecer algunos paralelos si existen con nuestro material en estudio.

Una rápida clasificación general es la siguiente: (24)

1. Damars: Bajo número ácidos; soluble en solventes y aceites.
  - A. Batavia
  - B. Singapore.
2. Indias Orientales: Semi-ácidas; solubles en solventes y aceites.
  - A. Batu
  - B. Black
  - C. Pale east India Singapore
  - D. Pale east India Macassar.
3. Copales: Número ácidos mayor que el Damar.
  - A. Manila, soluble en solventes y aceites
  - B. Congo, soluble en aceites
  - C. Kauri, soluble en aceites.
4. Misceláneas.
  - A. Acroides solubles en solventes.
  - B. Kleni " " "

./././

././.

**G. Resinas solubles en solventes**  
**B. Sándanos " " "**

Nuestra resina en función de su solubilidad debemos introducirla en el grupo 4 ya que solamente se disuelve en solventes orgánicos. De las cuatro clases solamente en el Klami existen compuestos con oxhidrilos fenólicos ( $\alpha$  y  $\beta$  amininas) triétericos de fórmula  $C_{30}H_{45}OH$ . Nos detenemos en esta observación por razones que se verán al avanzar el trabajo.

No obstante este detalle deseamos profundizar mas estos comentarios iniciales por cuanto el Klami es muy poco soluble en alcohol, entonces no resulta útil llevar mas lejos un estudio comparativo.

Enfrentemos así el problema, considerando a la resina de nuestra especie como estructuralmente distinta al resto conocido.

-----000000-----





THE UNIVERSITY OF CHICAGO

ACCION DE LOS DISOLVENTES Y EXTRACCION:

Antes de intentar la extracción de la resina, se estudió la acción de distintos solventes con el objeto de conducir la misma en las mejores condiciones posibles. A la vez podrían sacarse algunas conclusiones iniciales sobre su funcionalidad con ciertas disoluciones.

Los solventes ensayados cuyos residuos fijos fueran previamente determinados son los siguientes:

Metanol	Acetato de etilo
Eter de petróleo	Tolueno
Acetato de amilo	Benceno
Alcohol amílico	Xileno
Acetona	Alcohol etílico
Alcohol iso-propílico	Dicloro-etileno
Alcohol butílico	Eter-etílico

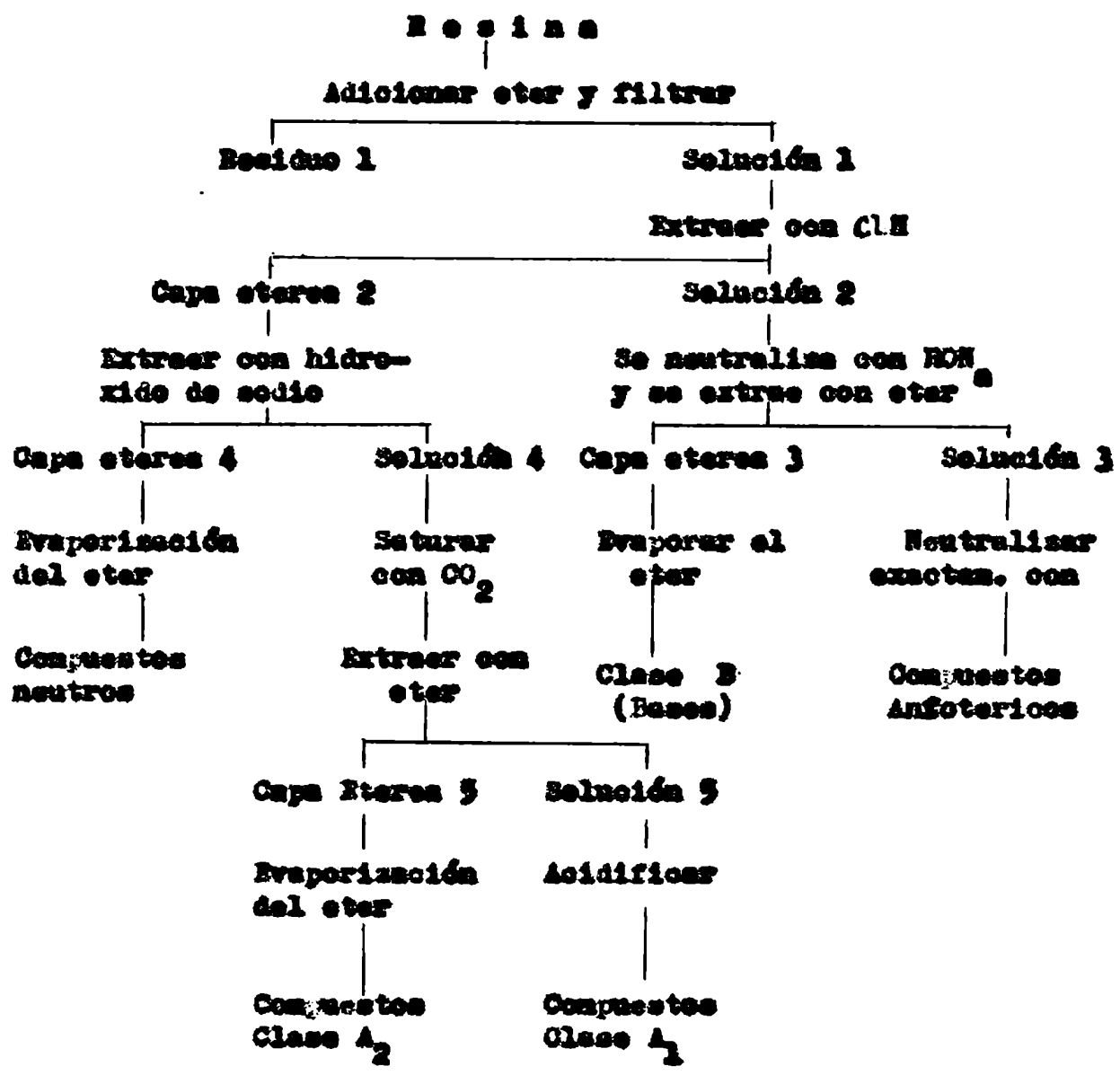
En la tabla que sigue se dan los valores de los residuos fijos de los solventes y a 25°C las solubilidades halladas con el método siguiente: 10 gr. de resina triturada en un mortero común se pasa a un recipiente con 10 ml del solvente dado. Por medio de un sistema adecuado (red-devil) se agita la mezcla por espacio de 1 hora luego de la cual se filtra, seca y pesa el residuo calculando el porcentaje disuelto de resina en cada caso.

<u>Solventes:</u>	<u>R. Fijo %</u>	<u>Solubilidad %</u>
Metanol . . . . .	0,34 . . . . .	s.s.
Eter de Petróleo. . .	2,07 . . . . .	1
Acetato de Amilo. . .	0,028 . . . . .	57
Alcohol amílico . . .	0,031 . . . . .	85
Acetona . . . . .	0,13 . . . . .	95
Alcohol Iso-Propílico	0,17 . . . . .	70
Alcohol butílico. . .	0,15 . . . . .	81
Acetato de etilo. . .	— . . . . .	89
Tolueno . . . . .	1,61 . . . . .	s.s.
Benceno . . . . .	1,50 . . . . .	s.s.
Xileno . . . . .	0,05 . . . . .	s.s.
Alcohol etílico . . .	— . . . . .	100
Dicloro etileno . . .	0,03 . . . . .	s.s.
Eter etílico. . . . .	— . . . . .	20

1.1.1.

1.1.1.

Basados por otra parte en la acción del éter, solución al 5% de  $\text{HON}$ , solución al 5% de  $\text{ClH}$ ,  $\text{SO}_2\text{H}_2$  (G) y  $\text{PO}_4\text{H}_3$  al 85% tenemos una primera imagen de las probables funciones presentes. En esto hemos usado la sistemática general para mezclas insolubles en agua dado por Skinner, Fusson and Curtin (4)



Donde las clases son:

- $A_1$  : Ácidos de alto peso molecular; fenoles sustituidos negativamente.
- $A_2$  : Fenoles, sulfenamidas de aminas primarias, nitrocompuestos, Iidas, tiofenoles.
- B : Aminas con no más de un grupo arílico unido al nitrógeno; hidrazinas.
- Neutros: Alcoholes, aldehidos, metiloxonas y éteres con más de nueve carbonos; compuestos no saturados; nitro compuestos (Terc.); Ácidos; Aminas sustituidas negativamente;

sulfonamidas de aminas secundarias; aco y acoxy compuestos; cianuros de arilo y alquilo; nitritos, nitratos, sulfatos y fosfatos; hidrocarburos alifáticos y aromáticos y sus derivados halogenados.

Compuestos anfotericos: Clases  $A_1$  (B) y  $A_2$  (B) compuestos que contienen simultáneamente un grupo ácido y básico es decir amino-ácidos pero PH alto; de lo contrario serían solubles en agua.

En este punto era inmediata la necesidad de un análisis elemental cualitativo con la presunta posibilidad de disminuir el número de componentes. Se usaron para esto los métodos corrientes (Lassaigne's Test) y el método del  $CO_2$ ,  $Na_2CO_3$  para obtener resultados (4), (5).

La ausencia de N, S y halógenos nos permitió entonces conjuntamente con la marcha indicada más arriba enfocar el estudio de un número considerable menor de sustancias.

Ahora bien, la resina, contrariamente a los resultados que dan algunos autores de principio de siglo (2), (3) sobre su solubilidad en éter, es baja. Es decir extrae sustancias dejando un residuo muy elevado y que constituye el 80%.

De las sustancias extraídas con éter entonces caben las siguientes posibilidades:

- 1°) Que se trate de compuestos neutros que no contengan naturalmente N, S o halógenos.
- 2°) Ácidos de alto peso molecular y fenoles sustituidos negativamente.
- 3°) Fenoles.

Por otra parte los ácidos, solubles en  $HONH_2$  al 5% pueden ser separados en fuertes y débiles tratándolos con  $CO_2$ ,  $H_2O$  al 5% donde los primeros son solubles pero no los segundos.

En consecuencia queda eliminado el grupo  $A_1$ , es decir los ácidos carboxílicos puesto que en la extracción con solventes se le aparecen sustancias en la capa etérea 4 y en la solución 5.

EXTRACCION DE LA RESINA:

Dado el objeto de nuestro trabajo el método de extracción queda prefijado es decir arrastramos con vapor de agua la especie esmerizada para eliminar los aceites esenciales y luego extraemos

1././.

La resina con un extractor continuo tipo Soxhlet usando como solvente alcohol etilico. Este una vez evaporado deja un residuo (resina) presente en la especie en un 1-19%.

La extracción de aceites esenciales puede hacerse por otros métodos que por haber sido tratados ampliamente por el Dr. Montes me lo comentamos aquí (6).-

EXTRACCIONES CON SOXHLET:

Agarrín palo santo	Peso resina extraída
100 gr.	17 gr.
100 gr.	15,5 gr.
100 gr.	20 gr.
100 gr.	18 gr.
100 gr.	19,5 gr.

En todos los casos la extracción no se prolongó mas de tres horas ya que el alcohol descendía incoloro. En cuanto al agarrín pasaba facilmente por malla 4 antes de su extracción.

A título comparativo puede observarse en el cuadro a continuación el tiempo necesario para con los otros solventes llegar al mismo grado de extracción que con alcohol etilico.

Solventes:	Tiempo en horas:
Metanol . . . . .	> 4
Eter de petróleo . . . . .	∞
Acetato de amilo . . . . .	> 4
Alcohol amilico . . . . .	~ 4
Acetona . . . . .	~ 3
Alcohol Iso-Propilico. . . . .	~ 4
Alcohol butilico . . . . .	~ 4
Acetato de etile . . . . .	> 4
Tolueno . . . . .	∞
Benceno . . . . .	∞
Eileno . . . . .	∞
Alcohol etilico. . . . .	~ 3
Diclore etileno. . . . .	∞
Eter etilico . . . . .	-

1././.

1-1-1.

PURIFICACION, METODOS:

Hablar de purificación de resinas naturales, en el sentido lato de la palabra es bastante ambiguo. Estos materiales son en general e muy complejos e mezclas de algunos componentes (cinco) como el Damar (7) e mezcla de isomeros como la celofonia.

Creemos entonces que purificación lo debemos definir en términos de clarificación y aislación de una mezcla constante que por otra parte es esta una de las propiedades que le confieren valor comercial para sus distintos usos. Los métodos, sin bien numerosos, debieran ser ensayados variando las condiciones dadas, la razón es que en la bibliografía hallada los métodos en general están cubiertos bajo patentes lo que nos da solo una idea del camino más que un método de trabajo.

Los métodos intentados fueron los siguientes:

1°) Uso de Resorcina:

La resina disuelta en etanol en caliente fué adicionada de 10, 20, 30, 40, 50 y 60 por ciento de resorcina y luego enfriada esperando separar la resorcina que debía arrastrar los impurezas. En ningún caso se obtuvieron resultados positivos (8), (9).

2°): En otro método se disolvieron 15 partes de resina en 85 partes de alcohol. Luego se adicionaron 11 partes de furfural industrial; se calentó a 46° C y luego se enfrió, debiendo separarse el furfural sobrenadante la disolución de la resina clarificada. Como en el caso anterior no se pudo obtener resultados alguno por cuanto en ambos casos el alcohol mantiene en disolución los agentes usados.

3°): Ensayando el método 2°) con acetona, alcohol amílico e iso-propílico en reemplazo del alcohol etílico los resultados fueron los mismos (10).

4°): Finalmente el método sugerido por Mantell (24) nos dió el camino mas acertado si bien los resultados obtenidos no son del todo satisfactorios. Este autor sugiere el uso de agua oxigenada que precipita la disolución de las resinas naturales en general. Repitiendo el método con muestra resina hallamos que era necesario modificar el Ph puesto que la misma se mantenía en estado coloidal.

/././.

Si bien la resina se clarificaba su filtración era prácticamente imposible. Se nos ocurrió entonces coagular el coloide con otra sustancia polar (Cl Na) con lo que la resina coagula rápidamente a la vez que puede filtrarse bien. Secada a temperatura ambiente el producto resultante es de un color marrón claro.

2°) También sugerido por Mantall se trató de decolorarla con el uso de tierra fullar y bauxita. Pero este método se desechó por la baja velocidad de flujo, así como la pérdida considerable de material.

Método	Reactivo	Resultado
1	Resorcina + soluc. alcohol. resina (10-60)%	Negative
2	Furfural + soluc. alcohol al 85% resina	Negative
3	Furfural + soluc.resina al 85% en acetona	Negative
4	Furfural +solución resina al 85% en anilico	Negative
5	Furfural + soluc.resina al 70% en Iso-Propil	Negative
6	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + soluc. en etanol a PH=5.5	Positivo no satis
7	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + soluc.en etanol + 11 mM	Positivo satisfec
8	Furbolado en bauxita y T. Fuller	Negative

-. ENSAYOS FISICOS.-

PUNTO DE FUSION: Se utilizó la técnica general para resinas:

Por calentamiento se fijó una muestra de 0,1 gr. de resina en el fondo del crisol de porcelana, a continuación se vuelca mercurio hasta llenar las 3/4 partes.

Se calienta lentamente en baño de arena, tomando como punto de fusión de la resina, el momento en que ésta emerge en la superficie del mercurio.

PF = 82-86 °C

Indice de refracción: se usa un refractómetro tipo ABBE (Óptica Galileo N° 92065) termostatisado con un baño a 25 °C el método consistió en determinar el índice de refracción de soluciones de concentraciones crecientes y extrapolando luego para 0-100% tabla n° 2 y grafico n° 1.

Muestra	Etol	Resina	Indice de refracción				
			1°	2°	3°	4°	$\Sigma n_{D_20}$
1	10	10	1.37800	1.37950	1.38020	1.37771	1.37885
1	6.6	15	1.38571	1.38650	1.38572	1.38572	1.38591
1	5.0	20	1.39195	1.39510	1.39860	1.39860	1.39561
1	3.3	30	1.41675	1.41625	1.41685	1.41300	1.41571
1	2.5	40	1.41734	1.41710	1.41732	1.41730	1.41721
1	1.66	60	1.44535	1.44862	1.44635	1.44635	1.44661
1	1.25	80	1.47255	1.47265	1.47248	1.47234	1.47251
1	-	100					

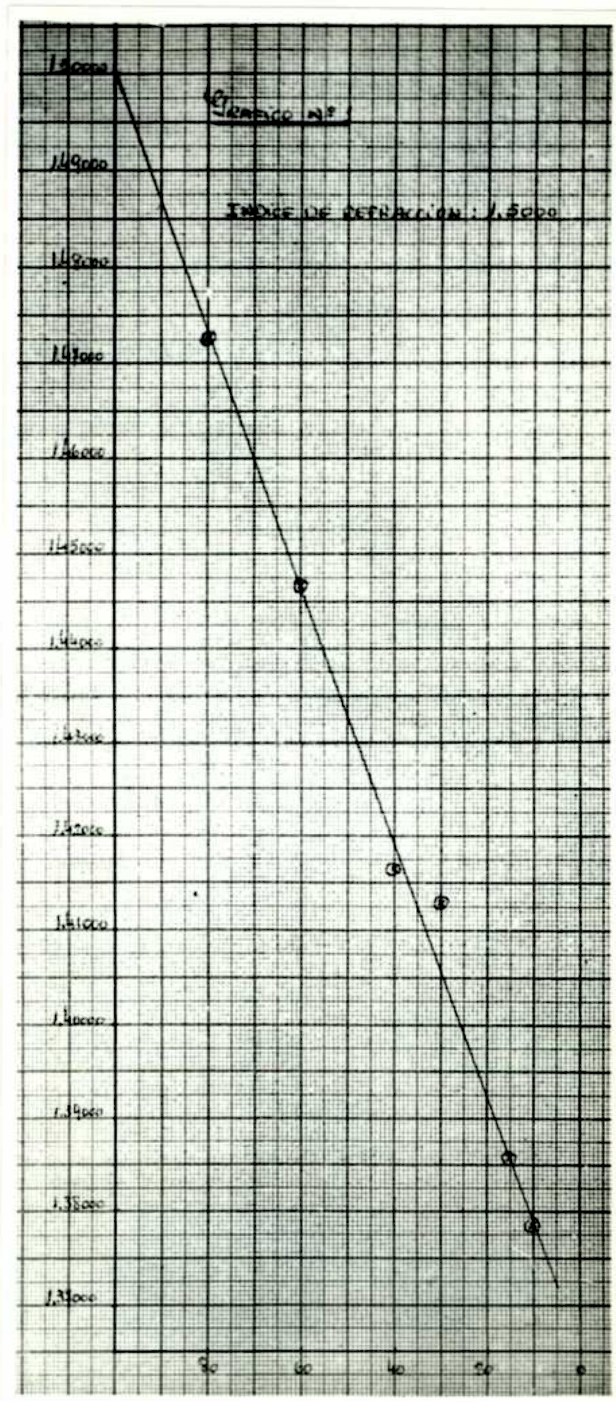
TABLA N° 2.-

PESO ESPECIFICO: Una serie de soluciones salinas de densidad 1.02 1.030, 1.040 etc., fueron controladas con una Westphal. Se humedece luego ligeramente un trozo de resina con agua y a continuación se sumerge la misma en cada una de las soluciones preparadas. El valor de la densidad es aquella que corresponde a la solución salina de menor densidad en la que la resina flota.

Valor Obtenido: 1.050

✓/✓/✓





Esta propiedad es de poco valor en las resinas naturales en cuanto en cuenta en todas ellas estas comprendidas en un rango de variación muy estrecho (1.04-1.08). En consecuencia la densidad no nos permite decidir entre una variedad y otra (24). No obstante dicha propiedad intensiva resulta útil para distinguir entre productos naturales y sintéticos. Por cuanto éstas arrojan valores superiores a 1.10 (25).

#### -.ANÁLISIS Y ENSAYOS QUÍMICOS.-

Dentro de la exigua información química sobre la resina hemos hallado que unos de los autores botánicos (3) da como índice de acidez e índice de saponificación los valores 1.4 y 3.9 respectivamente. Si bien el I.A. es bajo no corresponde con los valores hallados por nosotros.

El método general usado para resinas oscuras es inadecuado por cuanto al alcanzar cierta concentración el medio en Hek la resina se solubiliza empujando así la fase sobre-nadante donde se debe observar el viraje del indicador.

Posteriormente hemos usado el método conductimétrico para el que disponíamos de un Philipsop. Obtuvimos entonces un I.A.=72. Esto estaría en franca armonía con el tipo de funcionalidad (fenólica) hallada con el uso de solventes, aunque éste no sea decisivo.

Como lógica consecuencia el índice de saponificación no corresponde entonces a los esteres presentes sino más bien a la reacción de los emúlriles fenólicos en presencia del alcali.

#### CHROMATOGRAFÍA:

La necesidad de conocer y orientarnos respecto del número de componentes de la resina en estudio nos llevó a probar el método de los "Stripes" (11) Sus autores recomendaron el uso de sílice-gel empastado con almidón ( se puede usar amilopectina) y extendido sobre una angosta faja de vidrio de 22cm x 1.5 cm. en un espesor de 0.02 pulgadas. También se puede pulverizar la mezcla sobre el vidrio con una "Spray Gun". Este técnica fue introducida en nuestro país por Monte y Labat (12) como variantes "diluyeron" el adsorbente de ácido silícico con bentonita (1:4) para hacerle menos adsorbente, por lo demás siguieron a Kirshner y Miller.

En sintética, mezclaron el ácido silícico con la bentonita lo tamizaron por malla 200 (74  $\mu$  de grano) y lo empastaron con almidón lo extendieron entonces sobre la tira de vidrio con un espesor de 0.5 mm. se seca ahora en estufa el tiempo de secado es importante como así también la temperatura, luego como lo recomienda Kirchner, hay que activar la sílice, lo realiza sometiendo al vacío de 3mm. durante 30' sobre Hek; corta luego el vacío con aire seco. Retirados del vacío no se dejan al aire más de 10' pues sino se desactiva la sílice y varían completamente los Rf.

Al usar los cromatoplates reitzman (13) uso una mescla de ácido silícico y almidón empastados a baño-maría. La extiende luego sobre una placa de 12.5cm x 17.5 cm.

Al preparar nuestra mescla adsorbente consideramos el trabajo de Montet y Labat, concluimos que la mescla con bentonita, no reporta ninguna ventaja porqué además de introducir un nuevo adsorbente susceptible de los variados cambios en su composición según su origen, no presenta ninguna mejora en su poder resolutivo.

Reitzman somete las placas a un vacío de 2-3mm. durante 30' sobre Hek; pero los mejores resultados los obtuvimos sometiendo las placas aún calientes a ese vacío pero durante 90'.

Teniendo en cuenta el carácter industrial de éste trabajo nos pareció interesante usar, no la resina extraída por nosotros en el Laboratorio sino una muestra cedida por la Dirección Nacional de Bosques que provenía de una Compañía existente en Morillo (Salta). La diferencia entre ambas estrías es que nuestra extracción por arrastre con vapor es más exhaustiva, resultando así un producto de aspecto y composición distinta. El análisis de la muestra industrial entonces nos exigía desde el punto de vista formal y tecnológico, abondar algo el estudio de la composición de los productos arrastrables por vapor de agua y después el residuo, éste ahora sí, análogo a la muestra extraída en el laboratorio.

#### PREPARACION DE LAS PLACAS:

a) La placa es de cristal de 2mm. de espesor (alemán), también se usaron cristales nacionales con buenos resultados, el tamaño, es de 22cm x 12 cm.

./././

/././.

Cada placa que se va a usar debe ser controlada con un palmar para asegurar un espesor uniforme. Este debe ser uniforme para que la capa adsorbente resulte de caras paralelas.

b) Como material adsorbente se probaron las marcas Inkhon, Ecker Analyzed y Aerosil (Alemania) puesto que no había existencia en plaza de marca Mallinckrodt. Todas ellas dieron pésimos resultados (muy coloreados e se cuartaban) por lo que fue necesario conseguir Mallinckrodt que fue posible gracias a la intervención del correo diplomático.

La mezcla adsorbente se preparó así: se pesan 18 gr. de óxido silíceo. A continuación se muelen a polvo fino 1,8 gr. de almidón (marca Nevada) otras no tenían adhesión sobre la placa) y se mezcla con el óxido silíceo intimamente después del agregado de 33 ml. de agua destilada. Se lleva ahora a un baño-maría a 85° C. agitando continuamente. En pocos minutos la mezcla se espesa tomando una consistencia gelatinosa. Siempre agitando se retira del baño y se deja enfriar. Al enfriarse la masa se espesa aún más todavía. Se le agregan ahora agitando 6 ml. de agua y se homogeniza bien.

c) Se extiende la masa sobre el cristal. La placa limpia y seca se coloca entre dos banditas de cristal elevadas 0,5 mm. sobre el nivel de la placa. Esta y las banditas a su vez se apoyan sobre un cristal grande que las contengan. Con una regla bien lisa se extiende entregando el material de una sola vez. Conviene, antes de extender la mezcla, verterla a otro vaso de precipitados limpio. Esto se debe a que en el vaso en que se realiza el ameste quedan a veces pequeños grumos que si se arrastran sobre la placa la inutilizan. Tomando en cuenta estos pequeños detalles se obtiene una capa perfectamente uniforme y de espesor constante.

d) La placa se lleva a estufa. Este debe estar a 110° C. al introducirse y esta temperatura debe mantenerse constantemente. Se deja exactamente 30'. Se retira entonces y aún caliente se coloca en el desecador con HOK durante 90' como se ha dicho. Se rompe a continuación el vacío con aire seco (a través de  $\text{Cl}_2\text{Ca}$ ) y sin pérdida de tiempo se depositan las sustancias; antes de que transcurran 10' deben estar colocadas en la cuba de desarrollo para que la sílice no se desactive.

/././.

/././.

PREPARACION DE LOS CROMATOGRAMAS:

Cada placa tiene capacidad para cuatro cromatografías independientes. Se depositan las sustancias a 2 cm. del borde inferior de la placa, se deja evaporar el solvente y se lleva a la cuba de desarrollo previamente saturada con los vapores del solvente. Introducida la placa en el solvente, se manipula ésta como si fuera una cromatografía en papel. Cuando el frente a corrido 15 cm. se retira la placa y se deja secar al aire. El desarrollo tarda alrededor de 90' para disolver las sustancias a cromatografiar usamos: Éter etílico para los aceites esenciales y acetona para la resina. El depósito lo efectuamos con una micro pipeta de las llamadas cuanta-globulos.

Como solvente de desarrollo usamos exhanso normal, fracción del éter de petróleo que hierve entre 60° y 70° °C, con un 20% de acetato de etilo. Esta mezcla nos ha dado buenos resultados.

REVELADO:

Terminado el desarrollo se retira la placa dejándola secar al aire. Una vez seca se la somete según el caso a):

1) Una suave pulverización con solución clorhídrica de 2.4 DNPH, la que se prepare saturando una solución de dos N de CLH con la DNPH y filtrando. La disolución resultante es amarilla por lo que al pulverizado debe hacerse suave para no interferir con el color de la hidrazona formada. En general las manchas no son lo suficientemente nítidas como para determinar sus Rf, pero si se las hornos 10' a 105° °C aproximadamente, aquellas toman bordes bien definidos a la vez que suelen aparecer nuevas manchas. Por otra parte debe tener la precaución de no sobrepasar demasiado ni el tiempo de calentamiento ni la temperatura porque la placa se oscurece y craquea.

2) Una pulverización con fluoresceína y vapores de Br<sub>2</sub>. La placa toma una tonalidad rosada (eosina) salvo en los lugares donde hay sustancia.

3) Pulverización con p.nitroanilinasotada para cuya obtención seguimos el método de Grignard que consiste en pesar un gramo del reactivo (usamos marcas Marck) empastarlo con 2,5 ml. de ClH, 22 ° H<sub>2</sub> y luego agregarle 7,5 ml. de CLH. al 12%. A continuación se le adicionan 10 granos de hielo y 600 ml. de NO<sub>2</sub> Ha disueltos en la menor cantidad de agua posible.

/././.

./././

Se agita entonces hasta obtener una disolución clara.

4) Una variante en el revelado con 2,4 DNPH consiste en usar una solución saturada de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en ácido acético para cubrir antes del desarrollo la sustancia cromatografiada.

5) Se pulveriza con una disolución al 0,3% de verde de bromocresol en alcohol metílico al 80%. A éste se le adiciona previamente 8 gotas de  $\text{NO}_2\text{H}$  al 30% por cada 100 ml. (14).

Cada uno de éstos reveladores nos permiten detectar ciertos grupos de sustancia e funciones.

Por ejemplo; los aldehídos y cetonas compuestos clave en los aceites esenciales se revelan por su grupo carbonílico al usar 2,4 DNPH que da lugar a la formación de la hidrazona correspondiente.

El uso de la fluoresceína y  $\text{Br}_2$  nos permitirá identificar compuestos con dobles ligaduras. En cuanto a la  $p\text{-NO}_2$  anilina diazotada revela los exhidríles fenólicos, ya que las sales de diazonio se copulan con estos. Estas copulaciones son muy veloces y originan derivados oxiazos e hidroxiazos que son colorantes muy estables.

El objeto del uso de un oxidante como el  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  es revelar los nuevos compuestos carbonílicos originados por oxidación de los alcoholes - (alipáticos, terpénicos) y por roturas de ligaduras. Finalmente el verde de bromocresol permitirá identificar los ácidos carboxílicos libres. Un ejemplo de la aplicación del método puede verse en la fotografía que sigue donde se han hecho correr los productos extraídos por arrastre con vapor y revelados con 2,4 DNPH.

La tabla a continuación da los resultados de las cromatografías efectuadas. Su estudio permite sacar algunas conclusiones sobre el número de componentes como también respecto de ciertas características funcionales.

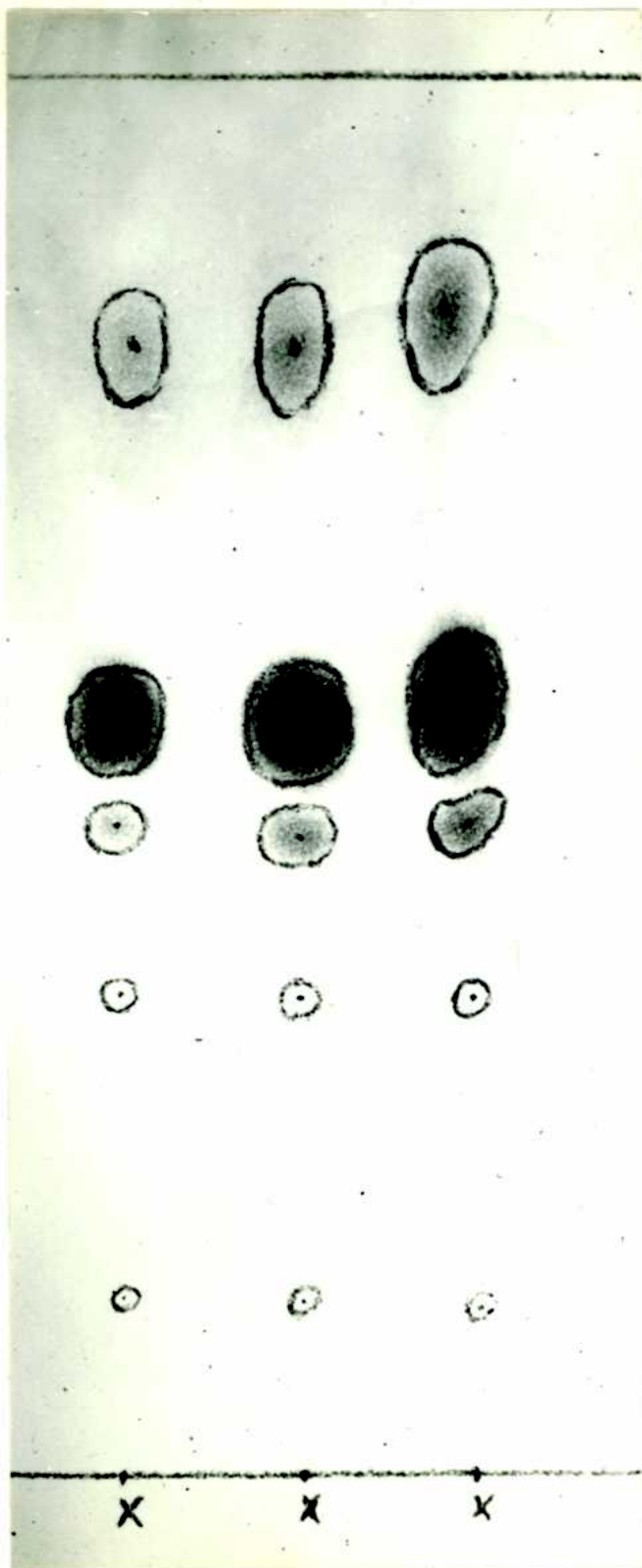
En efecto comparando las 6 primeras placas pudimos observar la diferencia de poder resolutivo entre placas activadas y no activadas. Las placas 1 y 2 no han sido activadas, las restantes sí. Del aceite esencial extraído de la resina obtuvimos hasta 8 componentes diferentes.

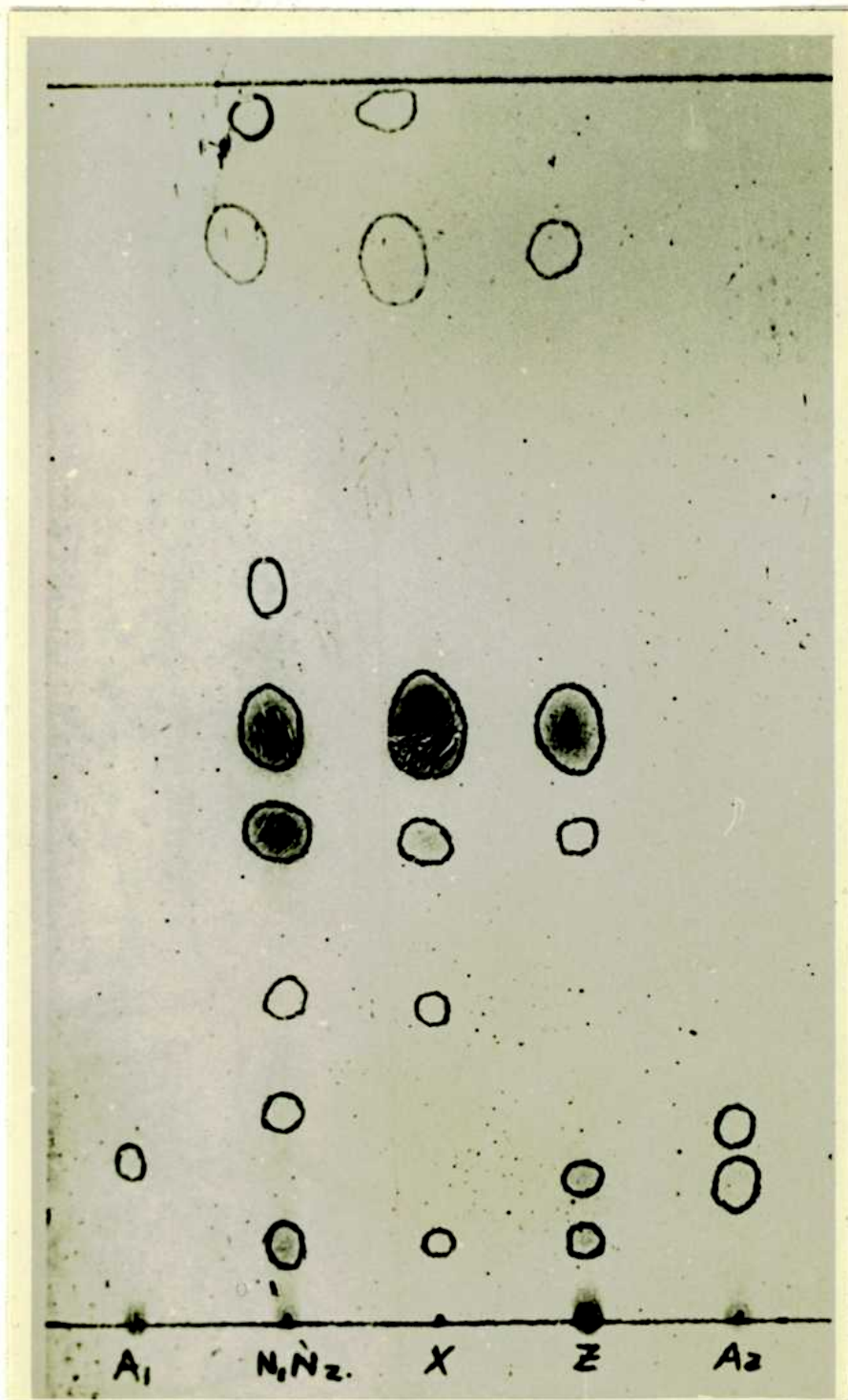
././././

Placa	Sustancia cromatografiada	Revelada con	N° de manchas	Rf hallado
1	Ac. esencial Resina	DNPH DNPH	2 no spots	
2	Ac. esencial Resina	DNPH DNPH	3 no spots	
3	Ac. esencial Resina	DNPH DNPH	7 -	4,7,16,45,55 93,97.
4	Ac. esencial	DNPH	7	
5	Resina	DNPH	-	
6	Ac. esencial Resina	DNPH DNPH	8 -	4,7,11,16,45 56,93,97.
7	Ac.* esencial + Cr O 3.	DNPH	8	
8	Ac.* Esencial	DNPH	5	12,35,47,6; 56,5; 85,5.
9	Ac.* esencial	DNPH	5 (foto)	
10	N <sub>1</sub> N <sub>2</sub> I N	DNPH	8 8	
11	Ac.* esencial	DNPH	6 5	
	I	DNPH	5 6	
	A <sub>2</sub>	DNPH	2 2	

Placa	Sustancia Cromatografiada	Revelada con	N° de manchas	Rf. hallado
12	7° extracción Resina	DNPH	—	
13	Filtrado (ace- rrín)	DNPH	4	
	Ac.* Esenciales	DNPH	6	
14	Resina	Fluores- ceina +	2	
	Ac.* Esencial	Br <sub>2</sub>	1	
15	Resina	DNPH	-	
	Ac.* Esencial	DNPH	3	
16	Resina	Vérde	-	
17	Ac.* Esencial	Bromo- cresol	-	
18	Resina	Fluores- ceina +	3	10; 29,5; 31,5.
19	Res. Stryner	Fuertes Vapores de Br <sub>2</sub>	3	
20	Resina	p.NO <sub>2</sub> Anilina diazotada	3	
21	Ac.* Esencial		-	
22	Resina	Fluores- ceina +	3	
23	Ac.* Esencial	fuertes vapores de Br <sub>2</sub>	-	







/././.

Habiendo hecho correr el aceite esencial obtenido a partir de la especie aserrinada (placas 7,8,9,10,11,12,13,15) y también el mismo producto + Cr O<sub>3</sub> (placa 7 y 8) interpretamos que 2 componentes del aceite esencial extraído de la resina son el resultado de la acción ejercida sobre el aceite esencial por el proceso de extracción de la resina misma. Es decir son dos alcoholes alipáticos (o terpénicos) y no (como sería la otra posibilidad) se trata de la ruptura de dobles ligaduras por cuanto éstas debieran ser reveladas con fluorescencia y Br<sub>2</sub>, cosa que no se observa.

En otros términos : Cuando la extracción es directa aparecen 6 compuestos; cuando hacemos la extracción sobre la resina u oxidamos con Cr. O<sub>3</sub> aparecen 5 componentes 2 de los cuales son alcoholes parcialmente e totalmente oxidados.

En cuanto a la resina que en el mejor de los casos obtuvimos, 3 manchas (Placas 18 y 19) deducimos que se trata de compuestos con dobles ligaduras y exhidrilos fenólicos (placa 18,19,20,21,22,23).

Por otra parte las placas 16 y 17 no acusan la presencia de ácidos carboxílicos, hecho que armoniza con lo postulado al principio de nuestro trabajo en base a datos de solubilidad e índice de ácidos. (Ac. esencial: el extraído por arrastre directamente del aserrín de la especie).

CRONATOGRAFIA EN FASE INVERTIDA:

La cronatografía sobre papel o cronatografía de partición, se funda en los principios del análisis por capilaridad y por adsorción (15), (16), éstas técnicas fueron perfeccionadas por CONSDER, GURDON, MARTIN (17), separándose hoy sustancias del orden de 1-50.  $\gamma$ . Los componentes de una mezcla se desplazan a diferentes velocidades a lo largo de la tira, cuando por ésta corre por capilaridad un solvente dado, que es en general un solvente saturado de agua. El agua en el papel forma una fase líquida estática y el solvente una fase móvil. El papel es el soporte inerte del agua. Las distintas velocidades de los componentes de la mezcla, resultan, de los distintos coeficientes de partición entre el agua y el solvente.

En la técnica usada por nosotros el solvente avanza desde arriba hacia abajo en las tiras suspendidas en la cubeta.

/./././

./././

Todo el sistema se coloca en una cámara herméticamente cerrada saturada con los vapores del solvente.

Este método se aplicó usando la técnica de Mill (18) para cromatografía de resinas naturales.

Las tiras de papel cromatográfico (Whatman n° 1) se impregnan por Dipping con una solución al 25% de kerosene (Boiling Range 180° 200°C en éter etílico removiendo el exceso entre papeles de filtro).

La muestra se deposita solubilizada en cloroformo e acetona.

La fase móvil consiste en una mezcla equilibrada de isopropanol agua kerosene, en la relación 7,5: 2,5:1 con ésta misma saturamos la cámara valiéndonos de 2 simples vasitos de precipitados con la mezcla donde sumergimos un cartucho de papel de filtro. El frente corre así aproximadamente 25cm. en 24 horas. Las tiras se secan y luego se desarrollan con una solución al 50% de fenol en  $Cl_4C$  exposición, a los vapores de  $Br_2$ .

En las primeras cromatografías encontramos que las sustancias corrían con el frente, lo que nos pareció que confirmaba la opinión de algunos autores, que cuando la resina está muy oxidada avanza con el frente (19). Pero insistiendo en nuestro intento hallamos que se podía obtener una buena separación cuidando especialmente que la cámara estuviera bien equilibrada. En el revelado hemos usado con mejores resultados una solución saturada de fenol en  $Cl_4C$ .

En el cuadro siguiente pueden observarse un set de sustancias cromatografiadas, por éste método, el n° de manchas obtenidas y sus Rf. correspondientes.

SUSTANCIA	DESARROLLADA CON	MANCHAS	Rf x 100
Resina	PHOH + $Cl_4C$	1	15
Resina CH	" "	1	15
Colofonia	" "	3	76; 89; 93
Resina CZ.	" "	1	15

././.

./././

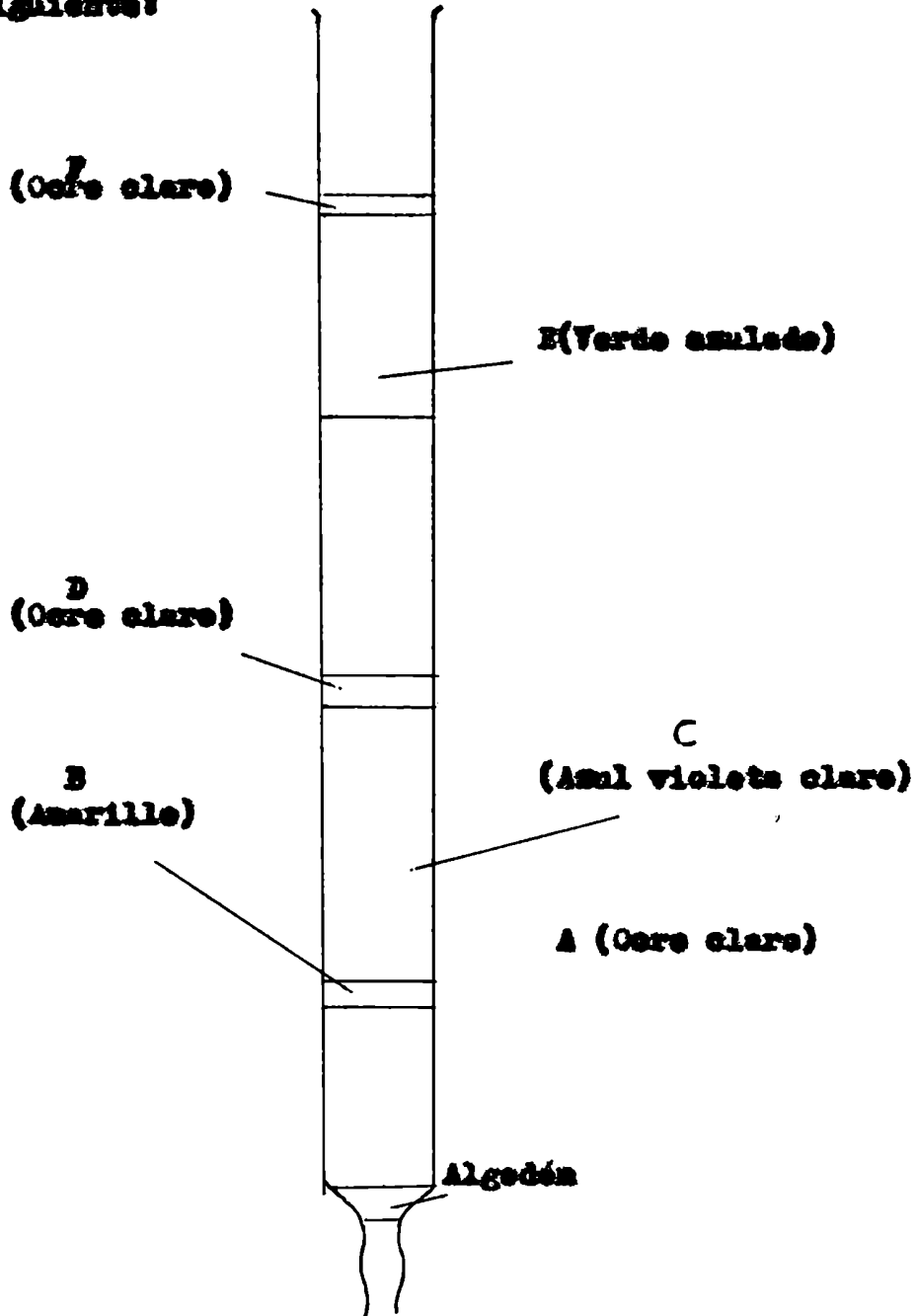
El objeto de cromatografiar una muestra de colofonia fué probar de que el método y las condiciones de trabajo eran satisfactorias. En función de sus Rf. podemos ver que en el caso de la colofonia se trata de sustancias polares (Ac. Abietico y sus isómeros) y esto nos permite en principio deducir, que el componente de muestra resina es una sustancia no-polar (podría ser del tipo resena) dado su lento desplazamiento.

CROMATOGRAFIA EN COLUMNA: Este método descrito en su forma clásica fué ideado por Iswett (20), (21). Consiste en un tubo de vidrio que contiene un material adsorbente y a través del cual es filtrada (Percolado) una disolución de la mezcla a separar. La columna se suele adaptar a un frasco aspirador, manteniéndose verticalmente. Sus conceptos prácticos como su enfoque teórico han sido tratados repetidas veces; pero debido al elevado número de variables, de la cual es función aún en el caso más simple, las condiciones físico-matemáticas han tenido muy poco efecto en la práctica. Dígase que muchas soluciones son percoladas, generalmente seguidas de solvente puro, permiten visualizar los componentes individuales de una mezcla siendo alternativamente adsorbidos y eluidos en cada partícula del adsorbente; los componentes entonces se desplazan a lo largo de la columna a una velocidad que dependen de su adsorción relativa, localizándose entonces en zonas o bandas más o menos separadas. Tratándose de componentes coloreados cuando la mezcla se desarrolla tiene el aspecto de un espectro razón por la cual se le llamó Cromatograma. La separación de los componentes se hace por elución o por corte: En el primer caso se continúa pasando a través de la columna el eluyente y cuando este arrastra el color de una banda se la recoge aparte. Los eluyentes se diferencian de los solventes en que los primeros son líquidos polares que eliminan las sustancias adsorbidas. En el segundo caso la técnica consiste en separar mecánicamente cada una de las bandas coloreadas. La bibliografía más moderna sobre todo los tipos de cromatografía puede ubicarse en la obra de Montes (6). En nuestro trabajo usamos una columna consistente en un tubo de vidrio de 1,5 cm. de diámetro y 25 cm. de columna efectiva. En su parte inferior terminaba en un tubo de desprendimientos corto y como material de relleno usamos silicio Mallinckredt. La idea -

./././

✓✓✓

esencial fué de hacer una cromatografía de tipo preparativo, es decir recoger los componentes que eventualmente podrían separarse en una cantidad tal que nos permitiera hacer algún ensayo químico o físico-químico. Hemos cromatografiado entonces sucesivamente la resina tal cual y luego la misma extraída con varias porciones de éter (Residue Shrynar) con el fin de eliminar los A. esenciales. Usamos como solvente de desarrollo n-hexano al 50% en ácido acético concentrado de lo siguientes:



✓✓✓✓✓

✓./././

Para la resina tal cual observamos tres bandas (A, D y F) que corresponderían: La A y D a dos de los tres componentes fenólicos identificados por la técnica de los cromato-plates (La tercera, incógnita, seguramente esté adsorbida entre las zonas D y E). En cuanto al cuillete inicial F continuamos, por lo menos sino es un compuesto puro, la sustancia de  $n_D^{20}=1,25$  separada con la técnica sobre papel. Si bien hubiéramos deseado eluir sucesivas fracciones y medir sus índices de refracción para representarlos luego en función del volumen eluido hemos tenido que abandonar tal propósito al no disponer de un fraccionador adecuado. Se separaron mecánicamente las bandas C y E, se extrajeron con varias porciones de éter etílico; del residuo obtenido evaporando el éter se prepararon las hidrazonas correspondientes recristalizándolas de alcohol etílico. La hidrazona formada a partir de la sustancia E no cristaliza en las condiciones realizadas, obteniéndose un producto aceitoso. La hidrazona proveniente de C nos dió en cambio unos cristales aciculares muy largos cuyo PF determinada con un aparato Ficoher para puntos de fusión dió un valor de  $124^{\circ}$  -  $125^{\circ}$ C. Ahora bien, sospechábamos que esta sustancia bien podría ser el Guaiol, identificado ya por varios autores en el aceite esencial de la especie. Pero entonces como conciliar el hecho de haber obtenido el derivado de un compuesto carbonílico por un lado con la estructura del Guaiol por el otro (contiene un hidrile alcoholico) siguiendo a Maxwell-Gordon (22) y habiendo obtenido el derivado correspondiente con trinitro benceno con un PF.  $152-153^{\circ}$ C interpretamos que la hidrazona obtenida no es sino un producto de las llamadas por el autor citado "Precursores de Anilinas". Para la resina extraída con éter antes de cromatografiar solo se obtienen las bandas color rojo claro del caso anterior. Las que extraídas y eliminando el solvente dan masas oscuras similar al producto inicial y de color sui-generis.

✓./././

./././

**RESULTADOS OBTENIDOS.**

Llegamos así a las siguientes consideraciones basadas en los ensayos Químicos y Cromatográficos.

Del Aceite esencial se reconocieron 8 componentes distintos. Seis de los cuales son aldehidos e ésteres y los otros dos alcoholes.

De la resina libre de los aceites esenciales encontramos cuatro componentes tres del tipo fenólico y un cuarto del tipo hidrocarburo.

-----000000-----





././././

Orientados respecto de la funcionalidad de la resina nos propusimos la tarea de buscarle una aplicación tecnológica útil. Entre los intentos realizados llegamos a probar con éxito su aplicación en pinturas. Si bien nuestra resina no presentaba absolutamente ninguna analogía con la colofonia, no excluía esta la posibilidad de que pudiera reemplazarla por lo menos en algunos de los usos que tiene en la industria pinturera. Existen en el mercado una serie de productos más o menos económicos destinados al recubrimiento de piezas con un criterio no decorativo sino de protección. Los llamados negres para chassis son un grupo de estos productos y nuestro interés en su elaboración está sostenido por su importante consumo a la vez que, por su color nos permite independizarnos de la purificación y clarificación de la resina. Estos negres incluyen en su composición ciertos tipos de alquitranes, asfaltes, minerales, colofonia y solventes. La fórmula usada por nosotros es la siguiente:

Resina colofonia	12%
Asfusal Y	9%
Asfusal Z	7%
Rafaelita	17%
Keroseno	10%
Aguarrás Mineral	<u>45%</u>
	100%

Preparamos entonces esta pintura una vez con colofonia y luego reemplazándola con nuestra resina experimental. En ambos casos procedimos así: Los dos primeros productos se mezclaron bien en un recipiente y se calentaron a 275°C manteniéndolos entonces esa temperatura hasta que fundiera completamente se le adicionó lentamente y en pequeñas porciones sucesivamente el tercero y cuarto componente cuidando de que la temperatura no bajase de 265°C ya que la rafaelita tiene una entalpia de fusión positiva. Una vez que la masa está totalmente fundida se suspende el calentamiento, se deja enfriar algo (170°C) y se le adiciona entonces con suma cuidado la mezcla de solventes.

././././

/././.

El producto resultante es una masa homogénea de las siguientes características; en el cuadro se incluyen también los valores para el producto elaborado con Calofenia para observar sus analogías y diferencias:

Propiedades	Con Calofenia	Con R. Palo Santo
Sólidos	45 $\pm$ 1%	44 $\pm$ 1%
Viscosidad	65 $\pm$ 10 en 10 a 25°C	65 $\pm$ 10 en 10 a 25° C.
Secado Rápido	Over Night	Over Night
Dureza	16 Rocks	14 Rocks
Brillo	85 Glass Meter	45 Glass Me- ter.
ROD 1/4"	OK	OK

Animados por los resultados nos propusimos intentar ahora la fabricación de un color, cuestión que conseguimos con resultados también satisfactorios.

Como es sabido todas las pinturas al aceite como vehículo son en realidad alco-resinasas ( 23). Además la dureza se le confiere en general como el uso de la calofenia. La calofenia tal cual como circula en el mercado no es apta para utilizarla en este tipo de pinturas. La causa se debe a su acidez sumamente alta. Esta conspira contra la estabilidad del producto final.

Lo que se hace entonces es tratarla con hidróxido de calcio (llamado calceado), tratamiento que no solo disminuye su acidez sino que modifica profundamente otras propiedades. Bueno, como en nuestro caso la acidez era baja, debimos probar nuevamente el resultado de dos elaboraciones.

/././.

1/1/10

La primera con la resina tal cual y la segunda con la resina calcada. Paralelamente fabricamos para cotejar los resultados la misma pintura con calcemia calcada. Para el calcado de la resina hemos usado la relación:

Resina Pale Sante	54%
Hidroxido de calcio	3%
Aguarrás mineral	43%
	<hr/>
	100%

Cuyo proceso consiste en fundir la resina y adicionar lentamente y a través de un tamis el  $(HO)_2 Ca$ . Cuidando de que la espuma no suba se mantiene entonces una hora fundida la mezcla retirándola luego y adicionándole el solvente correspondiente: FP: 146. 5°C. A continuación partiendo de la siguiente fórmula hemos preparado una pintura decorativa brillante que también puede ser usada como antiogresiva.

Amarantado crema	16.95%
Asbestina	16.00%
Talco	7.00%
Litargirio en polvo	0.30%
Aceite de lino cocido	9.65%
Aguarrás mineral	6.00%
Aceite de lino cocido	9.70%
Aguarrás	2.54%
Resina Pale sante o calcemia calcada	11.50%
Aceite de lino cocido	4.00%
Naftemate de cobalto	0.50%
Naftemate de manganeso	1.00%
Naftemate de plomo	1.00%
Estand-eil	11.15%
Aguarrás mineral	2.71%
	<hr/>
	100.00%

Proceso: En un molino a bolas (Steel Ball) del tipo experimental

1././.

se cargan el pigmento, la sebestina, el talco, el litargirio al polvo, el aceite de lino cocido y el aguarra mineral. A continuación se muele a 30.000 r.p.m. ever night en una relación de 40/60. Esta relación es la correspondiente entre las bolas y el molino y representa el máximo de aprovechamiento del ball-mil en función del tiempo y el grado de molienda buscada.

A continuación se detiene la molienda se le adiciona una nueva porción de aceite de lino y se gira unas 15 minutos para mezclar y fluidificar un poco la molienda. Luego con el solvente se descarga levantando lo mejor posible.

La última etapa consiste en completar con el aceite que resta, la resina y los secativos mas la carga final. El solvente restante permite ajustar la pintura a una viscosidad de aplicación adecuada. Como la resina tal cual, es muy poco soluble en aguarra mineral, se trató de incorporarla por dispersión, pero los resultados son malos por lo que se desechó esta posibilidad.

Con la resina calentada en cambio se obtuvo un producto bien homogéneo cuyas propiedades y empleo fueron determinadas y figuran en el cuadro a continuación junto al sistema tenado como referencia:

Propiedades	Con soluf. caliente	con resina calentada:
Dureza	18 Becks	18 Becks
Brillo	80	80
ROD 1/4"	OK	OK
Secado	Over night	Over night
Adhesión	OK	OK
Viscosidad a 25°C.	55 ± 5 Cup. 10	55 ± 5 Cup. 10

Como podemos observar las propiedades tipo no varían. Lo que significa que en esta clase de pinturas (al aceite) podemos usar la resina pale sante con la ventaja de su disminución de costo, y sin perjuicio en sus propiedades finales.

1././.

1/1/0

Con los buenos resultados obtenidos consideramos que sería útil probar la resina Palo Santo calcada en la preparación de un vehículo - Oleo-resinoso a partir del cual se obtendrá el producto final, completando con la resina calcada.

Un vehículo ole-resinoso intermedio se puede obtener así:

Aceite de Tung	41.5%
Goma Ester	14.0%
Aguarrás	<u>44.5%</u>
	100.0%

Se carga en un recipiente adecuado el aceite de tung calentado hasta 110°C con agitación permanente. Se adiciona de una sola vez la goma-ester y una vez disuelta se suspende el calentamiento. A continuación se le adiciona el solvente. Con este material intermedio preparamos ahora el producto final mezclando en las siguientes proporciones los siguientes elementos.

Vehículo intermedio	67%
Resina calcada	19%
Aguarrás mineral	16%
Naftenato de Pb	1%
Naftenato de Mn.	<u>1%</u>
	100%

El resultado final es una masa homogénea, brillante y dura. La desventaja respecto del producto elaborado con colofonia es que aquel presenta algunos grumos de resina no incorporada. No obstante ellos pueden ser removidos por filtración quedando como resultado final un producto aún mejor por lo menos de análogas cualidades.

A manera de epílogo de este trabajo consideramos conveniente describir brevemente dos de los aparatos que más se usan en la industria pinturera y cuyas unidades hemos estado citando.

1/1/0

1 of 1

- GLOSS-METER -

De acuerdo con prácticas estandarizadas en la industria el gloss-meter opera con un haz de luz que incide sobre la superficie a medir en un ángulo de 60° con la normal y registra la reflexión especular con el mismo ángulo (ASTM D-523).

El gloss-meter se estandariza por medio de una pieza de cristal de cuarzo negro. Cuando el cristal es reemplazado por la muestra en ensayo, la aguja indica el brillo especular directamente, en términos del espejo perfecto representado por 1000.

- SWARD HARDNESS ROCKER -

El rocker consiste en dos anillos metálicos separados una pulgada entre sí. En la mitad inferior hay colocadas dos ampollitas de vidrio para indicar visualmente el comienzo y final de un ensayo.

Una varilla vertical sujeta de un tornillo permite modificar el centro de gravedad del sistema y con esto la frecuencia de oscilación. Las lecturas se realizan contando las oscilaciones indicadas por las burbujas de la ampolla derecha.

Este aparato se calibra sobre un cristal de condiciones dadas.-

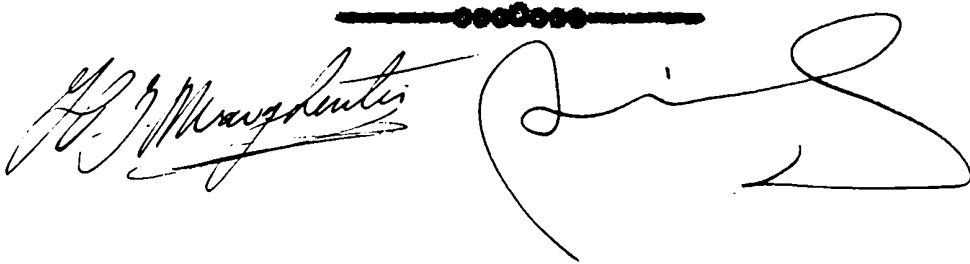
- - - - - 000000 - - - - -

1/1/40

- CONCLUSIONES -

- 1) Puede utilizarse el material resinoso que se encuentra en la especie *Bulnesia Sarmientoi*.
- 2) Puede por un método sencillo, clarificarse la resina.
- 3) Se puede utilizar con todo éxito la cromatografía en placa, método usado por primera vez para resinas naturales.
- 4) El método nos permitió observar 12 componentes distintos y orientarnos respecto de su estructura.
- 5) La resina tal cual que se extrae en la industria puede ser utilizada en pinturas al aceite y éico-resinas.
- 6) Que podría ensayarse en la preparación de resinas alquídicas con el objeto de entrar en el campo sintético.

-----o-----





1 of 1

**- BIBLIOGRAFIA -**

- (1) ARBOLES FORESTALES ARGENTINOS: Ministerio de Agricultura y Ganaderia. "Administración de Bosques".
- (2) JUAN A. DOMINGUES: Materia médica argentina. (1928).
- (3) JUAN A. DOMINGUES: Materia médica argentina. (1905).
- (4) SKINNER FUSCOH AND CURTISSO: The Systematic Identification of Organic Compounds.
- (5) ARTHUR I. UDGEL: Practical Organic Chemistry.
- (6) ADOLFO L. MONTES: Analítica de los Productos Aromáticos- Colección Científica del I.N.F.A.
- (7) CROMATOGRAFIA EN PAPEL DE RESINAS NATURALES: Nature 175, 65(1955);
- (8) CHEM. INDUSTRY XII 808 (1919).
- (9) IND. ENG. CHEM. 22, 446, (1930).
- (10) CHEM. ET INDUST. 7. 117 (1922).
- (11) KIRCHNER K.G.; MILLER J.M. y KELLER J.G.: Anal. Chem. 23, 420 (1951).
- (12) A.MONTES y J. LABAT: A. Asoc. Quim. 41. 166 (1953).
- (13) REITERMA: Ann. Chem. 26, 980 (1954).
- (14) ANALYTICAL CHEM.: 26, 920, (1954).
- (15) COPPELSHORDER- UEBER CAPILLAR ANALYSE UND IHR ANWENDUNG (1888).
- (16) FREDERLICH- CAPILLARCHEMIE: (1909).
- (17) BIOCHEMICAL JOURNAL OF.: 38, 224 (1944).
- (18) NATURE: 169, 1064 (1952).
- (19) J.OIL AND COLOUR CHEMIST'S ASSOC.: 37, 131 (1954).
- (20) L.ZECHMEISTER y L. CHOLNOKY: "Principles and practice of Chromatographic Method (1941).
- (21) TSWEET M. BER DEUSCH BOT. GES. 24, 316 (1906).
- (22) MAXWELL GORDON: Chemical Reviews 50, 127 (1952).
- (23) OIL AND COLOUR CHEMIST'S ASSOCIATION: "An Introduction To Paint Technology".
- (24) C.L.MATTELL, C.W.KOFF, J.L.CURTIS, E.M. ROGERS: "The Technology of Natural Resins".
- (25) T.F. BRADLEY; IND. ENG. CHEM., ANAL. ED : 3, 304, (1911).

