

pino radiata y eucaliptus citriodora

FUENTE DE MATERIAS PRIMAS PARA LA INDUSTRIA COSMETICA



DRES. Q-F: FRANCISCO HERNANDEZ
Lab. Sydney Ross Co.

GIANNI CORDANO,
JORGE MEDINA, ENRIQUE RIVERA
Depto. Química Orgánica
Facultad Ciencias Químicas y Farmacológicas
Univ. de Chile

Estas dos especies arbóreas tienen grandes proyecciones económicas aparte de las tradicionales de madera y derivados.

En nuestro país hay grandes extensiones de terrenos plantados con *Pino* y con *Eucaliptus globulus*, no existiendo bosques de la variedad *citriodora*. Esta especie, de características morfológicas semejantes al eucaliptus corriente, produce en sus hojas un aceite esencial cuyo principal componente es el *citronelal* lo que confiere un intenso olor a cítrico.

La principal explotación del Pino es la de madera y derivados y en muy pequeña escala, por no decir nula, a la resinación previa a la corta del árbol.

Ambos productos primarios: *esencia del eucaliptus citriodora* y *resina del pino* son fuentes interesantes de materias primas para la Industria Cosmética.

RESINA U OLEORRESINA DEL PINO

Estas oleorresinas son productos de secreción que pueden originarse como resultado del metabolismo o por traumatismo u otra causa. Estas oleorresinas, llamadas así por estar constituidas por dos fracciones: una *oleosa volátil* y otra *fija o resina*, son secretadas en unos canales intercelulares llamados resiníferos y cualquier perturbación que sufra el cambium estimula la actividad de estas células. Estas perturbaciones

pueden ser de origen traumático como un desganche o incisión, entomológico como picaduras de insectos o aves.

La resinación artificial de los pinos representa un campo industrial que ofrece la posibilidad de provecho económico adicional al tradicional de madera y derivados en las plantaciones existentes. Se practica dos o tres años antes de cortar el árbol, no afecta vitalmente a la especie ni tampoco a los índices físico-químicos de la madera ni a la calidad de los productos derivados de ella.

FACTORES QUE INFLUYEN EN LA RESINACION

1. **Especie:** En Chile el 90% de los bosques de pino corresponden al *Pino radiata* Don, conocida como *Pino insignis*. Corresponde a una especie de gran rendimiento resinífero, de crecimiento rápido y que puede producir término medio 1,5-2 kilos de resina árbol/año.

2. **Diámetro del árbol:** Se mide a una altura que corresponde a la altura del pecho de una persona de tamaño normal y este valor se conoce como *d.a.p.* Cuando el *d.a.p.* aumenta al doble, la producción de oleorresina aumenta al cuádruple.

3. **Factores ecológicos:** Afectan a la producción de oleorresina la temperatura ambiente, régimen de lluvia, vecindad del mar, humedad, manejo del bosque. En la región pinera los mejores meses son de noviembre a marzo.

4. **Técnica de resinación:** En líneas generales consiste en hacer incisiones en el árbol, aplicar un estimulante de resinación y cosechar el exudado.

ESTIMULANTES

La aplicación de un estimulante puede aumentar hasta un 400% la producción de oleorresinas. Estos estimulantes son productos químicos y se han usado prácticamente representantes de todas las funciones químicas orgánicas e inorgánicas. El *estimulante químico más empleado es el ácido sulfúrico*. La función del estimulante ha sido y es motivo de investigaciones. Probablemente actúan sobre la viscosidad de la oleorresina facilitando la salida de los canales resiníferos; disolviendo la celulosa o retrayendo las paredes celulares aumentando el diámetro de los canales o retardando la cicatrización de la incisión.

Sea cual fuere el mecanismo de acción de ellos, tienen la labor de hacer cortes ininterrumpidamente actuando en cierto modo, como un obrero químico.

La resinación experimental fue realizada en *bosques de pino de la 8ª Región*, durante los meses de *noviembre a marzo*, haciendo incisiones cada 7 días y empleando como estimulante ácido sulfúrico al 50%. Los árboles que se resinaron por primera vez tenían 20 años de edad y en este trabajo se denominan como *primera temporada*. Los resinados en *segunda temporada* tenían 21 a 23 años y los de *tercera temporada*, eran árboles de 24 años.

Las resinas obtenidas se presentaban como líquidos siruposos, de color blanco-crema y en un promedio de 2 kilos/árbol por temporada.

Composición de la resina. Estas oleorresinas están constituidas principalmente por dos fracciones: una *volátil*, destilable, compuesta principalmente por dos *terpenos —alfa y beta pineno—* y se conoce como *esencia de trementina* y una *fracción fija, sólida*, quebradiza llamada *colofonia*. Aparte de estas dos fracciones en la oleorresina cruda hay impurezas propias de las faenas de resinación como astillas, restos de hojas, humedad propia de la resina o adquirida ya sea por rocío o lluvia. La *composición global de oleorresina de pino radiata* es:

Fracción fija, 72-78%; fracción volátil 15-20%.

Residuos 1-2%; humedad 5-10%.

Esta composición de las resinas chilenas es muy semejante a las resinas españolas, mexicanas, norteamericanas, etc.

La fracción volátil de las resinas obtenidas se mantuvo en los límites y prácticamente no hubo variación en las diferentes temporadas siendo los valores más altos para noviembre y más bajos para marzo:

Noviembre, 17,4%; diciembre, 16,1%.

Enero-febrero, 16,2%; marzo, 15,0%.

Esta *fracción volátil* es considerada como el *aceite esencial más abundante del mundo*. La producción mundial sobrepasa las 200.000 toneladas anuales y de por sí representará más del 80% de todos los aceites esenciales producidos en igual período.

La composición de este aceite esencial, mayoritariamente está formada por *alfa y beta pineno*. Las esencias de trementina norteamericanas y mexicanas tienen de 25 a 35% de beta pineno y 50 a 60% de alfa pineno; en las europeas y de la India el porcentaje de alfa pineno es mayor y en las griegas prácticamente es alfa pineno.

Los componentes principales del aceite esencial del pino son los *pinenos: alfa y beta pineno* y de la *fracción sólida o colofonia* los *ácidos abiéticos y pimático*.

Estos productos son punto de partida para la síntesis de innumerables materias primas relacionadas principalmente con aromas y perfumes. Desde el punto de vista de posibilidades el *beta pineno* es más interesante que el alfa pineno, de ahí el valor potencial de la esencia de trementina chilena.

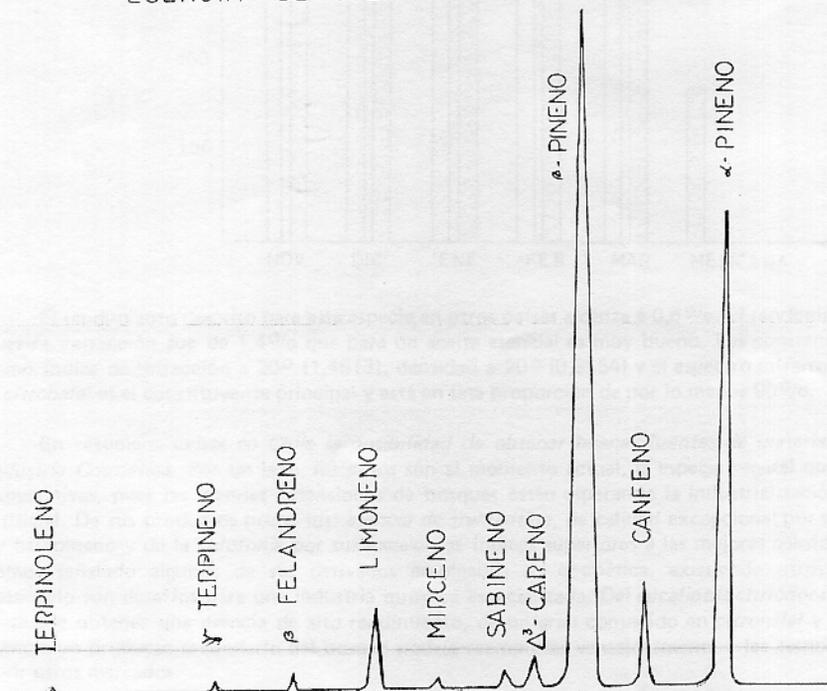
Del alfa pineno se derivan entre otros, la verbenona, nopol, alfa beta y gamaterpineo, pinocanfeol, pinocanfona, etc.

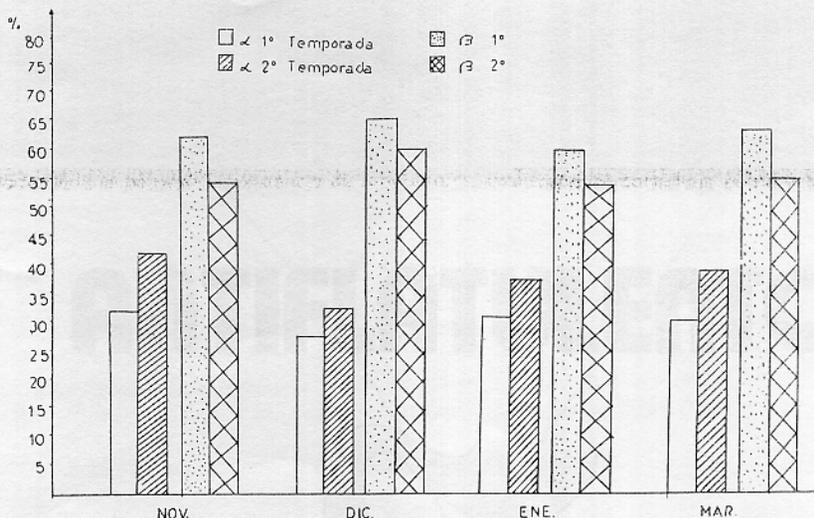
El *beta pineno* es una fuente valiosa para derivados de uso cosmético, ya sea conservando su estructura cíclica o por el principal producto de su pirólisis: *mirceol*. Entre ellos se encuentran: pinocarveol, pinocarvona, citral (neral-geranial), citronelal y sus acetales, citronelol y sus ésteres, geraniol, nerol, linalol y ésteres correspondientes.

De la *fracción sólida o colofonia* se han desarrollado numerosos derivados siendo los más corrientes el abitol, metilabietato, perhidrometilabietato empleados como fijadores y debido a la presencia de funciones ácidas y enlaces múltiples en las moléculas de los ácidos abiéticos y pimáricos hay posibilidades de nuevos derivados de ellos de uso en cosmética.

La *fracción volátil de las oleorresinas de pino radiata* fue analizada *cualitativamente* por cromatografía de gases y presenta como componente mayoritario al *beta pineno*, lo que ya constituye una

ESENCIA DE TREMENTINA





positiva diferencia con las extranjeras, después aparece el alfapineno y en menor proporción canfeno, sabineno, limoneno, betafelandreno, mirceno y probablemente delta-3-careno, identificados por patrones, tiempos de retención y parámetros de Klouwen y terHeide.

El análisis cuantitativo se realizó mediante infrarrojo tomando como banda una característica para el alfapineno ubicada entre 12, 13-12, 92 μ , y para el betapineno una banda característica entre 10,4-11,65 μ . Estas bandas no existen en los otros componentes reveladas por cromatografía de gases ni en el solvente elegido.

Los resultados de este análisis se pueden observar en la proyección. De este gráfico se deduce que sea cual fuere la época del año o la temporada en la fracción volátil de la óleoresina obtenida hay mayor proporción de betapineno que de alfapineno y que esta proporción es mayor en árboles residos por primera vez (primera temporada). El alfapineno va aumentando en segunda temporada, lo que podría sugerir que la biosíntesis de estos pinenos sufriría un cambio en su mecanismo.

El residuo que queda en la destilación de la óleoresina se conoce como *colofonia* y está constituida principalmente por *ácidos abiéticos* y *pimáricos*. El color varía del pardo al amarillo claro y el color es, en cierto modo, evidencia de calidad siendo consideradas mejores las más claras.

Entre estos límites hay matices de calidad: 18 para las españolas, 12 para las americanas, siendo las más corrientes la WW, que corresponderían a una resina de grado 7 en la escala española.

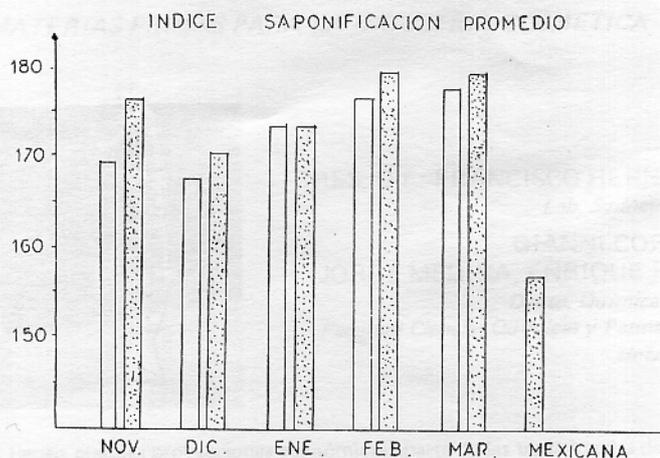
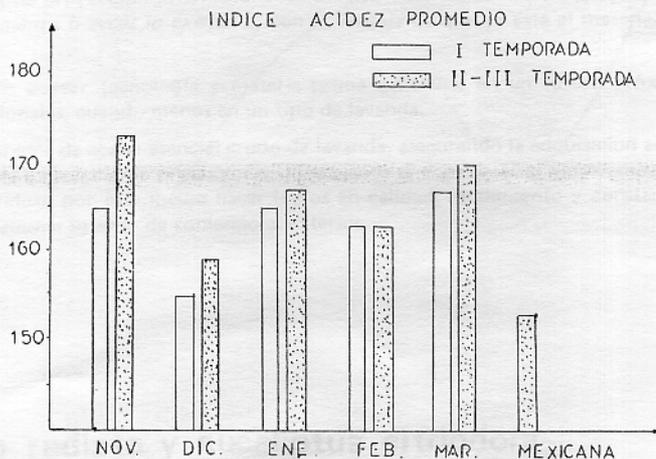
Aparte del color, para las colofonias se describen otros parámetros de calidad: índice de refracción, rotación óptica, rango de fusión, índice de acidez e índice de saponificación. Generalmente hay una coincidencia entre color: valores de parámetros. Las más claras tienen más altos.

Los índices de acidez y de saponificación, sin embargo, son los valores más representativos para la calidad del producto.

La determinación de estos valores en las colofonias obtenidas de la resinación de pinos chilenos se tabulan y se expresan en el gráfico. Ambos índices son más bajos en la primera temporada y corresponden a colofonias más oscuras. Se comparan con una colofonia WW mexicana y se aprecia que sus índices son inferiores a las colofonias chilenas, que se podrían considerar de más baja calidad.

ESENCIA DE EUCALIPTUS CITRIODORA

Esta especie es en todo semejante al *eucaliptus globulus*, pero de sus hojas se obtiene un aceite esencial cuya composición química es completamente diferente a la esencia de eucaliptus corriente. La esencia que se obtiene por destilación en corriente de vapor es incolora, transparente y de un intenso olor a *citronela*.



El rendimiento descrito para esta especie en otros países alcanza a 0,6%. El rendimiento obtenido en nuestra extracción fue de 1,4% que para un aceite esencial es muy bueno. Las constantes determinadas como índice de refracción a 20° (1,4513), densidad a 20° (0,8554) y el espectro infrarrojo nos indica que el *citronelal* es el constituyente principal y está en una proporción de por lo menos 90%.

En resumen: *existe en Chile la posibilidad de obtener buenas fuentes de materias primas para la Industria Cosmética.* Por un lado, *los pinos* son al momento actual, la especie vegetal que ofrece mejores expectativas, pues las grandes extensiones de bosques están esperando la industrialización por resinación artificial. De sus productos primarios: *esencia de trementina*, de calidad excepcional por su alto contenido de betapineno y de la *colofonia* por sus excelentes índices superiores a las mejores colofonias importadas, hemos señalado algunos de sus derivados empleados en cosmética, existiendo otros derivados cuyo desarrollo son desafíos para una industria química especializada. Del *eucaliptus citriodora* hemos visto que se puede obtener una esencia de alto rendimiento, de un gran contenido en *citronelal* y que por ser esta esencia un producto secundario del bosque podría reemplazar ventajosamente a las esencias citronélicas y abrir otros mercados.