

# FRACCION ACIDA DE EXTRACTOS DE MADERA DE *PINUS PINASTER AIT.* PRODUCCION A PARTIR DE MADERA TRITURADA

C. ARRABAL  
M. CORTIJO

Dpto. de Ingeniería Forestal. Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Montes  
Universidad Politécnica de Madrid  
Ciudad Universitaria, s/n. 28040 Madrid. ESPAÑA

## RESUMEN

Se estudia la composición cualitativa y cuantitativa de la fracción ácida de los extractos de madera de *Pinus pinaster Ait.* de las tres subespecies existentes en España: subespecie atlántica, subespecie mediterránea zona de llanura y subespecie mediterránea zona de montaña, así como su evolución en el extracto.

Las muestras, una vez preparadas, se extrajeron con éter de petróleo 40-60° C y se saponificaron para separar la fracción ácida y el insaponificable.

Los ácidos se metilaron con diazometano y fueron estudiados por cromatografía de gases y espectrometría de masas.

Los ácidos predominantes son oleico (8,8-18,7 p. 100), linoleico (2,9-13,4 p. 100) y palmítico (1,9-2,2 p. 100) entre los grasos y abiético (18,1-25,3 p. 100), dehidroabiético (20,6-31,6 p. 100), pimárico (5,8-9,6 p. 100) y sandaracopimárico (1,1-2,7 p. 100) entre los resínicos.

Se evalúa el potencial económico de la obtención de estos compuestos por extracción a partir de la madera triturada anualmente en España para fabricación de tableros y pastas.

**PALABRAS CLAVE:** *Pinus pinaster Ait.*

Extractos  
Acidos grasos  
Acidos resínicos  
Producción

## INTRODUCCION

En un mundo en que disminuyen los recursos per cápita, hay una necesidad creciente de desarrollar procesos que permitan un aprovechamiento integral de las materias primas. La madera, como producto natural renovable, constituye una excelente materia prima para la obtención de numerosas sustancias de gran interés y aplicación en industrias básicas y de transformación.

---

Recibido: 14-12-94

Aceptado para su publicación: 20-4-95

El *Pinus pinaster* Ait. ha sido la especie forestal española más utilizada en repoblación (MAPA, 1985-91) y la fuente de obtención de numerosos productos a partir de su oleoresina.

Las cortas de *P. pinaster* en España son del orden de 3-4 millones de m<sup>3</sup> c.c. anuales (Tabla 3), lo que supone más del 50 p. 100 del total de cortas de coníferas en los últimos años (MAPA, 1985-91; Xunta de Galicia, 1992). De éstas, un porcentaje superior al 50 p. 100 se destina a trituración para fabricación de pastas y tableros.

Diversos componentes de la madera de *Pinus pinaster*, contenidos en los extractos, presentan problemas durante los procesos de fabricación de pasta de celulosa, principalmente en el método al sulfito; en el método Kraft, se recogen como subproductos en el tall oil.

Por ello, la obtención de los extractos, como fase previa a la utilización de la madera para la fabricación de pasta, supondría la eliminación de los problemas que originan y a su vez sería una fuente de obtención de sus componentes. Asimismo, esta vía podría ser una alternativa a la obtención de los extractos por resinación clásica del árbol vivo o a partir del tall oil.

La fracción ácida del extracto contiene ácidos grasos y resínicos, ambos con aplicación industrial. Los ácidos grasos se utilizan en la producción de resinas alquílicas, en las industrias de jabones, detergentes, adhesivos, tintas de imprenta y en la síntesis de numerosos productos químicos. Asimismo, la producción de ácido linoleico conjugado, ácidos dicarboxílicos y ácidos dímeros es importante en la síntesis de resinas de poliamida y otros polímeros.

Los ácidos resínicos se utilizan en la industria del papel como colas para controlar la absorción de agua, y en la fabricación de adhesivos, caucho sintético, pinturas, barnices, así como en la síntesis de numerosos productos químicos y farmacéuticos (Fengel, Wegener, 1984; Ward, 1975).

Los ácidos resínicos, obtenidos como subproductos en el proceso de fabricación de pasta de celulosa formando parte del tall oil, son tóxicos para diversos organismos acuáticos, presentando una CL<sub>50</sub>-96 h., concentración de compuesto que mata a la mitad de la especie en experimentación a las noventa y seis horas, de 0,5-1,0 mg/l, cuando la especie experimentada es *Salmo gairdnei* (Richardson *et al.*, 1983). Por ello, debe evitarse el vertido a los cauces de los ríos.

## OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO

Tomando como materia prima maderas de *Pinus pinaster* Ait. de las tres subespecies existentes en España, se realizan extracciones con éter de petróleo con los siguientes objetivos:

1. Identificación y cuantificación de los componentes de la fracción ácida de los extractos de madera de *Pinus pinaster* español.
2. Estudio de las diferencias en la composición de los extractos de los distintos tipos de *Pinus pinaster* Ait. existentes en España, subespecies atlántica y mediterránea.
3. Estudio de las transformaciones de los componentes en el extracto, una vez obtenido.

4. Evaluación cualitativa y cuantitativa de los extractos de *Pinus pinaster Ait.* susceptibles de producción industrial en España por extracción con disolventes, a partir de madera triturada.

## EXPERIMENTACION

El planteamiento de trabajo para lograr estos objetivos es el descrito en anteriores trabajos nuestros (Arrabal, Cortijo, 1994a, 1994b).

Se tomaron siete muestras de cada una de las tres subespecies de *Pinus pinaster* español, proporcionadas por el Instituto para la Conservación de la Naturaleza (ICONA), procedentes de los siguientes montes:

- Subespecie atlántica. Monte «Xeibos Albos», de Tuy (Pontevedra).
- Subespecie mediterránea, zona de llanura. Monte «Pinar Viejo», de Coca (Segovia).
- Subespecie mediterránea, zona de montaña. Monte «El Alijar», de Las Navas del Marqués (Avila).

Las muestras recibidas fueron trozas de tronco cortadas a una altura entre 1,5 y 2 m, de un peso entre 3 y 4 kg.

Los métodos estadísticos de muestreo recomiendan tomar al menos un 5 p. 100 de los troncos a estudiar, con un número mínimo de cinco muestras (Tappi, 1988). En este trabajo se tomaron siete muestras de cada monte.

Las muestras se descortezaron y se serraron en discos de 1 cm de espesor. Se dividió el disco en cuatro partes iguales y se tomaron dos opuestas. Se hicieron astillas, se secaron al aire y a continuación se molieron en molino de palas a un tamaño de malla de 5 mm de diámetro y se tamizaron para obtener homogeneidad en el tamaño de partículas (40-60 mallas), separando las demasiado gruesas y las demasiado finas. Las partículas demasiado finas pueden provocar alteraciones en el proceso analítico, debido a la formación de grumos o a la posibilidad de que atraviesen los filtros y las partículas demasiado grandes son más difícilmente atacables por los disolventes a emplear.

A fin de referir los resultados analíticos como porcentaje de madera seca, las muestras se sometieron a calefacción en estufa a 105° C hasta pesada constante. Transcurridas cuarenta y ocho horas, no se observó pérdida de peso.

El disolvente utilizado para la extracción ha sido el éter de petróleo 40-60° C debido a su bajo punto de ebullición, alto poder de disolución, observado en experimentación adicional frente a otros disolventes y ausencia de reacción con los compuestos disueltos (Ekman, 1979a, 1979b).

La extracción se realizó en extractor Soxhlet de dos litros de capacidad, unido a matraz de cinco litros y a refrigerante de serpentín. La manta calefactora se conectó a un regulador de potencia para mantener una velocidad constante de destilación.

La carga máxima de muestra de *Pinus pinaster* en el extractor fue de 500 g. Se realizaron dos extracciones de cada muestra durante veinticuatro horas cada una, uniendo los extractos obtenidos.

Una vez finalizada la extracción, el disolvente se eliminó con rotavapor a presión reducida y calefacción a 40° C. A continuación se colocó el extracto en

estufa de vacío a una presión inferior a 5 torr y temperatura de 30° C durante veinticuatro horas. Tras enfriamiento y conservación en desecador, se pesaron los extractos.

A continuación, los extractos se saponificaron con 100 ml de KOH 0,4 N etanólico (90 p. 100) a 70° C durante cuatro horas a reflujo.

Tras enfriamiento, se trataron las muestras con agua 1 : 1 v/v y se extrajo el insaponificable con éter de petróleo 40-60° C, en embudo de decantación tres veces consecutivas. Se formaron emulsiones que desaparecieron a las veinticuatro horas de reposo.

El éter de petróleo se eliminó en rotavapor a presión reducida y 40° C de temperatura y, a continuación, se pesó el insaponificable.

La capa acuosa (pH = 10) se trató con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,4 N, formándose una «lechada» blanca de pH = 1,9. Se extrajo con éter dietílico en embudo de decantación. Se dejó secar sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro durante veinticuatro horas, se eliminó el éter dietílico en rotavapor y se pesó la fracción ácida.

La fracción ácida anterior, se sometió a un proceso de metilación con diazometano que metila tanto los ácidos grasos como los resínicos y ha sido ampliamente utilizado (Anderson *et al.*, 1970; Chapman *et al.*, 1975; Ekman, 1979b; Holmbom, 1977; Hudy, 1959; Lloyd, 1975). Se preparó según el método ASTM (American Society for Testing and Materials, 1988), utilizando como disolvente el 2 etoxi-etanol.

Los ésteres metílicos de los ácidos grasos y resínicos se cromatografiaron para fines cualitativos en equipo Hewlett Packard CG-EM modelo 5995 equipado con columna capilar 50 m. 5% Fenil-metil Silicona (Ph Me Silicone).

Las condiciones cromatográficas fueron:

Temperatura de inyección: 250° C.

Flujo gas portador N<sub>2</sub>: 100 ml/min.

Split: 1 : 50.

Temperatura 1: 120° C.

Tiempo 1: 2 min.

Velocidad incremento temperatura: 20° C/min.

Temperatura 2: 220° C.

Tiempo 2: 50 min.

Para fines cuantitativos, las muestras se cromatografiaron en equipo Hewlett Packard modelo 5840 A en columna de relleno 10 p. 100 DEGS 2m × 1/8" en las siguientes condiciones:

Temperatura inyección: 200° C.

Temperatura desarrollo: 180° C.

Temperatura detector FID: 250° C.

Flujo gas portador N<sub>2</sub>: 20 ml/min.

Los cromatogramas se realizaron recién metiladas las muestras y transcurridos siete meses tras la extracción y metilación.

## RESULTADOS Y DISCUSION

Las muestras se denominan con el prefijo AV, SG o PO, atendiendo a su provincia de origen (Avila, subespecie mediterránea zona de montaña; Segovia,

subespecie mediterránea, zona de llanura, y Pontevedra, subespecie atlántica), seguido de un número del 1 al 7.

La Tabla 1 recoge los resultados de la extracción de la madera con éter de petróleo. El contenido en extractos está en torno al 2 p. 100 referido a madera seca en las tres subespecies.

La Tabla 2 muestra los resultados cuantitativos de la fracción ácida y el insaponificable de cada muestra. Los ácidos constituyen la parte más importante del extracto con un porcentaje comprendido entre el 70 y el 80 p. 100.

La Figura 1 presenta el cromatograma en columna DEGS de una de las muestras (Avila, AV-1), recién metilada.

La Figura 2 presenta el cromatograma en columna DEGS de la misma muestra, obtenido siete meses más tarde.

Las Figuras 3 y 4 presentan una comparación entre los componentes de la fracción ácida en los extractos de las tres subespecies inicialmente y a los siete meses. Los porcentajes están referidos al total de la fracción ácida.

En la columna Ph Me Silicona, el orden de elución de los ácidos grasos de un mismo número de átomos de carbono es inverso al grado de saturación, es decir el C17:1 eluye antes que el C17:0 y el C18:2 eluye antes que el C18:1. En la columna DEGS sucede lo contrario.

Para la identificación de los espectros de masas se han utilizado espectros de la bibliografía (Bruun *et al.*, 1958; Chang *et al.*, 1971; Enzell, Wahlberg, 1969; Genge, 1959; Mass Spectrometry Data Centre, 1983; Zinkel *et al.*, 1971) dada la dificultad de obtener los productos puros. Sólo en el caso del abiético se utilizó como referencia el espectro de masas del éster metílico del producto puro.

Cualitativamente los ácidos grasos encontrados comprenden desde el C8 hasta el C22.

Cuantitativamente, los ácidos grasos predominantes son el oleico, el linoleico y el palmítico, con proporciones similares en las subespecies mediterráneas. En la subespecie atlántica se observan porcentajes inferiores de linoleico y oleico, respecto a las subespecies mediterráneas.

Los ácidos grasos insaturados que aparecen son el C7-16:1, C7-17:1, C11-18:1, C10-19:1, C9,12-18:2, C5,9-18:2 y C9,12-19:2.

En el cromatograma realizado a los siete meses de la extracción (Fig. 2) se observa la variación de los porcentajes de los ácidos palmítico, oleico y linoleico: incremento del ácido oleico y disminución del linoleico.

Los ácidos resínicos presentan tiempos de retención mayores que los ácidos grasos. Se han encontrado los ácidos pimárico, sandaracopimárico, levopimárico, isopimárico, abiético y dehidroabiético, que aparecen por este orden de elución en la fase DEGS (Fig. 1), mientras que en la fase Ph Me Silicona el orden de elución es levopimárico, pimárico, sandaracopimárico, isopimárico, dehidroabiético y abiético.

Las muestras de las subespecies mediterráneas (Avila y Segovia) presentan composiciones cualitativas y cuantitativas muy similares, diferenciándose principalmente en el bajo porcentaje de levopimárico en la subespecie mediterránea zona de llanura y en la inversión en la relación abiético-dehidroabiético entre las dos subespecies. En la de montaña predomina el abiético y en la de llanura el dehidroabiético (Fig. 3).

**TABLA 1**  
**EXTRACTOS DE MADERA DE *PINUS PINASTER* AIT. EN ETER**  
**PETROLEO 40-60° C**

*Wood extractives in petroleum ether (40-60° C) of Pinus pinaster Ait*

AV-1	800	12,94	696,48	14,8485	2,13	2,13
AV-2	800	11,65	706,80	13,8533	1,96	
AV-3	800	12,72	698,24	15,7104	2,25	
AV-4	800	12,65	698,80	14,3952	2,06	$\sigma$
AV-5	800	10,31	672,67	15,5386	2,31	0,14
AV-6	800	12,47	700,24	15,5453	2,22	
AV-7	800	11,85	705,20	13,9629	1,98	
SG-1	800	9,62	723,04	13,3120	1,84	1,84
SG-2	800	10,31	717,52	14,0634	1,96	
SG-3	800	9,26	725,92	13,4295	1,85	
SG-4	800	9,75	722,00	12,7072	1,76	$\sigma$
SG-5	800	10,11	719,12	12,9441	1,80	0,07
SG-6	800	10,23	718,16	12,7114	1,77	
SG-7	800	9,81	721,52	13,7089	1,90	
PO-1	1.000	10,36	896,40	16,7438	1,86	1,86
PO-2	1.000	11,26	887,40	17,0380	1,92	
PO-3	1.000	10,58	894,20	15,9167	1,78	
PO-4	1.000	9,76	902,40	17,5968	1,95	$\sigma$
PO-5	1.000	11,52	884,80	15,9264	1,80	0,11
PO-6	1.000	10,81	891,90	18,0163	2,02	
PO-7	1.000	10,68	893,20	15,1844	1,70	

Las muestras de la subespecie atlántica (Pontevedra) difieren sustancialmente de las dos subespecies mediterráneas:

- Los porcentajes de todos los ácidos resínicos son mayores que en las subespecies mediterráneas, excepto el isopimárico.
- No se ha detectado el ácido levopimárico.
- El ácido predominante es el dehidroabiético.

En los análisis realizados a las muestras siete meses después (Fig. 2), se observa la desaparición del ácido abiético, la presencia del ácido neoabiético y el incremento en la proporción del ácido dehidroabiético, lo que parece indicar que el ácido abiético se transforma en dehidroabiético y neoabiético espontáneamente con el paso del tiempo. El cromatograma realizado a los doce meses no mostró variación respecto al de los siete meses.

La disminución del ácido abiético y el incremento del dehidroabiético se presentan en la destilación del tall oil (Holmbom *et al.*, 1974).

**TABLA 2**  
**FRACCION ACIDA E INSAPONIFICABLE**

*Acid fraction and unsaponifiable*

AV-1	14,8485	12,1359	82,7	80,9	2,3338	15,7	15,9
AV-2	13,8533	11,1241	80,3		2,3966	17,3	
AV-3	15,7104	12,9767	82,6		2,3879	15,2	
AV-4	14,3952	11,4297	79,4	σ	2,5093	17,4	σ
AV-5	15,5386	12,1667	78,3	1,8	2,2220	14,3	1,1
AV-6	15,5453	12,4984	80,4		2,5183	16,2	
AV-7	13,9629	11,5333	82,6		2,0716	15,2	
SG-1	13,3120	9,0439	67,9	67,9	2,9197	21,9	22,7
SG-2	14,0634	9,6053	68,3		3,1361	22,3	
SG-3	13,4295	9,0783	67,6		2,7933	20,8	
SG-4	12,7072	8,2978	65,3	σ	3,2530	25,6	σ
SG-5	12,9441	9,0738	70,1	1,8	2,4982	19,3	2,3
SG-6	12,7114	8,4403	66,4		3,1778	25,2	
SG-7	13,7089	9,6099	70,1		3,3312	24,3	
PO-1	16,7438	12,1266	72,4	72,4	3,4157	20,4	21,4
PO-2	17,0380	12,8807	75,6		3,3394	19,6	
PO-3	15,9267	11,1735	70,2		4,0110	25,2	
PO-4	17,5968	13,1096	74,5	σ	3,5721	20,3	σ
PO-5	15,9264	10,8777	68,3	2,9	3,9178	24,6	2,5
PO-6	18,0163	12,6654	70,3		3,8554	21,4	
PO-7	15,1844	11,4642	75,5		2,8242	18,6	

En la bibliografía (Takeda *et al.*, 1968c) está descrita la isomerización térmica y dismutación del abietato de metilo por calefacción a 200° C para dar entre otros palústrico, neoabiético y dehidroabiético (ésteres metílicos).

Igualmente se ha reseñado la isomerización térmica del ácido abiético puro, sin derivar, para dar abiético, palústrico y neoabiético (Takeda *et al.*, 1968a).

En este trabajo no se ha detectado la presencia de ácido palústrico por espectrometría de masas, habiendo mantenido las muestras a 4° C. No ha sido necesaria la calefacción para que se produzca la isomerización y dismutación del ácido abiético y el hecho de que se realice en la columna debe descartarse, pues se produciría en ambas muestras.

La isomerización del levopimárico (Ekman, 1979a; Foster, Zinkel, 1982; Takeda *et al.*, 1968b; Takeda *et al.*, 1969) para dar abiético, dehidroabiético y neoabiético no ha sido observada, detectándose por el contrario un ligero incremento cuantitativo para este ácido.

A nivel de trazas se han encontrado los ácidos 8, 11, 13, 15 abietatetraenoico, 7 hidroxidehidroabiético, 7 oxodehidroabiético, callitrísico, epímero del dehidroabiético

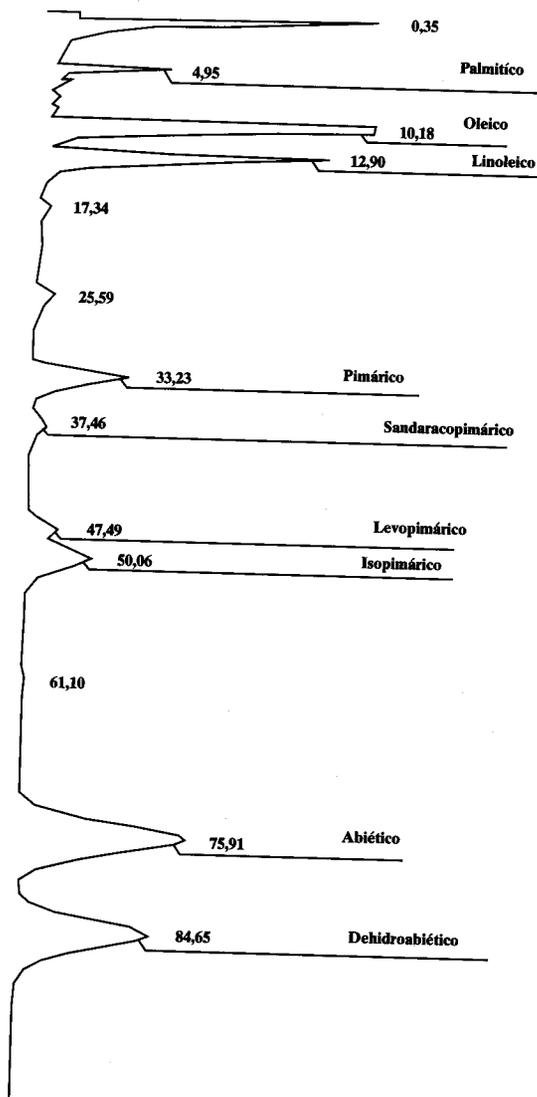
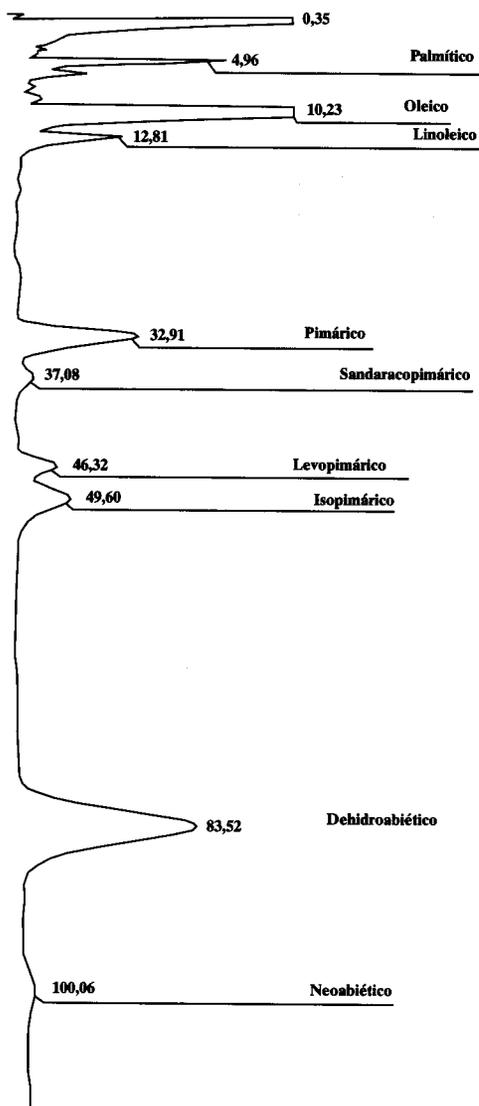


Fig. 1.—Cromatograma fracción ácida recién metilada. Condiciones: columna empaquetada  $2m \times 1/8''$  10 p. 100 DEGS; gas portador  $N_2$  20 ml/min;  $180^\circ C$ ; detector de ionización de llama,  $250^\circ C$   
*Gas chromatogram of fresh methylated acid fraction. Conditions: packed column  $2m \times 1/8$  inch 10 p. 100 DEGS; carrier gas,  $N_2$  20 ml/min;  $180^\circ C$ ; flame-ionization detector*



**Fig. 2.—** Cromatograma fracción ácida siete meses después de la extracción.  
**Condiciones como en la Figura 1**  
*Gas chromatogram of methylated acid fraction seven months after the extraction.*  
*Conditions as in Figure 1*

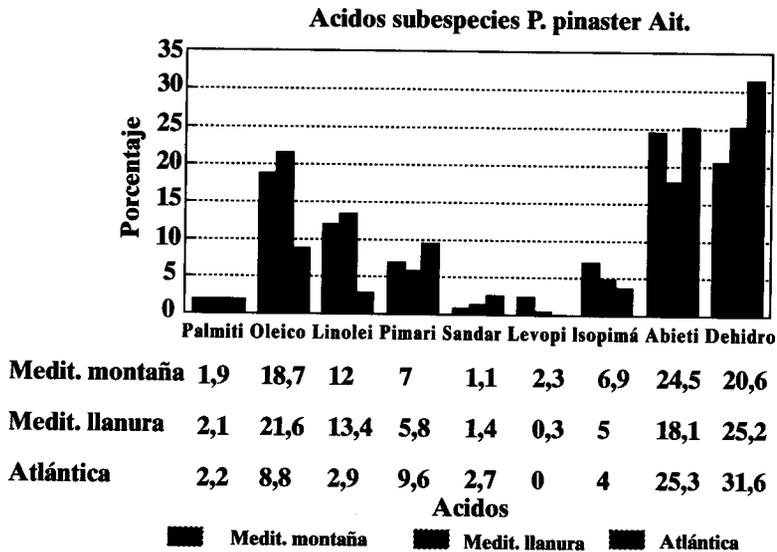


Fig. 3.—Composición fracción ácida recién metilada subespecies *Pinus pinaster Ait*  
*Pinus pinaster Ait. subespecies composition of fresh methylated acid fraction*

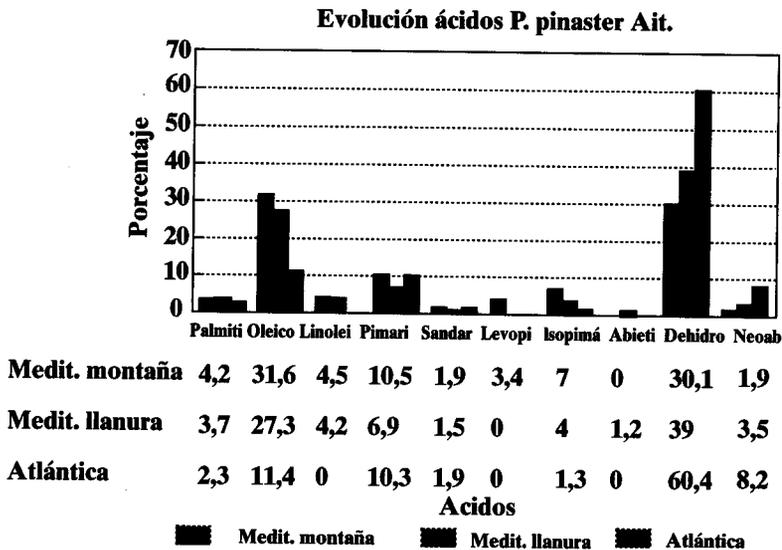


Fig. 4.—Composición fracción ácida siete meses después de la extracción subespecies *Pinus pinaster Ait.*  
*Pinus pinaster Ait. subespecies composition of methylated acid fraction seven months after the extraction*

(Holmbom *et al.*, 1974) y 6, 8, 11, 13 abietatetraenoico. El espectro de referencia de este último ácido se ha tomado de Simoneit (1982) y Ekman (1979c), que coinciden, difiriendo sin embargo de Zinkel (1971). Algunos de estos ácidos están descritos en la bibliografía como ácidos resínicos modificados por el *Fomes annosus* (Ekman, 1979c).

Debe destacarse que en ninguna de las tres subespecies españolas se ha detectado inicialmente el ácido neoabiético en el extracto, que aparece citado en numerosos trabajos sobre extractos de otras especies de pino (Anderson *et al.*, 1970; Chapman *et al.*, 1975; Lloyd, 1975; Riffer, Anderson, 1966). Este ácido sí aparece, sin embargo, en los extractos de las tres subespecies, tras siete meses de almacenamiento a 4° C.

En la bibliografía de extractos de pino de diferentes especies siempre aparece citado el levopimárico, si bien debido a isomerizaciones aparece a veces englobado con el palústrico (Anderson *et al.*, 1970; Holmbom *et al.*, 1974; Joye, Lawrence, 1967; Lloyd, 1975; Nestler, Zinkel, 1967; Riffer, Anderson, 1966). De los ácidos resínicos principales sólo en una cita (Hafizoglu, 1983) no aparece el pimárico en el extracto del *Pinus brutia*.

La evolución de los ácidos en el extracto es similar en las tres subespecies. Se observa principalmente un aumento en las proporciones de los ácidos oleico y dehidroabiético, una disminución en los porcentajes de los ácidos linoleico y abiético y la aparición del ácido neoabiético. Ello permite la posibilidad de la obtención mayoritaria de unos ácidos u otros, seleccionando el tiempo para realizar el fraccionamiento, tras la obtención del extracto.

### VALORACION ECONOMICA

El volumen total de cortas de madera de *Pinus pinaster Ait.* en España y su valoración económica en el período 1989-92 puede verse en la Tabla 3.

**TABLA 3**  
**CORTAS DE *PINUS PINASTER* Y VALORACION ECONOMICA**  
**1989-1992**

*Pinus pinaster fellings and economic valuation 1989-1992*

<b>1989</b>	3.669.607	51	33	14.183.031	17.555.400	3.865	4.784
<b>1990</b>	4.313.743	54	36	18.379.707	23.007.514	4.261	5.334
<b>1991</b>	3.856.451	56	35	16.569.015	21.814.195	4.296	5.657
<b>1992</b>	3.528.082	55	34	13.467.844	18.505.946	3.817	5.245

(1) Porcentaje respecto al total de cortas de coníferas.

(2) Porcentaje respecto al total de cortas de coníferas y frondosas.

Las cortas de *Pinus pinaster* suponen del orden del 50 p. 100 del total de cortas de coníferas y alrededor de un 30 p. 100 del total de cortas de madera, incluyendo coníferas y frondosas, en todo el territorio nacional.

El porcentaje mayor de las cortas se realizó en Galicia (entre el 60 y el 70 p. 100, según años) y corresponde por tanto a la subespecie atlántica.

La Tabla 4 presenta los volúmenes totales de madera de coníferas destinados a trituración en Galicia. No existen datos específicos para el *Pinus pinaster*, pero la tabla anterior puede representar una buena aproximación, habida cuenta de que el porcentaje de cortas de *Pinus pinaster* respecto al total de cortas de coníferas es superior al 60 p. 100 en Galicia.

**TABLA 4**

**ANÁLISIS DESTINO PRODUCCION CONIFERAS EN GALICIA.  
MADERA PARA TRITURACION (m<sup>3</sup> s.c.)**

*Analysis of conifers production destination in Galicia. Wood for trituration (m<sup>3</sup> without bark)*

<b>Coruña</b>	144.647	133.520	1.112.670	169.290	156.266	1.302.233
<b>Lugo</b>	256.035	48.312	536.374	305.485	41.726	735.807
<b>Orense</b>	186.785	29.885	373.570	284.143	45.643	568.464
<b>Pontevedra</b>	45.386	136.159	302.576	98.396	104.184	578.802
<b>Galicia</b>	632.853	347.876	2.325.190	857.314	347.819	3.185.306
<b>ESPAÑA</b>	980.818	1.148.986	5.722.266	1.153.696	1.106.484	6.358.884
	1991			1992		
<b>Coruña</b>	149.214	138.070	1.150.668	130.445	120.411	s.d.
<b>Lugo</b>	328.778	33.069	755.000	289.325	29.100	s.d.
<b>Orense</b>	181.167	28.987	362.334	155.780	24.925	s.d.
<b>Pontevedra</b>	79.186	83.844	465.798	79.191	83.849	s.d.
<b>Galicia</b>	738.345	283.970	2.733.800	654.741	258.285	s.d.
<b>ESPAÑA</b>	1.033.281	867.312	5.299.106	s.d.	s.d.	s.d.

P.T.E. = Producción total equivalente.

El porcentaje de madera de coníferas destinado a trituración en Galicia durante el período 1989-92 varió entre el 37,3 y el 42,1 p. 100.

La Tabla 5 presenta la producción de resina y su valor en el período 1988-91. Se observa una disminución creciente a lo largo de los años, lo que indica la tendencia a abandonar esta vía de obtención de productos resinosos.

La Tabla 6 recoge los datos de comercio exterior de España de colofonia en el período 1984-88. A partir de 1989 no se han publicado datos, pero la tendencia debe ser a incrementar las importaciones, ya que ha disminuido la producción interna.

En la Tabla 7 se presenta la producción teórica de extractos de madera de *Pinus pinaster* susceptible de obtenerse considerando los supuestos de que se

**TABLA 5**  
**PRODUCCION RESINA EN ESPAÑA 1988-91 Y VALORACION ECONOMICA**

*Resin production in Spain 1988-91 and economic valuation*

<b>1988</b>	15.225	709
<b>1989</b>	12.959	645
<b>1990</b>	10.623	556
<b>1991</b>	1.759	65

**TABLA 6**  
**COMERCIO EXTERIOR COLOFONIA PERIODO 1984-1988**

*Resin foreign trade 1984-88*

<b>1984</b>	472	30.910	688	53.526
<b>1985</b>	783	63.635	796	71.308
<b>1986</b>	11.276	774.249	404	32.000
<b>1987</b>	14.036	943.783	257	22.181
<b>1988</b>	10.590	870.578	35	3.274

**TABLA 7**  
**PRODUCCION TEORICA EXTRACTOS *PINUS PINASTER***

*Theoretical production of Pinus pinaster extractives*

10	259.314	129.657	2.593	1.815
50	1.296.570	648.285	12.965	9.075

destine a este fin el 10 o el 50 p. 100 de la madera cortada en 1992. Para el cálculo se ha considerado un 16,5 p. 100 de corteza, un 10 p. 100 de humedad, densidad 0,500 kg/dm<sup>3</sup>, contenido en extractos 2 p. 100 y contenido en ácidos del extracto 70 p. 100.

La producción real sería inferior, ya que la extracción a escala industrial presenta menores rendimientos que en laboratorio.

## CONCLUSIONES

Los extractos de madera de las subespecies españolas de *Pinus pinaster* Ait., obtenidos con éter de petróleo 40-60° C varían entre el 1,8 y el 2,1 p. 100 referido a muestra seca.

La fracción ácida del extracto (ácidos grasos y resínicos) constituye entre el 68 y el 82 p. 100 de éste.

Los ácidos grasos comprenden desde el C8 hasta el C22, incluyendo ácidos saturados e insaturados.

Los ácidos grasos que predominan cuantitativamente son el oleico, el linoleico y el palmítico, destacando la baja proporción del linoleico en la subespecie atlántica, respecto a las subespecies mediterráneas.

Los ácidos grasos sufren una transformación espontánea en el extracto, observándose a los siete meses un incremento cuantitativo del oleico y una disminución del linoleico.

Los ácidos resínicos predominantes son abiético, dehidroabiético, pimárico e isopimárico y en menor proporción levopimárico y sandaracopimárico, destacando la ausencia del levopimárico en la subespecie atlántica. En ninguna de las tres subespecies se ha encontrado el ácido neoabiético ni el palústrico.

Los ácidos resínicos sufren una transformación espontánea en el extracto, observándose a los siete meses una disminución importante del abiético, un incremento del dehidroabiético y la aparición del neoabiético.

La selección del tiempo de realización del fraccionamiento de los ácidos, tras la obtención del extracto, permite obtener rendimientos mayoritarios de unos determinados ácidos.

Las cantidades de extracto susceptibles de obtención por extracción directa de la madera destinada a trituración (industrias de tableros y pastas) alcanzan las 13.000 t anuales, destinando a este fin un porcentaje del 50 p. 100 de las cortas de *P. pinaster*. Estas cantidades son similares a las necesidades españolas indicadas por los datos de importación.

Las cantidades totales de ácidos obtenidos por este sistema alcanzarían las 9.000 t anuales.

## SUMMARY

### Wood extractives of *Pinus pinaster* Ait. Production from triturated wood

The qualitative and quantitative composition of the acid fraction of wood extractives from three Spanish *Pinus pinaster* Ait. subspecies (Atlantic, mountain Mediterranean and plain Mediterranean) and their evolution have been studied.

Samples were prepared according to Technical Association of Pulp and Paper Industry Standards, extracted with petroleum ether (b.p. 40-60° C) in a Soxhlet apparatus and saponified with ethanolic 0.4N potassium hydroxide. The acid fraction was methylated with diazomethane and studied by combined gas chromatography/mass spectrometry.

The potential production of wood extractives from triturated wood of *Pinus pinaster* Ait. is evaluated.

**KEY WORDS:** *Pinus pinaster* Ait.

Wood extractives

Fatty acids

Resin acids

Production

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 1988. Annual Book of ASTM Standards. ASTM D 3008-82, Sect. 06.03, Philadelphia.
- ANDERSON S. B., RIFFER R., VANG A., 1970. Chemistry of the genus *pinus*. VII. Monoterpenes, fatty and resin acids of *Pinus monophylla* and *Pinus quadrifolia*. *Holzforschung*, 24 (6), 182-4.
- ARRABAL C., CORTIJO M., 1994a. Acid fraction evolution in wood extractives of *Pinus pinaster Ait.* *J. Am. Oil Chem. Soc.* 71 (6), 665-7.
- ARRABAL C., CORTIJO M., 1994b. Fatty and resin acids of Spanish *Pinus pinaster Ait.* subspecies. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 71 (9), 1039-40.
- BRUUN H. H., TYHAGE R., STENHAGEN E., 1958. Mass spectrometric evidence regarding the structural relations between dextropimaric, isodextropimaric and cryptopimaric acids. *Acta Chem. Scand.* 12 (4), 789-791.
- CHANG T. L., MEAD T. E., ZINKEL D. F., 1971. Mass spectra of diterpene resin acid methyl esters. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 48 (9), 455-461.
- CHAPMAN R. A., NUGENT H. M., BOLKER H. I., 1975. An improved method for the analysis of wood extractives and its application to jack pine (*Pinus banksiana Lamb.*). Transactions of the technical section. Canadian Pulp and Paper Association, 1 (4), 113-122.
- EKMAN R., 1979a. Analysis of the nonvolatile extractives in Norway spruce sapwood and heartwood. *Acta Acad. Abo. Ser. B.*, 39:4, 20 pp.
- EKMAN R., 1979b. A scheme for routine analysis of Norway spruce wood extractives. *Acta Acad. Abo. Ser. B.*, 39:5, 8 pp.
- EKMAN R., 1979c. Modified resin acids in the reaction zone of *Fomes annosus*-affected sapwood of Norway spruce. *Acta Acad. Abo. Ser. B.* 39:6, 7 pp.
- ENZELL C. R., WAHLBERG I., 1969. Mass spectrometric studies of diterpenes. 6. Aromatic diterpenes. *Acta Chem. Scand.* 23, 871-891.
- FENGEL D., WEGENER G., 1984. Wood. Chemistry, ultrastructure, reactions. Ed. Walter de Gruyter, Berlin-New York, 613 pp.
- FOSTER D. O., ZINKEL D. F., 1982. Qualitative and quantitative analysis of diterpene resin acids by glass capillary gas-liquid chromatography. *J. Chromatogr.* 248, 89-98.
- GENGE C. A., 1959. Resin acids. Analysis by mass spectrometer (as methyl esters). *Anal. Chem.* 31, 1750-53.
- HAFIZOGLU H., 1983. Wood extractives of *Pinus sylvestris L.* *Pinus nigra Arn.* and *Pinus brutia Ten.* with special reference to non polar components. *Holzforschung*, 37, 321-326.
- HOLMBOM B., AVELA E., PEKKALA S., 1974. Capillary gas chromatography-mass spectrometry of resin acids in tall oil rosin. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 51, 397-400.
- HOLMBOM B., 1977. Improved gas chromatographic analysis of fatty and resin acid mixtures with special reference to tall oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 54 (7), 289-293.
- HUDY J. A., 1959. Resin acids. Gas chromatography of their methyl esters. *Anal. Chem.* 31, 1754-56.
- JOYE N. M., LAWRENCE R. V., 1967. Resin acid composition of pine oleoresins. *J. Chem. Eng. Data*, 12, 279-282.
- LLOYD J. Q., 1975. Fatty acids, resin acids, and phenols in *Pinus muricata*. *Phytochemistry*, 14 (2), 483-485.
- THE MASS SPECTROMETRY DATA CENTRE in collaboration with Imperial Chemical Industries, PLC, 1983. Eight peak index of mass spectra. Nottingham.
- MINISTERIO AGRICULTURA, PESCA Y ALIMENTACION, 1985. Anuario Producción Agraria. Madrid.
- MINISTERIO AGRICULTURA, PESCA Y ALIMENTACION, 1986. Anuario Producción Agraria. Madrid.
- MINISTERIO AGRICULTURA, PESCA Y ALIMENTACION, 1987. Anuario Producción Agraria. Madrid.
- MINISTERIO AGRICULTURA, PESCA Y ALIMENTACION, 1988. Anuario Producción Agraria. Madrid.
- MINISTERIO AGRICULTURA, PESCA Y ALIMENTACION, 1989. Anuario Producción Agraria. Madrid.
- MINISTERIO AGRICULTURA, PESCA Y ALIMENTACION, 1990. Anuario Producción Agraria. Madrid.
- MINISTERIO AGRICULTURA, PESCA Y ALIMENTACION, 1991. Anuario Producción Agraria. Madrid.

- MINISTERIO AGRICULTURA, PESCA Y ALIMENTACION, 1993. Boletín Mensual Estadística, 12. Madrid.
- NESTLER F. H. M., ZINKEL D. F., 1967. Quantitative gas-liquid chromatography of fatty and resin acid methyl esters. *Anal. Chem.* 39, 1118-24.
- RICHARDSON D. E., O'GRADY B. V., BREMNER J. B., 1983. Analysis of dehydroabietic acid in paper industry effluent by high-performance liquid chromatography. *J. Chrom.* 268, 341-346.
- RIFFER R., ANDERSON A. B., 1966. Chemistry of the Genus *Pinus*. Part II. Composition of resin acids in Ponderosa pine Heart-wood (*Pinus Ponderosa Dougl.*). *Holzforschung*, 20, 36-38.
- SIMONEIT B. C. T., MAZUREK M. A., 1982. Organic matter of the troposphere. II. Natural background of biogenic I. *Atmospheric Environment*, 16 (9), 2139-3159.
- TAKEDA H., SCHULLER W., LAWRENCE R. V., 1968a. Thermal isomerization of abietic acid. *J. Org. Chem.* 33, 1683-84.
- TAKEDA H., SCHULLER W. H., LAWRENCE R. V., 1968b. Novel ring openings in methyl levopimarate. *J. Org. Chem.* 33 (10), 3718-22.
- TAKEDA H., SCHULLER W. H., LAWRENCE R. V., 1968c. Thermal isomerization of methyl abietate. *J. Chem. and Eng. Data*, 13 (4), 579-581.
- TAKEDA H., SCHULLER W. H., LAWRENCE R. V., 1969. Novel ring openings of levopimaric acid salts. *J. Org. Chem.* 34, 1459-60.
- TECHNICAL ASSOCIATION PULP AND PAPER INDUSTRY, 1988. *Tappi Test Methods*. Method T 11m-59. Sampling and preparing wood for analysis. Atlanta.
- WARD B. F., 1975. Tall oil-chemicals from a natural, renewable source. *Appl. Polimer. Symposium*, 28, 329-334.
- XUNTA DE GALICIA, 1992. *Anuario Estadístico*.
- ZINKEL D. F., ZANK L. C., WESOLOWSKI M. F., 1971. Diterpene resin acids. U.S. Department of Agricultural, Forest Service, Forest Products Laboratory, Madison, Wisconsin.