



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
BARCELONATECH

Escola d'Enginyeria d'Igualada



Treball de Fi de Grau

Grau en Enginyeria Química

Caracterització de resines naturals

MEMÒRIA I ANNEXES

Autor del TFG: **Mireia Conde Mateos**

Director(s): **Rosa Cuadros Domènech, Joaquim Font Vallès i Victòria Beltran Sanchidrian**

Convocatòria: **Juny 2014**

Resum

En aquest projecte s'ha realitzat un estudi analític de resines naturals procedents de la família *Pinaceae*, a fi d'identificar les substàncies volàtils que les componen i si és possible establir-ne semblances i diferències que permetin identificar el tipus de resina que contenen els vernissos o fustes emprats en obres pictòriques, escultòriques i béns immobles originals.

Les resines que s'han analitzat són espècies arbòries de la mateixa família *Pinaceae*, concretament, l'abet blanc (*Abies alba*), el Làrix decidua Miller, el cedre (*Cedrus*), el pi pinyoner (*Pinus pinea*) i el pi blanc (*Pinus halepensis*).

S'han analitzat mostres de resines d'arbres de diferent procedència geogràfica per estudiar la influència de la situació geogràfica dels exemplars en la composició de les resines.

També s'ha realitzat un estudi d'envelliment de resines de pi i làrix per estudiar com varia la composició de compostos volàtils a les resines a mesura que passa el temps i les mostres s'exposen a l'ambient.

El procediment analític que s'ha posat a punt en aquest treball per realitzar aquestes determinacions ha estat el mètode *headspace*-microextracció en fase sòlida (HS-SPME) amb cromatografia de gasos i espectrometria de masses (CG-MS).

Els resultats han mostrat que a nivell molecular les composicions volàtils de les espècies de la família *Pinaceae* són semblants, sobretot entre pins, pinyoner i blanc. El làrix i el cedre presenten compostos específics que els diferencien de la resta, bourbonene i cedrene respectivament. Aquestes variacions moleculars es veuen reflectides en l'estudi d'envelliment en què el làrix presenta un comportament diferent al dels pins, tant el pinyoner com el blanc.

Després de l'estudi de la composició i l'envelliment de les resines, s'ha dut a terme una aplicació pràctica del treball; un estudi del panell nº 173 (s. XIV) de l'enteixinat de l'ermita de Santa Maria de Paret delgada (la Selva del Camp), per esbrinar quin tipus de fusta conté a partir de l'anàlisi de la resina. Els resultats obtinguts de l'anàlisi del panell permeten identificar compostos però no permeten confirmar de quin tipus de pi es tracta.

Abstract

Nowadays, a lot of museums are restoring paintings which are deteriorating quickly. The study aims to characterize natural resins typically used in varnishes applied on paintings. In addition, this study compares resins from different species of trees like *Pinus pinea*, *Pinus halepensis*, *Larix decidua* Miller, *Cedrus* and *Abies alba*. In fact, the comparison is carried out to try to determine what resin was used in the original paintings. The resins have been analysed by HS-SPME-GC-MS. Different conditions of sample treatment have been tested (four fiber coatings, various time and temperature of extraction) in order to extract maximum amount of volatile sample components and identify these components.

The study has allowed us to identify from monoterpenic to diterpenic compounds including their oxidized compounds. Our results show that major components are common in all resin while minor components are not truly comparable.

Índex

Resum	I
Abstract.....	II
Índex	III
Introducció.....	1
1.1. <i>Oleoresines i resines</i>	1
1.1.1. Trementina de Venècia	1
1.1.2. Trementina d'Estrasburg.....	1
1.1.3. Colofònia	2
1.1.4. Sandàraca.....	2
1.1.5. Màstic.....	2
1.2. <i>L'art de la restauració</i>	2
Antecedents	5
Objectius	7
Capítol 2. Espècies arbòries	8
2.1. <i>Abies alba Miller</i>	8
2.1.1. Geografia	8
2.1.2. Descripció.....	9
2.1.3. Aplicacions	9
2.2. <i>Cedrus</i>	10
2.2.1. Geografia	10
2.2.2. Descripció.....	10
2.2.3. Aplicacions	11
2.3. <i>Làrix decidua Miller</i>	11
2.3.1. Geografia	11
2.3.2. Descripció.....	11
2.3.3. Aplicacions	12
2.4. <i>Pinus halepensis</i>	12
2.4.1. Geografia	12
2.4.2. Aplicacions	14
2.5. <i>Pinus pinea</i>	14
2.5.1. Geografia	14
2.5.2. Descripció.....	15

2.5.3. Aplicacions.....	16
Capítol 3. Terpens	17
3.1. <i>Monoterpens</i>	18
3.1.1. Monoterpens acíclics.....	18
3.1.2. Monoterpens monocíclics.....	18
3.1.3. Monoterpens bicíclics	19
3.2. <i>Sesquiterpens</i>	20
3.3. <i>Diterpens</i>	21
3.4. <i>Triterpens</i>	22
Capítol 4. Inicis de la cromatografia	23
4.1. <i>Cromatografia de gasos</i>	23
4.1.1. Nomenclatura.....	23
4.2. <i>Equip de cromatografia de gasos</i>	25
4.2.1. Font de gas	25
4.2.2. Sistema d'injecció.....	25
4.2.1. Columnes.....	26
4.2.2. Fases líquides.....	28
4.2.3. Sistemes de detecció.....	29
4.3. <i>Aplicacions de la cromatografia de gasos</i>	32
4.3.1. Anàlisis qualitatives	32
4.3.2. Anàlisis quantitatives.....	33
Capítol 5. Etapa de mostreig	34
5.1. <i>Mostreig de resines</i>	34
5.2. <i>Tractament de la mostra</i>	36
5.2.1. Extraccions sòlid-líquid.....	37
5.2.2. Extracció líquid-líquid	39
5.2.3. Extraccions en fase sòlida (SFE).....	39
5.2.4. Microextracció en fase sòlida (SPME)	39
Capítol 6. Instrumentació analítica.....	42
6.1. <i>Espectròmetre de masses Konik MSQ12</i>	43
Capítol 7. Selecció de la fibra SPME.....	44
7.1. <i>Introducció</i>	44
7.2. <i>Objectiu</i>	44

7.3. Procediment	45
7.4. Resultats	45
7.4.1. Prova 1	45
7.4.2. Prova 2	46
7.4.3. Prova 3	47
7.4.4. Prova 4	48
7.4.5. Prova 5	49
7.5. Valoració de resultats	50
7.6. Selecció del temps de desorció	50
7.6.1. Conclusions	51
7.7. Selecció del temps d'extracció	51
7.7.1. Conclusions	52
7.8. Optimització de l'estudi de les resines	52
7.9. Identificació de components	53
7.9.1. Resultats	53
Capítol 8. Selecció i estudi dels patrons	54
8.1. Procediment d'anàlisi	54
8.2. Precisió de les anàlisis	57
8.3. Interval de confiança	59
Capítol 9. Composició de la resina de pi	61
9.1. Com s'obté l'essència de la trementina?	61
9.2. Característiques de l'essència de trementina	61
9.3. Característiques de la colofònia	62
9.4. Objectiu de l'estudi	62
9.5. Estudi de la part líquida	62
9.5.1. Resultat	62
9.5.2. Conclusions	64
9.6. Estudi de la part sòlida	64
9.6.1. Resultats	64
9.6.2. Conclusions	65
Capítol 10. Estudi de la composició de les resines	66
10.1. Resina de pi pinyoner	66

10.2. Resina d'abet	67
10.3. Resina de làrix	68
10.4. Resina de pi blanc	69
10.5. Resina de cedre	70
10.6. Estudi comparatiu	71
10.7. Conclusions	73
Capítol 11. Estudi d'envelliment de les resines	75
11.1. Objectiu	75
11.2. Preparació de les mostres	75
11.3. Procediment analític	76
11.4. Estudi d'envelliment del pi pinyoner 1	76
11.4.1. Resultats	76
11.4.2. Conclusions	78
11.5. Estudi d'envelliment del Làrix decidua Miller	78
11.5.1. Resultats	78
11.5.2. Conclusions	80
11.6. Estudi d'envelliment del pi blanc	80
11.6.1. Conclusions	82
11.7. Estudi d'envelliment complet	82
11.7.1. Resultats	83
11.7.2. Conclusions	86
Capítol 12. Aplicació pràctica	87
12.1. Aplicació 1	87
12.1.1. Resultats	88
12.1.2. Conclusions	91
12.2. Aplicació 2	91
12.2.1. Resultats	92
12.2.2. Conclusions	96
Conclusions	98
Agraïments	100
Bibliografia	101



Annexes..... 1

Introducció

1.1. Oleoresines i resines

En aquest projecte s'estudien les oleoresines i les resines enteses com a consolidants naturals que permeten la cohesió dels materials estructurals d'obres pictòriques, esculturals i béns immobles.

A l'Edat Mitja ja s'empraven resines naturals, com a coadjuvant en la millora de les fibres tèxtils en l'etapa final de la fabricació de teixits. Avui dia, s'elaboren resines sintètiques aplicables en la indústria dels plàstics, en aplicacions electròniques i en la indústria de pintures i vernissos. (UPC, Cegarra)

Les resines naturals estan constituïdes substàncies insolubles en aigua, que solen ser solubles en dissolvents orgànics (alcohols, cetones, esters, olis i alguns hidrocarburs). Les dissolucions resultants es caracteritzen per les seves propietats filmògenes i adhesives. Les resines naturals en estat sòlid presenten una estructura amorfa (desordenada) i per tant, en augmentar la temperatura s'estoven i no arriben al punt de fusió. (Calderón 2009)

Les **oleoresines** presenten una consistència tova i enganxós deguda al seu elevat contingut en olis essencials en estat líquid. A més, contenen alcohols, esters i alguns àcids aromàtics. Les **resines** presenten una consistència sòlida, i per tant, duresa que dependrà del tipus de resina.

Segons la procedència i la consistència les oleoresines i les resines es poden classificar en: *trementina de Venècia*, *trementina d'Estrasburg*, *trementina de Borgonya* i *trementina del Jura*, *màstic*, *dammar*, *colofònia* i *sandàraca*. (Calderón 2009)

A continuació, s'introdueixen les oleoresines i les resines més importants:

1.1.1. Trementina de Venècia

La trementina de Venècia és originària del Tirol (regió italiana), s'extreu a partir del Làrix. Presenta un color que oscil·la des del groc clar fins al groc terrós. Presenta una consistència de mel, gust amarg, olor aromàtica agradable i forma una pel·lícula clara que no solidifica. Avui dia, la seva aplicació és limitada a sectors minoritaris i emulsions pictòriques. (Doerner 2005)

1.1.2. Trementina d'Estrasburg

La trementina d'Estrasburg originària d'Àustria que s'extreu dels avets blancs, *Abies alba* i *Abies pectinata*. Presenta un color que oscil·la des del groc clar fins al groc terrós i és completament transparent. La resina contenia una petita quantitat d'àcid abiètic que en dissolucions tendia a cristal·litzar fortament. (Doerner 2005)

1.1.3. Colofònia

Es tracta d'una resina natural que s'extrau de diferents espècies de pi. Presenta un aspecte clar, transparent i trencadís, és enganxós al tacte i es fon a la temperatura d'ebullició de l'aigua. S'enfosqueix i s'esquerda. S'utilitza com adhesiu en processos de restauració.

La colofònia comercial és el residu de la destil·lació de la resina a fi de separar l'essència de trementina fortament volàtil i útil en fins artístics. Aquesta colofònia es troba en forma de fragments irregulars, fràgils, vidriosos de color groguenc marronós. (Doerner 2005) (Calderón 2009)

1.1.4. Sandàraca

Es tracta d'una resina originària de la costa nord-africana que s'extrau d'una espècie de coníferes, *Calastria quadrivalis* o *Làrix*. Té aparença de llàgrimes seques i transparents, de color groguenc marronós. En l'Edat Mitja i fins als inicis del segle XIX aquesta resina es feia servir en l'elaboració de vernissos d'alcohol, però es va deixar d'utilitzar-se perquè formava pel·lícules fràgils i fosques. (Calderón 2009) (Doerner 2005)

1.1.5. Màstic

Es tracta d'una resina natural originària de les illes gregues Quíos i altres països de la mediterrània meridional, que s'extrau de la planta *Pistachia lentiscos*. Comercialment presenta forma de llàgrima, gotes de color groc clar i consistència variable depenent de la puresa. Abans i avui dia, s'utilitza en el sector de la pintura i la restauració, majorment com a component en vernissos. Aquests vernissos s'obtenen per dissolució de la resina amb trementina i components oleoresinosos i presenten un aspecte transparent, elàstic, de color groc clar i produeix una pel·lícula brillant. Amb el temps es torna fràgil i en presència d'humitat tendeix adoptar un aspecte opac. (Calderón 2009) (Doerner 2005)

1.2. L'art de la restauració

“Els pobles que obliden el seu passat seran esclaus del seu futur”. Els nostres avantpassats ens van procurar un patrimoni nacional digne de salvaguardar per la història associada a cadascun dels béns culturals. Al segle XX van aparèixer organismes com l'Institut Català de Conservació i Restauració que desenvolupaven una tasca important amb l'objectiu de immunitzar, consolidar, i si era necessari fixar pel·lícules pictòriques de les peces en perill de desaparició. (Xarrié et al. 1988)

La restauració comporta un estudi dels elements materials constitutius de l'obra d'art (materials estructurals, canvis produïts en la obra original i esdeveniments causants dels mateixos), el qual proporcionarà documentació necessària en les intervencions posteriors. Durant el període de restauració es duren a terme informes i fitxes tècniques paral·lels a la intervenció que seran font d'informació per possibles intervencions futures. (Xarrié et al. 1988)

El procés de restauració dut a terme per especialistes contempla les següents etapes:

- Reconeixement preliminar i proposta de restauració

- Anàlisi físico-químiques

- Descripció dels processos de restauració (tècniques, procediment i materials)

-Instruccions per a la futura conservació de l'objecte (possible descripció d'un seguiment postractament)

El reconeixement preliminar de l'obra ha de ser la base de tota intervenció, on s'han de fer constar els elements constitutius dels objectes i les degradacions que presenten. Generalment, el reconeixement preliminar s'estructura de la següent manera:

1. El suport o matèria bàsica constitutiva de l'objecte (fusta, tela, mur, paper, pedra...)
2. Capes pictòriques, de preparació, o superficials, segons el cas (policromies, vernissos, pàtines...)
3. Elements annexos (marcs, peanyes, claus...)

Aquesta anàlisi permet detectar l'inici de greus degradacions que podrien ser irreversibles i que no són detectades a simple vista. En aquesta etapa del procés, també es pot veure la necessitat de constatar alguns aspectes per mètodes analítics més sofisticats de tipus físic o químic. Per exemple, com en el cas de l'estudi de vernissos (o fixadors) en obres pictòriques que ocupa aquest projecte, la selecció del mètode analític pot ser determinant en la identificació dels vernissos aplicats durant l'elaboració de l'obra d'art. (Xarrié et al. 1988)

La *proposta* de restauració és el resultat de la valoració de l'anàlisi preliminar i consisteix en la definició dels criteris d'actuació, procediments i materials a utilitzar durant el procés de restauració. És important que la proposta hagi estat acceptada pels responsables o propietaris de la peça i, en molts casos, és molt interessant la presència d'altres tècnics (restauradors, museòlegs, historiadors...) en la seva confecció. (Xarrié et al. 1988)

Com s'ha esmentat anteriorment, és fonamental documentar detalladament i de forma acurada cadascuna de les intervencions dutes a terme. La documentació constituirà una font de dades per als responsables o propietaris de les peces, historiadors, museòlegs o futurs restauradors. La documentació incorpora els següents principis:

- a) consolidació del suport
- b) desinfecció
- c) fixació de capes (quan n'hi hagi)
- d) neteja
- e) reintegració

La *consolidació del suport* és una de les operacions més importants en tota restauració, ja que pot assegurar l'estabilitat futura de la peça. Totes les operacions pròpies dutes a terme en l'etapa de consolidació estan orientades cap al reforçament de l'estructura interna dels objectes, tant si es tracta de les teles com d'objectes volumètrics o materials d'arxius.

La desinfecció comporta una aplicació de productes fungicides als objectes – que pot ser per impregnació, injecció, filtració o al buit – i, al mateix temps, un seguiment periòdic del progrés d'aquesta intervenció.

La fixació de les capes s'ha d'efectuar abans de qualsevol manipulació dels objectes. Consisteix en la filtració de material adhesiu per les esquerdes provocades per les zones de les capes en perill de despreniment.

Els processos de neteja són actuacions de caràcter irreversible i es realitzen proves de neteja prèvies (tasts) per evitar agredir les capes superficials més dèbils (vernissos, platines i veladures) i/o la deterioració d'algunes coloracions a les capes pictòriques. S'ha tenir en compte que no totes les pigmentacions reaccionen de la mateixa manera davant l'aplicació de determinats productes/dissolvents malgrat l'efectuació de la neutralització.

La reintegració de les zones perdudes ha estat un dels processos més polèmics en la història de la restauració per bé que constitueix una operació amb possibilitats de reversió. Depèn dels criteris establerts, segons la destinació dels objectes: col·leccions, museus, culte religiós..., i/o la influència de les tendències artístiques del moment.

El conservador-restaurador ha de conèixer a priori les condicions en què es trobarà la peça després de la seva actuació. Aquest fet pot condicionar totalment la seva presentació i tractament, i assegurarà que les condicions de medi ambient siguin les correctes.

No tan sols es du a terme un seguiment escrit paral·lel al procés de restauració sinó que també es realitza un seguiment fotogràfic de cadascuna de les etapes del procés. Aquesta documentació fotogràfica pot arribar a constituir un testimoni de primera mà dels canvis soferts per l'obra al llarg de la intervenció.

El treball de documentació de restauracions portat a terme pel Centre de Conservació i Restauració de la Generalitat de Catalunya ha contemplat tots aquests aspectes, i ha procurat establir les bases per a l'homologació de la terminologia especialitzada i els formats de les fitxes tècniques a tot el país.

La incorporació del suport informàtic facilitarà l'accés a la documentació de cadascuna de les etapes del procés així com els postractaments i millores contínues. (Xarrié et al. 1988)

Antecedents

Casadesús va realitzar un treball sobre l'obtenció de l'oli essencial de romaní per destil·lació amb arrossegament de vapor i la determinació de la composició de l'oli essencial a partir de la cromatografia de gasos i espectroscòpia de masses (CG-MS). En aquest projecte s'esmenta la possibilitat d'una descomposició o transposició tèrmica d'una substància en una altra en l'injector, com podria ser la piròlisi del β -pinè en mircè. (Casadesús 1989)

Jerkovic i col·laboradors van realitzar un estudi analític de la composició del residu orgànic present en les àmfores trobades al mar Adriàtic utilitzant primerament una microextracció per *headspace* pel tractament de les mostres i, la cromatografia de gasos i espectroscòpia de masses per la determinació analítica. (Jerkovic et al. 2011)

Regert va desenvolupar un procés analític no destructiu per identificar les substàncies d'origen arqueològic, que inclou una combinació d'una microextracció en fase sòlida per *headspace* (HS-SPME) i la cromatografia de gasos acompanyada d'espectroscòpia de masses (CG-MS). Aquest estudi es fonamenta en l'estudi del quitrà (o brea) de bedoll, és a dir, una substància obtinguda durant la destil·lació seca de l'escorça de bedoll. Aquest estudi va permetre l'extracció i detecció per primera vegada de derivats fenòlics i isòmers sesquiterpenoids en l'escorça de bedoll i inclou una proposta de futur fonamentada en processos de mostreig in situ just després de les excavacions, capturant els adhesius preservats en les restes ceràmiques. (Regert et al. 2005)

Russo va realitzar un estudi analític sobre resines vegetals sovint emprades en pintures, com per exemple l'essència de trementina de Venècia, l'elemí procedent de les Illes Filipines o el dammar originari de la Índia i l'est d'Àsia. Després, els autors van utilitzar la cromatografia de gasos combinada amb l'espectrometria de masses en l'estudi d'una obra d'art del segle XV conclouent que la pintura utilitzada presentava una barreja d'oli de llinosa i resina natural (essència de trementina de Venècia). (Russo et al. 2012)

Steigenberger i Herm van realitzar un estudi diferents resines originàries de les famílies *Pinaceae* i *Pistacia*, llentiscle, llaurar, bàlsam de copaiba i brea de Bordeus del Gabinet de Vigani, una col·lecció farmacèutica amb 300 anys d'antiguitat, propietat del Col·legi Queens, Cambridge (Regne Unit). També van analitzar materials de referència procedents de col·leccions modernes juntament amb resines naturals derivades de fonts botàniques fiables. El mètode d'anàlisi va ser cromatografia de gasos i espectrometria de masses (CG-MS) amb i sense derivatització amb hidròxid de trimetilsulfoni. L'estudi va permetre establir una relació entre les molècules identificades i la nomenclatura de les resines antigues. (Steigenberger i Herm 2011)

Cuadros va desenvolupar un mètode analític no destructiu per identificar els compostos orgànics volàtils en el cuir ja que la Legislació Europea actual exigeix una reducció en la quantitat de compostos volàtils utilitzats en els processos industrials. Va realitzar la determinació qualitativa de mostres comercials (sabates, bosses, etc.) mitjançant el mètode HS-SPME/CG-MS. Va demostrar que

aquest mètode permet la detecció de molècules orgàniques de manera ràpida sense destruir o preparar les mostres.(Cuadros et al. 2013)

Hamm va desenvolupar un procés analític sobre les possibles resines presents en unes mostres arqueològiques egípcies. Va realitzar la determinació qualitativa mitjançant la tècnica SPME-microextracció en fase sòlida combinada amb cromatografia de gasos i espectròmetre de masses (CG-MS). Les anàlisis qualitatives van permetre diferenciar resines o "gomoresines" com mirra, olíban, màstic, resines coníferes, entre d'altres. (Hamm et al. 2004)

Objectius

En aquest projecte es vol realitzar un estudi analític de resines naturals mitjançant un procediment de *headspace*-microextracció en fase sòlida (HS-SPME) combinat amb cromatografia de gasos i espectrometria de masses (CG-MS) per la determinació analítica.

L'estudi es desenvoluparà amb el mostreig i l'anàlisi de diferents resines naturals extretes de diferents espècies arbòries de la mateixa família *Pinaceae*, concretament, l'abet blanc (*Abies alba*), el *Làrix decidua* Miller, el cedre (*Cedrus*), el pi pinyoner (*Pinus pinea*) i el pi blanc (*Pinus halepensis*).

La identificació de cada espècie intentarà caracteritzar d'una manera ràpida i simple aquest tipus de mostres per en un futur proper intentar establir una identificació ràpida del tipus de resines que s'han utilitzat en obres pictòriques, escultòriques o en bens immobles.

Les resines naturals són fonts d'olis essencials els quals constitueixen un sector industrial de gran rellevància. El desenvolupament d'aquests olis es basa en el coneixement de la composició mitjançant un aïllament, la determinació de l'estructura i les propietats de cadascun dels seus components. La tècnica HS-SPME permetrà realitzar la determinació sense prèvia destrucció de la mostra.

En aquest projecte s'han definit els següents objectius específics:

- Posada a punt d'una metodologia analítica per cromatografia de gasos - espectroscòpia de masses (CG-MS) i el mostreig per *headspace*-microextracció en fase sòlida (HS-SPME) per la caracterització de resines naturals.
- Construcció d'una taula de temps de retenció relatius que permeti la identificació de components de mostres de resines naturals.
- Establiment de les semblances i diferències entre la fracció volàtil de les resines de les espècies arbòries d'estudi en aquest projecte.

Capítol 2. Espècies arbòries

La família *Pinaceae* inclou arbres amb flors unisexuals, d'aquí que un mateix arbre tingui flors masculines i femenines. Aquesta família ocasionalment inclou arbustos. Es caracteritzen per tenir fulles linears o aciculades (forma d'agulla), solitàries o agrupades. Les fulles masculines no són fructíferes, es tracta de fulles transformades que contenen dos sacs en els quals es produeix i guarda el pol·len (fulles estaminals). Les fulles femenines es troben en unes estructures ovoides (estròbils) i aquestes al seu torn, es troben als angles que es formen entre el tronc i les branques o bé entre dues ramificacions, i habitualment són dos naixements de branca, on la part inferior s'anomena tectriu mentre que en la part superior es desenvolupa el fruit (pinyes llenyoses i còniques). Transcorren al voltant de 14 mesos entre el període de pol·linització dels òvuls i la fertilització. (Flora vascular, Espanya)

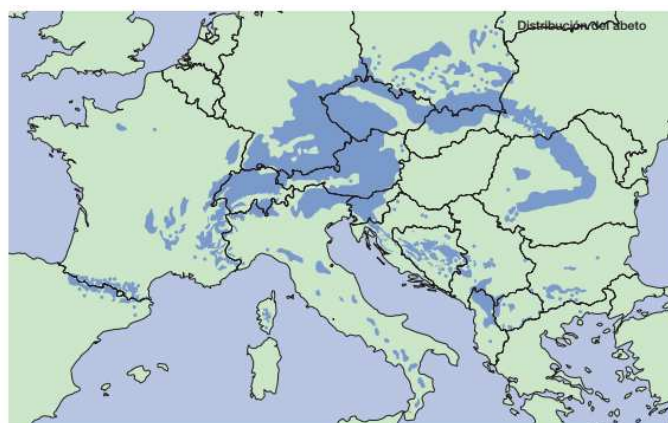
Aquesta família majoritàriament es troba a l'hemisferi nord i compta amb 11 gèneres i aproximadament 200 espècies: *Abies*, *Cathaya*, *Cedrus*, *Keteleeria*, *Larix*, *Nothotsuga*, *Picea*, *Pinus*, *Pseudolarix*, *Pseudotsuga* i *Tsuga*. (Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura, Argentina)

A continuació, es presenta una breu introducció de cadascuna de les espècies estudiades en aquest treball.

2.1. *Abies alba* Miller

2.1.1. Geografia

L'*Abies alba* Miller és una espècie dins de la família de les *pinaceae* i és comunament conegut com a avet (o avet blanc). Aquesta espècie és originària del centre i sud d'Europa i es troba en terrenys en què l'altitud oscil·la entre els 800 i 2000 metres per sobre del nivell del mar. En l'actualitat, en la península ibèrica l'*Abies alba* es troba al llarg de la serralada pirenaica a una altitud que oscil·la entre els 1200 i 1600 metres, des de Navarra fins a Girona, concretament al límit meridional en la Serra del Montseny. Aquesta espècie es localitza majoritàriament a Polònia, Romania i Bulgària (Carpats), França i Itàlia (Apenins i Alps). (Wolf 2009)



Il·lustració 1. Situació geogràfica del pi blanc a la Península Ibèrica (Wolf 2009)

En termes climatològics, l'*Abies alba* no suporta els freds intensos ni les atmosferes de pols o gasos tòxics i necessita sòls frescos, profunds i humits. Resulta indiferent al pH, la qual cosa el possibilita viure tan en sòls granítics, calcaris com margosos. (Infojardin, Espanya)

2.1.2. Descripció

Físicament, es tracta d'un arbre d'alçada mitja que oscil·la entre 20-30 metres, malgrat que pot arribar als 60-65 metres. Durant els primers anys, el creixement de l'*Abies alba* és lent i a partir dels 5 anys s'incrementa a 1 metre d'alçada per any. S'identifica per la seva copa densa i estreta, que pot ser piramidal o bé cònica. A més, el tronc d'aquesta espècie és recte i l'escorça gris i llisa durant els primers anys i amb el temps adquireix l'aspecte d'escames fosques trencadisses. Pel que fa a les branques, aquestes es troben cobertes i atapeïdes de pèls de color vermellós. D'altra banda, les fulles són fermes i flexibles, d'un color verd fosc i amb dues bandes blanques en el revers. La mida de la fulla pot arribar als 2,5 cm de longitud i es troben disposades en files de dos. (Infojardin, Espanya)

La floració s'inicia als 60-70 anys i en casos excepcionals abans. Aquesta espècie floreix durant la primavera, concretament de l'abril al juny mentre que les seves pinyes maduren a la tardor alliberant les llavors durant els mesos de setembre i octubre. Les flors són dioiques (òrgans sexuals a diferent nivell) dividides en aments masculins (cons), petits, globosos, groguencs i aments femenins, més grans i girats cap a dalt. Les pinyes presenten una forma cilíndrica allargada, d'un color castany mate quan maduren. (Wolf 2009)

2.1.3. Aplicacions

D'aquest avet s'aprofiten diferents parts:

- Essència de trementina, guaiacol, creosota (substància líquida i oliosa que s'empra en la protecció de matèries en descomposició) i terpina. S'utilitzen en l'elaboració de vernissos.
- Fusta de color clar sense resina i d'alta resistència. Presenta una ampla varietat d'usos com: fabricació de caixes de violins, pianos, tapes de guitarres, òrgans.
- Rebrotos vegetals. S'utilitzen en medicina popular com a remei casolà contra la tos i el constipat en forma d'infusió.
- De la destil·lació de les seves fulles i la fusta s'obté oli de trementina constituint un remei casolà contra les torçades de peu i/o contusions.
- Es recomana a les persones amb malalties pulmonars i asmàtiques passejar pels boscos on hi ha aquesta espècie arbòria.
- Paisatgísticament, es tracta d'una espècie ornamental en jardins. En èpoques nadalenques constitueix un reclam, ja que la majoria de la gent munta l'avet de Nadal amb les seves floritures. (Infojardin, Espanya)



Il·lustració 2. *Abies alba* (seedman, USA)

2.2. Cedrus

2.2.1. Geografia

El cedre és una altra espècie dins de la família de les *pinaceae*, semblant a l'abet. Aquests arbres són originaris d'Afganistan i nord-est de l'Himàlaia (*Cedrus deodara*) i la zona de la mar Mediterrània, Líban, Síria i Turquia (*Cedrus del Líban*). Existeixen altres tipus de cedre a la península ibèrica, els quals es troben en menor quantitat, com poden ser: el *Cedrus brevifolia* (originari de Xipre), el *Cedrus atlantica* (originari del Marroc i Algèria).

2.2.2. Descripció

El *cedre deodara* fora introduït a Europa a l'any 1822 i més tard a Estats Units. Aquesta espècie pot assolir els 70 metres d'alçada, té forma piramidal i les fulles acícules que hi pengen de les branques miden entre 2-5 centímetres. A més, aquestes fulles són estretes i d'un color verd-platejat. La seva escorça és gris fosca. Aquesta espècie es cultivada per la seva fusta, la qual és molt duradora i desprèn un aroma agradable. (Ingenieros agrónomos, ETS)

El *cedre del Líban* és un arbre de mida mitjana, podent arribar com a màxim als 15 metres d'alçada. Presenta una disposició de branques en horitzontal. Les fulles són acícules i de secció quadrangular, gruixudes, d'uns 3-8 mil·límetres de longitud. Cada brot nou conté de 10 a 20 fulles agrupades. A diferència de les fulles del *cedre deodara*, aquestes són de color verd fosc. Les pinyes majors poden mesurar entre 7-12 (15) centímetres. Aquesta espècie floreix del setembre al novembre. Aquesta espècie és productiva per la seva fusta pesada, densa, forta, duradora i aromàtica. (López 2007)

2.2.3. Aplicacions

Els cedres es poden fer servir com a elements decoratius en jardins. La seva fusta no es podreix i és resistent al clima, d'aquí que s'empri en l'elaboració de teula, mobiliari i en l'àmbit de la construcció i producció d'instruments musicals (guitarres...). Tan la fusta com l'oli perfumat de cedre són repel·lents naturals de l'arna d'aquí que s'hagin fet servir en l'elaboració d'armaris i calaixos. Actualment, l'oli de cedre té aplicacions terapèutiques, per les seves qualitats antisèptiques i astringents.



Il·lustració 3. Cedre de l'Himàlaia (*Cedrus deodara*) (plantar árboles y arbustos, Espanya)

2.3. Làrix decidua Miller

2.3.1. Geografia

L'espècie *Làrix decidua* Miller és originària d'Europa. Geogràficament, és habitual trobar-la als Alps occidentals, centrals i orientals, des dels 400 als 2200 metres d'altitud; als Carpats orientals des dels 1000 als 2000 metres i als Tatras des dels 700 fins als 1800 metres. Per últim, es pot trobar a Polònia on la seva altitud mínima oscil·la entre 150 i 600 metres.

2.3.2. Descripció

Es tracta d'una espècie d'arbres de mida mitja, entorn els 25-30 metres, podent assolir els 60 metres. Es caracteritza per tenir un tronc recte i el conjunt de la tija i les fulles li confereixen una forma cònica. Les fulles són aciculades lineals de secció quadrada o bé triangular, i caduques. Les llavors tenen forma d'ala i s'alliberen en obrir-se els sacs que contenen el pol·len o bé la part exterior (embolcall) del fruit. (Mezas 2006)

Aquesta espècie presenta una bona adaptabilitat ecològica, ja que ofereix alta resistència a les glaçades d'hivern. Malgrat això, prefereix les regions amb pluja regular i abundant. No es gaire restrictiva pel que fa a les propietats dels sòls, l'acidesa i el nivell de fertilitat, però no obstant, no s'aconsellen terrenys amb grans proporcions de nitrogen ja que pot resultar perjudicial. (Mezas 2006)

2.3.3. Aplicacions

La fusta presenta dues capes, l'albeca blanca groguenca (capa tova sota l'escorça de la tija llenyosa o tronc) i el duramen marró groguenc o marró vermellós (part més seca i compacta del tronc i les branques gruixudes). Resulta útil per la seva fusta, la qual s'utilitza en la fabricació de polpa i paper, tot barrejant-la amb altres espècies per adquirir un paper de major qualitat i diaris/ papers de periòdic. (Mezas 2006)



Il·lustració 4. *Lârix decidua* Miller (Sánchez 2001)

2.4. Pinus halepensis

2.4.1. Geografia

El *Pinus halepensis* és un arbre dins de la família *pinaceae* i comunament conegut com a pi blanc o pi carrasser. Aquest arbre és perennifoli té una alçada mitja de 20 metres podent-los superar de forma excepcional. Es tracta d'una espècie de distribució mediterrània, sobretot es pot trobar a l'oest del mediterrani en països com: Espanya, França, Itàlia, Croàcia, Albània, Grècia, Marroc, Algèria, Tunísia, Líban i Malta. També es pot trobar en menors quantitats a l'est del mediterrani en països com: Turquia, Síria, Israel, Jordània i Líban. En l'actualitat, aquesta espècie es present atot arreu de la Península Ibèrica com a conseqüència majorment de les repoblacions forestals. (Institució Catalana d'Història Natural, Espanya) (Fady et al. 2008)



Il·lustració 5. Situació geogràfica del pi blanc a la Península Ibèrica (Fady et al. 2008)

Aquesta espècie quan es jove presenta una copa poc densa i de forma cònica que es va tornant irregular amb el pas dels anys. Pel que fa al tronc i les branques, els exemplars joves presenten una escorça llisa i de color gris platejat o bé marró vermellós mentre que els exemplars adults presenten una escorça gruixuda d'un color marró grisós i està constituïda per plaques separades per solcs profunds. Com ja s'ha esmentat, les fulles d'aquesta espècie són perennes i aciculades, i miden entre 6 i 12 centímetres de llargària. Aquestes són flexibles, primes i d'un color verd clar. Es troben disposades de dues en dues sobre tiges mil·limètriques de creixement limitat (braquiblasts). (Institució Catalana d'Història Natural, Espanya)

Les flors s'obren entre el març i maig. Com es característic de la família *pinaceae*, aquests arbres presenten flors unisexuals. Les flors femenines es troben en estructures ovoides de color rosa violeta semblants a les pinyes en miniatura, ja que miden entre 5 i 8 mil·límetres. Aquestes estructures són conegudes com a estròbils. Les flors masculines també tenen forma d'estròbil allargassat, de color groguenc, que mesura entre 10 i 12 mil·límetres de llarg. En obrir-se aquests estròbils s'allibera el pol·len. La pol·linització es produeix mitjançant la intervenció del vent.

Les llavors són els anomenats pinyons, els quals estan recoberts per una coberta externa llenyosa. Aquests pinyons es troben dins d'unes pinyes de forma cònica que mesuren entre 6 a 12 centímetres un cop finalitzat el creixement d'aquestes. Les pinyes són marrons i romanen a l'arbre durant anys després d'haver alliberat els pinyons. Aquesta alliberació es produeix a partir del juny malgrat que d'altres romanguin tancades durant anys i adquireixin una color grisós. Les pinyes estan constituïdes per escames unides per un peduncle a les branques. La formació de les pinyes finalitza a la tardor del segon any després de començar a emergir. (Institució Catalana d'Història Natural, Espanya)

El pi blanc és un arbre resistent a la sequera, per contra, no resisteix les glaçades intenses i persistents. No és restrictiu pel que fa referència als nutrients minerals. Aquesta espècie pot arribar a viure de 250 a 300 anys en condicions normals.

Les plagues de processionària (*Thaumetopoea pityocampa*) ataquen les poblacions de pi blanc provocant la defoliació d'aquesta espècie. (Fady et al. 2008)



Il·lustració 6. Pi blanc (*Pinus halepensis*)
(Institució Catalana d'Història Natural, Espanya)

2.4.2. Aplicacions

D'aquest pi s'aprofiten diferents parts:

- La seva fusta és dura, blanquinosa, resinosa i de densitat mitja. S'utilitza en l'elaboració de pasta de paper, taulons aglomerats i caixes d'embalatge.
- La resina o trementina s'extreu mitjançant talls al tronc i s'utilitza en l'obtenció de productes útils per a la indústria química (vernissos, aguaràs, gomes adhesives...).
- De l'escorça s'extreuen tanins, útils per a la curtació de la pell.
- S'empra en la repoblació forestal, ja que prevén l'erosió i s'arrela a diferents tipus de sòl.

(Institució Catalana d'Història Natural, Espanya)

2.5. *Pinus pinea*

2.5.1. Geografia

El *Pinus pinea* és un arbre dins de la família *pinaceae* i comunament conegut com a pi pinyoner. Aquest arbre és perennifoli té una alçada la qual oscil·la entre 10 i 25 metres. Originàriament, aquesta espècie es distribuïa per Anatòlia, Líban i Península Ibèrica. En l'actualitat, el pi pinyoner és una espècie de distribució mediterrània, des de Portugal fins a Síria i incloent algunes àrees costeres del mar Negre. Al nord del Mediterrani, aquesta espècie es pot trobar als 500-600 metres per sobre del nivell del mar, mentre que al l'est del Mediterrani pot assolir els 800-1400 metres. Es tracta d'una espècie que s'arrela amb facilitat al terra d'aquí que va ésser introduït amb èxit al nord d'Àfrica (Tunísia, Algèria i Marroc), Argentina, Sudàfrica, Escòcia... (Fady B. et al. 2008)



Il·lustració 7. Situació geogràfica del pi pinyoner (Fady et al. 2008)

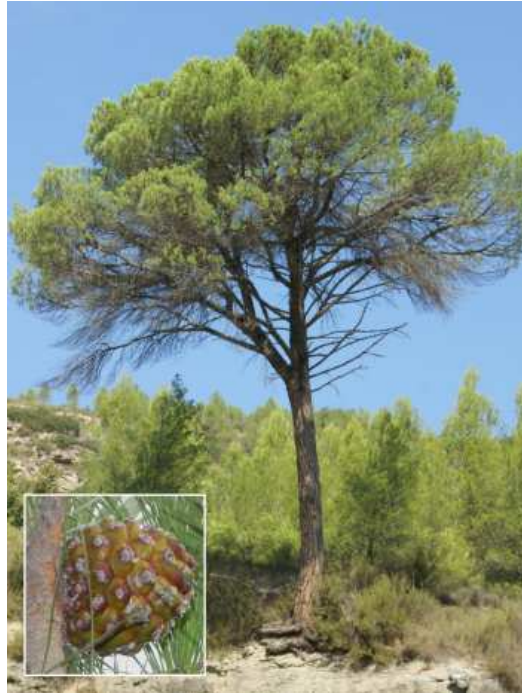
2.5.2. Descripció

El pi pinyoner és una arbre la disposició de les branques del qual és horitzontal o ascendent conferint-li una copa en forma de para-sol amb el pas del temps. Les fulles són aciculades de manera semblant al pi blanc, de color verd brillant, rígides i que creixen dues per cada unió. Els estròbils femenins són erectes, d'aproximadament 2 centímetres de longitud. (Fady et al. 2008)

La fecundació es produeix dos anys després de la pol·linització i els estròbils maduren al tercer any. Les pinyes madures poden assolir els 8-14 centímetres i presenten una forma ovoide. Les escames que protegeixen les llavors (pinyons) són aplanades i per cada escama porten dues llavors d'una mida que oscil·la entre els 1,5 i 2 centímetres. Les llavors són pesades i es desprenen fàcilment per acció de la gravetat o mitjançant la intervenció de petits mamífers. La producció de llavors s'inicia quan els arbres són joves (15-20 anys).

Aquesta espècie requereix llum i prefereix sòls arenosos àcids o neutres. D'altra banda, és capaç de suportar substrats lleugerament calcaris.

Al sud d'Europa i nord d'Àfrica, és possible observar plagues de processionària (*Thaumetopoea pityocampa*) atacant amplis terrenys de pi pinyoner i produint la defoliació d'aquesta espècie. (Fady et al. 2008)



Il·lustració 8. Pi pinyoner (*Pinus pinea*)
(Institució Catalana d'Història Natural, Espanya)

2.5.3. Aplicacions

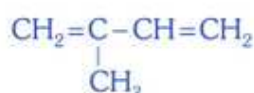
D'aquest pi s'aprofiten diferents parts:

- La seva fusta és pesada i resinosa. Es caracteritza per un duramen groguenc vermellós. S'utilitza en l'elaboració de pasta de paper, taulons aglomerats i caixes d'emalatge.
- La resina o trementina s'extreu mitjançant talls al tronc i s'utilitza en l'obtenció de productes útils per a la indústria química (vernissos, aguaràs, gomes adhesives...).
- De l'escorça s'extreuen tanins, útils per a la curtació de la pell.
- S'empra en la repoblació forestal en cas de d'incendi, així com la conservació de sòls i protecció de cultius agrícoles en zones costeres.
- Les escames que constitueixen les pinyes s'utilitzen com a combustible. (Fady et al. 2008)

Capítol 3. Terpens

Des d'un punt de vista pràctic, els terpens solen ser constituents dels olis essencials (l'essència de la taronja, menta, lavanda, rosa, gerani, etc.) però també són presents en l'espècie animal en la qual desenvolupen una funció fisiològica com és el cas de la vitamina A, hormona juvenil dels insectes, entre d'altres.

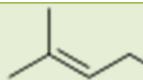
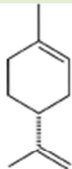
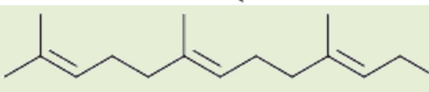
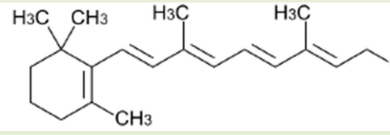
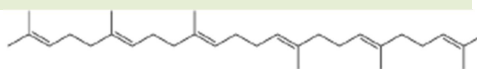
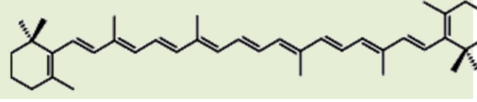
El terme terpe s'aplica a tots els compostos oxigenats, insaturats o ambdues coses, d'origen vegetal, l'estructura del qual es fonamenta en una unitat bàsica anomenada isoprè que es repeteix seqüencialment. L'isoprè és una unitat monomèrica constituïda per cinc àtoms de carboni i vuit d'hidrogen.



Il·lustració 9. Isoprè (Teijón et al. 2006)

L'esquelet dels terpens es pot dividir en un número d'unitats d'isoprè, comprès entre sis i vuit. La majoria de terpens estan constituïts per unitats d'isoprè enllaçades mitjançant unions cap-cua, però també n'hi ha d'unions cua-cua.

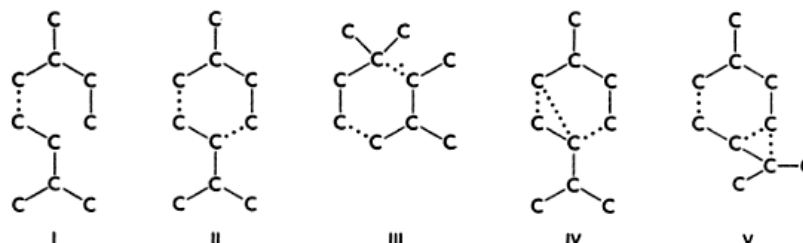
Els terpens obeeixen la regla de l'isoprè, és a dir, que són formats per unitats consecutives d'isoprè. No obstant, això no és sempre cert ja que es poden produir reaccions de degradació o canvis estructurals que condueixen a seqüències anormals de la unitat bàsica.

Terpens	Àtoms de carboni	Unitats d'isoprè	Exemple
Hemiterpens	5	1	
Monoterpens	10	2	
Sesquiterpens	15	3	
Diterpens	20	4	
Sesterterpens	25	5	---
Triterpens	30	6	
Tetraterpens	40	8	
Politerpens	5n	N	---

Taula 1. Classificació dels terpens (El mundo de los lípidos, Espanya)

3.1. Monoterpens

Els monoterpens són compostos formats per dos isoprens i es classifiquen segons la disposició dels àtoms de carboni en la molècula en: acíclics (I), monocíclics (II,III) i bicíclics (IV,V). Els enllaços puntejats fan referència al punt d'unió dels diferents isoprens. (Allinger 1972)

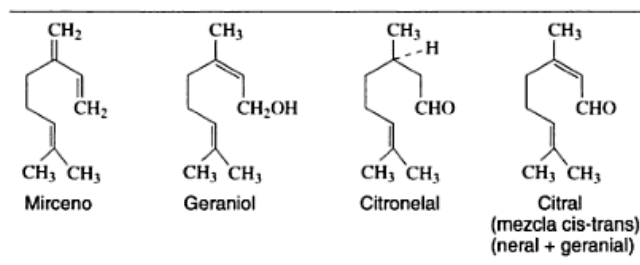


Il·lustració 10. Possibles estructures dels monoterpens (Allinger 1972)

3.1.1. Monoterpens acíclics

El mircè és un hidrocarbur triinsaturat que existeix en l'essència de murta. Aquest compost s'obté a partir de la piròlisi del β -pinè. Els alcohols geraniol i citronelol es troben en moltes essències de flors i abunden en les de rosa i gerani. El geraniol té dos enllaços dobles i un d'ells té isomeria cis-trans. El geraniol té la isomeria trans mentre que el nerol en té la cis. (Primo 1995)

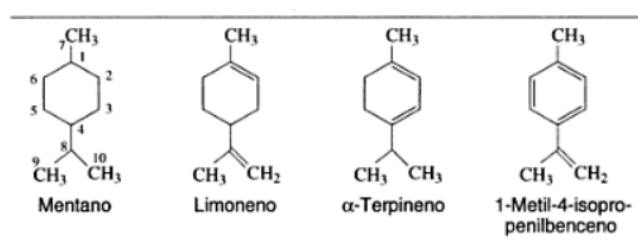
El citral és un aldehyd amb dos enllaços dobles que, com el geraniol, té isomeria cis-trans, però en aquest cas és una barreja d'isòmers. Es tracta d'un component abundant en l'oli essencial de llimona.



Il·lustració 11. Monoterpens lineals (Primo 1995)

3.1.2. Monoterpens monocíclics

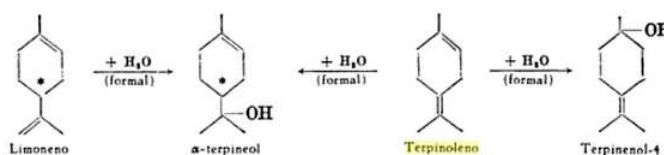
Els monoterpens poden ciclar-se de diverses modes. Els monoterpens monocíclics presenten un cycle tancat i poden ésser tan hidrocarburs saturats com és el cas del mentà fins a hidrocarburs insaturats com és el cas del tetrainsaturat 1-metil-4-isopropenilbenzè.



Il·lustració 12. Monoterpens monocíclics (Primo 1995)

El limonè presenta un carboni asimètric (o carboni quiral) és a dir, un àtom de carboni enllaçat amb quatre substituents o elements diferencials. Concretament, es tracta de l'àtom de carboni unit al cicle, a un metil i a un metilè. En funció de la posició del metilè, dreta o esquerra, s'anomenarà R-(+)-limonè o bé S(-)-limonè.

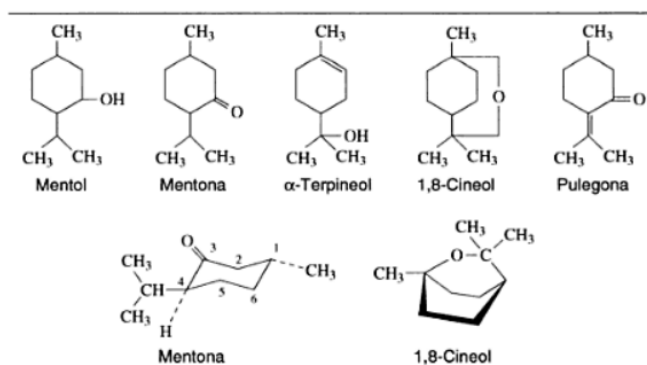
El terpinolè és un líquid de color aquós, insoluble en aigua però soluble en alcohol, èter i glicols. Presenta un punt d'inflamació entorn els 38°C. Aquest compost es pot obtenir per mitjà del fraccionament de la trementina de la resina i, s'utilitza com a dissolvent per a resines, olis essencials i fabricació de productes sintètics derivats. La síntesi del terpinolè es visualitza en la següent il·lustració. (Casadesús 1989)



Il·lustració 13. Síntesi del terpinolè (Klages 1968)

L'α-terpinè es localitza en l'essència del cedre i el cardamomo i d'altres coníferes mentre que el metilisopropenilbenzè s'ha trobat en la planta *Cannabis indica*.

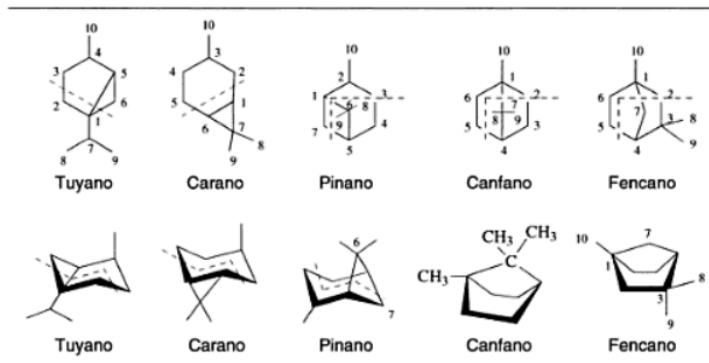
Com s'ha esmentat anteriorment, el terme terpe també s'aplica a tots els compostos oxigenats, insaturats o ambdues coses, d'origen vegetal, l'estructura del qual es fonamenta en una unitat bàsica com és l'isoprè. Per tant, existeixen derivats oxigenats dels hidrocarburs mencionats anteriorment: alcohols, aldehids, cetones i èters interns.



Il·lustració 14. Derivats de monoterpens monocíclics (Primo 1995)

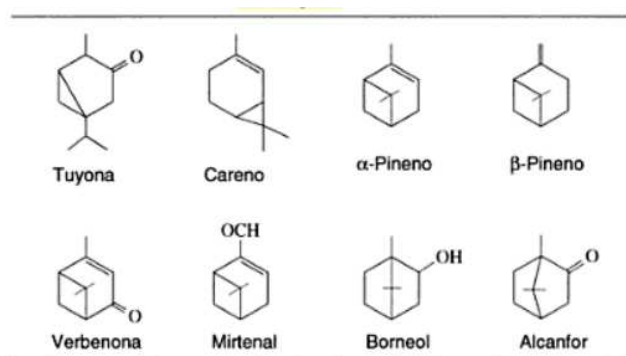
3.1.3. Monoterpens bicíclics

Aquests tipus de monoterpens tenen una ampla varietat d'esquelets (les línies discontinues separen les unitats d'isoprè que constitueixen cadascuna de les estructures).



Il·lustració 15. Monoterpens bicíclics (Primo 1995)

Aquests grups de terpens poden patir transposicions moleculars en les reaccions orgàniques.



Il·lustració 16. Monoterpens bicíclics i els seus derivats (Primo 1995)

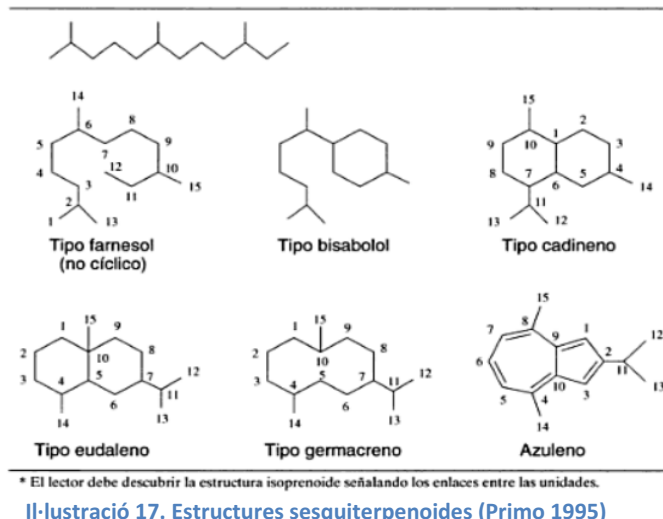
El α -pinè és un monoterpè bicíclic, el qual s'extrau de l'essència de trementina. A més, el pinè és matèria prima per a l'obtenció de càmfora sintètica entre d'altres compostos. Alguns d'aquests compostos són derivats dels monoterpens bicíclics amb enllaços dobles, grups alcohol, aldehids i cetones. El α i el β -pinè són constituents principals de l'aiguarràs o essència de trementina, emprada com a dissolvents de vernissos i per síntesis orgàniques.

La càmfora és un sòlid blanc i aromàtic, que s'utilitza per plastificar o permetre el modelat del cel·luloide (nitrat de cel·lulosa amb càmfora). A partir del cel·luloide s'obtenia la pel·lícula fotogràfica i cinematogràfica, així com nines, capsos, etc. El nitrat de cel·lulosa és un explosiu potent la qual cosa constituïa que els materials elaborats amb aquest fossin inflamables.

La càmfora és un component extret de l'arbre de la càmfora (*Cinnamomum camphora*) destil·lant en corrent de vapor la seva fusta estellada.

3.2. Sesquiterpens

Es tracta d'estructures amb presència de 15C, és a dir, tres unitats d'isoprè unides entre si. D'igual forma que els monoterpens, poden presentar estructures acíclics, monocíclics i bicíclics.



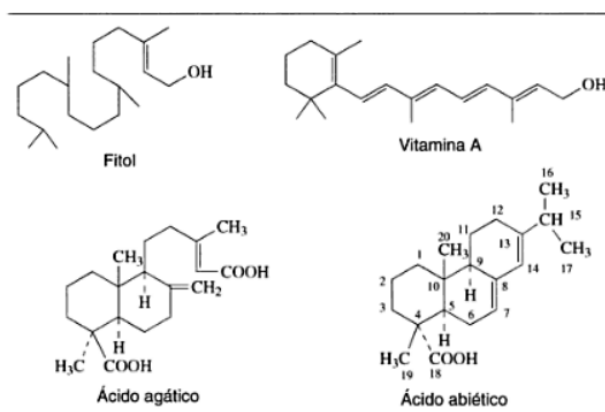
A partir dels sesquiterpens es poden formar derivats, ja existents en algunes plantes, floridures, coral o insectes, que actuen com a hormones juvenils o bé feromones.

El farnesol és un sesquiterpè abundant en l'espècie *Acacia farnesiana* i és contingut en molts olis essencials. Es tracta d'un component amb isomeria cis-trans en els enllaços 2-3 i 6-7. En la natura, la majoria de compostos vegetals presenten isomeria trans-trans. (Primo 1995)

L'hormona juvenil dels insectes se'n deriva del farnesol i va ser aïllada de les larves de papallones de la seda, que en presència d'ecdisona produeixen la muda larvària. Després del període de formació de la papallona desapareix l'hormona juvenil. (Primo 1995)

3.3. Diterpens

Els diterpens són estructures constituïdes per quatre unitats d'isoprè, les quals poden ser acícliques, monocícliques, bicícliques i tetracícliques.



El fitol és un diterpè acíclic, concretament un alcohol que apareix en la clorofil·la per l'esterificació amb un grup carboxil. S'obté mitjançant la saponificació de la clorofil·la. L'enllaç doble es troba en posició trans i els carbonis 7 i 11 són asimètrics.

La vitamina A és un diterpè monocíclic essencial per al desenvolupament d'una visió normal i la salut en general (resistència a la infecció). Aquest compost es pot trobar en la mantega, la gema d'ou, etc., i es produeix a l'organisme a conseqüència de la degradació d'alguns carotenoids que són provitamines. L'absència d'aquesta vitamina en els organismes animals pot provocar la mort. Els cinc enllaços dobles presents en la molècula es troben en posició trans i pot patir isomerismes causades per l'escalfament o incidència de la llum. La vitamina A s'obté per síntesi a partir de citral o de l' α -metilciclohexanona.

L'àcid abiètic és un diterpè format pel residu de la destil·lació de l'oleoresina o miera que rellisca pels arbres en realitzar una incisió (sangrat). Després de la destil·lació, el residu es solidifica i es genera una massa resinosa de color groguenc marronós, la qual està constituïda per àcid abiètic i altres àcids semblants (colofonia).

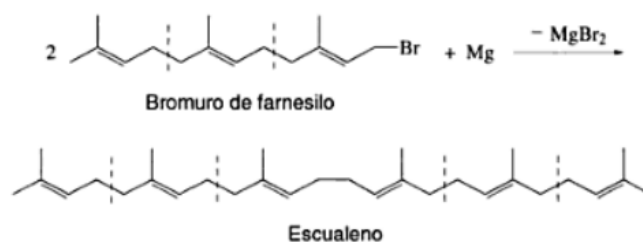
S'empra en l'elaboració de detergents i sabons, mitjançant una reacció entre la resina fosa i sosa càustica. D'altra banda, la colofonia s'utilitza en adhesius, productes aglomerats i vernissos.

L'àcid giberèlic va ser aïllat del fong *Gibberella fujikuroi* que infecta les plantes d'arròs produint un desenvolupament anormal de les mateixes. Aquest àcid actua com a hormona del creixement vegetal (brots i tiges). Estructuralment, aquest terpen té una estructura formada per 19 carbonis.

Les giberelines són diterpens tricíclics modificats que s'obtenen en cultius submergits i airejats del fong *Gibberella*, extracció amb dissolvents orgànics de "caldos" de cultiu i purificació posterior.

3.4. Triterpens

Es tracta de terpens amb 30 carbonis i constituïts per 6 unitats d'isoprè. El principal triterpè pot ser l'esqualè, el qual es forma a partir de dos farnesils units per un enllaç cap-cap. Karrer va sintetitzar l'esqualè fent reaccionar dues unitats de bromur de farnesil amb el magnesi. (Primo 1995)



Il·lustració 19. Síntesi de l'esqualè descrita per Karrer (Primo 1995)

L'esqualè es va descobrir en l'oli del fetge de tauró i també es pot trobar en olis naturals com és la fracció insaponificable de l'oli d'oliva. La configuració dels dobles enllaços és del tipus trans. (Primo 1995)

Capítol 4. Inicis de la cromatografia

La separació de compostos amb el propòsit d'identificar, quantificar o purificar és un dels aspectes desafiadors de la química analítica. La cromatografia és un dels mètodes de separació més poderosos i presenta un ampli ventall d'aplicacions.

La cromatografia va néixer a principis del segle XX a mans del botànic rus Mikhail Tswett, el qual va emprar aquesta tècnica per separar alguns pigments de les plantes com clorofil·les i xantofil·les. Originàriament, la cromatografia es duia a terme fent passar solucions de les espècies ja esmentades a través d'unes columnes de vidre empaquetades amb carbonat de calci de grànuls molt fins. Els analits separats apareixien en forma de bandes acolorides en la columna, d'aquí el nom de cromatografia (del grec *chroma*, que significa color, i *graphein*, que significa escriptura). (Skoog 2002)

En aquest projecte l'estudi analític es du a terme mitjançant un cromatògraf de gasos i un espectròmetre de masses. Per aquest motiu, es presenta una breu introducció d'aquesta tècnica de separació de compostos.

4.1. Cromatografia de gasos

En la cromatografia de gasos, un solut gasós (o el vapor d'un líquid volàtil) és arrossegat per una fase mòbil gasosa a través d'una fase estacionària. La fase mòbil és un eluent inert, que no interacciona amb les molècules de les espècies de la mostra. La fase estacionària sol ser un líquid no volàtil que recobreix l'interior de la columna o un suport sòlid de gra fi. Les separacions es basen en les diferències en la velocitat de migració entre els components de la fase mòbil. (Skoog 2002) (Harris 2007)

El fonament bàsic per a la realització d'una cromatografia consisteix en una injecció d'una petita quantitat de mostra a través d'un sèptum, la qual es barreja amb una corrent de gas inert a alta temperatura. La corrent de gas resultant circula per una columna cromatogràfica la qual separa els components de la mescla. Els components separats surten de la columna a diferent velocitat i es dirigeixen cap al sistema detector, per finalment disposar-se en un dispositiu de recollida de les mostres. En la sortida del cromatògraf de gasos els soluts poden ser enviats cap a un espectrofotòmetre d'infraroig o bé un espectròmetre de masses per a l'anàlisi immediata de cadascun dels pics representats. (Skoog 2002) (Harris 2007)

4.1.1. Nomenclatura

Temps de retenció (t_r): temps de transició entre l'injector i el detector, després de la injecció de la mescla en la columna. El temps de retenció és específic per cada component. (Harris 1992)

Temps mort (t_m): temps necessari perquè la fase mòbil recorri la longitud de la columna.

Temps de retenció ajustat (t'_r): diferència entre el temps de retenció i el temps mort.

Factor de retenció (k): és la relació entre el temps que passa el solut en la fase estacionària i el temps que passa el solut en la fase mòbil. Es defineix com:

$$k = \frac{t_r - t_m}{t_m} = \frac{t'_r}{t_m}$$

$$k = \frac{t'_r}{t_m}$$

Volum de retenció (V_r): és el volum de fase mòbil necessari per eluir un determinat solut de la columna cromatogràfica.

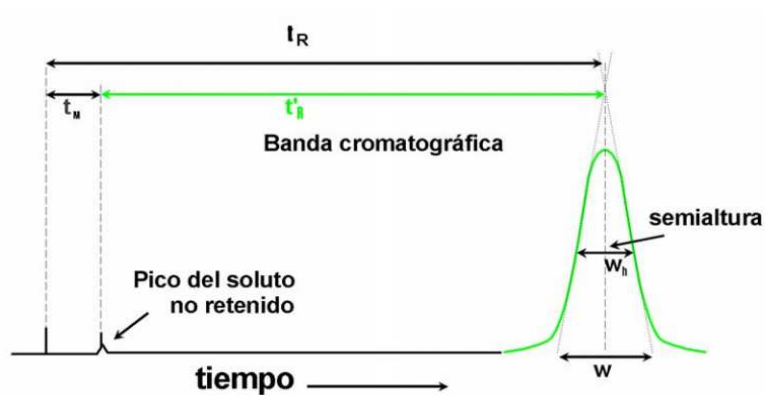
$$V_r = t_r \times F \quad \text{on,}$$

F: consum de volum de fase mòbil

La **resolució (R)** de dos pics es defineix:

$$R = \frac{t_B - t_A}{w_B - w_A} \quad \text{on,}$$

w: l'amplada mitja d'ambdós pics (A,B)

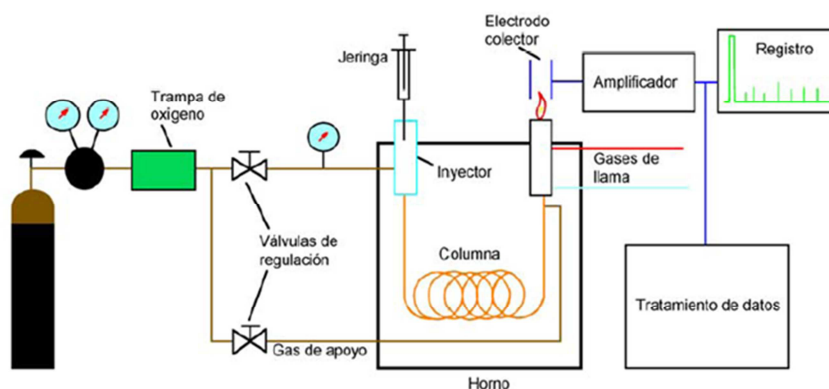


Il·lustració 20. Representació gràfica d'un pic cromatogràfic
(Museo Nacional de Ciencias Naturales, Espanya)

4.2. Equip de cromatografia de gasos

La cromatografia de gasos fa servir un cromatògraf constituït pels següents components:

- Font de gas
- Sistema d'injecció
- Forn i columna
- Sistema de detecció
- Sistema de registre
- Gasos portadors



Il·lustració 21. Esquema d'un sistema de cromatografia (Museo Nacional de Ciencias Naturales, Espanya)

4.2.1. Font de gas

La mostra és arrossegada cap a la columna per un gas portador inert (sol ser He, N₂, H₂ o Ar), el qual es comporta com a fase mòbil. Aquests gasos són subministrats comprimits en tancs de pressió, la qual cosa fa necessari l'ús de reguladors de pressió i manòmetres per controlar la velocitat de flux del gas. (Skoog 2002)

En l'actualitat, els cromatògrafs venen equipats amb circuits electrònics que mesuren el flux de gas i es pot regular la velocitat del flux des de l'ordinador que controla el cromatògraf. (Harris 2007)

4.2.2. Sistema d'injecció

L'eficàcia de la injecció depèn directament de la quantitat de mostra injectada. En cas de mostres voluminoses o d'injeccions lentes les bandes representades en els cromatogrames són amples i de resolució pobre. Les mostres s'injecten amb microxeringues calibrades al cromatògraf, a través d'un diafragma o septe de goma o silicona en un port d'injecció calent, recobert de vidre o metall, on es vaporitza la mostra. La temperatura dins del port d'injecció calent pot assolir uns 50°C per sobre de la temperatura d'ebullició del component menys volàtil de la mostra. (Skoog 2002) (Harris 1992)

El volum de mostra injectada depèn del tipus de columna que conté el cromatògraf. Per columnes empaquetades, els volums oscil·len entre dècimes de microlitres fins als 20 µL mentre que per columnes capil·lars, els volums es redueixen fins a 100 vegades o més. Els cromatògrafs tenen un

mecanisme que els permet fraccionar la mostra i injectar una fracció reduïda, la fracció restant es rebutja. (Harris 1992)

4.2.1. Columnnes

En cromatografia de gasos s'utilitzen dos tipus de columnnes: *columnnes empaquetades* o *columnnes capil·lars* (o *columnnes tubulars obertes*). Aquestes darreres presenten una major resolució i necessiten un volum de mostra reduït en comparació amb les columnnes empaquetades. (Skoog 2002)

4.2.1.1 Columnnes empaquetades

Les columnnes empaquetades poden ser tubs metàl·lics o de vidre i tenen un diàmetre que tendeix a oscil·lar entre 2 i 4 mm i d'2 a 3 m de llargària.

Generalment, els tubs s'enrotllen fins adquirir un diàmetre de 15 cm per garantir un escalfament uniforme dins del forn. La columna s'omple d'un suport sòlid de gra fi recobert amb la fase estacionària, on es separen i flueixen per un detector. La fase estacionària està constituïda per un líquid no volàtil, malgrat que a vegades sigui el mateix suport el que actui com a fase estacionària. Els suports no haurien d'interaccionar amb els soluts però en realitat no són completament inerts. Idealment, aquest suport sòlid hauria d'estar constituït per petites partícules esfèriques de mida uniforme, amb una bona resistència mecànica, d'un material inert a elevades temperatures i que s'humidifiquin uniformement amb la fase líquida. (Harris 1992)



Il·lustració 22. Columnnes empaquetades: a) vidre b) metàl·lica
(Museo Nacional de Ciencias Naturales, Espanya)

La majoria de suports són de diatomita (terra de diatomees), concretament dels esquelets de sílice de les algues microscòpiques conegudes com a diatomees. La silanització amb hexametildisilacina o diclorodimetilsilà ((CH₃)₂SiCl₂) permet reduir la interacció de partícules de sílice amb soluts polars. Per soluts molt reactius, el tefló resulta útil.

No és necessari que la temperatura de la columna sigui major que el punt d'ebullició a tots els soluts. Ha de ser suficientment elevada per aportar la pressió de vapor òptima al solut i

aconseguir la eficient elució de l'analit. El detector es manté a una temperatura superior que la columna, de manera que en aquesta tots els soluts es troben en fase gasosa. (Harris 1992)

Les columnes tubulars obertes solen ser de sílice fosa (SiO_2) amb baix contingut d'impureses metàl·liques (<1 ppm) mentre que les columnes tubulars obertes de vidre tenen major nombre d'impureses les quals provoquen major aparició de punts actius i conseqüentment una disminució en la resolució. La sílice presenta major resistència mecànica i flexibilitat que el vidre. A més, les columnes de sílice fosa es recobreixen amb poliimida (plàstic que suporta 350°C) o alumini per incrementar aquesta resistència i prevenir el debilitament causat pel vapor d'aigua atmosfèric. La sílice fosa es va deteriorant i conseqüentment també ho fa la fase estacionària, facilitant l'aparició de punts actius. Aquesta degradació es veu afavorida per la exposició de la columna a oxigen a altes temperatures. (Harris 1992)



Il·lustració 23. Columnes capil·lars (Tecrom Group, Mèjico)

4.2.1.2 Columnes capil·lars

Les columnes capil·lars són més estretes i llargues que les columnes empaquetades. Es caracteritzen per (Harris 1992):

- Major resolució. Aquesta qualitat es deu a que la columna és més llarga.
- Menor temps d'anàlisi. La columna conté menor fase estacionària i per tant, retén menys els soluts. Necessita menys quantitat de mostra injectada.
- Major sensibilitat. La sensibilitat és la mesura de la relació senyal-soroll del detector per una concentració determinada d'analit en la solució injectada. En les columnes tubulars obertes, la sensibilitat és superior degut a la barreja de la solució analítica amb un gas òptim a l'entrar al detector. També, s'aconsegueix un increment en la sensibilitat gràcies a la reducció de la fase estacionària en el transcurs de la columna al detector i la llargària de la columna capil·lar que promou l'esmoreïment de les variacions en la resposta del detector.

Dins de les columnes capil·lars es poden distingir dos tipus diferents:

- La configuració de paret recoberta. Es caracteritza per una pel·lícula prima uniforme de fase líquida estacionària en la paret interna de la columna.

- La configuració amb suport recobert. Es tracta d'un suport sòlid de sílice o alumina unit a la paret interna de la columna, la qual cosa provoca un augment en l'àrea superficial disponible. Al mateix temps el suport sòlid es recobert de la fase estacionària.

- La configuració de capa porosa. La fase estacionària està constituïda per partícules sòlides unides a la columna.

4.2.2. Fases líquides

Com s'ha esmentat anteriorment, la fase estacionària situada a la columna ha de presentar les següents característiques: ser inert i poc volàtil (l'ideal fora que el seu punt d'ebullició sigui superior als 100°C de la màxima temperatura d'operació de la columna), tenir una estabilitat tèrmica, presentar característiques pròpies de dissolvent per aconseguir que els valors K i α dels analits es trobin d'un interval adequat. (Harris 1992)

El temps de retenció de l'analit està indirectament relacionat amb la naturalesa química de la fase estacionària líquida, i per tant, al grau de compatibilitat (solubilitat) entre l'analit i la fase estacionària. Una mateixa polaritat de la fase estacionària i l'analit produeix que els components de la mostra estiguin fortament retinguts per la fase estacionària i que es moguin lentament amb la fase mòbil. En cas contrari, la velocitat dels components augmenta com a conseqüència de la baixa retenció dels components per part de la fase estacionària. (Harris 1992)

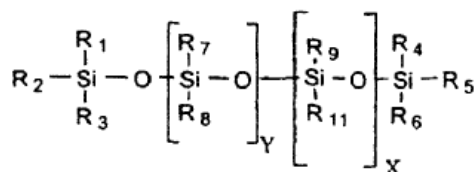
Les fases estacionàries polars contenen grups funcionals com -CN, -CO i -OH mentre que les fases estacionàries apolars són derivats d'hidrocarburs i els dialquilsiloxans. En el cas dels polièsters, aquests presenten una alta polaritat. Pel que fa als analits polars, aquests contenen grups alcohol, àcids i amines; els analits de polaritat intermèdia inclouen èters, cetones i aldehids. Per últim, els hidrocarburs són analits apolars. (Harris 1992)

Baixa polaritat	Hidrocarburs saturats Hidrocarburs olefínics Hidrocarburs aromàtics Halurs d'alquil Mercaptans Sulfurs CS ₂
Polaritat intermèdia	Èters Cetones Aldehids Esters Amines terciàries Compostos nitro (sense àtoms de H en α) Nitrils (sense àtoms de H en α)
Polars	Alcohols Àcids carboxílics Fenols Amines primàries i secundàries

	Oximes Compostos nitro (sense àtoms de H en α) Nitrils (sense àtoms de H en α)
Molt polars	Polihidroxiàlcohols Aminoalcohols Hidroxiàcids Àcids polipròtics Polifenols

Taula 2. Fases estacionàries en funció del grau de polaritat (Harris 2007)

Les fases estacionàries apolars més utilitzades estan constituïdes a partir d'una estructura genèrica:



Il·lustració 24. Estructura fases estacionàries (polisiloxans) (Oficina Española de Patentes y Marcas)

En funció dels grups funcionals substituents (-R) la fase estacionària adquireix un grau de polaritat o un altre. Per exemple, el polidimetil siloxà és la fase estacionària més apolar i està composta per grups metils (-CH₃) substituint els grups -R. Altres grups substituents poden ser fenils (-C₆H₅), cianopropil (-C₃H₆CN) i trifluorpropil (-C₃H₆CF₃). Amb la substitució dels grups metils per alguns dels altres substituents, la polaritat augmenta. (Harris 1992)

4.2.3. Sistemes de detecció

Els sistemes de detecció es troben a la sortida de la columna per la qual circulen els analits de la mostra a diferent velocitat. Els detectors donen resposta a la petita concentració de soluts gasos que els arriben. Aquesta resposta és immediata, ja que el temps que triga en passar un pic pel detector és 1 segon (o menys). Els detectors es caracteritzen per la rapidesa, linealitat, estabilitat i uniformitat en la seva resposta per una ampla varietat d'espècies químiques. Malgrat això, també poden actuar de manera alternativa, en la qual la resposta és selectiva i es pot predir per un o diversos soluts. (Skoog 2002) (Harris 1992)

Tipus de detectors	Mostres	Límits de detecció
Conductivitat tèrmica	Detector universal	500 pg/mL
Ionització de flama	Hydrocarburs	2 pg/s
Captura d'electrons	Compostos de halogen	5 fg/s
Termoiònic (fòsfor i nitrogen)	Compostos de nitrogen i fòsfor	0,1 pg/s (P) 1 pg/s (N)
Conductivitat electrolítica (detector de Hall)	Compostos de halogen, sofre o nitrogen	0,5 pg Cl/s 2 pg S/s 4 pg N/s
Fotoionització	Compostos ionitzats per radiació UV	2 pg C/s

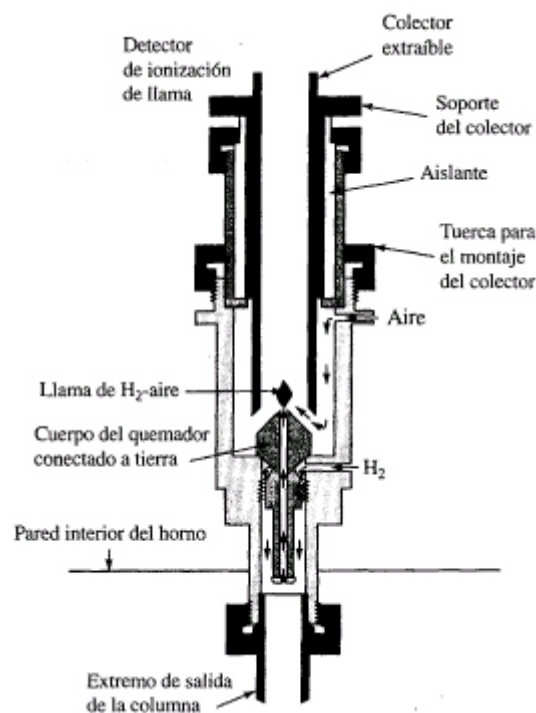
IR de transformades de Fourier		0,2 a 40 ng
Espectròmetre de masses	Compostos orgànics	0,25 a 100 µg

Taula 3. Tipus de detectors per cromatografia de gasos

4.2.3.1 Detectors de ionització de flama

El funcionament bàsic dels detectors de ionització de flama consisteix en la barreja d'hidrogen amb el gas arrossegador i eluent amb oxigen que es crema amb un encenedor equipat amb un parell d'electrons, la flama del qual permet la formació d'intermedis iònics que condueixen electricitat. El detector dóna una resposta als electrons produïts durant la piròlisi dels compostos orgànics. (Harris 1992)

El detector de ionització de flama es caracteritza per ser resistent, poc sorollós, fàcil de fer servir i de proporcionar una resposta força lineal. Per contra, aquest sistema de detecció destrueix la mostra durant el procés de combustió.



Il·lustració 25. Secció d'un detector d'ionització de flama (Harris 1992)

4.2.3.2 Detectors de conductivitat tèrmica

Aquest detector està constituït per una font escalfada elèctricament a una energia constant, la temperatura de la qual depèn de la conductivitat tèrmica del gas circumdant. L'element tèrmic és un filament de platí, or, tungstè o bé un termistor i ofereix una resistència elèctrica que varia en funció de la conductivitat tèrmica del gas. (Harris 1992)

Aquests detectors responen a un ampli ventall d'espècies orgàniques i inorgàniques, i a més, no destrueixen la mostra i els soluts es poden recuperar després de la detecció. La principal

desavantatge és la inferior sensibilitat davant dels seus detectors competidors que presenten una sensibilitat de 10^4 a 10^7 superior.

4.2.3.3 Detectors de captura d'electrons

Els detectors de captura d'electrons (ECD) s'utilitzen en la detecció de compostos orgànics que contenen halògens, com els pesticides i policlorurs de bifenil. A la sortida de la columna, hi ha un emissor de partícules β radioactives, habitualment de níquel 63. La mostra en passar per l'emissor es converteix en un feix d'electrons, cada electró ionitza el gas arrossegador (generalment N_2) generant un esclat d'electrons. Davant de molècules orgàniques amb grups funcionals electronegatius la corrent disminueix, ja que els grups funcionals electronegatius tendeixen a capturar electrons. D'altra banda, en absència de molècules orgàniques la corrent roman constant entre un parell d'electrons. (Harris 1992)

Aquest detector és sensible a compostos halogenats, peròxids, quinones i grups nitro mentre que no ho és per amines, alcohols i hidrocarburs. A més, no destrueix per complet la mostra i tan sols dóna senyal lineal en aproximadament dos ordres de magnitud.

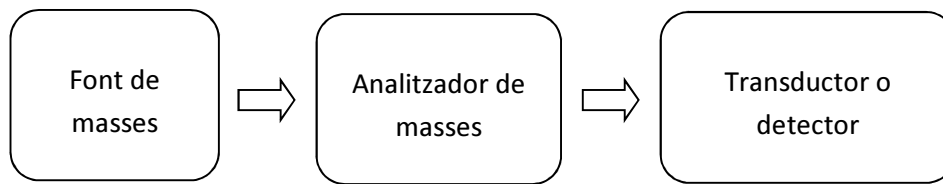
4.2.3.4 Mètodes de detecció combinats

Existeixen altres tipus de sistema de detecció com per exemple: detectors termoiònics (semblant al detector de ionització de flama), detectors de conductivitat electrolítica (o detectors de Hall) i detectors de fotoionització. (Harris 1992)

Com s'observa a la taula 2, els detectors termoiònics s'empren en la detecció de compostos que contenen nitrogen i fòsfor, els quals generen alts corrents en la flama en la qual s'ha vaporitzat una sal d'un metall alcalí. Les seves aplicacions inclouen l'anàlisi de pesticides organofosforats i productes farmacèutics. D'altra banda, els detectors de conductivitat electrolítica s'encarreguen de l'anàlisi de compostos que contenen halògens, sofre o nitrogen. Prèviament, la mostra es dissol per un líquid, aconseguint una solució conductora. Per tant, es mesura el canvi de conductivitat degut al compost actiu. Per últim, el sistema de detecció per fotoionització consisteix en ionitzar les molècules mitjançant radiació UV. Els ions i electrons resultants es recullen amb l'ajut d'un parell d'elèctrodes i es mesura la corrent generada. S'empra en la detecció de compostos aromàtics que són sistemes conjugats ($-C=C-C=C-$), visibles en per espectroscòpia d'UV i al mateix temps presenten enllaços dobles que es poden trencar-se amb facilitat mitjançant radiació UV. (Harris 1992)

4.2.3.5 Detectors de masses

L'espectrometria de masses és una de les tècniques més utilitzades en la mesura de les masses i l'abundància dels ions en la fase gasosa. L'espectròmetre de masses està compost per tres seccions:



La mostra s'introdueix a la font de masses en forma de gas, líquid o sòlid i es transforma en vapor. Les molècules gasoses són ionitzades en l'espai entre dues plaques carregades. Les molècules surten de la font de masses accelerades i es dirigeixen cap a un analitzador. En l'analitzador, els ions de massa diferent es separen en l'espai i xoquen amb el transductor. Aquest corrent que es produeix durant els xocs s'amplifica pel transductor (multiplicador electrònic). El resultat és una gràfica en la qual es pot representar el corrent iònic de sortida en funció del temps o bé el corrent iònic de sortida respecte la massa. (Rubinson 2000)

No existeix una única font de masses de caràcter universal sinó que en funció de la mostra s'empra una determinada font amb la qual obtenir millors resultats.

La principal avantatge que presenta l'espectrometria de masses és la identificació d'espècies moleculars i atòmiques a partir de les dades de l'espectre de masses.

L'espectrometria de masses s'utilitza com a detector dels productes en la sortida de les columnes de cromatografia de gasos, líquids i fluids supercrítics. És necessària la intervenció d'una interfase entre ambdues parts, per assegurar l'eliminació de la fase mòbil i conservar el màxim d'analits.

4.3. Aplicacions de la cromatografia de gasos

La cromatografia de gasos posseeix un ampli ventall d'aplicacions, en quan a la separació i mesura dels components de mostres vàries, les quals inclouen tan anàlisis qualitatives com anàlisis quantitatives.

4.3.1. Anàlisis qualitatives

La cromatografia des del punt de vista analític permet cercar components presents en mesclades conegudes o no. Els cromatogrames tan sols donen informació parcial dels components, concretament el temps de retenció. Com a conseqüència de la limitació de la tècnica en quan a identificació de components, el cromatògraf pot portar acoblat un sistema de detecció ultraviolat, infraroig i per espectrometria de masses.

Per exemple, aquesta tècnica té cabuda en l'anàlisi de substàncies prohibides com pot ser un control antidòping en el qual es cerquen determinats pics (propis de les drogues) en una mostra de sang. Per tant, un resultat negatiu o bé l'absència d'algun d'aquests pics reflexa que l'individu no ha ingerit o se li ha subministrat cap substància prohibida. (Harris 1992)

4.3.2. Anàlisis quantitatives

Des del punt de vista quantitatiu, es realitza una comparança de l'alçada o àrea de l'analit (A_i) respecte del pic d'un patró (A_{Pi}). Per condicions controlades, es pot realitzar una regressió lineal entre ambdós paràmetres (A_i , A_{Pi}). L'alçada és un paràmetre, la mesura del qual és més precís per pics estrets mentre que l'àrea dels pics no es modifica en variar-ne les condicions. (Harris 1992)

4.3.2.1 Calibratge amb patrons

El calibratge amb patrons consisteix en la preparació de solucions patró amb una composició semblant a la composició de la mostra. A partir dels cromatogrames obtinguts amb els diferents patrons s'elabora una gràfica d'alçada o àrea dels pics en funció de la concentració. La gràfica hauria de ser lineal i serviria per aconseguir una anàlisi quantitativa amb major exactitud. (Harris 1992)

4.3.2.2 Mètode del patró intern

Aquest mètode consisteix en establir una relació entre l'àrea (o alçada) del pic de l'analit i l'àrea (o alçada) del pic del patró intern. Aquesta relació s'aconsegueix a partir de l'anàlisi de barreges de patró i mostra de concentracions conegudes. Tan el pic del patró intern com de l'analit han de estar separats per obtenir-ne una relació el més aproximada possible. (Harris 1992)

Capítol 5. Etapa de mostreig

En el procediment preparatori de la mostra, primerament s'ha de realitzar un mostreig, és a dir, la recol·lecció de la mostra. El mostreig és una etapa decisiva per als resultats de les anàlisis i s'ha de tenir en compte la influència de determinats factors de la mostra: la mida (fracció representativa), estat físic (sòlid, líquid o gas) i les propietats químiques (homogeneïtat de les partícules, reactivitat, etc.). El mètode de mostreig és una part significativa de l'anàlisi química. (Skoog et al. 2001)

En el cas de mostres sòlides es recomana prendre mostres perfectament barrejades i reduir-les a una fracció homogènia que representi amb exactitud un tot. Idealment, s'han de prendre mostres regularment i freqüentment seguint un mètode determinat.

Les mostres sòlides sovint són sotmeses a tractaments de trituració i polvorització i/o moltura fins assolir pols completament homogènia. Com més petita sigui la mida de la partícula, menor serà l'errada comesa en l'anàlisi d'un determinat pes de material.

El mostreig es du a terme mitjançant un recipient lliure d'interferències, que no absorbeixi o adsorbeixi cap dels analits ja que modificaria la mesura. Si l'analit pot penetrar el polietilè o pot ser absorbit per aquest i perdre les seves propietats, llavors es recomana la utilització de recipients de vidre. D'altra banda, el recipient de vidre podria catalitzar la descomposició de l'analit o absorbir-lo fortament.

Els problemes de contaminació per altres materials es pot reduir significativament amb la realització de les anàlisis immediatament i al lloc de mostreig (mostreig in situ) mitjançant instruments portàtils o instruments en línia que prenen les mostres del corrent de procés per analitzar-les directament. (Skoog et al. 2001)

5.1. Mostreig de resines

En el procediment preparatori de la mostra de resina, primerament s'ha de realitzar un mostreig, és a dir, la recol·lecció de la resina. Es segueix el procediment descrit a continuació.

- Elecció de l'arbre que es vol analitzar i, anotar les coordenades geogràfiques per una possible localització posterior.

- Realització d'una incisió en l'escorça de l'arbre amb l'ajut d'una escarpa i un martell.

- Reproduir el muntatge de la il·lustració 28, en la qual dos claus subjecten un portaobjectes de vidre pel qual rrelliscarà la resina. Sota del portaobjectes es situa un recipient de vidre subjectat amb cordes i aquestes al seu torn amb claus. Aquest muntatge permet realitzar el mostreig d'un dia per l'altre sense haver de romandre a l'espera doncs la recollida de resina és un procés lent.



Il·lustració 26. Materials necessaris pel mostreig (estisores, claus, portaobjectes, escarpa, martell i corda)



Il·lustració 27. Incisió en l'escorça de l'arbre



Il·lustració 28. Muntatge de mostreig de resina

- Quan es considera que la mostra és suficient es tanca el recipient de vidre per evitar al màxim l'oxidació dels analits. En cas que la mostra no sigui analitzada de manera immediata és adient conservar-la refrigerada.

L'activitat de l'arbre varia amb les estacions de l'any, a l'hivern l'activitat disminueix, la qual cosa s'aconsella dur a terme el mostreig durant les estacions de primavera-estiu-tardor.

5.2. Tractament de la mostra

Durant el mostreig s'obté una mostra més o menys homogènia que s'ha de condicionar a l'anàlisi a desenvolupar. Per tant, s'ha de realitzar una preparació de la mostra que inclogui els següents punts:

- Mínima pèrdua possible (possibilitat de recuperació de mostra original). Un cas de pèrdua de mostra ocorre per adsorció, absorció o penetració en el recipient d'emmagatzematge des del mostreig fins a l'anàlisi.

Els productes orgànics, com és el cas dels terpens, es poden descompondre de diverses maneres: per oxidació en presència d'oxigen (evitar el contacte amb el O₂ o bé addicionar antioxidants), per incisió de la llum (mantenir el producte a les fosques), per mostres biològiques o aquoses (ús de bactericides per preservar la seva integritat). (Skoog et al. 2001)

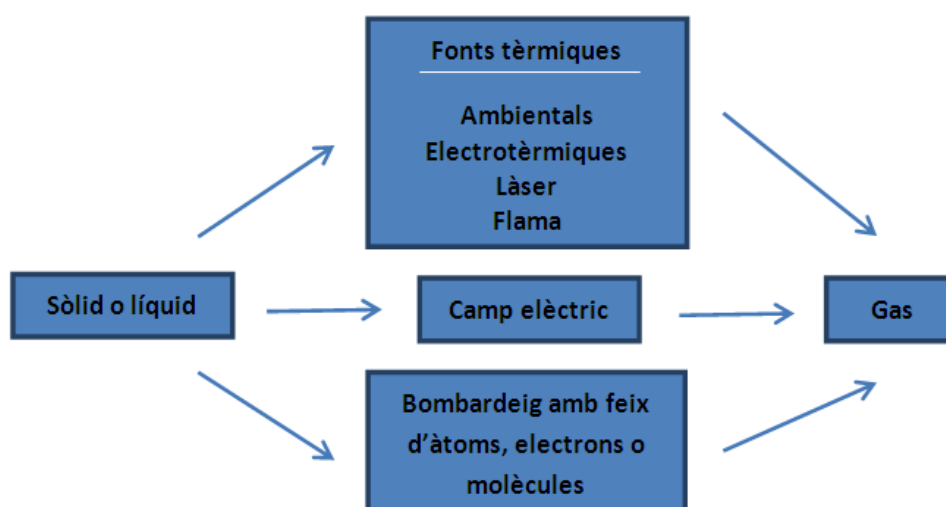
- Sovint la mostra s'ha de transformar en l'analit que presenti millor forma química per la posterior anàlisi.

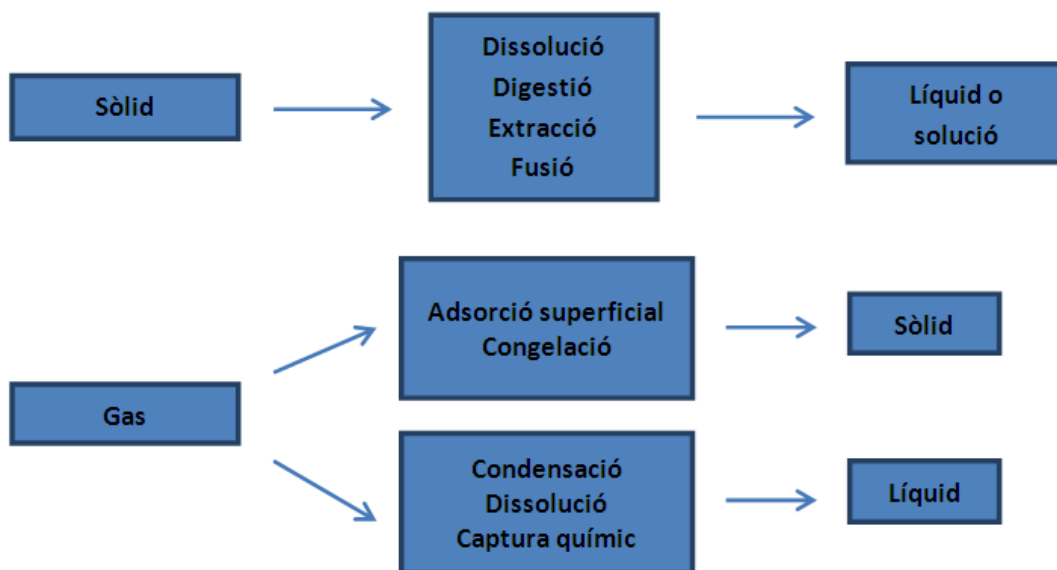
- Si s'escau, eliminar algunes interferències de la matriu.

- A vegades, es produeix la nomenada contaminació creuada (contaminació d'una mostra amb una mostra anterior).

- Depenent del procediment posterior és necessari diluir o concentrar els analits per aconseguir acondicionar-los al rang de treball del mètode.

- El factor humà. Es tracta d'una errada inevitable amb possibilitat de minimització.





Il·lustració 29. Tractament de les mostres per optimitzar la forma química

Per minimitzar les interferències i mantenir la màxima quantitat d'analit és necessari canviar la matriu que envolta l'analit. Aquest canvi s'efectua mitjançant una separació química dels analits amb la qual es transporten els analits a una fase (sòlid, líquid o gas) que permeti la separació física dels analits respecte dels components innecessaris presents en la matriu. (Skoog et al. 2001)

Mètodes d'extracció
Soxhlet
Embut de separació i extracció líquid- líquid
Purga i trampa
Extracció de líquid supercrític (ELS)
- Alta pressió i temperatura
Extracció amb dissolvent accelerada (ASE™)
- Assistida amb microones
- Assistida amb ultrasons
Extracció em fase sòlida (SFE)

Taula 4. Mètodes de separació química

5.2.1. Extraccions sòlid-líquid

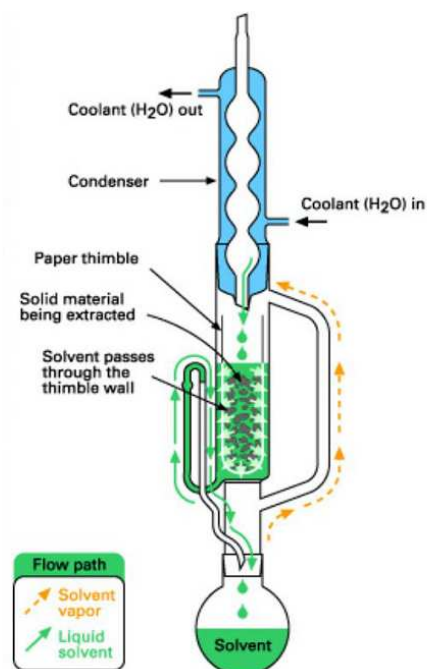
Aquest tipus d'extracció consisteix en col·locar un sòlid pesat prèviament en un recipient amb tapa i se li agrega dissolvent. El sòlid i el líquid es barregen, per després separar-se l'un de l'altre. Aquesta extracció permet que part de la mostra es dissolgui amb el dissolvent ja que els analits interaccionen més fortament amb el dissolvent que no pas amb el sòlid restant. Aquesta preferència d'una fase respecte de l'altra es descriu mitjançant un coeficient de distribució (K_D), el qual depèn de la relació massa/volum de l'analit i (m_i/V) en ambdues fases. (Skoog et al. 2001)

$$K_D = \frac{\left(\frac{m_i}{V}\right)_{\text{dissolvent}}}{\left(\frac{m_i}{V}\right)_{\text{sòlid}}}$$

Per tant, la separació serà més fàcil quant més gran sigui el valor del coeficient de distribució (K_D) i dit d'una altra manera quan més petita sigui la interacció entre l'analit i la matriu sòlida.

5.2.1.1 Extracció Soxhlet

L'extracció amb Soxhlet és un tipus d'extracció sòlid-líquid en la qual s'empra menys quantitat de dissolvent i s'efectuen extraccions seqüencials. L'aparell permet efectuar extraccions múltiples mitjançant la destil·lació i condensació d'una determinada quantitat de dissolvent. El dissolvent es redestil·la nombroses vegades caient sobre el recipient (filtre fibrós) on es troba la mostra. La massa extreta queda dissolta en la matriu inferior.



Il·lustració 30. Aparell d'extracció Soxhlet (Cremona Tools, Itàlia)

Generalment, s'utilitzen dissolvents tals com aigua, algun dissolvent orgànic com èter etílic i etanol o un hidrocarbur pur com hexà o toluè. Aquests dissolvents es caracteritzen per ser líquids a temperatura ambient (de 20 a 25°C) i pressió normal (aproximadament una atmosfera). (Skoog et al. 2001)

5.2.1.2 Extracció de líquid supercrític (SFE)

Aquest sistema d'extracció, a diferència de l'anterior, empra pressions més elevades i el fluid (dissolvent) utilitzat freqüentment és el diòxid de carboni supercrític. El diòxid de carboni líquid no és pràcticament tòxic i presenta baixes dificultats en la seva disposició final. D'altra banda, es requereix un equip especial que permeti aconseguir les millors condicions possibles. (Skoog et al. 2001)

5.2.1.3 Extracció per dissolvent accelerada (ASETM)

Aquest sistema permet l'ús de temperatures més altes amb dissolvents convencionals sense que aquests arribin a l'ebullició gràcies a un equip que manté la mostra en un medi tancat hermèticament a alta pressió. A conseqüència de l'augment de la temperatura s'accelera la cinètica de l'extracció i per tant resulta un procés més ràpid que l'extracció amb Soxhlet. Després de l'escalfament, es deixa refredar la cel·la per sota del punt d'ebullició del dissolvent. A continuació, s'aplica alta pressió per filtrar tan el dissolvent com els materials extrets. (Skoog et al. 2001)

5.2.2. Extracció líquid-líquid

Aquest mètode separació química permet modificar les matrius que envolten als analits en solució. Els líquids que intervenen en el sistema han de ser lleugerament solubles entre si, és a dir, immiscibles entre ells. El fonament bàsic és una primera barreja que pot ser per agitació per després aconseguir dues capes diferenciades. Aquestes capes es separen mitjançant un embut d'extracció (o un altre mecanisme).

Aquest sistema s'utilitza en l'extracció d'analits orgànics de solucions aquoses, en què els analits són arrossegats per la capa extreta i les sals inorgàniques resten en la capa aquosa. (Skoog et al. 2001)

5.2.3. Extraccions en fase sòlida (SFE)

Aquest sistema de separació consisteix en fer passar una solució que contingui l'analit (o analits) sobre una fase sòlida que absorbeixi determinats analits. El volum de fase sòlida sol ser més petit que el volum de la solució que conté l'analit. Aquesta fase sòlida pot ser un disc de paper filtre químicament modificat, una columna empaquetada, etc. Un cop efectuada l'adsorció, els analits es remouen amb l'ajut d'una petita quantitat de dissolvent amb el qual reacciona més fortament que amb la fase sòlida. L'extracció en fase sòlida modifica la matriu de la solució, redueix el volum de mostra i es concentren els analits.

5.2.4. Microextracció en fase sòlida (SPME)

La microextracció en fase sòlida és una tècnica que engloba l'extracció i la concentració de compostos orgànics en diferents matrius. Primerament, els analits són extrets de la mostra i retinguts sobre un material polimèric. Després, els analits són desorbitats tèrmicament en l'injector d'un sistema cromatogràfic. (Montes 2009)

La SPME permet establir un equilibri entre la seva concentració en les diferents fases implicades al procés d'extracció. La manipulació de la mostra és mínima i no necessita la intervenció de dissolvents. Una desavantatge d'aquesta tècnica és que els analits no són extrets completament de la matriu.

El procediment operacional consisteix en la introducció d'una fibra de sílice recoberta d'un polímer adequat en l'interior d'un vial hermèticament tancat, en que conviuen diverses fases.

Aquesta tècnica de separació dels analits respecte de la mostra es fonamenta en dues etapes bàsiques: a) mostreig o extracció i b) desorció. (Montes 2009)

5.2.4.1 Mostreig o extracció

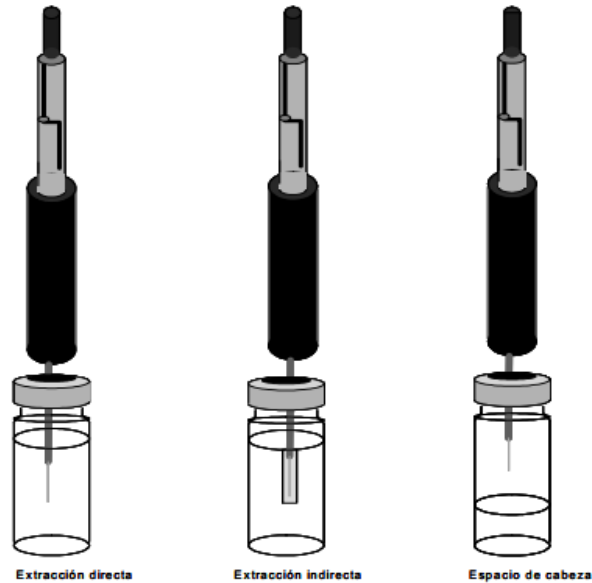
El procediment d'extracció es distribueix en diversos passos (Montes 2009):

- Situar la mostra dins d'un vial hermèticament tancat mitjançant un sèptum de silicona.
- Introducció de l'agulla del dispositiu en el vial, pressionant l'èmbol de la xeringa i així, aconseguir la exposició a la mostra.
- Es deixa transcórrer un temps, després del qual es retira l'èmbol i procedeix a la desorció.

Es distingeixen dos tipus d'extracció (Montes 2009):

- **Exposició directa o immersió.** Com el seu propi nom indica, la fibra s'exposa directament a la mostra líquida. S'utilitza per analits poc volàtils i matrius senzilles amb un baix contingut en interferències. No es pot aplicar en l'extracció de mostres sòlides.
- **Extracció indirecta o a través d'una membrana.** A diferència de l'extracció directa, es situa una membrana sobre la fibra, com a protecció i evitar d'aquest mode el seu deteriorament a causa de mostres complexes i compostos poc volàtils (quan no sigui possible l'extracció per headspace). La membrana constitueix una barrera física que alenteix la difusió dels analits cap a la fibra.
- **Extracció en espai de cap (headspace-SPME).** En aquest cas, la fibra no està en contacte amb la mostra sinó que es deixa un espai lliure entre la mostra i la mateixa. Aquest espai lliure s'anomena espai de cap. Els analits passen de la mostra a l'espai de cap per posteriorment ser retinguts per la fibra. S'utilitza per extracció de compostos volàtils, semivolàtils o inclús poc volàtils, sempre i quan la solubilitat de la mostra sigui baixa i s'empri temperatura per augmentar la solubilitat i consegüentment el seu pas cap a l'espai de cap. Per tant, s'aplica una temperatura constant que faciliti el despreniment dels analits de la mostra, millorant la sensibilitat de la fibra i reduint el temps d'extracció.

En aquest projecte, la mostra és sòlida i els analits volàtils (i alguns semivolàtils) la qual cosa ens porta a triar el mètode d'extracció per headspace. Per tant, aquesta tècnica es tractarà amb més profunditat a l'apartat experimental. (Montes 2009)



Il·lustració 31. Mètodes d'extracció per SPME

5.2.4.2 Desorció

La desorció és l'etapa posterior a l'extracció, la qual consisteix en la introducció de la fibra a l'injector d'un instrument analític com pot ser un cromatògraf de gasos o de líquids d'alta resolució (HPLC), en què els analits es desorbeixen tèrmicament o per dilució en la fase mòbil. El temps de desorció oscil·la d'uns segons a pocs minuts. (Montes 2009)

Capítol 6. Instrumentació analítica

En el fonament teòric s'ha fet una introducció de la cromatografia de gasos, tipus de detectors per cromatografia de gasos, especialment l'espectròmetre de masses. A continuació, s'esmentaran quins instruments analítics s'han fet servir en el desenvolupament d'aquest projecte.

El laboratori on es realitza el treball experimental disposa d'un cromatògraf de gasos Konik HRGC 4000B i un injector automàtic Konik Robokrom. Aquest dispositiu es pot configurar de diferents modes depenent de la situació analítica (tipus de mostra, tractament previ...). Alguns d'aquests modes són: automostrejador de líquids per cromatografia de gasos, per headspace estàtic o per microextracció en fase sòlida. A més, el cromatògraf de gasos porta acoblat un detector de masses Konik MS Q12 amb un sistema de ionització d'impacte electrònic (EI) i la llibreria d'espectres de masses NIST05 (*National Institute of Standards and Technology*) que facilita la identificació de més de 200.000 substàncies.



Il·lustració 32. Konik HRGC 4000B-Robokrom-MS Q12

L'experimentació s'ha dut a terme amb una nova tècnica de preparació de mostra, la qual no necessita cap dissolvent per extreure els analits i produeix la mínima destrucció de la mostra. Aquesta tècnica és coneguda com a microextracció en fase sòlida (SPME) i, ja és aplicada en altres sectors com l'agricultura, aigües, etc., per presentar una major sensibilitat i rapidesa vers les altres tècniques de preparació de mostres més tradicionals.

6.1. Espectròmetre de masses Konik MSQ12

En l'espectròmetre de masses Konik MSQ12, el sistema de buit està basat en una càmera d'alumini monobloc. El buit diferencial entre la font i l'analitzador es realitza gràcies a dues bombes turbomol·leculars híbrides de 200 L/s de cabal cadascuna, de poc soroll, refrigerades per aire i recolzades per una bomba rotativa de paletes de doble etapa de 5 m³/h. El buit diferencial millora el rendiment global de l'aparell i augmenta la transmissió de les masses més altes.

La interfase directa GC-MS d'alta temperatura preveu punts calents que degraden la mostra i punts freds que provoquen la seva condensació.

La font de ionització d'impacte electrònic (*EI, electronic impact*) està constituït per: la càmera de ionització, les lents d'extracció i focalització i el filament d'emissió de llarga durada. El sistema de buit juntament amb la minimització de la mostra permeten eliminar el dissolvent i transformar l'analit a una fase vapor, preparant-lo per a la ionització. En el sistema de ionització d'impacte electrònic, un feix d'alta energia, normalment de 70 eV, s'emet des d'un filament incandescent de tungstè, s'accelera al passar entre dos electrons per posteriorment impactar amb l'analit en fase vapor. L'impacte del feix amb l'analit provoca l'alliberament d'ions d'analits els quals es dirigeixen cap a l'analitzador. La temperatura de la font de ionització es controla fins els 300°C. La corrent d'emissió és programable entre 0-2 mA i l'energia dels electrons 0 i 250 eV. (Konik-Tech 2006)

El detector del MSQ12 consta de dínodes no alineats d'alta energia d'acceleració i un fotomultiplicador. La lent electrostàtica *focus-out* focalitza els ions a l'analitzador de masses quadropolar, un "filtre de masses" que restringeix el pas, deixant passar exclusivament uns ions determinats. Presenta com avantatge una elevada velocitat d'escombrada. Aquest analitzador està constituït per quatre barres cilíndriques que actuen com elèctrodes. Per obtenir l'espectre de masses amb aquest dispositiu, els ions s'acceleren en l'espai entre les barres mitjançant un potencial de 5 a 10 V. (Skoog 2010)

L'espectròmetre de masses pot adquirir dades de la relació m/z mitjançant exploració contínua d'un rang de masses per obtenir espectres de massa de cada pic cromatogràfic, en el mode de corrent iònica total (*TIC, total ion current*). (Christian 2009)

Capítol 7. Selecció de la fibra SPME

7.1. Introducció

La selecció de la fibra SPME depèn dels factors: la polaritat de l'analit, la volatilitat i mida de l'analit.

Les fibres polars que presenten un revestiment de poliacrilat i Carbowax són capaces d'atreure analits polars. A més, quan major sigui l'espessor de film (100 µm) més facilitat per capturar volàtils i podent capturar compostos menys volàtils (en què es necessari un període d'extracció més llarg). Les fibres poroses que presenten un revestiment Carboxen o divinilbenzè atrauen analits petits, idealment per analits C2 - C6. Les fibres que presenten films prims de polidimetilsiloxà de 7 o 30 µm s'utilitzen per molècules de major pes molecular. (Supelco, Sigma-Aldrich)

Fibres portàtils Supelco	Característiques
Polidimetilsiloxà/Divinilbenzè (PDMS/DVB)	Analits polars, especialment amines
Carboxen/Polidimetilsiloxà (CAR/PDMS)	Analits volàtils/gasosos, elevada retenció per anàlisi de traces
Carbowax/Divinilbenzè (CW/DVB)	Analits polars, especialment alcohols, baixa temperatura límit
Divinilbenzè/Carboxen/PDMS (DVB/CAR/PDMS)	Analits polars, rang que oscil·la entre C3 i C20

Taula 5. Caracterització de les fibres portàtils (Supelco, Sigma-Aldrich 1)

Al laboratori, es disposa de 4 fibres portàtils Supelco diferents: DVB/CAR/PDMS 50/30µm, PDMS 100µm, PDMS/DVB 65µm i Carboxen/PDMS 75µm.

7.2. Objectiu

L'objectiu de l'estudi és escollir la fibra més adequada per el tipus de mostra que s'analitzen en aquest projecte (resines d'espècies arbòries). Un dels criteris que es tindran en compte per fer l'elecció és quina fibra aconseguix identificar el major número d'analits.

Primerament, es va analitzar una mostra de pi pinyoner de la comarca de l'Anoia (La Pobla de Claramunt) amb una de les fibres, la fibra DVB/CAR/PDMS aplicant el procediment descrit a continuació.

7.3. Procediment

Esquema inicial del procés per HS-SPME-CG	
Preparació dels vials amb mostra	Vials de 20mL amb $0,03 \pm 0,005g$
Procés d'extracció	Fibra portàtil acondicionada Injecció de la fibra en el vial durant 30min a $65^{\circ}C$
Procés de desorció	Injecció de la fibra en el cromatògraf de gasos durant 50 segons a $T_{\text{desorció-fibra}} (^{\circ}C)$
Acondicionament de la fibra	Neteja de la fibra a $T_{\text{desorció-fibra}} (^{\circ}C)$ durant 15min injectant la fibra al cromatògraf en un canal diferent del destinat a les anàlisis

Taula 6. Esquema inicial del procés per HS-SPME-CG

Condicions cromatogràfiques	
Columna	TRB 5MS 30m x 0,25mm x 0,25 μ m
Rampa de temperatures	$70^{\circ}C - 1min$ $6^{\circ}C/min - 300^{\circ}C - 1min$
Temps total	41min
Gas portador	Heli 1,0mL/min
Injector	$T_{\text{desorció-fibra}} (^{\circ}C)$, mode SL/SP, split ratio 1:25
MS (espectrometria de masses)	
Mode	El+70eV
Filament off	120s
Interval de masses	40-600m/z
Temps d'escombrat	300ms
Temperatura de la font	$200^{\circ}C$
Temperatura interfase	$280^{\circ}C$
Fotomultiplicador	750mV

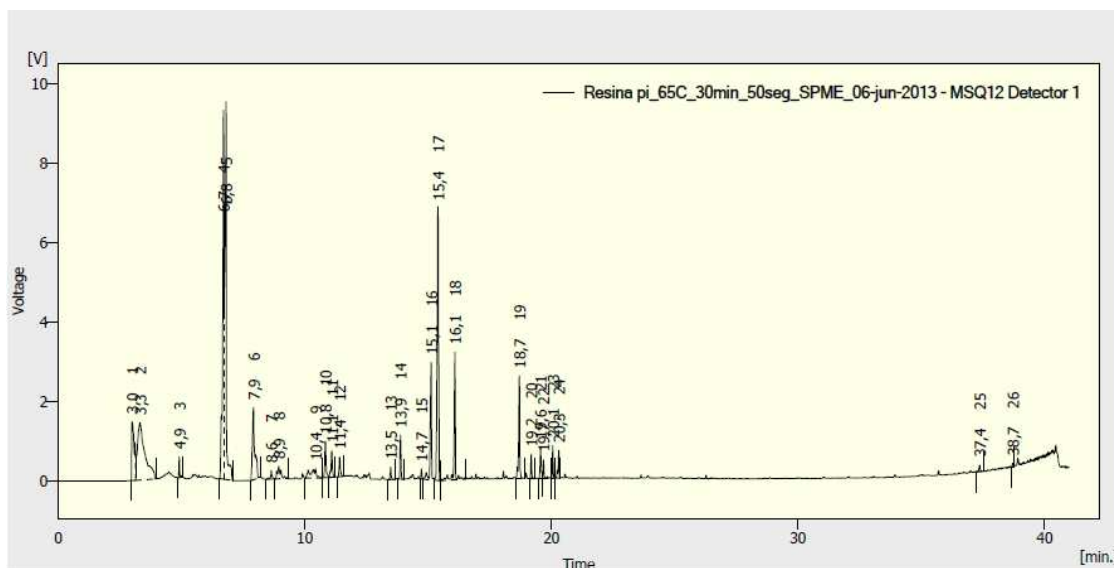
Taula 7. Condicions cromatogràfiques i MS

7.4. Resultats

7.4.1. Prova 1

MOSTRA ANALITZADA	Pi pinyoner
LLOC DE MOSTREIG	Barri de les Garrigues (La Pobla de Claramunt)
QUANTITAT MOSTRA	0.03g
FIBRA PORTÀTIL EMPRADA	DVB/CAR/PDMS 50/30 μ m
TEMPS EXTRACCIÓ	30min
TEMP. INJECTOR/DESORCIÓ	$280^{\circ}C$
TEMPS DE DESORCIÓ	50s
TEMPS CROMATÒGRAF	41min

Taula 8. Fibra DVB/CAR/PDMS 50/30 μ m



Cromatograma 1. Fibra DVB/CAR/PDMS 50/30 µm

7.4.1.1 Conclusió

En el cromatograma s'observen clarament pics representatius propers entre si, baixa resolució, fins als 21 minuts aproximadament. A partir dels 37 minuts es comencen a distingir petits pics i deteriorament de la columna.

7.4.2. Prova 2

A partir del cromatograma obtingut, s'ha proposat canviar les condicions cromatogràfiques.

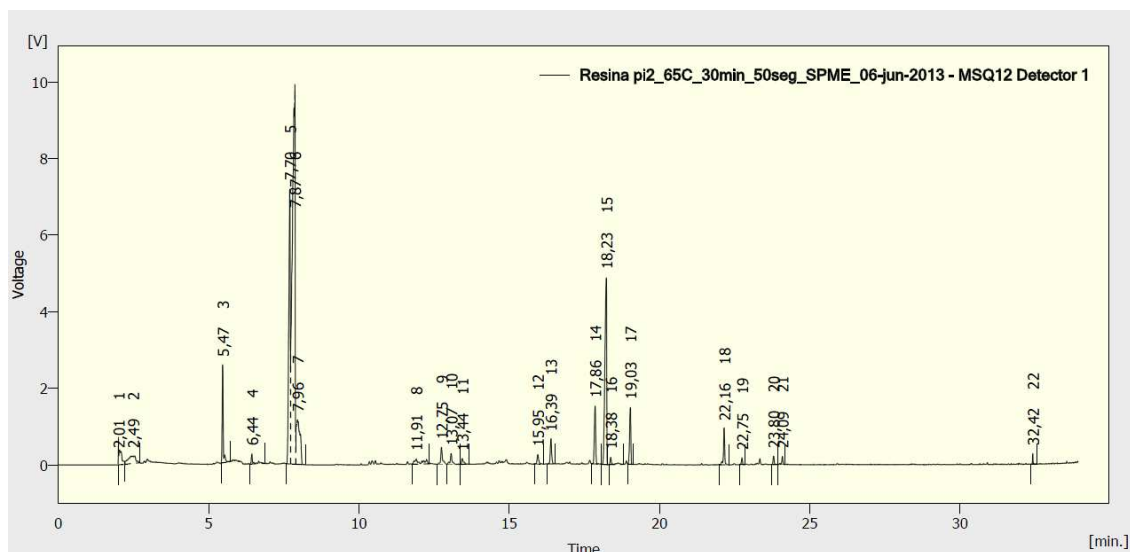
Els paràmetres d'espectròmetre de masses es mantenen iguals. Els canvis es presenten en la següent taula:

Noves condicions cromatogràfiques	
Columna	TRB 5MS 30m x 0,25mm x 0,25µm
Rampa de temperatures	70°C – 2min 5°C/min – 200°C – 1min 20°C/min – 300°C – 1min
Temps total	35min
Gas portador	Heli 1,0mL/min
Injector	T _{desorció-fibra} (°C), mode SL/SP, split ratio 1:25

Taula 9. Noves condicions cromatogràfiques

MOSTRA ANALITZADA	Pi pinyoner
LLOC DE MOSTREIG	Barri de les Garrigues (La Pobla de Claramunt)
QUANTITAT MOSTRA	0.03g
FIBRA PORTÀTIL EMPRADA	DVB/CAR/PDMS 50/30µm
TEMPS EXTRACCIÓ	30min
TEMP. INJECTOR/DESORCIÓ	280°C
TEMPS DE DESORCIÓ	15s
TEMPS CROMATÒGRAF	35min

Taula 10. Fibra DVB/CAR/PDMS 50/30 µm



Cromatograma 2. Fibra DVB/CAR/PDMS 50/30 µm

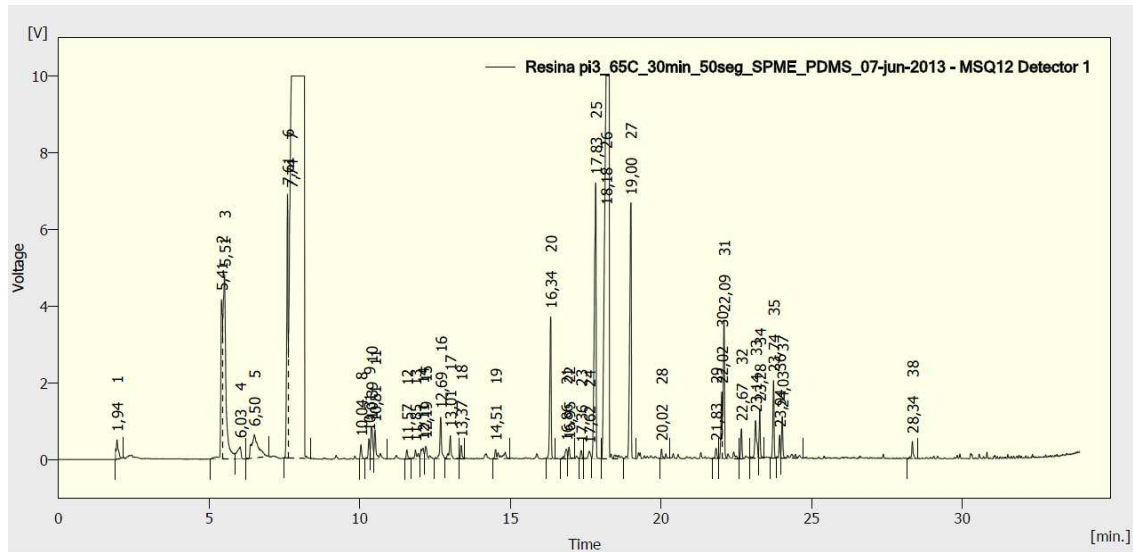
7.4.2.1 Conclusió

El nou cromatograma respecte a l'anterior ha millorat ja que els pics es troben ben resolts. Fent servir el procediment descrit a la taula 6 i les condicions cromatogràfiques descrites en la taula 9. Aquestes condicions es mantindran en les proves amb les altres fibres.

7.4.3. Prova 3

MOSTRA ANALITZADA	PI PINYONER
LLOC DE MOSTREIG	Barri de les Garrigues (La Pobla de Claramunt)
QUANTITAT MOSTRA	0.022g
FIBRA PORTÀTIL EMPRADA	PDMS 100µm
TEMPS EXTRACCIÓ	30min
TEMP. INJECTOR/DESORCIÓ	270°C
TEMPS DE DESORCIÓ	15s
TEMPS CROMATÒGRAF	35min

Taula 11. Fibra PDMS 100 µm



Cromatograma 3. Fibra PDMS 100 µm

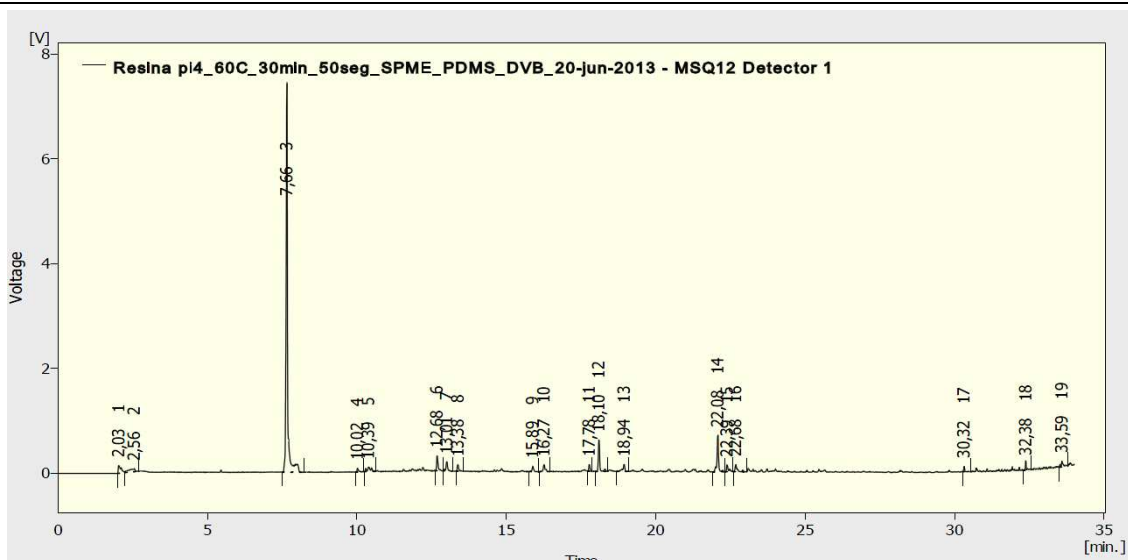
7.4.3.1 Conclusions

En aquest cromatograma s'identifiquen més pics ben integrats i resolts. L'interval dels pics representats oscil·la entre 4,91 i 28,34 minuts. Com s'ha esmentat a taula 1, la fibra PDMS és capaç d'extreure molècules orgàniques volàtils com són els terpens.

7.4.4. Prova 4

MOSTRA ANALITZADA	Pi pinyoner
LLOC DE MOSTREIG	Barri de les Garrigues (La Pobla de Claramunt)
QUANTITAT MOSTRA	0.022g
FIBRA PORTÀTIL EMPRADA	PDMS/DVB 65µm
TEMPS EXTRACCIÓ	30min
TEMP. INJECTOR/DESORCIÓ	250°C
TEMPS DE DESORCIÓ	15s
TEMPS CROMATÒGRAF	35min

Taula 12. Fibra PDMS/DVB 65 µm



Cromatograma 4. Fibra PDMS/DVB 65 µm

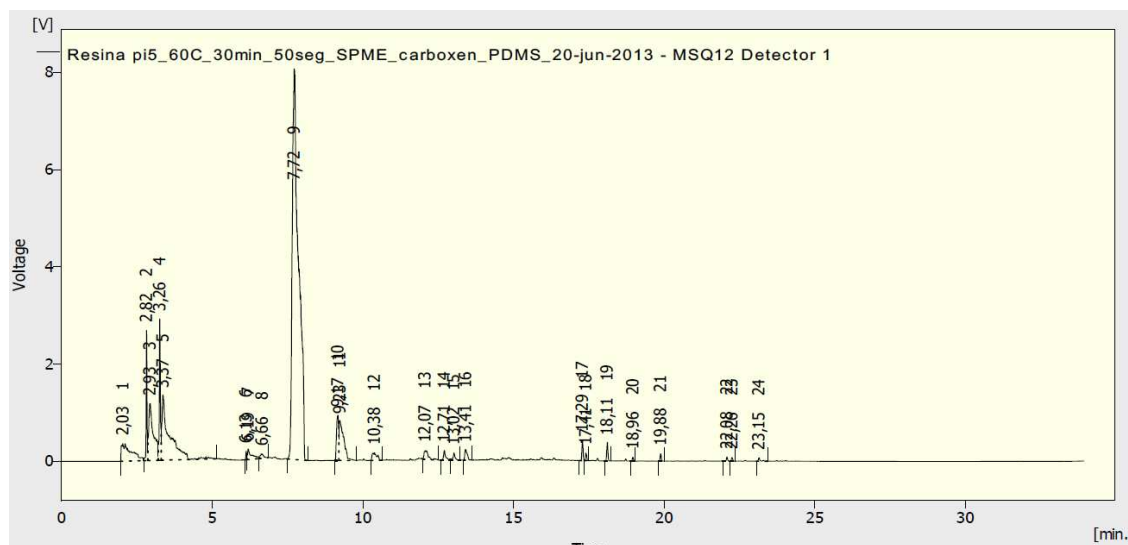
7.4.4.1 Conclusions

En analitzar el cromatograma s'observa que els pics que s'han detectat són de baixa senyal i comparant-los amb els del cromatograma de la fibra PDMS, aquests formen grups de 2 o 3 components poc resolts. A més, segons les especificacions de la fibra aquesta fibra s'adapta millor a l'anàlisi de components polars, principalment amines.

7.4.5. Prova 5

MOSTRA ANALITZADA	Pi pinyoner
LLOC DE MOSTREIG	Barri de les Garrigues (La Pobla de Claramunt)
QUANTITAT MOSTRA	0.022g
FIBRA PORTÀTIL EMPRADA	Carboxen/PDMS 75µm
TEMPS EXTRACCIÓ	30min
TEMP. INJECTOR/DESORCIÓ	280°C
TEMPS DE DESORCIÓ	15s
TEMPS CROMATÒGRAF	35min

Taula 13. Fibra Carboxen/PDMS 75 µm



Cromatograma 5. Fibra Carboxen/PDMS 75 µm

7.4.5.1 Conclusions

Els resultats obtinguts amb aquesta fibra no són positius. Aquesta fibra s'utilitza en l'anàlisi de cetones, alcohols, determinats àcids, etc. Tenint en compte que aquest projecte es fonamenta en l'anàlisi de compostos orgànics volàtils com són els terpens, aquesta fibra no és útil per a l'experimentació que es pretén dur a terme.

7.5. Valoració de resultats

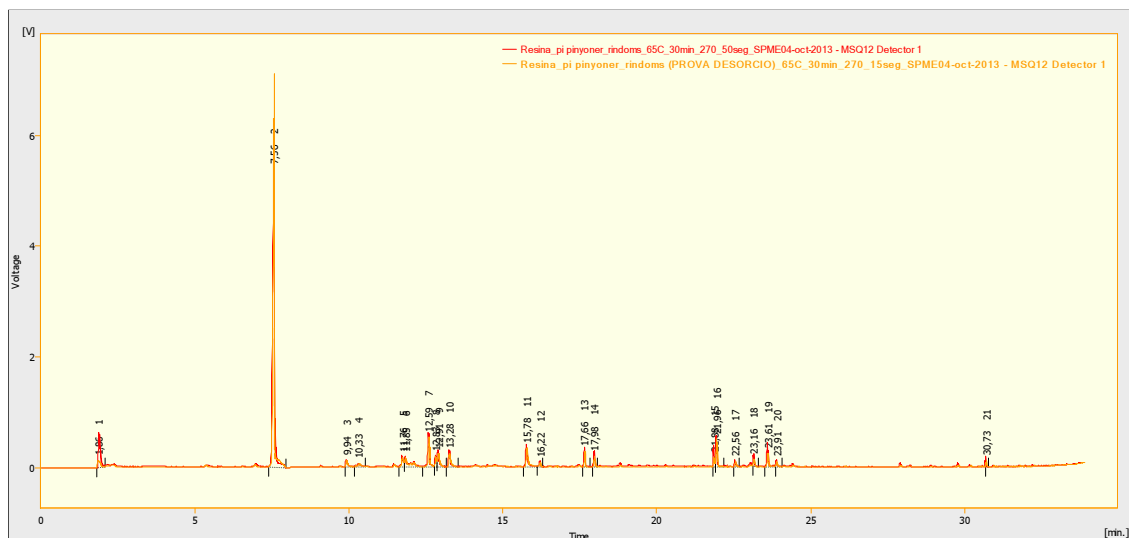
A partir dels cromatogrames obtinguts s'han observat que la fibra que presenta major sensibilitat és la fibra PDMS 100 µm, ja que identifica més pics que els cromatogrames que s'havien obtingut amb les altres fibres. A més, es tracta d'una fibra no polar que absorbeix amb facilitat els compostos volàtils apolars de la resina mitjançant la tècnica de microextracció en fase sòlida (SPME) en mode headspace (HS).

Un cop seleccionada la fibra, s'han d'optimitzar tan el mètode d'extracció com les condicions cromatogràfiques adequades pel tipus de mostra.

7.6. Selecció del temps de desorció

El temps de desorció en el cromatògraf de gasos està comprès entre un màxim i un mínim, habitualment 10 i 50 segons respectivament. Per aquest motiu, s'han realitzat dues anàlisis amb una mateixa mostra de resina de pi pinyoner de Riudoms però amb dos temps de desorció diferents, 15 i 50 segons, amb la finalitat de triar aquell que dona millors resultats.

S'ha realitzat un solapament per observar la variació d'un temps respecte de l'altre.



Cromatograma 6. Solapament de les dues desorccions

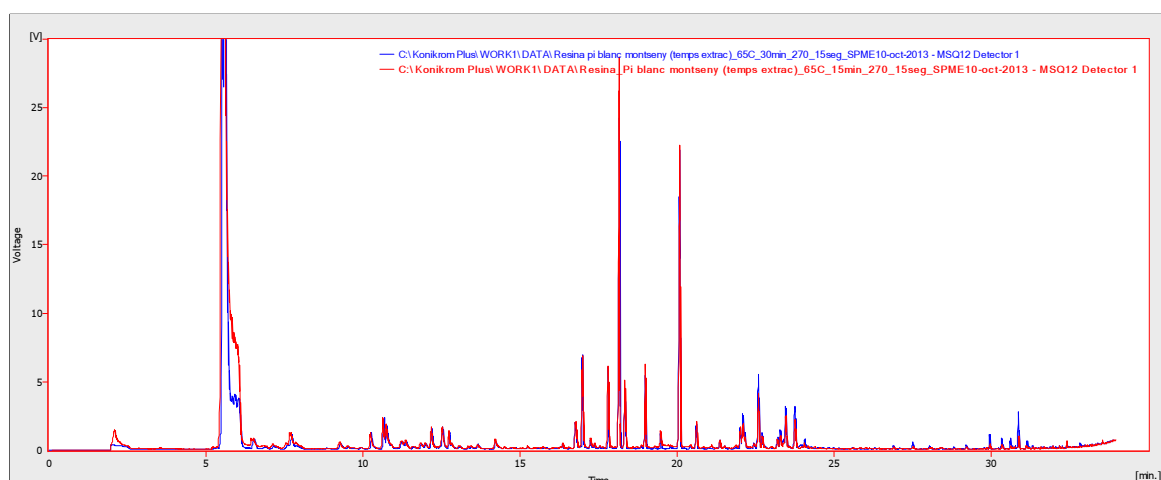
7.6.1. Conclusions

Les dues representacions presenten els mateixos pics i per tant, la mateixa composició volàtil. Això vol dir, que a l'injector li han entrat els mateixos compostos independentment dels temps de desorció. Per tal d'optimitzar el temps total d'anàlisi s'ha escollit el temps de desorció de 15 segons.

7.7. Selecció del temps d'extracció

El temps d'extracció correspon al temps en què la fibra SPME en mode HS absorbeix l'analit que es desprèn de la mostra de resina.

Per a la selecció del temps d'extracció s'han realitzat anàlisis amb una mostra de resina de pi blanc del Montseny a diferents temps d'extracció, 15 i 30 minuts. A continuació, es pot veure el solapament dels dos cromatogrames.



Cromatograma 7. Solapament dels dos cromatogrames

7.7.1. Conclusions

Aquest estudi mostra que les variacions de la composició volàtil per els temps d'extracció de 15 i 30 minuts són mínimes. Per tant, entre aquests dos temps de retenció s'ha triat l'equivalent a 15 minuts. Cal dir que es van realitzar dues anàlisis amb una mostra de resina de pi pinyoner de Tarragona per dos temps d'extracció diferents, 2 i 15 minuts per observar el comportament amb un temps d'extracció mínim. El cromatograma pel temps d'extracció de 2 minuts mostrava una disminució dels components volàtils detectats i per tant, es va confirmar el temps d'extracció de 15 minuts.

7.8. Optimització de l'estudi de les resines

A partir de les anàlisis prèvies per seleccionar la fibra, els temps d'extracció i temps de desorció s'ha optimitzat el procés analític a fi d'obtenir un major rendiment. A continuació, es descriu el procediment i les condicions cromatogràfiques i del detector de masses escollides.

Esquema inicial del procés per HS-SPME-CG	
Preparació dels vials amb mostra	Vials de 20mL amb 0,03 ± 0,005g
Procés d'extracció	Fibra portàtil acondicionada Injecció de la fibra en el vial durant 15min a 65°C
Procés de desorció	Injecció de la fibra en el cromatògraf de gasos durant 15 segons a 270 (°C)
Acondicionament de la fibra	Neteja de la fibra a 270 (°C) durant 15min injectant la fibra al cromatògraf en un canal diferent del destinat a les anàlisis

Taula 14. Procediment de preparació de mostra HS-SPME

Condicions cromatogràfiques	
Columna	TRB 5MS 30m x 0,25mm x 0,25µm
Rampa de temperatures	70°C – 2min 5 °C/min – 200°C – 1min 20°C/min - 300°C – 1min
Temps total	35min
Gas portador	Heli 1,0mL/min
Injector	270°C, mode SL/SP, split ratio 1:25
MS (espectrometria de masses)	
Mode	EI+70eV
Filament off	120s
Interval de masses	40-600m/z
Temps d'escombrat	300ms
Temperatura de la font	200°C
Temperatura interfase	280°C
Fotomultiplicador	750Mv

Taula 15. Condicions cromatogràfiques i MS

A partir de l'optimització del procediment analític i de les condicions cromatogràfiques i MS es pot iniciar l'estudi de la composició de les resines i l'envelliment de les mateixes.

7.9. Identificació de components

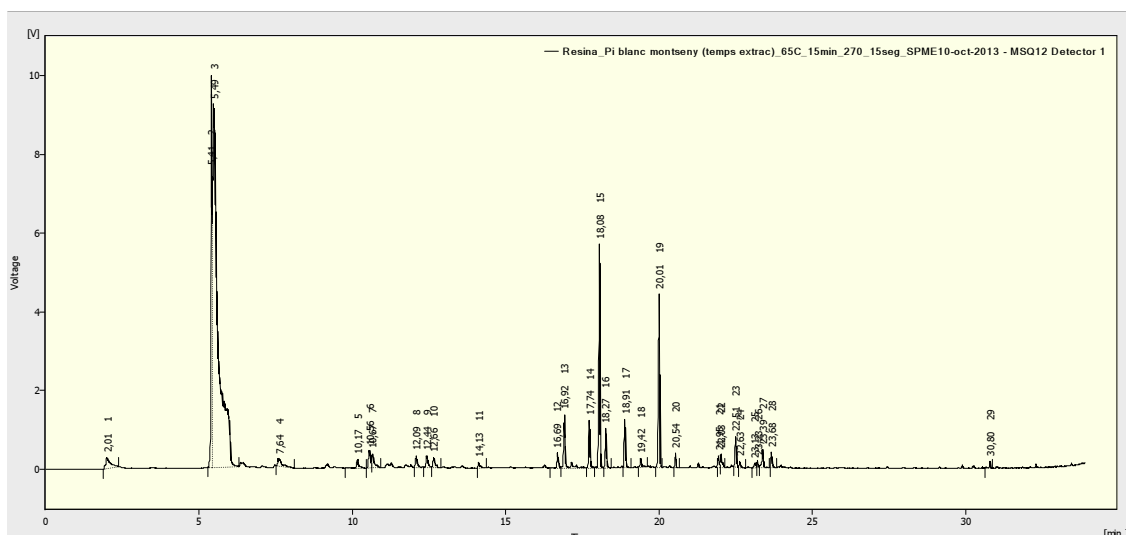
S'ha dut a terme una primera identificació d'una resina per tal de corroborar què les molècules orgàniques introduïdes al capítol 2, els terpens, són presents en la resina estudiada.

La identificació s'ha realitzat mitjançant la llibreria d'espectres de masses NIST05 (*National Institute of Standards and Technology*).

7.9.1. Resultats

MOSTRA ANALITZADA	Pi blanc
NOM CIENTÍFIC	<i>Pinus halepensis</i>
LLOC DE MOSTREIG	Montseny
TEMPS D'EXTRACCIÓ	15 min
TEMP. INJECTOR	270°C
TEMPS DESORCIÓ	15s
TEMPS ANÀLISI	35min
INTEGRACIÓ (mV)	25 min

Taula 16. Paràmetres d'anàlisi



Cromatograma 8. Mostra de pi blanc

S'ha realitzat la identificació dels compostos majoritaris representats al cromatograma mitjançant la llibreria d'espectres de masses NIST05 (*National Institute of Standards and Technology*). Les dades obtingudes s'han inclòs a l'annex 1.

La identificació de components ha permès fer-se una idea inicial de quins components volàtils podrien constituir aquesta resina però, per tal verificar la presència d'aquests compostos s'ha de fer un estudi amb patrons. El patrons purs seran alguns dels components volàtils identificats anteriorment i mitjançant els quals es podrà estimar a quin temps de retenció surten representats al cromatograma.

Capítol 8. Selecció i estudi dels patrons

La identificació dels analits es completa mitjançant l'anàlisi de patrons. Tenint en compte el mercat dels productes químics, s'han triat com a patrons aquells components econòmicament viables a més de disponibles per la seva naturalesa química.

A continuació, es representa una taula en la qual per a cada component s'estableix un interval aproximat del temps de retenció a partir de les dades dels cromatogrames obtinguts fins aquest moment. A més, s'ha incorporat la temperatura d'ebullició per cadascun dels patrons.

Anàlisi de resines		
	Temps de retenció (min)	Temperatura d'ebullició (°C)
α-pinene	6,7-6,9	164 - 169
b-pinene	5,5-5,7	167
Myrcene	6,3-6,5	155 - 156
(R)-(+)-limonene	7,5-7,8	176-177
(S)-(-)-limonene	7,5-7,8	
Terpinolene	9,2-9,4	184 - 185
α-pinene oxide	---	---
Terpineol	11,5-11,7	219
L-carveol	---	102 – 103
Aromadendrene	16-8-19,5	261 – 263
Caryophyllene oxide	20,4-22,0	62 – 63
Caryophyllene oxide	23,0-24,0	

Taula 17. Patrons seleccionats amb els temps de retenció estimats a partir de les anàlisis i les respectives temperatures d'ebullició

8.1. Procediment d'anàlisi

La quantitat de mostra de patró varia en funció de si tracta d'un sòlid o bé d'un líquid. Les quantitats són inferiors a les de mostra de resina natural ja que la puresa de la majoria de productes és igual o superior al 90%.

Anàlisi de resines			
	Temperatura d'ebullició (°C)	Estat físic	Puresa (%)
α-pinene	164 - 169	Líquid	≥ 98
b-pinene	167	Líquid	≥ 99
Myrcene	155 - 156	Líquid	≥ 95
(R)-(+)-limonene	176-177	Líquid	97
(S)-(-)-limonene	176-177	Líquid	96

Terpinolene	184 - 185	Líquid	≥ 90
α-pinene oxide	---	Líquid	97
α-terpineol	219	Líquid	≥ 96
L-carveol	102 – 103	Líquid	≥ 95 (trans/cis)
Aromadendrene	261 – 263	Líquid	≥ 97
Caryophyllene oxide	62 – 63	Sòlid	≥ 95
Caryophyllene oxide	62 – 63	Sòlid	

Taula 18. Característiques principals dels patrons

Per aquest fet, s'ha determinat un procediment operatiu alternatiu per als patrons.

1. Primerament, s'ha de distingir l'estat i la quantitat de la mostra a analitzar.

- Per sòlids: 8 mg de mostra.
- Per líquids: 15 µL de mostra.

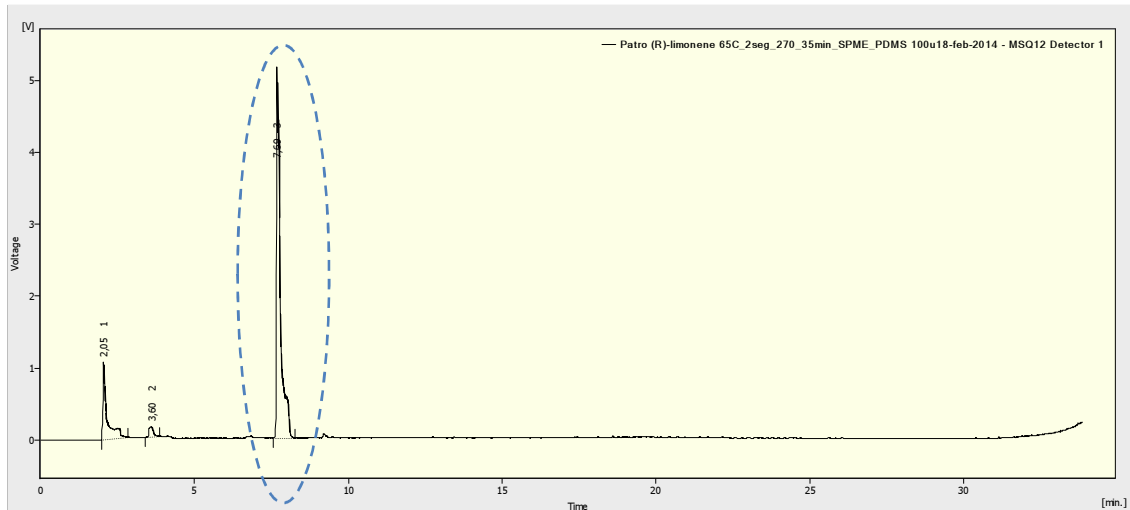
2. La pesada del producte sòlid es realitza en un vas de precipitats de 250 mL en una balança analítica mentre que per un producte líquid es fa servir una micropipeta de 20 µL. En cada vas de precipitat s'han transferit dos patrons de temperatura d'ebullició diferent per evitar el solapament dels pics en el cromatograma.

3. Per a l'extracció, sobre la placa calefactora s'ha col·locat un vas de precipitats de la mateixa mida que el vas amb la mostra, però de major amplada la qual cosa permet tenir un bany maria. L'aigua s'escalfa fins a 65°C i es manté controlada mitjançant un sensor de temperatura i es deixa escalfar la mostra durant 3 minuts, desprenent-se volàtils.

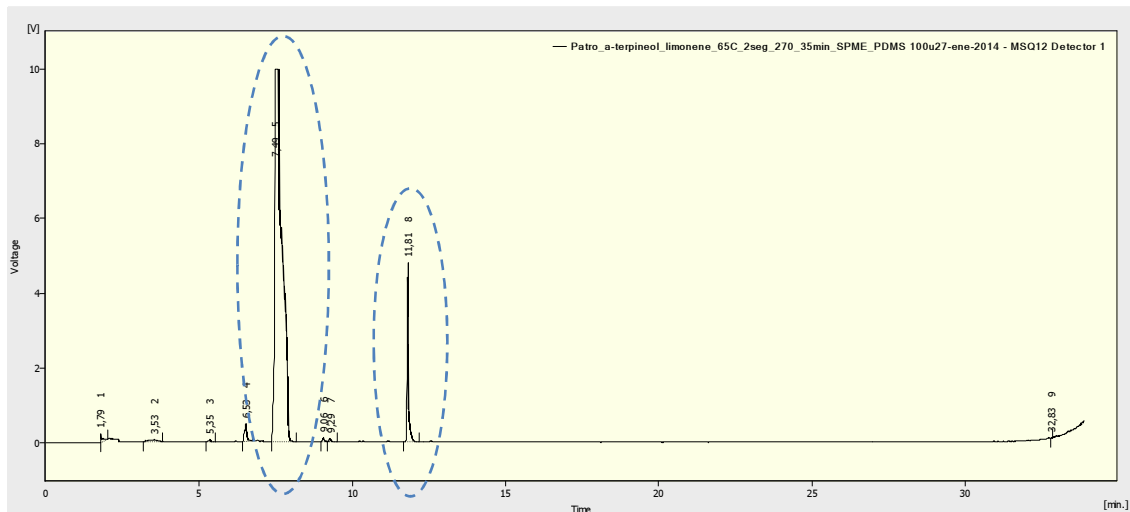
4. Darrera la placa calefactora, hi ha un suport metàl·lic amb unes pinces, les quals subjectaran la fibra PDMS 100µm. Es treu la fibra de la carcassa de plàstic i exposa a la mostra. L'extracció dura solament 3 segons per evitar que el senyal es saturi dificultant-ne la identificació.

5. La desorció i les condicions cromatogràfiques són les mateixes que les descrites en l'apartat 6.8. Les anàlisis s'han realitzat per duplicat.

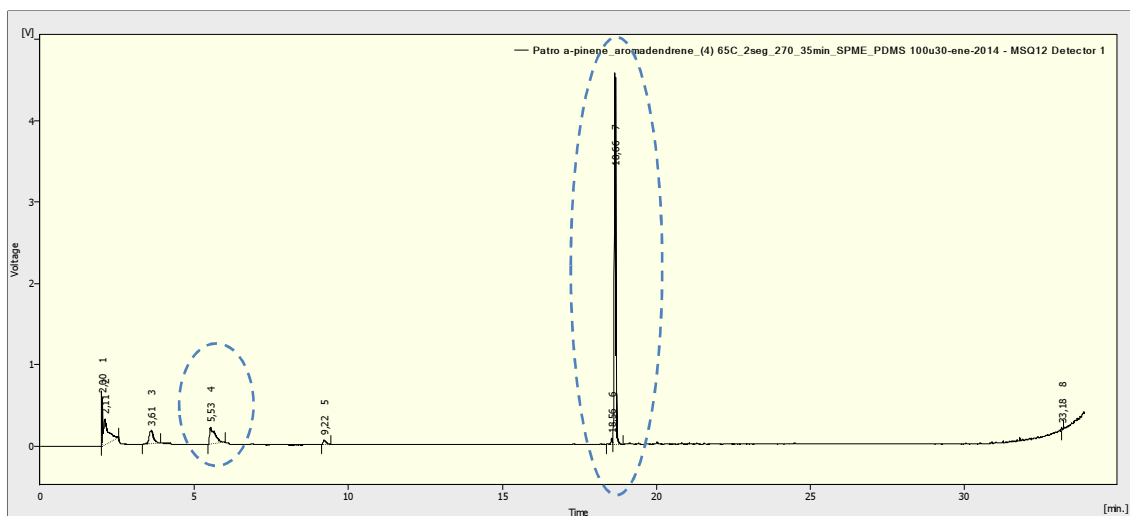
Seguidament, es representen diversos cromatogrames obtinguts experimentalment mitjançant l'aplicació del procediment descrit anteriorment.



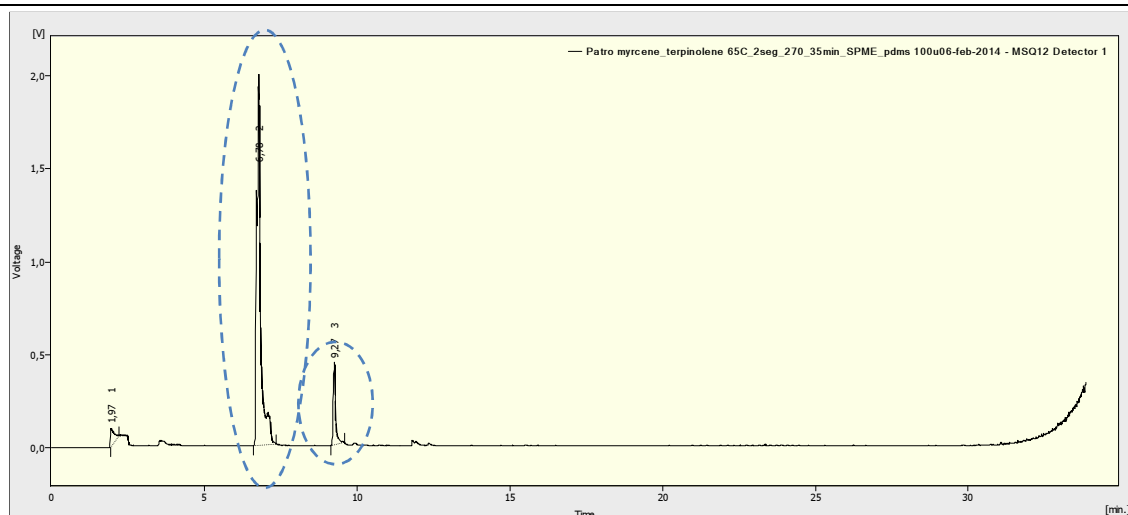
Cromatograma 9. (R)-limonene (7,69 min)



Cromatograma 10. (R)-limonene (7,49 min) i α -terpineol (11,81 min)



Cromatograma 11. α -pinene (5,53 min) i aromadendrene (18,66 min)



Cromatograma 12. Myrcene (6,78 min) i terpinolene (9,27 min)

A continuació, s'ha descrit una taula amb els valors experimentals obtinguts durant l'anàlisi de patrons.

Anàlisi de patrons		
	1 ^a anàlisi	2 ^a anàlisi
α -pinene	5,57	5,53
b-pinene	6,45	6,57
Myrcene	6,8	6,78
(R)-(+)-limonene	7,49	7,69
(S)-(-)-limonene	7,68	7,78
Terpinolene	9,11	9,27
α -pinene oxide	11,19	11,21
Terpineol	11,81	11,89
L-carveol	13,07	13,06
Aromadendrene	18,63	18,66
Caryophyllene oxide	21,93	22,03
Caryophyllene oxide	23,66	23,76

Taula 19. Valors experimentals obtinguts per duplicat

8.2. Precisió de les anàlisis

Malgrat que tan sols s'ha realitzat una anàlisi per duplicat dels diferents patrons, s'han realitzat càlculs per descriure la reproductibilitat dels resultats de les mesures realitzades de la mateixa manera. Per avaluar la precisió de les dades s'han fet servir dos mètodes: la desviació estàndard (o desviació típica) i variància. (Fernández, UNAV)

- La desviació estàndard (s) és entesa com a la concordança entre dos valors numèrics de dues o més mesures obtingudes seguint el mateix procediment. La desviació estàndard ve donada per la següent equació:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad \text{on,}$$

\bar{x} : mitjana aritmètica

n: número de mostres analitzades

Per al tractament de les dades, s'ha d'assumir que els pocs resultats obtinguts repetidament al laboratori representen un nombre infinit d'anàlisis. Els estadístics es refereixen a un número petit de dades com a mostra i ho veuen com a subconjunt de un conjunt representatiu anomenat pobla.

- Variància (σ^2) és el quadrat de la desviació estàndard.

- Coeficient de variació (CV) és un terme que s'empra per descriure la precisió dels resultats analítics, és a dir, la desviació estàndard relativa (R.S.D) expressada com a percentatge. Aquest coeficient ve donat per la següent equació:

$$CV = \frac{\sigma}{\mu} \cdot 100 = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100$$

A continuació, es representa una taula que inclou: el nom del component, els valors de les dues anàlisis, la mitjana aritmètica, la desviació estàndard, la variància i el coeficient de variació (CV).

Anàlisi patrons						
	1a anàlisi	2a anàlisi	X (mitjana aritmètica)	σ^2	s	Coefficient de variació
α-pinene	5,57	5,53	5,55	0,00040	0,02828	0,00157
β-pinene	6,45	6,57	6,51	0,00360	0,08485	0,00552
Myrcene	6,80	6,78	6,79	1E-04	0,01414	0,00096
(R)-(+)-limonene	7,49	7,69	7,59	0,01000	0,14142	0,01073
(S)-(-)-limonene	7,68	7,78	7,73	0,00250	0,07071	0,00547
Terpinolene	9,11	9,27	9,19	0,00640	0,11314	0,01040
α-pinene oxide	11,19	11,21	11,2	0,00010	0,01414	0,00158
Terpineol	11,81	11,89	11,85	0,00160	0,05657	0,00670
L-carveol	13,07	13,06	13,065	2,5E-05	0,00707	0,00092
Aromadendrene	18,63	18,66	18,645	0,00022	0,02121	0,00395
Caryophyllene oxide	21,93	22,03	21,98	0,00250	0,07071	0,01554
Caryophyllene oxide	23,66	23,76	23,71	0,00250	0,07071	0,01677

Taula 20. Resultats dels paràmetres de precisió (desviació estàndard, variància, coeficient de variació) de les anàlisis de les substàncies patró

8.3. Interval de confiança

Donada la dificultat de donar un valor amb exactitud, s'ha preferit realitzar una estimació d'un interval dins del qual es troba el valor mig de les dades experimentals. Els límits de l'interval són coneguts com a límits de confiança mentre l'interval definit per aquests límits es coneix com a interval de confiança. (Fernández, UNAV)

El límit de confiança es dedueix de la següent equació:

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{s \cdot t}{\sqrt{n}} = \bar{x} \pm s_m \cdot t$$

\bar{X} : mitjana aritmètica

n: número de mostres analitzades

t: t de Student

El valor de la t de Student deriva/s'extrau de la següent equació:

$$t = \frac{x_i - \mu}{s}$$

El paràmetre t té un valor matemàtic que és funció del número de mesures efectuades i del grau de probabilitat (α) que els usuaris desitgin per a l'exactitud. A mesura que augmenta el grau de probabilitat, s'escurcen els límits de confiança.

Els estadístics han establert valors tabulats de t per diferents nivells de confiança com és el cas de la taula descrita a continuació.

S'han realitzat els càlculs aplicant la fórmula descrita anteriorment per cadascun dels patrons analitzats. A continuació, es representen els intervals de confiança per cadascun dels patrons amb tres graus de probabilitat diferent.

	$\alpha=0.25$	$\alpha=0.10$	$\alpha=0.05$
α-pinene	$\mu= 5,55 \pm 0.020$	$\mu= 5,55 \pm 0.062$	$\mu= 5,55 \pm 0.130$
b-pinene	$\mu= 6,51 \pm 0.060$	$\mu= 6,51 \pm 0.180$	$\mu= 6,51 \pm 0.380$
Myrcene	$\mu= 6,79 \pm 0.010$	$\mu= 6,79 \pm 0.031$	$\mu= 6,79 \pm 0.063$
(R)-(+)-limonene	$\mu= 7.59 \pm 0.100$	$\mu= 7.59 \pm 0.310$	$\mu= 7.59 \pm 0.630$
(S)-(-)-limonene	$\mu= 7.73 \pm 0.050$	$\mu= 7.73 \pm 0.150$	$\mu= 7.73 \pm 0.320$
Terpinolene	$\mu= 9,19 \pm 0.080$	$\mu= 9,19 \pm 0.250$	$\mu= 9,19 \pm 0.500$
α-pinene oxide	$\mu= 11,20 \pm 0.01$	$\mu= 11,20 \pm 0.03$	$\mu= 11,20 \pm 0.06$
Terpineol	$\mu= 11,85 \pm 0.04$	$\mu= 11,85 \pm 0.12$	$\mu= 11,85 \pm 0.25$
L-carveol	$\mu= 13,065 \pm 0.005$	$\mu= 13,065 \pm 0.015$	$\mu= 11,85 \pm 0.320$

aromadendrene	$\mu = 18.645 \pm 0.015$	$\mu = 11,85 \pm 0.046$	$\mu = 11,85 \pm 0.095$
caryophyllene oxide	$\mu = 21.98 \pm 0.005$	$\mu = 11,85 \pm 0.150$	$\mu = 11,85 \pm 0.320$
caryophyllene oxide	$\mu = 23.71 \pm 0.050$	$\mu = 11,85 \pm 0.150$	$\mu = 11,85 \pm 0.320$

Taula 21. Intervalls de confiança dels patrons per diferents graus de probabilitat

A partir d'aquest moment les dades obtingudes durant les anàlisis de patrons serviran per contrastar les dades proporcionades en els estudis de resina. En alguns dels cromatogrames, a conseqüència de la saturació del senyal la identificació es torna poc precisa. D'aquí que saber l'interval de confiança per aquell compost faciliti el reconeixement dels analits presents en la mostra.

Capítol 9. Composició de la resina de pi

En el nostre país hi han grans extensions de terreny plantats amb pins, en què la principal explotació del pi és la fusta i els seus derivats i en petita mesura la seva resina.

La **resina** (o oleoresina) és el producte de la secreció que es produeix als arbres en uns canals intercel·lulars anomenats resinífers quan els arbres pateixen una pertorbació que esdevé una estimulació en l'activitat d'aquestes cèl·lules. Aquesta pertorbació pot ser causada per un desacoblament o incisió, o bé per una picadura d'insecte o au.

Els factors que influeixen en la resinació són: l'espècie, el diàmetre de l'arbre, factors ecològics (condicions climàtiques, geogràfiques, humitat, etc.) i la tècnica de resinació duta a terme.

Generalment, la resina secretada pels arbres està constituïda per dues fraccions:

- **Fracció volàtil, destil·lable.** Està constituïda principalment per α -pinene i β -pinene. Aquesta fracció és coneguda com a *essència de trementina*. L'essència de trementina s'utilitza en la síntesi de matèries primeres relacionades amb aromes i perfums, i en el sector de la cosmètica.
- **Fracció fixa, sòlida.** Està constituïda per una barreja d'àcids amb esquelet abietà. Aquesta fracció és coneguda com a *colofònia*. Es tracta del residu resultant de la destil·lació de la resina, és a dir, implica l'escalfament de la resina i per tant si es deixa assecar la resina i es volatilitza la fracció volàtil no s'obtindrà colofònia sinó resina seca. Els derivats de la colofònia com poden ser l'abitol, metilabietat o perhidrometilabietat s'empren en l'elaboració de fixadors i a conseqüència de les seves funcions àcides i els múltiples enllaços que presenten, els derivats s'utilitzen al sector de la cosmètica.

9.1. Com s'obté l'essència de la trementina?

L'essència de trementina es fa destil·lant la resina dels pins del sud-est dels Estats Units i de coníferes similars d'altres parts del món. Originalment, tota l'oleoresina o exsudació crua s'anomenava trementina, més tard al destil·lat volàtil se l'anomenava com essència de trementina o oli de trementina. (Mayer 1985)

9.2. Característiques de l'essència de trementina

L'essència de trementina és un líquid incolor, d'olor agradable; els seus vapors no són nocius, i és un dels dissolvents més segurs en quan al perill d'incendi. La seva velocitat d'evaporació s'adapta molt bé a la pràctica pictòrica, és a dir, deixa temps suficient per les manipulacions amb el pinzell i s'evapora adequadament aviat.

L'essència de la trementina és una substància química que conté del 92-96% de compost denominat pinè. La trementina no s'ha de confondre amb l'oli essencial de pi que s'obté per destil·lació mitjançant l'arrossegament per vapor de les fulles, i es compon principalment de terpineol, que s'utilitza en productes de neteja, ceres i betums.

L'essència de trementina s'oxida a l'exposar-se a l'aire, a la llum del sol o al calor, però això quasi bé no influeix en l'assecat de les pintures a l'oli (Mayer 1985).

9.3. Característiques de la colofònia

La colofònia és un material clar, transparent i trencadís; és viscos i té el punt de fusió pròxim a la temperatura d'ebullició de l'aigua. La colofònia es pot endurir, blanquejar, neutralitzar i refinar d'altres maneres per usos industrials, per mitjans químics i mecànics. (Mayer 1985).

Es pot utilitzar per fins artístics. Es dissol en pràcticament tots els olis emprats per pintures i vernissos. Però les pintures i vernissos que contenen gran quantitat de colofònia són molt dèbils i poc duradors; sempre s'enfosqueixen i clivellen, i en general són tan inferiors en qualitat que la colofònia es considera un adulterant quan apareix en pintures i vernissos industrials, encara que s'utilitza en quantitats grans per productes barats. Es pot utilitzar per fins artístics així com d'altres camps depenent del caràcter àcid dels seus components principals ja que amb la substitució de l'hidrogen carboxílic s'obtenen esters i sals que presenten diferents aplicacions industrials. (Mayer 1985) (Vian 1994)

Els resinats alcalins s'empren com emulgents industrials, sabons d'escuma persistents (escuma d'afaitar). El resinat càlcic s'utilitza en lubricants. Les sals de coure, plom i zinc s'empren en la fabricació de catalitzadors. Els esters, sobretot metílic i etílic, s'utilitzen en la fabricació de plastificants. (Vian 1994)

9.4. Objectiu de l'estudi

L'objectiu principal d'aquest estudi és analitzar les dues fraccions d'una mostra de resina de pi pinyoner, la part líquida i la part sòlida de la resina, i determinar possibles diferències respecte a la composició en substàncies volàtils. L'anàlisi, en tots dos casos, també s'efectuarà a diferents temps d'extracció de la mostra per poder estudiar com afecta aquest paràmetre en els resultats.

9.5. Estudi de la part líquida

Es va realitzar una anàlisi d'una mostra de trementina per observar-ne la variació de l'àrea total (suma de les àrees dels components de la fracció volàtil) respecte del temps d'extracció del mètode HS-SPME-CG-MS. L'anàlisi es va realitzar per triplicat. La suma de les àrees s'ha efectuat tenint en compte que els pics que apareixen als tres anàlisis són els mateixos.

9.5.1. Resultat

Pi pinyoner 1	Part líquida
Temps extracció (s)	Àrea (mV x s)
5	284048
40	1004173
900	1359962

Taula 22. Estudi de la variació d'àrea respecte del temps d'extracció

Component	Temps d'extracció de la mostra			
	Temps de retenció (min)	5 seg	40 seg	15 min
		Àrea (mV x s)	Àrea (mV x s)	Àrea (mV x s)
α -pinene	5,43	11648	120720	105215
$C_{10}H_{16}$	6,33	1156	NO IDENTIFICAT	4210
β -pinene	6,56	26906	220589	112444
limonene	7,53	229511	506139	475665
terpinolene	9,12	2556	14624	15346
$C_{15}H_{24}$	16,21	263	6494	38841
α -Selinene	17,66	648	12276	106750
$C_{15}H_{24}$	17,98	6113	81400	238996
(Z)- α -Farnesene	18,18	859	16255	72098
α -Caryophyllene	18,83	785	20039	125283

Taula 23. Variació de l'àrea dels pics representats respecte del temps d'extracció

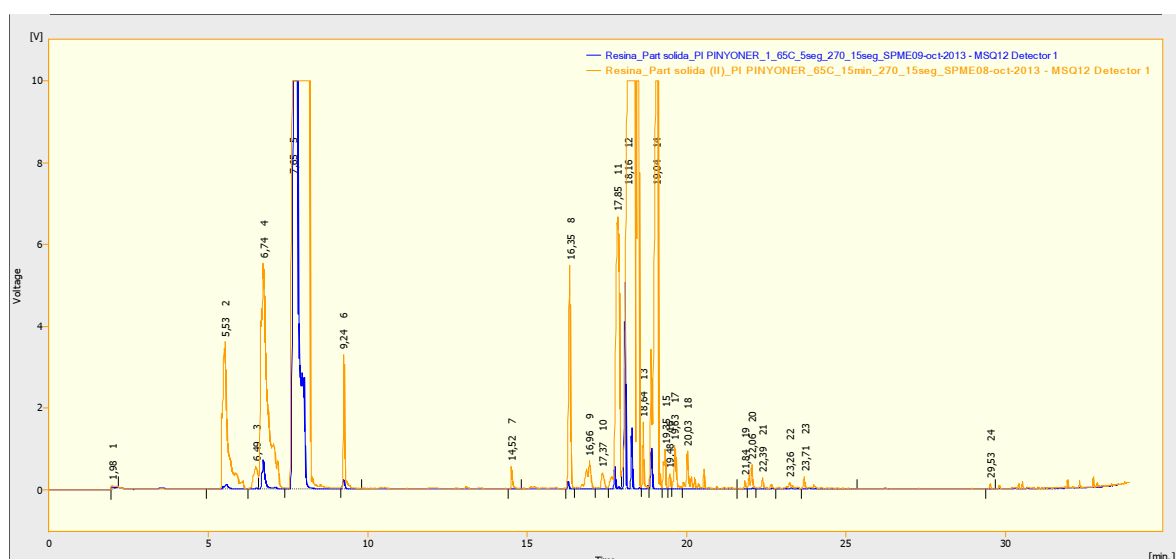
9.5.2. Conclusions

Els estudis realitzats mostren que a mesura que s'incrementa el temps d'extracció, la fibra SPME extreu més analit, però al mateix temps s'extreuen més quantitat de molècules de major pes molecular (C_{15} - C_{20}) que no pas les molècules més volàtils.

9.6. Estudi de la part sòlida

Es va realitzar una anàlisi d'una mostra de resina sòlida per observar-ne la variació de l'àrea experimental respecte del temps d'extracció de la mostra amb la tècnica HS-SPME. A partir dels cromatogrames obtinguts experimentalment es recullen en la següent taula: l'àrea dels pics per cadascun dels temps de retenció i la identificació dels components representats.

9.6.1. Resultats



Cromatograma 14. Solapament de dos cromatogrames amb temps d'extracció diferent

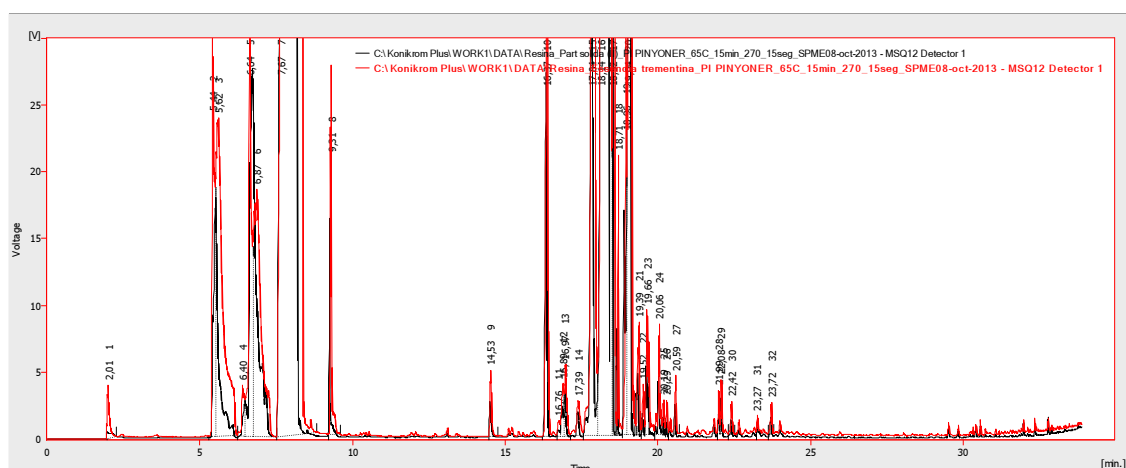
Components	Temps d'extracció de la mostra		
	Temps de retenció (min)	5 seg	15 min
		Àrea (mV x s)	Àrea (mV x s)
α -pinene	5,57	1093	40219
β -pinene	6,74	4999	85606
limonene	7,68	131128	372389
$C_{10}H_{16}$	8,02	12948	NO IDENTIFICAT
terpinolene	9,23	1028	9814
$C_{15}H_{24}$	16,31	635	21203
α -Selinene	17,76	1771	53979
$C_{15}H_{24}$	18,09	14769	250187
(Z)- α -Farnesene	18,28	3859	90569
$C_{15}H_{24}$	18,80	263	3966
α -Caryophyllene	18,92	2916	5777

Taula 24. Variació de l'àrea cadascun dels pics representats respecte del temps d'extracció

9.6.2. Conclusions

Els estudis realitzats mostren que a mesura que s'incrementa el temps d'extracció, la fibra SPME extreu més analit. En identificar els components presents al cromatograma s'observa l'absència de molècules com l'àcid abiètic i/o derivats. Els resultats confirmen que hi ha una part de la resina que no és volàtil i que per tant no es pot analitzar.

A continuació, s'ha realitzat un solapament de dues representacions, una de la part líquida i l'altra de la part sòlida. Es pot veure que les dues mostres analitzades corresponen a la mateixa fracció.



Cromatograma 15. Solapament dels cromatogrames de l'essència de trementina i "part sòlida" (temps d'extracció 15 min)

Capítol 10. Estudi de la composició de les resines

10.1. Resina de pi pinyoner

La identificació dels compostos de les resines de les espècies arbòries descrites al capítol 4 s'ha iniciat amb l'estudi de la resina del pi pinyoner (*Pinus pinea*). L'estudi ha seguit el procediment descrit en el capítol 7.

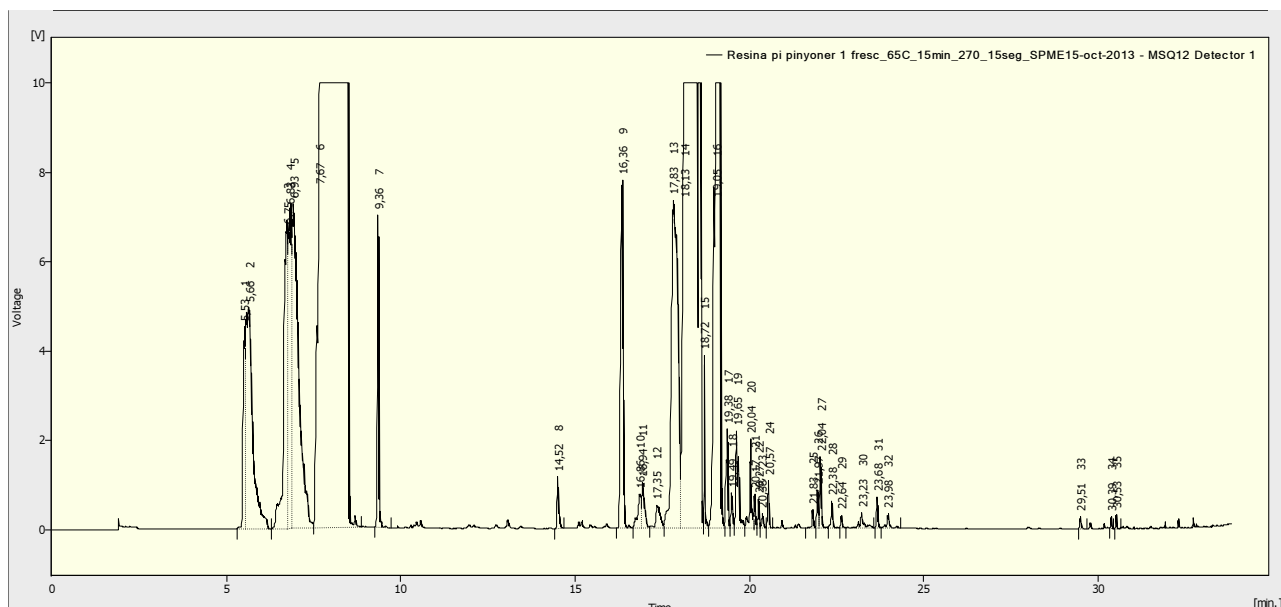
La mostra s'ha recol·lectat i s'ha conservat refrigerada per evitar la mínima pèrdua possible dels seus components. Aquesta resina ha estat recollida a Tarragona.



Il·lustració 33. Pi pinyoner i muntatge per a l'extracció de resina

MOSTRA ANALITZADA	Pi pinyoner 1
NOM CIENTÍFIC	<i>Pinus pinea</i>
LLOC DE MOSTREIG	Tarragona
QUANTITAT MOSTRA	0,035g
TEMPS EXTRACCIÓ	15min
TEMP. INJECTOR	270°C
TEMPS DESORCIÓ	15s
TEMPS ANÀLISI	35min
INTEGRACIÓ (mV)	50mV

Taula 25. Paràmetres de l'anàlisi



Cromatograma 16. Mostra de pi pinyoner 1 (resina fresca)

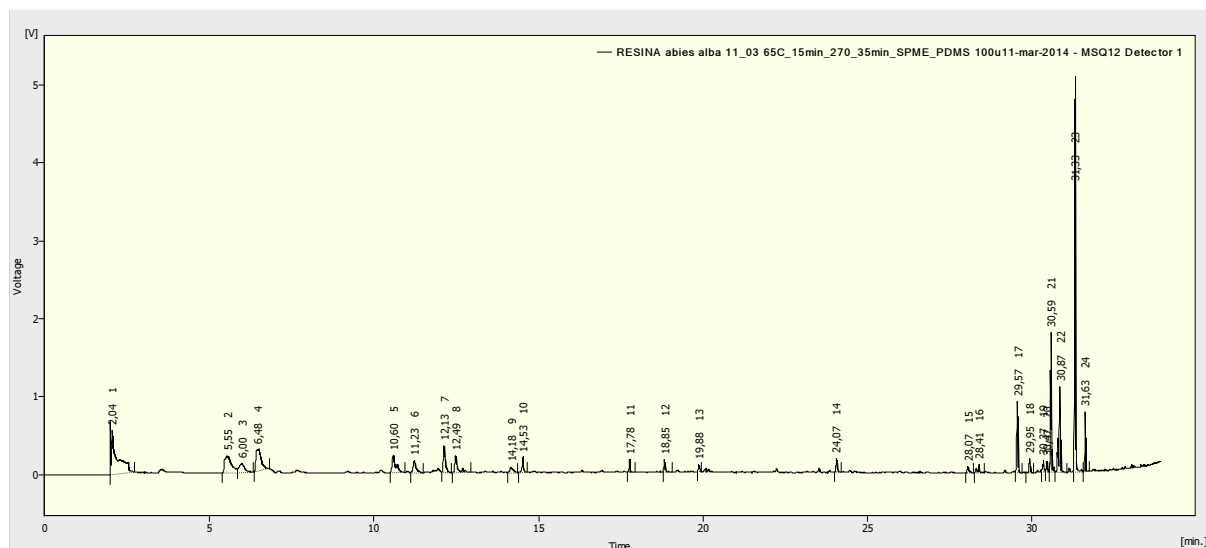
S'ha realitzat la identificació dels compostos majoritaris representats al cromatograma mitjançant la llibreria d'espectres de masses NIST05 (*National Institute of Standards and Technology*). Les dades obtingudes s'han inclòs a l'annex 2.

10.2. Resina d'avet

Després de l'anàlisi de la composició de la resina de pi pinyoner 1 es va realitzar l'anàlisi i identificació de la composició de l'avet (*Abies alba*). Cal esmentar que la quantitat de mostra d'avet la qual cosa no ha permès reproduir resultats.

MOSTRA ANALITZADA	Avet
NOM CIENTÍFIC	<i>Abies alba</i>
LLOC DE MOSTREIG	Montserrat
QUANTITAT MOSTRA	0,035g
TEMPS EXTRACCIÓ	15min
TEMP. INJECTOR	270°C
TEMPS DESORCIÓ	15s
TEMPS ANÀLISI	35min
INTEGRACIÓ (mV)	25mV

Taula 26. Paràmetres de l'anàlisi



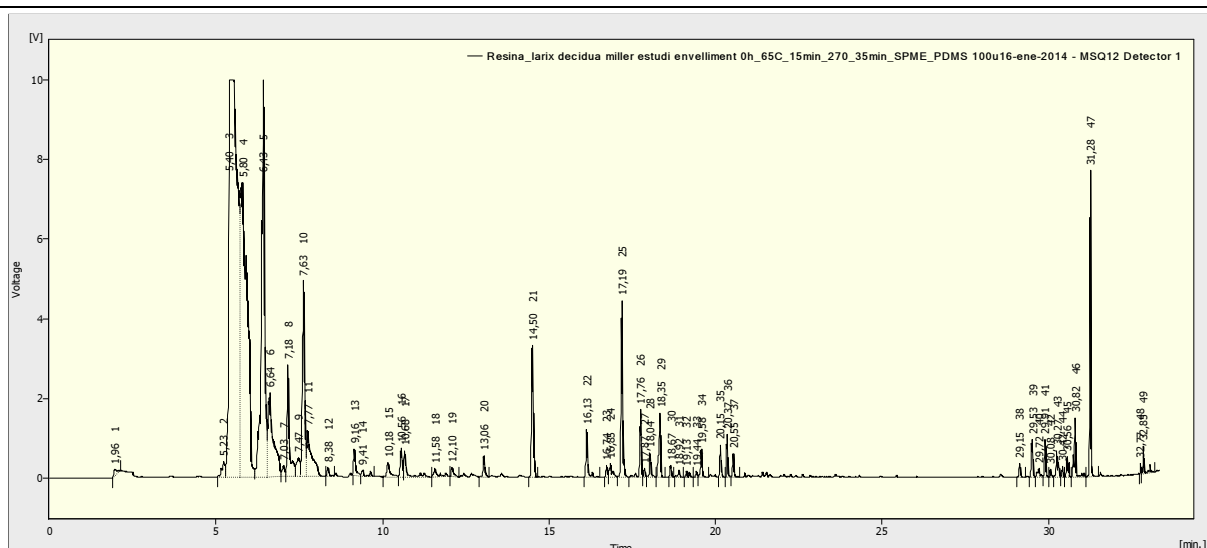
Cromatograma 17. Mostra d'abet (*Abies alba*)

S'ha realitzat la identificació dels compostos majoritaris representats al cromatograma mitjançant la llibreria d'espectres de masses NIST05 (*National Institute of Standards and Technology*). Les dades obtingudes s'han inclòs a l'annex 3.

10.3. Resina de làrix

MOSTRA ANALITZADA	Làrix
NOM CIENTÍFIC	<i>Làrix decidua</i> Miller
LLOC DE MOSTREIG	Itàlia
QUANTITAT MOSTRA	0,035g
TEMPS EXTRACCIÓ	15min
TEMP. INJECTOR	270°C
TEMPS DESORCIÓ	15s
TEMPS ANÀLISI	35min
INTEGRACIÓ (mV)	50mV

Taula 27. Paràmetres de l'anàlisi



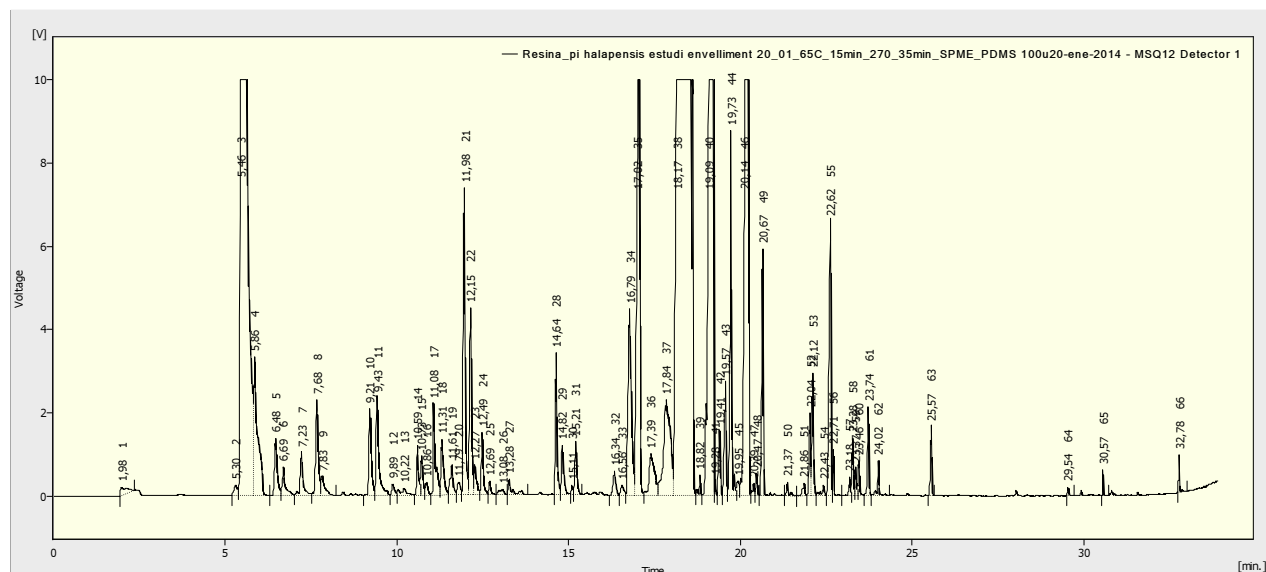
Cromatograma 18. Mostra de Làrix decidua Miller

S'ha realitzat la identificació dels compostos majoritaris representats al cromatograma mitjançant la llibreria d'espectres de masses NIST05 (*National Institute of Standards and Technology*). Les dades obtingudes s'han inclòs a l'annex 4.

10.4. Resina de pi blanc

MOSTRA ANALITZADA	Pi blanc
NOM CIENTÍFIC	<i>Pinus halepensis</i>
LLOC DE MOSTREIG	Tarragona
QUANTITAT MOSTRA	0,035g
TEMPS EXTRACCIÓ	15min
TEMP. INJECTOR	270°C
TEMPS DESORCIÓ	15s
TEMPS ANÀLISI	35min
DISCRIMINACIÓ (mV)	50mV

Taula 28. Paràmetres de l'anàlisi



Cromatograma 19. Mostra de pi blanc (*Pinus halepensis*)

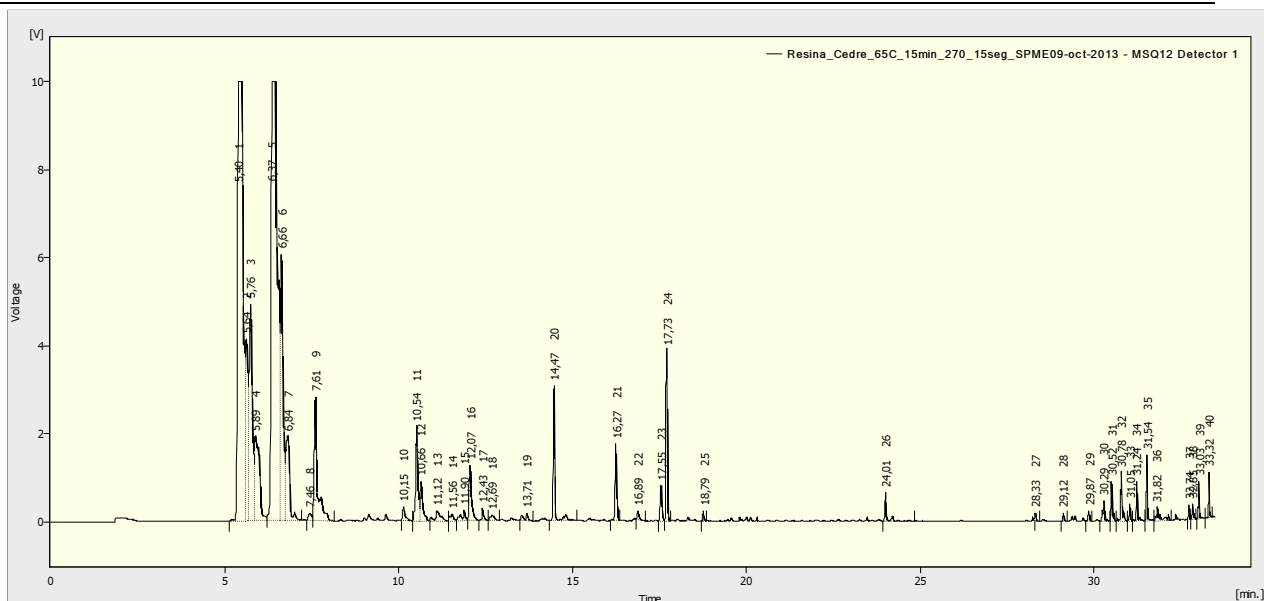
S'ha realitzat la identificació dels compostos majoritaris representats al cromatograma mitjançant la llibreria d'espectres de masses NIST05 (*National Institute of Standards and Technology*). Les dades obtingudes s'han a l'annex 5.

10.5. Resina de cedre

Cal esmentar que la quantitat de mostra de cedre no era suficient per obtenir duplicats de la mostra.

MOSTRA ANALITZADA	Cedre
LLOC DE MOSTREIG	Montserrat
QUANTITAT MOSTRA	0,035g
TEMPS EXTRACCIÓ	15min
TEMP. INJECTOR	270°C
TEMP. DESORCIÓ	15s
TEMPS ANÀLISI	35min
DISCRIMINACIÓ (mV)	50mV

Taula 29. Paràmetres de l'anàlisi



Cromatograma 20. Mostra de cedre

S'ha realitzat la identificació dels compostos majoritaris representats al cromatograma mitjançant la llibreria d'espectres de masses NIST05 (*National Institute of Standards and Technology*). Les dades obtingudes s'han inclòs a l'annex 6.

10.6. Estudi comparatiu

A partir dels compostos identificats en cadascuna de les resines estudiades s'ha realitzat una taula resum que recull els components identificats de tal manera que es pot veure si una mateixa substància és present en més d'una resina. Els components s'han classificat en monoterpens, monoterpens oxidats, sesquiterpens, sesquiterpens oxidats i diterpens.

S'ha disposat de resina fresca dels pins, pinyoner i blanc, i del làrix. Les mostres de resina de cedre i avet es desconeix. Com s'ha esmentat anteriorment, les mostres d'avet i cedre no eren fresques i es desconeixia el temps d'envelliment. La quantitat d'aquestes dues mostres era mínima i per tant no s'han pogut realitzar duplicats, la comparança d'aquestes resines respecte a la resta serà més estimativa.

Estudi dels monoterpens (C ₁₀ H ₁₆)					
	Pi pinyoner	Pi blanc	Cedre	Abies alba	Làrix decidua Miller
α-pinene	✓	✓	✓	✓	✓
β-pinene	✓	✓	✓	✓	✓
Myrcene	✓		✓		
Limonene	✓	✓	✓		✓

Terpinolene	✓	✓	✓
-------------	---	---	---

Estudi dels monoterpens oxidats (C₁₀H₁₆O)

	Pi pinyoner	Pi blanc	Cedre	Abies alba	Làrix decidua Miller
Camphenol		✓	✓		
Isopinocarveol	✓	✓	✓	✓	✓
Berbenol		✓	✓		
Terpineol		✓	✓		✓
L-Carveol	✓	✓			
L-Borneol		✓			✓
Verbenone		✓	✓	✓	

Estudi dels sesquiterpens (C₁₅H₂₄)

	Pi pinyoner	Pi blanc	Cedre	Abies alba	Làrix decidua Miller
Seychellene		✓	✓		
Aromadendrene	✓	✓	✓	✓	✓
A-Amorphene		✓	✓		✓
Cedrene			✓		
Bourbonene					✓
Cubebene	✓	✓			✓
Farnesene	✓	✓			✓
τ-Elemene					✓
α-Caryophyllene	✓	✓			✓
Murolene	✓	✓			
Selinene	✓	✓	✓	✓	✓
Cadinene	✓	✓			✓
Bisabolene	✓	✓			

Estudi dels sesquiterpens oxidats (C₁₅H₂₄O)

	Pi pinyoner	Pi blanc	Cedre	Abies alba	Làrix decidua Miller
Caryophyllene oxide	✓	✓	✓		✓
Longipinene epoxide		✓	✓		
Epiglobulol		✓			

Trans-Z-α-Bisabolene epoxide	✓	✓	✓	✓	
Cubenol					✓
(-)-Cedreanol		✓			✓

Estudi dels diterpens (C ₂₀ H ₃₂)					
	Pi pinyoner	Pi blanc	Cedre	Abies alba	Làrix decidua Miller
13-Isopimaradiene		✓			
Biformene				✓	✓
(E,E)-7,11,15-Trimethyl-3-methylene-hexadeca-1,6,10,14-tetraene	✓			✓	✓
(E,E,E)-3,7,11,15-Tetramethylhexadeca-1,3,6,10,14-pentaene	✓				✓
Naphtalene, decahydro-1,1,4a-trimethyl-6-methylene-5-(3-methyl-2,4-pentadienyl)-(4aS-(4aà,5à,8aá)			✓		
7-Isopropyl-1,1,4a-trimethyl-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydrophenanthrene			✓		
Kaur-16-ene, (8á,13à)-			✓		✓

En l'estudi dels diterpens oxidats és més difícil completar la taula perquè les identificacions són poc precises i l'àrea total que representen en el cromatograma és mínima.

10.7. Conclusions

La identificació de la composició volàtil de les resines s'ha realitzat a partir de l'anàlisi d'arbres de la mateixa espècie però situats a diferent zona geogràfica. S'han analitzat mostres de resina de pi pinyoner i pi blanc procedents de Tarragona i Barcelona, mostres de resina de làrix procedents del Montseny i Itàlia, i mostres de resines de cedre i avet procedeixen del Montseny. És important esmentar que no hi ha diferències significatives degudes a la situació geogràfica de les espècies estudiades.

Les taules anteriors s'han omplert amb els components majoritaris representats en els cromatogrames de les diferents resines, la qual cosa no significa que hi hagi components minoritaris no identificats en les composicions.

En analitzar les similituds, s'observa que totes les resines estudiades presenten compostos comuns majoritaris com són el α -pinene i el β -pinene, mentre que el limonene és un compost majoritari pels pins, el làrix i el cedre. Aquests compostos, a més, es van triar com a patrons primaris. Altres components comuns a les resines estudiades són: isopinocarveol (monoterpè oxidat), selinene i aromadendrene (sesquiterpens).

Els pins comparteixen el **L-carveol**, **muurolene** i **bisabolene**. D'altra banda, els pins i el làrix tenen compostos comuns com són: el cubebene, cadinene i α -caryophyllene (sesquiterpens oxidats).

En analitzar les diferències, s'observa que la resina de làrix presenta un compost que la resta de resines no contenen, el bourbonene. El **bourbonene** per tant, podria ser un compost específic per identificar la resina del làrix. De manera semblant, la resina de **cedre** conté un compost anomenat cedrene que podria servir com a compost específic per identificar la resina de cedre.

L'establiment de similituds i diferències en els compostos diterpènics és difícil ja que la identificació ha estat de baixa resolució. Aquest establiment seria factible amb el suport d'un estudi de patrons primaris dels compostos diterpènics identificats.

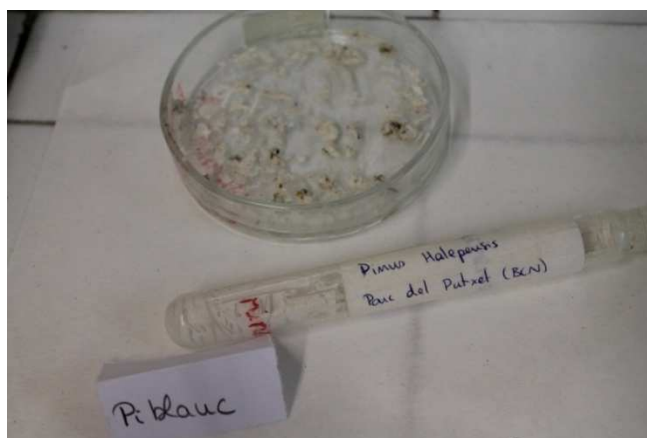
Capítol 11. Estudi d'envelliment de les resines

11.1. Objectiu

L'objectiu de l'estudi és analitzar l'envelliment de les diferents espècies estudiades (*Pinus pinea*, *Làrix decidua* Miller i *Pinus halepensis*) durant un període determinat, a unes condicions ambientals fixades, per estudiar com varia la composició volàtil de cada mostra amb el temps.

11.2. Preparació de les mostres

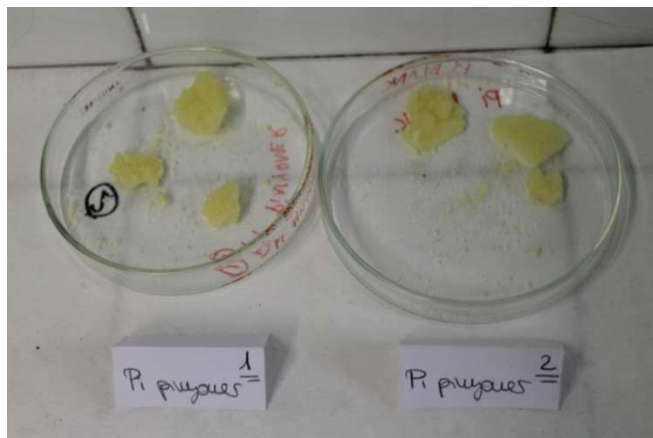
Les mostres de resina es van conservar refrigerades fins al moment d'inici de l'estudi d'envelliment. Aquest estudi es va dur a terme en un laboratori climatitzat on es controlaven la temperatura (16-20°C) i la humitat (56%). Es van preparar les càpsules de Petri identificades i cadascuna es va emplenar amb una mostra diferent.



Il·lustració 34. Càpsula de Petri amb mostra de *Pinus halepensis*



Il·lustració 35. Càpsula de Petri amb mostra de *Làrix decidua* Miller



Il·lustració 36. Càpsules de Petri amb mostres de *Pinus pinea*

11.3. Procediment analític

Cada mostra de resina es va analitzar periòdicament. La primera mostra es va analitzar a l'inici de l'estudi (resina fresca) i després, cada 1-2 setmanes es realitzava una anàlisi amb les mateixes condicions fins aconseguir resultats passats 2 mesos i mig.

Les mostres es van analitzar seguint el mateix procediment descrit a l'apartat 6.8.

11.4. Estudi d'envelliment del pi pinyoner 1

A continuació es representen els resultats obtinguts en els cromatogrames per cada resina, pels diferents temps d'envelliment.

Tenint en compte que durant les anàlisis no s'ha emprat patró intern, s'ha optat per extreure una relació entre àrees relatives respecte d'àrees totals. Després de nombroses anàlisis, s'han pogut distingir els diferents grups de terpens presents en un mateix cromatograma. Per aquest motiu, no s'estudien valors absoluts sinó relatius, expressats sobre el total de molècules volàtils.

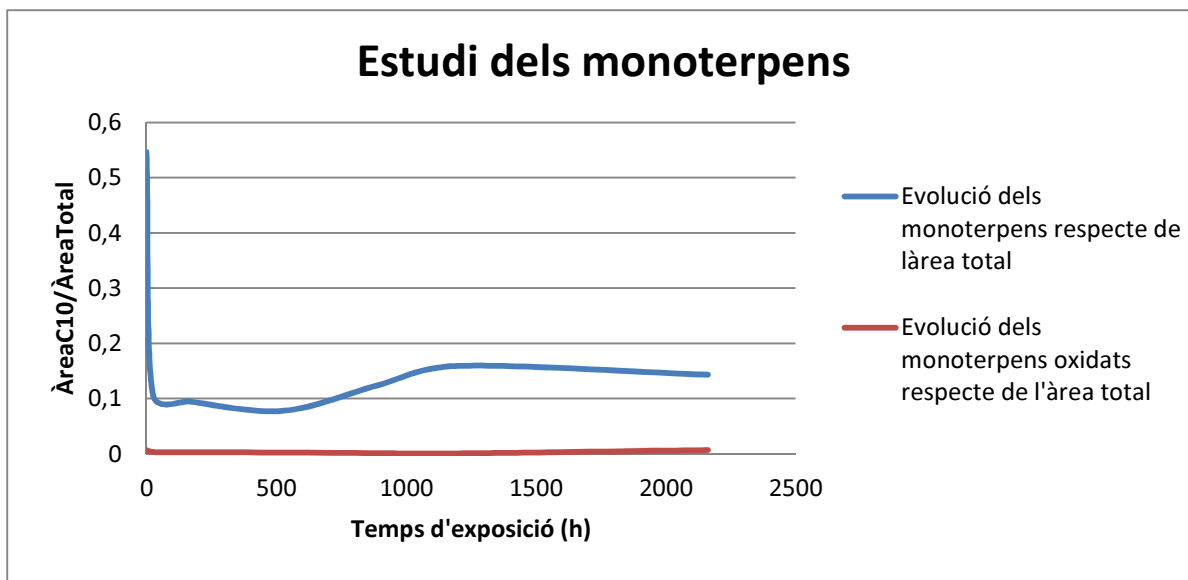
A continuació, es poden veure les representacions d'aquesta relació respecte del temps d'envelliment.

11.4.1. Resultats

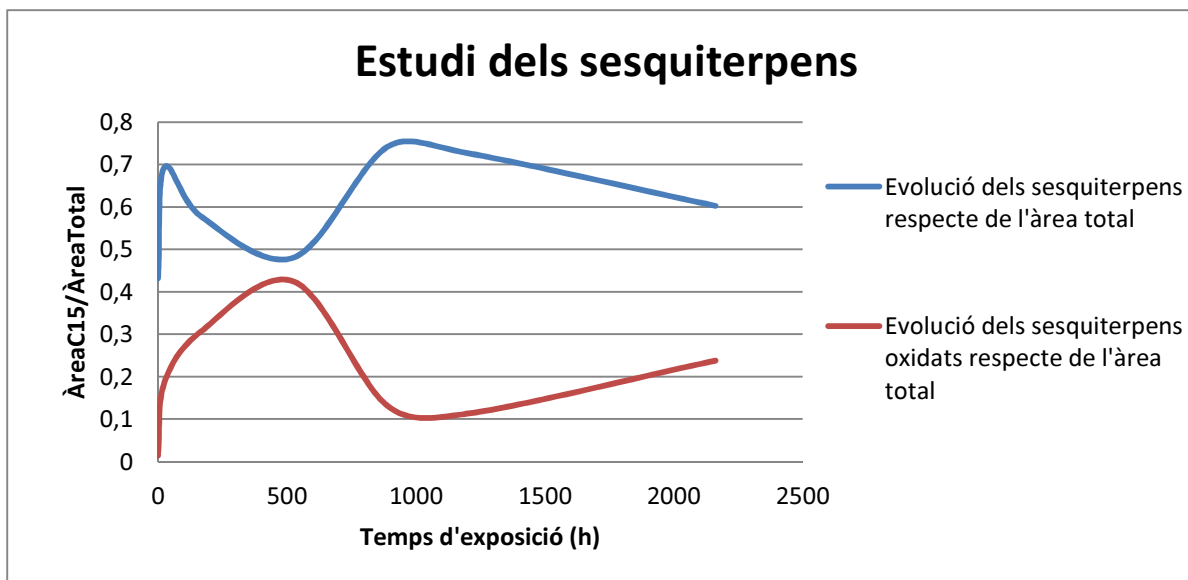
Període exposició (h)	RC10/CT	RC10ox/CT	RC15/CT	RC15ox/CT	RC20/CT	RC20ox/CT
0	0,54625	0,00642	0,43162	0,01400	0,00146	0,00024
24	0,10823	0,00327	0,69296	0,18454	0,00764	0,00336
168	0,09464	0,00266	0,57702	0,30720	0,01393	0,00412
528	0,07793	0,00247	0,48096	0,42384	0,01055	0,00424
890	0,12391	0,00114	0,74170	0,13096	0,00187	0,00042
1202	0,15916	0,00075	0,72676	0,11286	0,00037	7,93E-05
2162	0,14336	0,00677	0,60277	0,23783	0,00831	0,00117

Taula 30. Relacions entre les àrees terpeniques parcials i l'àrea total

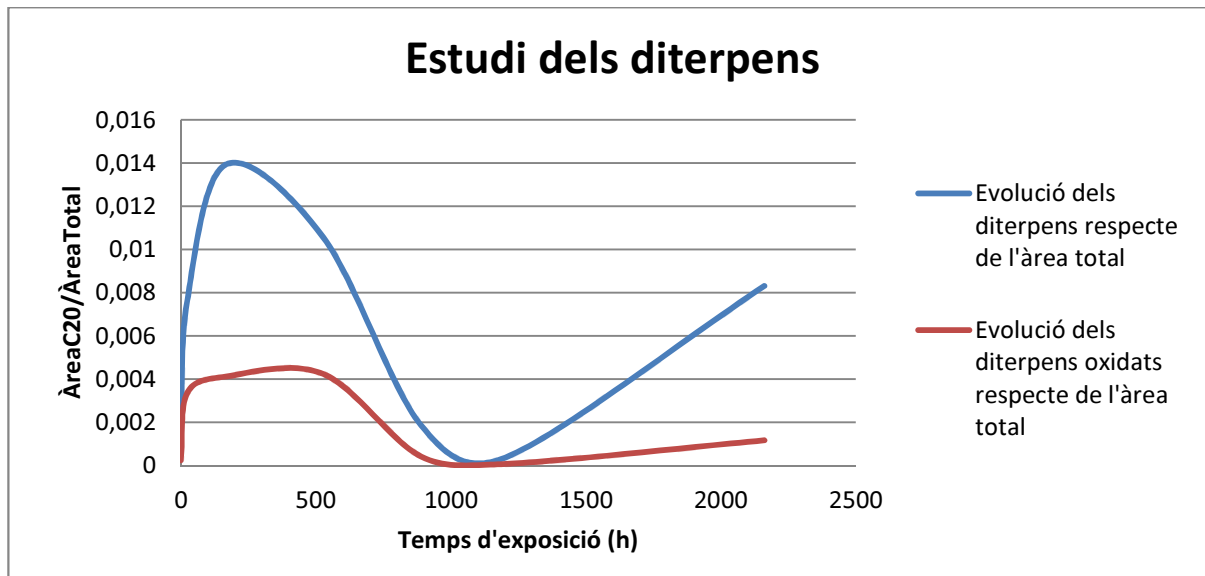
Com ja s'ha introduït al fonament teòric, s'anomena terpen a aquell compost l'estructura del qual obeeix la regla de l'isoprè, i per tant, segueix la següent fórmula: $(C_{10}H_{16})_x$. Però, també es considera terpen aquell compost oxigenat produït per la degradació de l'estructura bàsica mencionada anteriorment. Per aquest motiu, s'han representat les dues evolucions en una mateixa gràfica.



Gràfica 3. Representació de l'evolució dels monoterpens respecte de l'àrea total



Gràfica 4. Representació de l'evolució dels sesquiterpens respecte de l'àrea total



Gràfica 5. Representació de l'evolució dels diterpens respecte de l'àrea total

11.4.2. Conclusions

En la gràfica 1 es pot observar que l'evolució dels monoterpens oxidats ($C_{10}H_{16}O$) roman constant la major part del procés d'envelliment i al final d'aquest s'observa un lleu augment, ja que els monoterpens es van oxidant amb el temps i a mesura que s'envelleix la resina n'augmenta la concentració. D'altra banda, els monoterpens ($C_{10}H_{16}$) disminueixen de considerablement durant les primeres 500 hores d'envelliment ja que es tracta de molècules petites i per tant molt volàtils. Des d'aleshores es produeix un lleu augment fins a les 1202 hores per a continuació romandre més o menys constant.

En la gràfica 2, s'observa certa simetria inversa entre l'evolució dels sesquiterpens ($C_{15}H_{24}$) i sesquiterpens oxidats ($C_{15}H_{24}O$) respecte de l'àrea total. Al final del període d'exposició, es pot veure una disminució en el contingut relatiu de sesquiterpens i per contra, un augment dels sesquiterpens oxidats.

En la gràfica 3, s'observen dues evolucions paral·leles, en què els diterpens ($C_{20}H_{32}$) les pujades i baixades són més pronunciades. Durant les primeres 160 hores es produeix un increment relatiu per després assolir un mínim entorn les 1200 hores d'envelliment. L'últim tram de la gràfica i per tant del període d'envelliment, diterpens i diterpens oxidats augmenten.

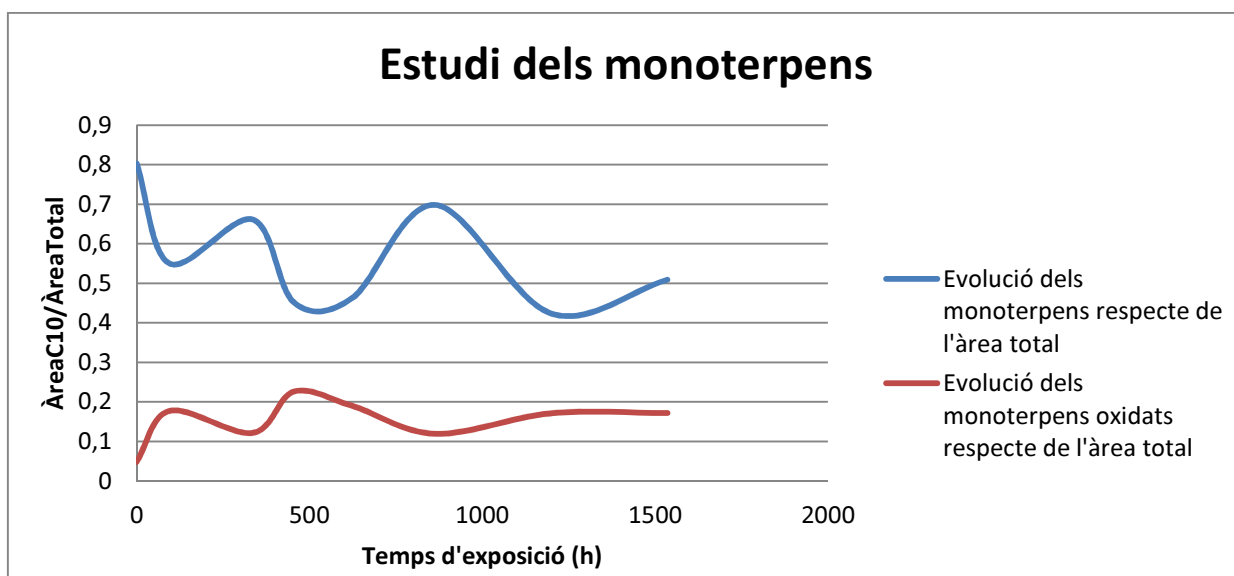
11.5. Estudi d'envelliment del Làrix decidua Miller

11.5.1. Resultats

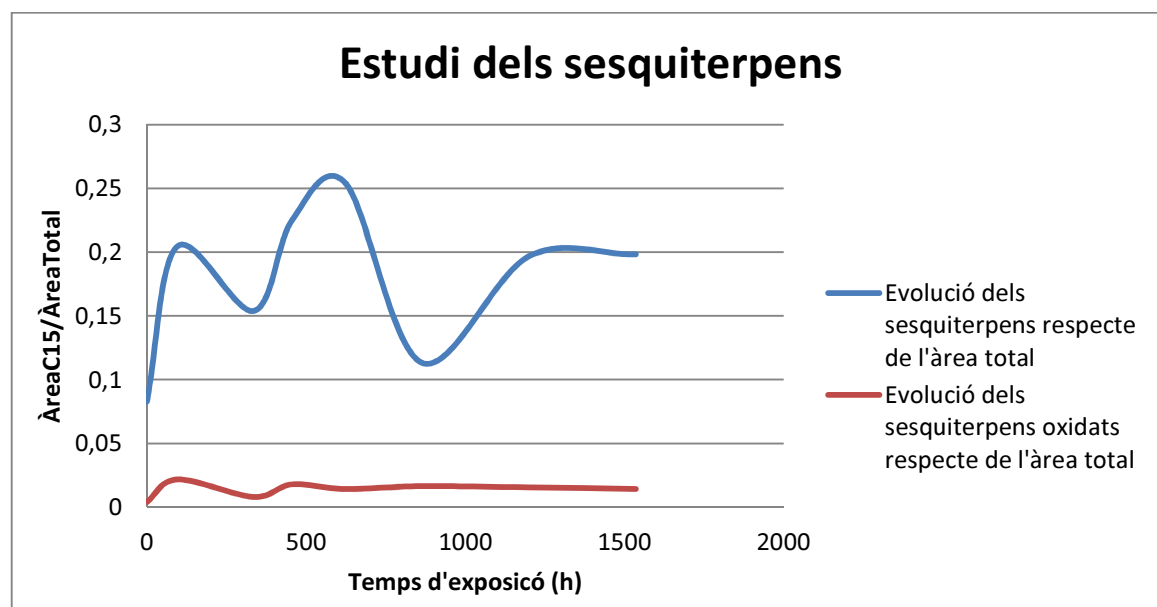
Període d'exposició (h)	RC10/CT	RC10ox/CT	RC15/CT	RC15ox/CT	RC20/CT	RC20ox/CT
0	0,80328	0,04822	0,08282	0,00398	0,03118	0,03052
96	0,54961	0,17737	0,20451	0,02171	0,02995	0,01685

336	0,66134	0,12156	0,15386	0,00805	0,03053	0,02466
456	0,45067	0,22642	0,22492	0,01790	0,04739	0,03270
624	0,46279	0,18983	0,25411	0,01415	0,04644	0,03268
864	0,69823	0,11937	0,11320	0,01650	0,02884	0,02385
1200	0,42354	0,17141	0,19667	0,01550	0,11989	0,07298
1536	0,50898	0,17205	0,19818	0,01428	0,05995	0,04656

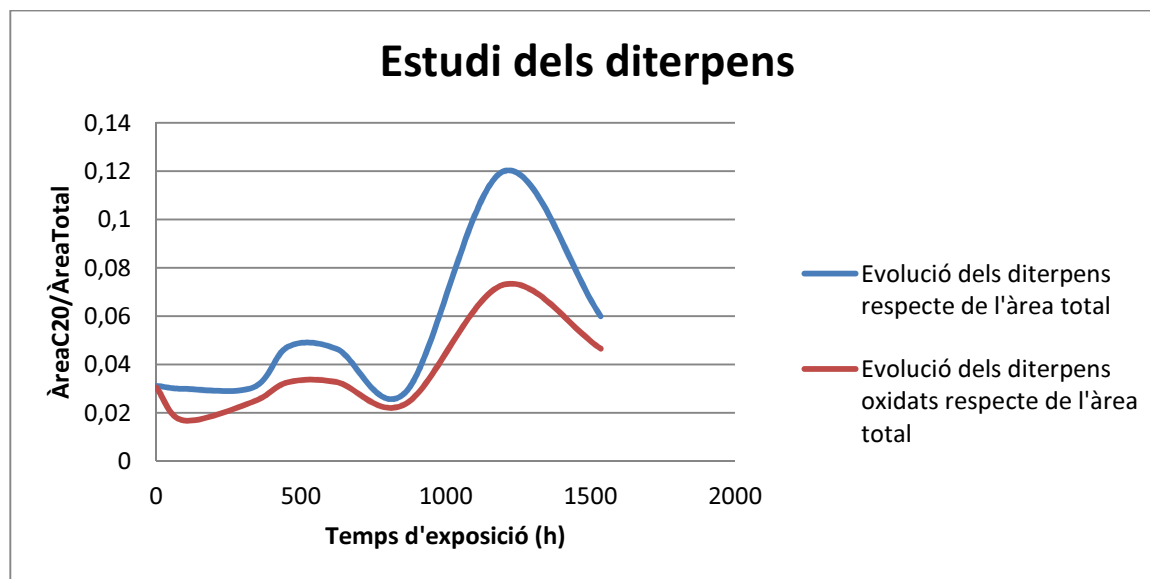
Taula 31. Relacions entre les àrees terpèniques parcials i l'àrea total



Gràfica 6. Representació de l'evolució dels monoterpens respecte de l'àrea total



Gràfica 7. Representació de l'evolució dels sesquiterpens respecte de l'àrea total



Gràfica 8. Representació de l'evolució dels diterpens respecte de l'àrea total

11.5.2. Conclusions

En la gràfica 4, s'observa certa simetria inversa, en què les dues representacions fluctuen, però la tendència és una disminució de la concentració de monoterpens i un augment de la concentració de monoterpens oxidats. A l'etapa final d'envelliment s'observa un lleu augment dels monoterpens i una estabilitat per part dels monoterpens oxidats.

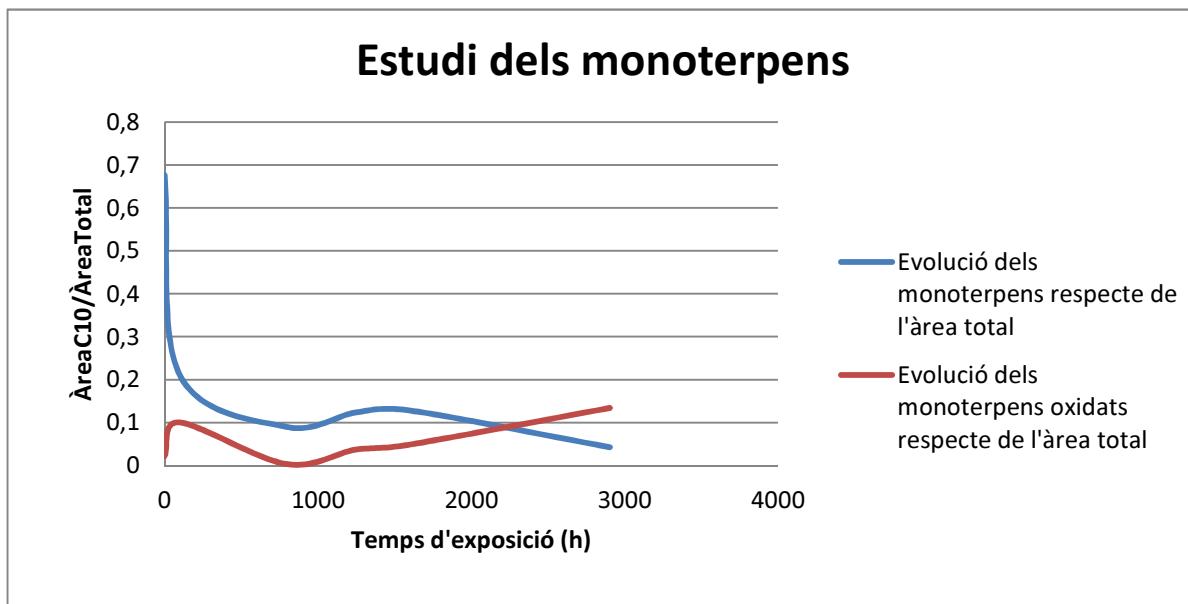
En la gràfica 5, es pot considerar que els sesquiterpens oxidats no han patit gaire variació. Les variacions es produeixen en els sesquiterpens que presenten dos màxims, un d'ells absolut en arribar a un temps d'exposició entorn les 600 hores. D'altra banda, també hi ha dos mínims, el mínim absolut s'ha produït entorn les 800 hores. Després d'aquest temps, el contingut relatiu de monoterpens ha pujat fins assolir les 1200 hores d'envelliment, a partir de les quals s'ha mantingut constant.

En la gràfica 6, les evolucions tan dels diterpens com dels diterpens oxidats són molt similars, a excepció que les variacions patides pels diterpens són més pronunciades. Ambdues presenten un màxim absolut en assolir les 1200 hores. I, des d'aleshores totes dues disminueixen.

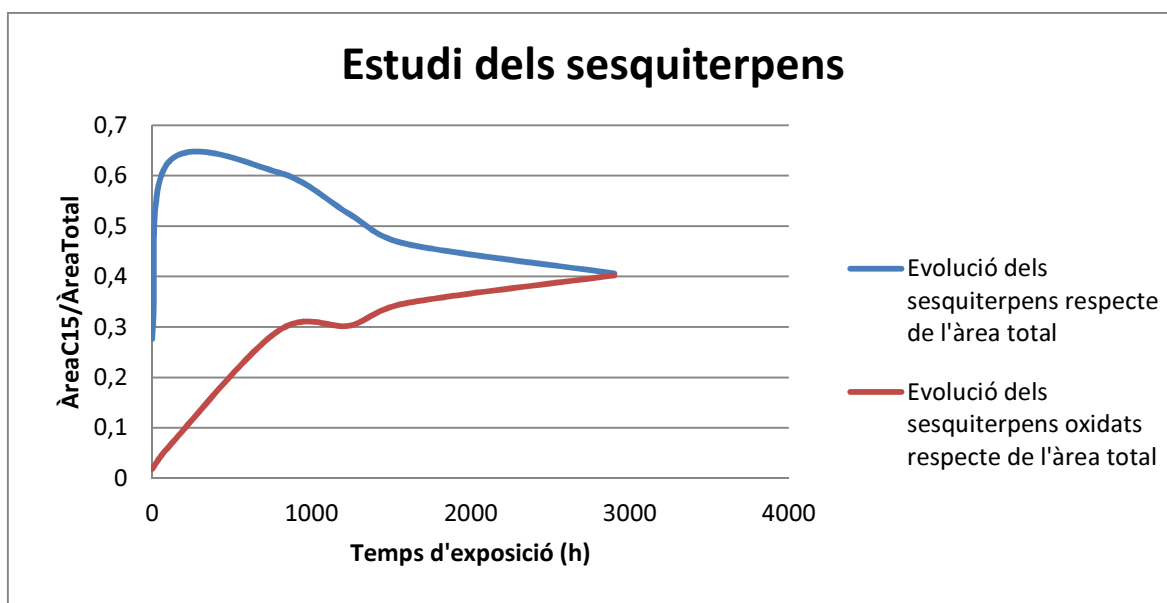
11.6. Estudi d'envelliment del pi blanc

Temps d'exposició (h)	RC10/CT	RC10ox/CT	RC15/CT	RC15ox/CT	RC20/CT	RC20ox/CT
0	0,67635	0,02190	0,27629	0,01816	0,00066	1,667E-05
96	0,21258	0,10034	0,62405	0,05976	0,00205	0,00122
792	0,09009	0,00338	0,60654	0,29229	0,00399	0,00372
1248	0,12366	0,03725	0,52197	0,30297	0,01146	0,00269
1584	0,12896	0,04782	0,46549	0,34654	0,00828	0,00156
2904	0,04258	0,13394	0,40589	0,40238	0,01329	0,00192

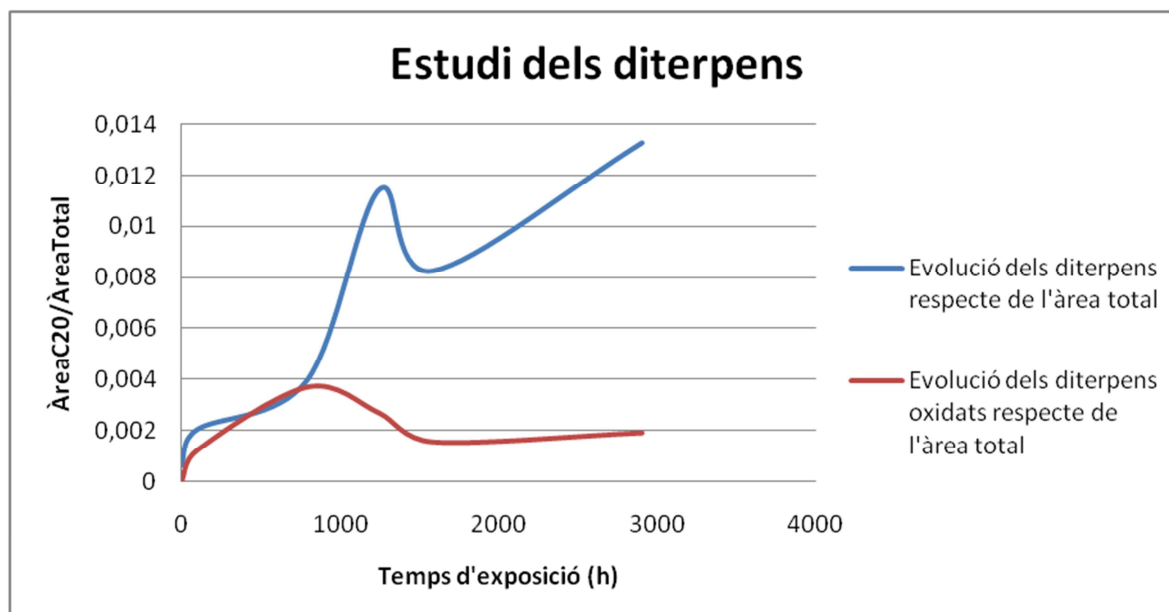
Taula 32. Relacions entre les àrees terpeniques parcials i l'àrea total



Gràfica 9. Representació de l'evolució dels monoterpens respecte de l'àrea total



Gràfica 10. Representació de l'evolució dels sesquiterpens respecte de l'àrea total



Gràfica 11. Representació de l'evolució dels diterpens respecte de l'àrea total

11.6.1. Conclusions

En la gràfica 7, s'observa un descens significatiu del contingut relatiu de monoterpens a l'inici del període d'envelliment. Aquest descens es prolonga durant la resta d'envelliment. D'altra banda, s'observa un lleu augment del contingut de monoterpens oxidats sobretot a l'etapa final del procés d'envelliment.

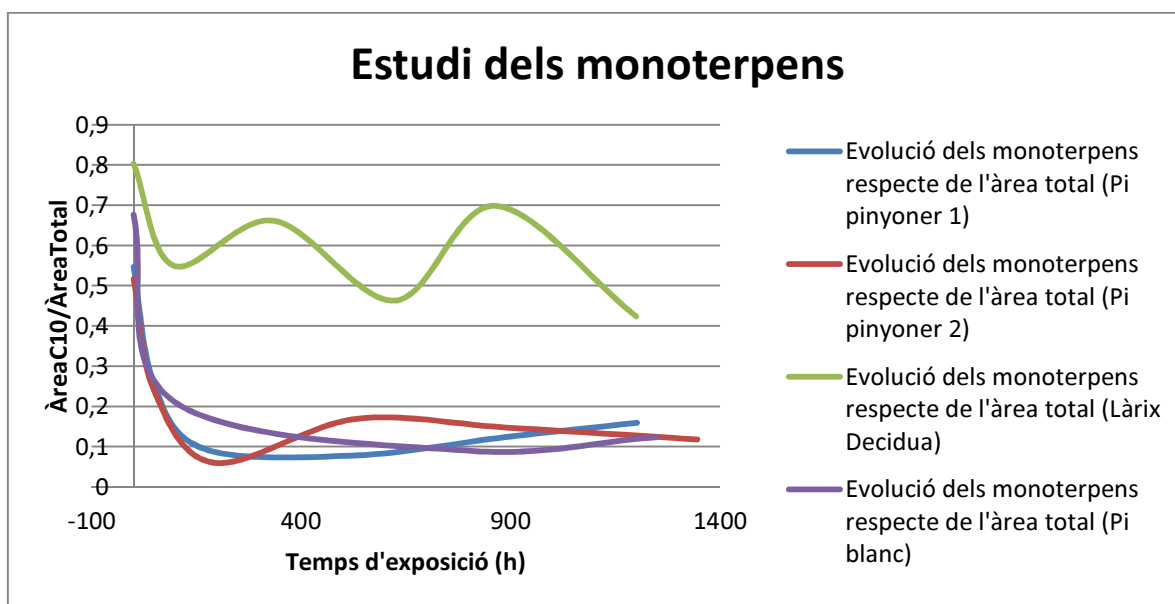
En la gràfica 8, en el transcurs de les primeres 96 hores es produeix un augment del contingut relatiu tant dels sesquiterpens com dels sesquiterpens oxidats, amb la diferència que el pendent dels sesquiterpens té un valor superior. La tendència dels sesquiterpens oxidats és a disminuir després d'un augment inicial, mentre que els sesquiterpens oxidats van augmentant progressivament a mesura que el material 'envelleix.

En la gràfica 9, s'observa un augment progressiu del contingut relatiu de diterpens al llarg del procés d'envelliment mentre que els diterpens oxidats oscil·len relativament poc vers el contingut de diterpens.

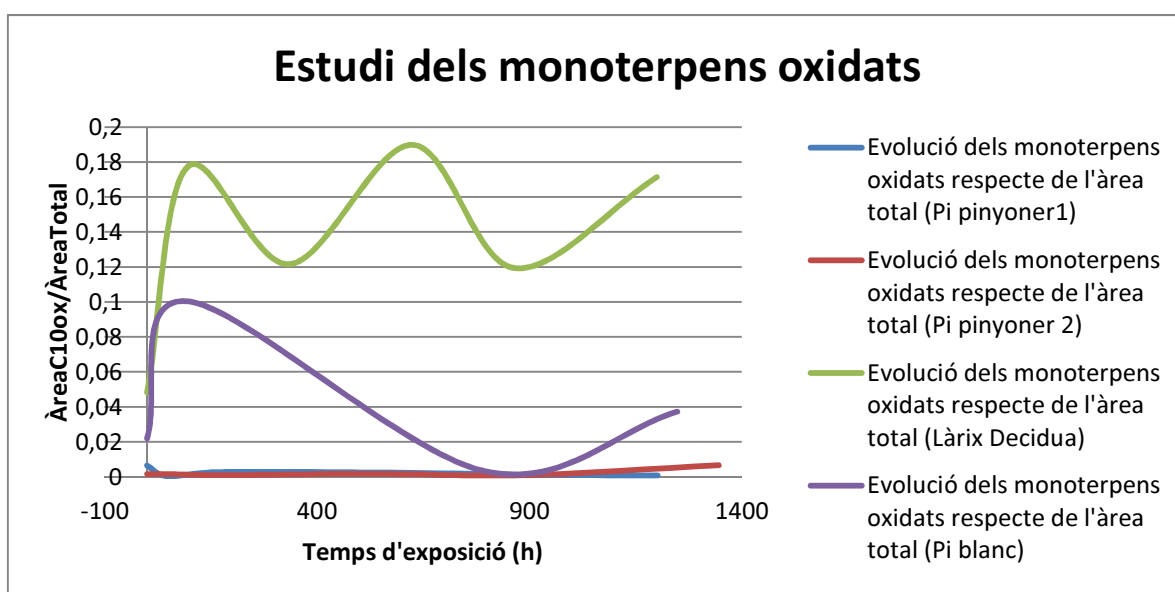
11.7. Estudi d'envelliment complet

Fins al moment, s'ha realitzat una anàlisi individualitzada per cadascuna de les resines envellides. A continuació, s'ha realitzat una conjunció visible de les diferències i semblances de les mateixes.

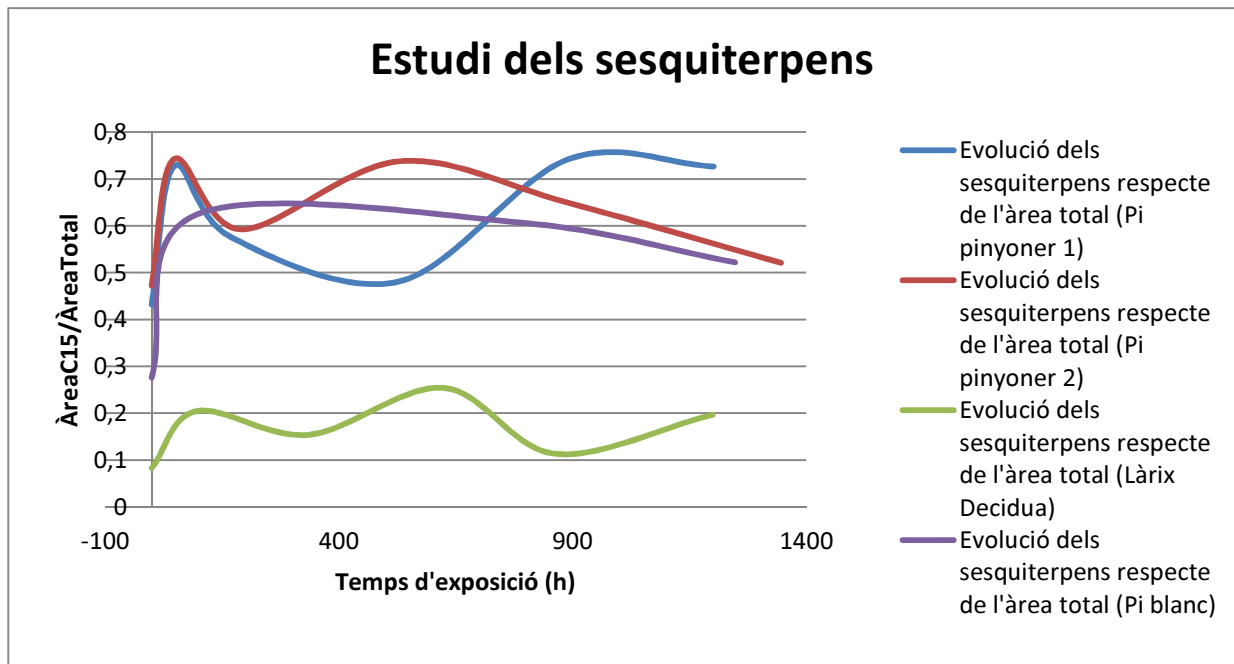
11.7.1. Resultats



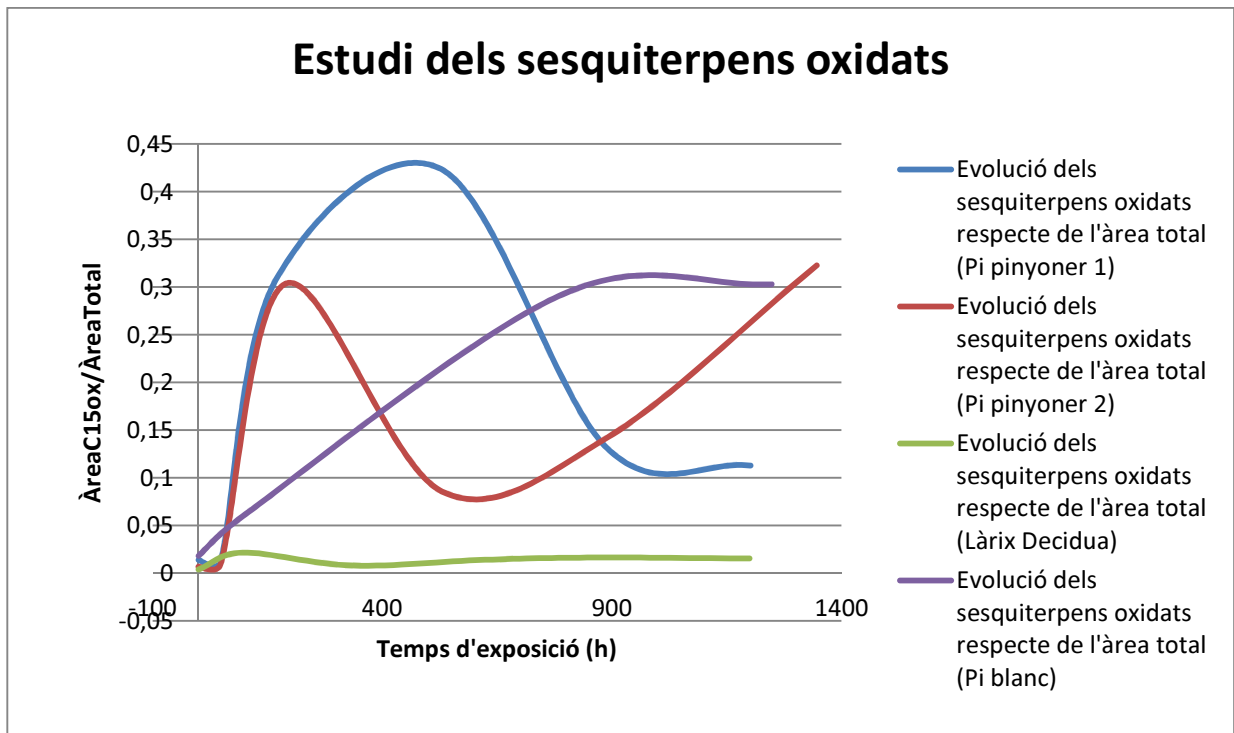
Gràfica 12. Representació de l'evolució dels monoterpens respecte de l'àrea total



Gràfica 13. Representació de l'evolució dels monoterpens oxidats respecte de l'àrea total

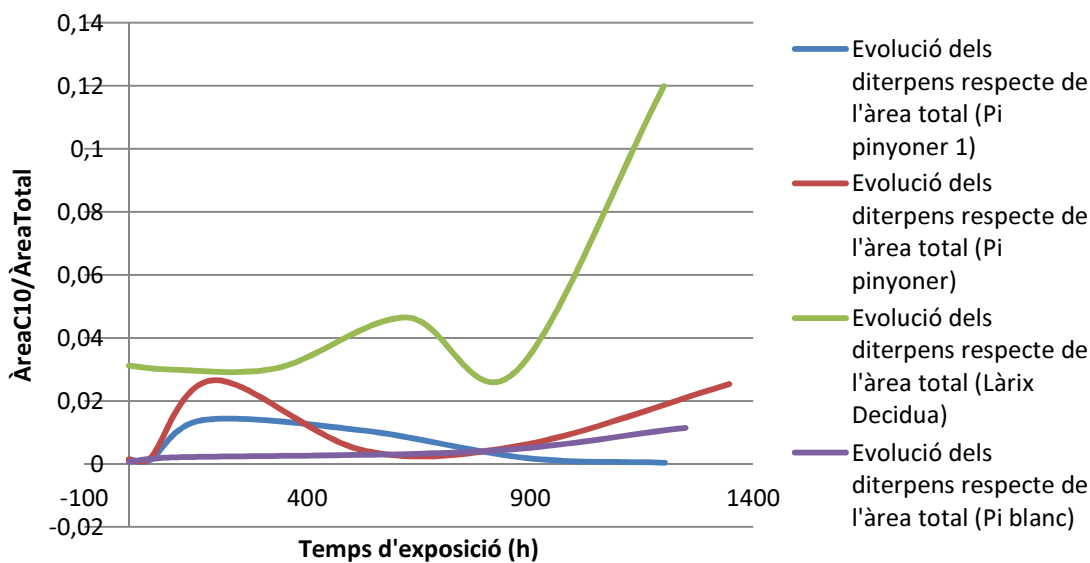


Gràfica 14. Representació de l'evolució dels sesquiterpens respecte de l'àrea total



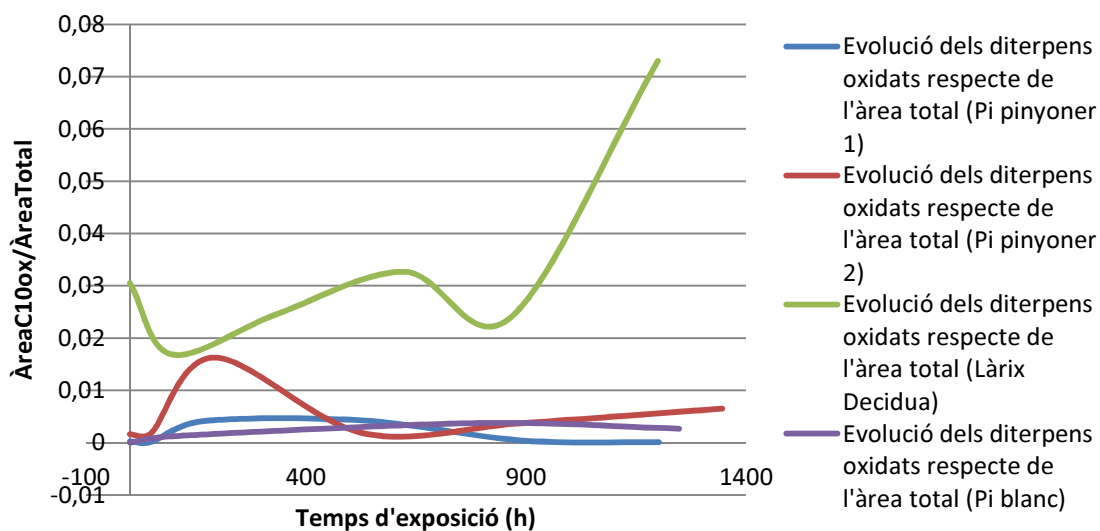
Gràfica 15. Representació de l'evolució dels sesquiterpens oxidats respecte de l'àrea total

Estudi dels diterpens



Gràfica 16. Representació de l'evolució dels diterpens respecte de l'àrea total

Estudi dels diterpens oxidats



Gràfica 17. Representació de l'evolució dels diterpens oxidats respecte de l'àrea total

11.7.2. Conclusions

La unió de les representacions individualitzades en una mateixa gràfica ha permès fer-se una idea general i aproximada del comportament de les diferents espècies al llarg del procés d'envelliment.

Com es pot veure en les diferents gràfiques representades, el làrix presenta un comportament molt diferent al dels pins. L'estudi dels dos pins pinyoners donen representacions similars i aquest al mateix temps, presenten més similitud al comportament del pi blanc que no pas del làrix.

El làrix presenta una proporció de monoterpens major que els pins i per tant, com té més monoterpens també té més monoterpens oxidats. Per contra, els pins tenen major proporció de sesquiterpens que el làrix. D'altra banda, la quantitat de diterpens de totes les resines envellides és inferior a la de sesquiterpens i monoterpens segurament això es deu a que els diterpens són menys volàtils i per tant aquesta tècnica només permet analitzar una part (la més volàtil), així que el SPME no seria una tècnica adient per analitzar la composició total de diterpens.

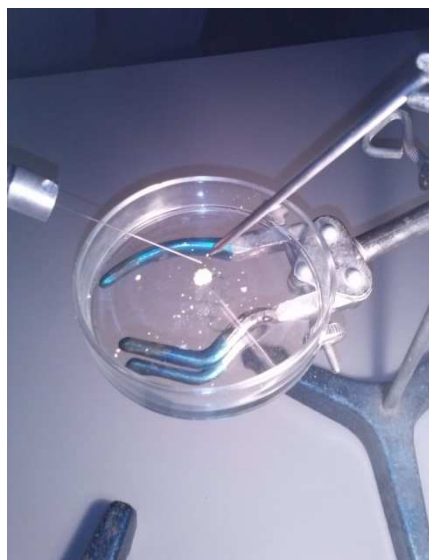
Capítol 12. Aplicació pràctica

Una aplicació pràctica del treball consistiria en la determinació ràpida del tipus de resina que pot constituir el vernís d'obres pictòriques, escultòriques i béns immobles originals. Aquest anàlisi pot ser fonamental pel procés de restauració inclou la descripció del mètode, tècniques i materials a utilitzar i finalment, la intervenció i l'establiment d'instrucció per a la futura conservació.

12.1. Aplicació 1

Com s'ha indicat als antecedents, és interessant realitzar un mostreig in situ per tal de recollir la mostra sense destruir-la així com per evitar la pèrdua de volàtils de la mostra en el transcurs del mostreig i l'anàlisi.

Per aquest motiu, s'ha realitzat un assaig amb una resina de composició coneguda (pi pinyoner) i elaborant un muntatge que reproduïx, salvaguardant les distàncies, el mostreig en una obra d'art en procés de restauració. S'ha d'escalfar la mostra fins a un punt que sigui suficientment baix com per a no perjudicar la peça i al mateix temps que la fibra SPME capturi components volàtils suficients com per determinar quin tipus de resina és.



Il·lustració 37. Extracció directa dels analits del pi pinyoner amb escalfament de la mostra

L'elaboració del muntatge d'extracció directa s'ha dut a terme en una aula petita (2 x 3)m, per evitar la dispersió dels compostos volàtils, i estable per que fa a la possible influència de la humitat i la temperatura en la mostra.

De manera semblant a la preparació de les mostres de l'estudi d'envelliment, es va col·locar una mostra de pi pinyoner de 70 mg en una càpsula de Petri, la qual s'ha situat recolzada en una pinça. Aquesta pinça estava subjecta a un suport juntament amb el sensor de temperatura. En un altre suport hi ha subjecte la fibra PDMS 100µm, la punta de la qual s'ha deixat a escassos mil·límetres de

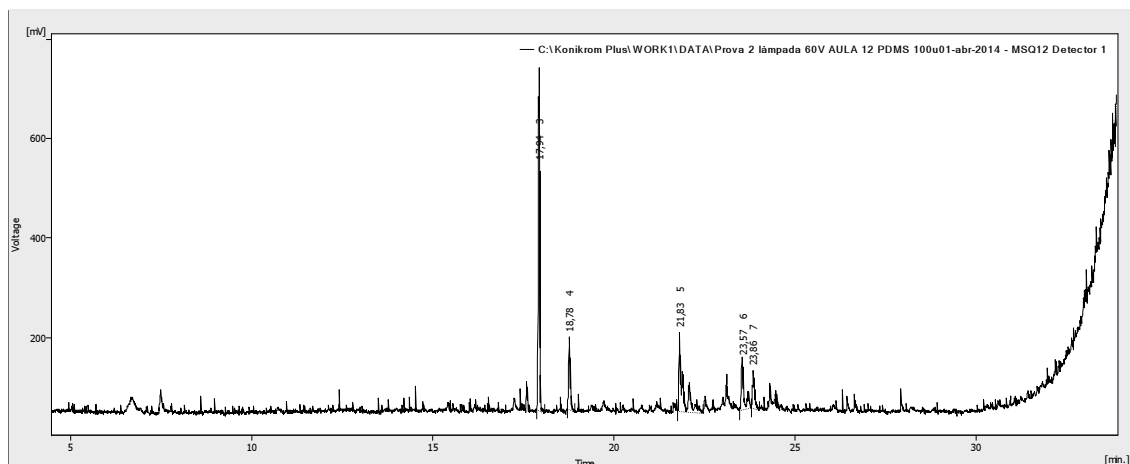
la mostra. Després, s'ha aproximat una font de llum, la qual incidirà en la mostra tot escalfant-la. S'ha realitzat un control de temperatura, procurant una temperatura entorn els 65°C (±10°C).

S'ha realitzat la mateixa prova amb dos temps d'extracció diferent, 50 i 90 minuts respectivament.

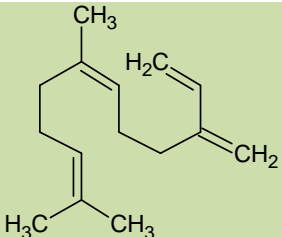
12.1.1. Resultats

MOSTRA ANALITZADA	Pi pinyoner
LLOC DE MOSTREIG	Tarragona
QUANTITAT MOSTRA	70 mg
TEMPS EXTRACCIÓ	50 min
TEMP. INJECTOR	270 C
TEMPS DESORCIÓ	15s
TEMPS ANÀLISI	35min
INTEGRACIÓ (mV)	5 mV

Taula 33. Paràmetres de l'anàlisi



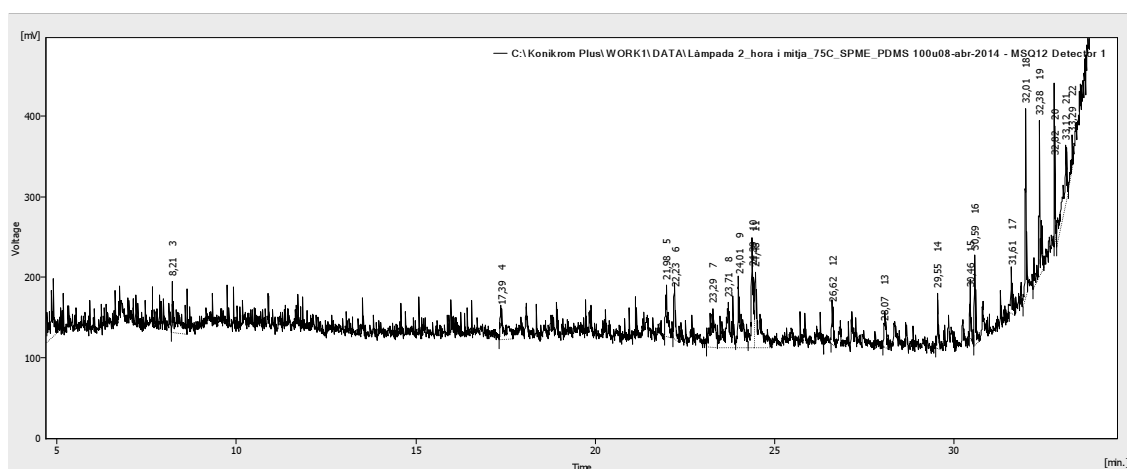
Cromatograma 21. Temps d'extracció: 50 min

Núm. pic	Temps de retenció (min)	Probabilitat (%)	Components de la resina	Fórmula	Pes molecular	Il·lustració
1	17,94	17,20	(Z)- α -Farnesene		204	

2	18,78	46,90	α -Caryophyllene		204	
3	21,83	13,40	Longipinene epoxide		220	
4	23,57	20,30	trans-Z- α -Bisabolene epoxide		220	
5	23,86	7,24	2-Pentadecyn-1-ol		224	
6	33,87	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT

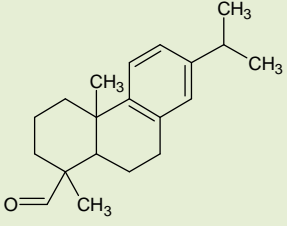
MOSTRA ANALITZADA	Pi pinyoner
LLOC DE MOSTREIG	Tarragona
QUANTITAT MOSTRA	70 mg
TEMPS EXTRACCIÓ	90 min
TEMP. INJECTOR	270 C
TEMPS DESORCIÓ	15s
TEMPS ANÀLISI	35min
INTEGRACIÓ (mV)	5 mV

Taula 34. Paràmetres de l'anàlisi



Cromatograma 22. Temps d'extracció: 90 minuts

Núm. Pic	Temps de retenció (min)	Probabilitat (%)	Components de la resina	Fórmula	Pes molecular	Il·lustració
1	8,21	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
2	17,39	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
3	21,98	29,90	Longipinene epoxide		220	
4	22,22	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
5	23,29	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
6	23,71	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
7	24,01	18,10	trans-Z-α-Bisabolene epoxide		220	
8	24,39	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
9	24,48	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
10	26,62	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
11	28,07	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
12	29,55	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
13	30,46	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
14	30,59	26,30	Atiserene		272	
15	31,61	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
16	32,01	12,50	Biformene		272	
17	32,38	8,79	Pimaral (1-Phenanthrenecarboxaldehid de, 7-ethenyl-1,2,3,4,4a,4b,5,6,7,9,10,10a-dodecahydro-1,4a,7-trimethyl-, [1R-(1à,4aà,4bà,7à,10aà)]-		286	

18	33,12	18,50	Dehydroabietal (1-Phenanthrenecarboxaldehyde, 1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydro-1,4a-dimethyl-7-(1-methylethyl)-, [1R-(1à,4aà,10aà)]-)	284	
19	33,29	/	/	/	NO IDENTIFICAT

12.1.2. Conclusions

L'experimentació duta a terme és una primera aproximació al mostreig in situ que es podria realitzar en una obra art antiga que es troba en la primera etapa del procés de restauració (reconeixement de elements estructurals de l'obra). Malgrat haver-se fet servir una resina de pi pinyoner de composició coneguda, els resultats han variat respecte del temps d'extracció aplicat en les anàlisis realitzades. L'àrea total representada en els cromatogrames és baixa en comparació als cromatogrames obtinguts en l'envelliment. Pot ser s'hauria de reorientar el mostreig, mitjançant l'ús d'una cambra en la qual introduir una petita quantitat de mostra de l'obra, i permeti al mateix temps l'extracció per HS-SPME. Un equipament semblant al de la figura 38.



Il·lustració 38. Cambra d'extracció HS-SPME (Cuadros 2010)

12.2. Aplicació 2

L'estudi experimental s'ha dut a terme a una mostra del panell nº173 de l'enteixinat de la capella de Santa Maria de Paret delgada (La Selva del Camp) datada al s. XIV. Abans de realitzar l'experimentació es coneixia què es tractava d'un panell de pi però es desconeixia quin tipus de pi.

En aquest cas, s'ha realitzat una extracció d'una petita quantitat (7 mg) de resina d'un nus que presentava la taula. Després, s'ha realitzat l'extracció per *headspace*-SPME seguint el procediment descrit al capítol 6. Per últim, s'ha realitzat la desorció dels analits en el cromatògraf de gasos.



Il·lustració 40. Anvers del panell



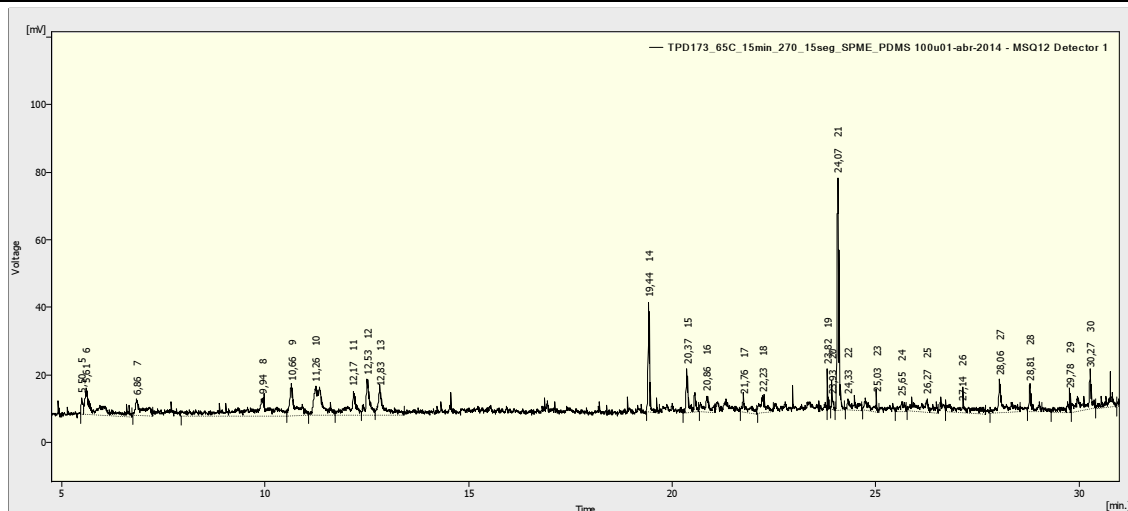
Il·lustració 41. Revers del panell
(Nus d'on s'ha extret la resina)

12.2.1. Resultats

A continuació, s'adjunten les dades en una taula resum.

MOSTRA ANALITZADA	Taula de fusta (TPD173)
LLOC DE MOSTREIG	La Selva del Camp
QUANTITAT MOSTRA	7 mg
TEMPS EXTRACCIÓ	15min
TEMP. INJECTOR	270 C
TEMPS DESORCIÓ	15s
TEMPS ANÀLISI	35min
INTEGRACIÓ (mV)	10 mV

Taula 35. Paràmetres de l'anàlisi



Cromatograma23. TPD173 (temps d'extracció: 15min)

La identificació s'ha realitzat mitjançant la llibreria d'espectres de masses NIST05. La taula següent inclou el temps de retenció, el nom del component identificat, la fórmula, pes molecular i la representació de la molècula per cadascun dels pics del cromatograma.

Núm. pic	Temps de retenció (min)	Probabilitat (%)	Components de la resina	Fórmula	Pes molecular	Il·lustració
1	5,61	PATRÓ	α -Pinene		136	
2	6,86	PATRÓ	β -Pinene		136	
3	9,94	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
4	10,66	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
5	11,26	21,9	Citronellene (Dihydromyrcene)		138	
6	12,17	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
7	12,53	25,00	1-Verbenone (Bicyclo[3.1.1]hept-3-en-2-one,4,6,6-trimethyl-,(1S)-)		150	
8	12,83	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT

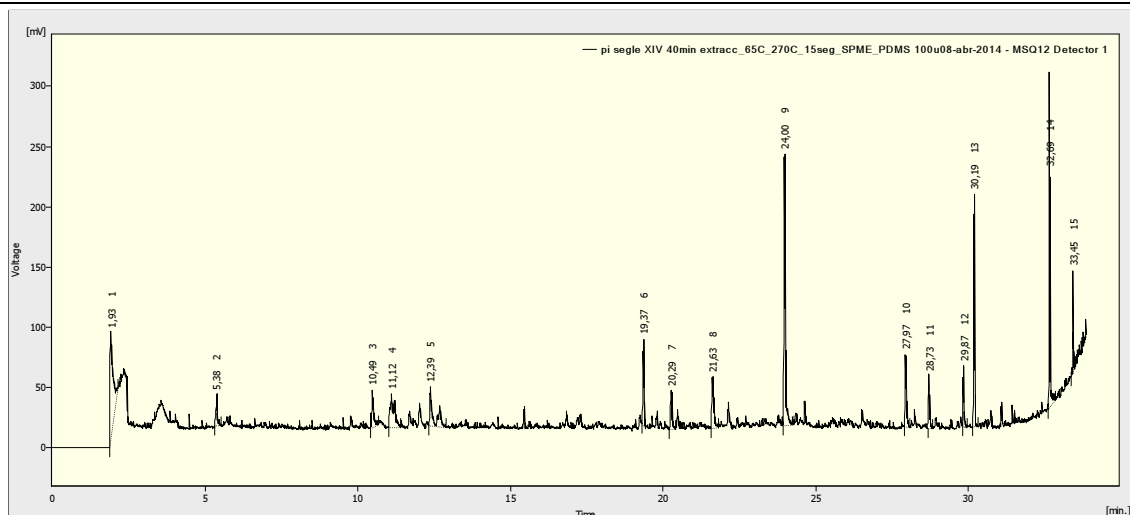
9	19,44	12,90	α -Amorphe (Naphthalene, 1,2,4a,5,6,8a-hexahydro- 4,7-dimethyl-1-(1- methylethyl)-)	204	
10	20,37	7,89	Cedreanol (-)-,1- Naphthalenol,1,2,3,4,4a,7,8, 8a-octahydro-1,6-dimethyl- 4-(1-methylethyl)-,[1R- (1à,4á,4aá,8aá)])	222	
11	20,86	/	/	/	NO IDENTIFICAT
12	21,76	/	/	/	NO IDENTIFICAT
13	22,23	/	/	/	NO IDENTIFICAT
14	23,82	/	/	/	NO IDENTIFICAT
15	23,93	/	/	/	NO IDENTIFICAT
16	24,07	39,7	Cadalene (Naphthalene, 1,6- dimethyl-4-(1- methylethyl)-)	198	
17	24,33	/	/	/	NO IDENTIFICAT
18	25,65	/	/	/	NO IDENTIFICAT
19	28,06	/	/	/	NO IDENTIFICAT
20	28,81	/	/	/	NO IDENTIFICAT

A partir dels resultats obtinguts, s'ha cregut adient realitzar una altra anàlisi amb la mateixa mostra, doncs es disposa de poca quantitat, augmentant el temps d'extracció per *headspace* per observar si apareixen més pics.

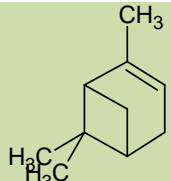
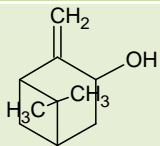
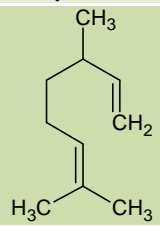
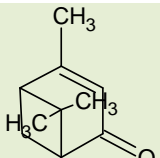
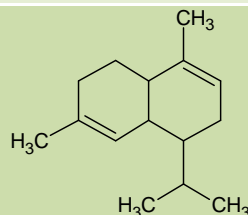
A continuació, s'adjunten les dades en una taula resum.

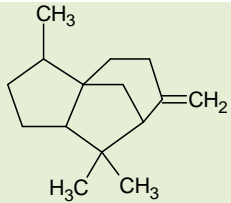
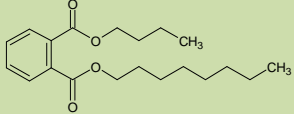
MOSTRA ANALITZADA	Taula de fusta (TPD173)
LLOC DE MOSTREIG	La Selva del Camp
QUANTITAT MOSTRA	7 mg
TEMPS EXTRACCIÓ	40 min
TEMP. INJECTOR	270 C
TEMPS DESORCIÓ	15s
TEMPS ANÀLISI	35min
INTEGRACIÓ (mV)	10 mV

Taula 36. Paràmetres de l'anàlisi



Cromatograma 24. TPD173 (temps d'extracció: 40 min)

Núm. pic	Temps de retenció (min)	Probabilitat (%)	Components de la resina	Fórmula	Pes molecular	Il·lustració
1	5,38	PATRÓ	α -Pinene		136	
2	10,49	34,10	Isopinocarveol		152	
3	11,12	24,00	Citronelle (Dihydromyrcene)		138	
4	12,39	50,00	1-Verbenone (Bicyclo [3.1.1] hept-3-en-2-one,4,6,6-trimethyl-,(1S)-)		150	
5	19,37	12,60	α -Amorphene (Naphthalene,1,2,4a,5,6,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-)		204	

6	20,29	11,40	Cedrene		204	
7	21,63	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
8	24,00	45,90	Cadelene (Naphthalene, 1,6-dimethyl-4-(1-methylethyl)-)		198	/
9	27,97	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
10	28,73	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
11	29,87	18,00	Buthyl octyl phthalate (1,2-Benzenedicarboxylic acid)		334	
12	30,19	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
13	32,69	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
14	33,45	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT

Amb les dades obtingudes en els dos cromatogrames es pot determinar quins components són presents en la resina de la taula analitzada.

Temps de retenció mig (min)	Component
5,5	α -Pinene
6,86	β -Pinene
10,49	Isopinocarveol
11,19	Dihydromyrcene
12,46	1-Verbenone
19,41	α -Amorphene
24,04	Cadelene

Taula 37. Components presents en la taula

12.2.2. Conclusions

L'experimentació duta a terme és limitada a conseqüència de la quantitat de mostra i la vellesa de la resina (s. XIV), ja que el pas del temps ha produït una pèrdua de volàtils i semi-volàtils important. Per determinar quin tipus de resina conté el panell pintat s'ha realitzat una comparativa entre els components identificats en la mostra i els components específics que componen les resines naturals analitzades en l'apartat 9.6. El α -pinene com el β -pinene o l'isopinocarveol són compostos comuns en totes les espècies analitzades. Tan el dihydromyrcene com el cadelene són compostos que no havien aparegut fins al moment. Entre els components identificats als cromatogrames apareix una cetona, concretament la 1-verbenona, la qual és comuna en el pi blanc, el cedre i l'avet (*Abies alba*). L' α -amorphene és un compost que ha aparegut dins dels compostos majoritaris identificats del làrix i pi blanc.

També, s'han identificat components com el buthyl octhyl phtalate, cedreanol i el cadelene. El buthyl octhyl phtalate no forma part de la família dels terpens, i a més, l'experiència ens diu que els temps de retenció en torn els 30 minuts corresponen a diterpens ($C_{20}H_{32}$). Els ftalats són compostos usats com a plastificants dels plàstics que es troben com a origen de contaminació contemporània. En el cas del cadelene, aquest és un sesquiterpè que hauria de sortir en l'interval dels 16-20 minuts aproximadament i en canvi, surt a l'interval dels sesquiterpens oxidats. Pel que fa al cedreanol, la identificació d'aquest ha sigut de baixa resolució i és poc probable que el pic representat correspongui a aquest compost.

No s'ha pogut establir quin tipus de pi compona el panell. Pot ser s'hauria de modificar el mètode, les condicions d'extracció i/o les condicions cromatogràfiques o potser continuar amb el procés d'envelliment i veure si es formen molècules noves diferents que puguin servir com a indicadors químics.

Conclusions

En aquest projecte s'ha realitzat un estudi analític sobre la composició volàtil de diferents resines naturals extretes d'espècies arbòries de la mateixa família Pinaceae, concretament, l'abet blanc (*Abies alba*), el Làrix decidua Miller, el cedre (*Cedrus*), el pi pinyoner (*Pinus pinea*) i el pi blanc (*Pinus halepensis*).

Per fer la determinació analítica s'ha posat a punt un mètode basat en la tècnica de preparació de mostra *headspace-microextracció* en fase sòlida (HS-SPME) combinada amb cromatografia de gasos i espectrometria de masses (CG-MS).

La fibra SPME que presenta major sensibilitat al tipus de mostres analitzades és la fibra PDMS 100µm. Un cop seleccionada la fibra més adequada pel tipus de mostra s'han optimitzat les condicions d'extracció (15 minuts a 65 °C) i desorció (15 segons a 270 °C) del mètode i les condicions cromatogràfiques adequades pel tipus de mostra.

A partir dels compostos identificats en cadascuna de les resines estudiades s'ha realitzat una taula resum que recull els components identificats de tal manera que es pot veure si una mateixa substància és present en més d'una resina. Els components s'han classificat en monoterpens, monoterpens oxidats, sesquiterpens, sesquiterpens oxidats i diterpens.

En analitzar les similituds, s'observa que totes les resines estudiades presenten compostos comuns majoritaris com són el α -pinene i el β -pinene, mentre que el limonene és un compost majoritari pels pins, el làrix i el cedre. Altres components comuns a les resines estudiades són: isopinocarveol (monoterpè oxidat), selinene i aromadendrene (sesquiterpens). Els pins comparteixen el **L-carveol**, **muurolene** i **bisabolene**. D'altra banda, els pins i el làrix tenen compostos comuns com són: el cubebene, cadinene i α -caryophyllene (sesquiterpens oxidats).

En analitzar les diferències, s'observa que la resina de làrix presenta un compost que la resta de resines no contenen, el bourbonene. El **bourbonene** per tant, podria ser un compost específic per identificar la resina del làrix. De manera semblant, la resina de **cedre** conté un compost anomenat cedrene que podria servir com a compost específic per identificar la resina de cedre.

L'establiment de similituds i diferències en els compostos diterpènics és difícil ja que la identificació ha estat de baixa resolució. Aquest establiment seria factible amb el suport d'un estudi de patrons primaris dels compostos diterpènics identificats.

La identificació de la composició volàtil de les resines ha contemplat diferents anàlisis de les resines d'una mateixa espècie arbòria però de situacions geogràfiques diferents. S'han analitzat mostres de resina de pi pinyoner i pi blanc procedents de Tarragona i Barcelona, mostres de resina de làrix procedents del Montseny i Itàlia, i mostres de resines de cedre i avet procedeixen del Montseny. No hi ha diferències significatives degudes a la situació geogràfica.

L'estudi d'envelliment ha permès observar el comportament tan diferent que presenta el làrix vers els pins i la semblança en el comportament del pi pinyoner i el pi blanc. El làrix presenta major proporció de monoterpens que els pins, i per tant, més monoterpens oxidats. Els pins, en canvi, presenten més sesquiterpens que el làrix. Pel que fa als diterpens, la microextracció en fase sòlida no seria una tècnica adequada i s'hauria de cercar una tècnica alternativa.

Com a part final del treball s'han realitzat dues aplicacions pràctiques. Una primera aproximació al mostreig in situ que es podria realitzar en una obra d'art antiga que es troba en la primera etapa del procés de restauració (reconeixement d'elements estructurals de l'obra). Malgrat haver-se fet servir una resina de pi pinyoner de composició coneguda, els resultats han variat respecte del temps d'extracció aplicat en les anàlisis realitzades. Ha donat una senyal de baixa resolució en comparació amb els cromatogrames obtinguts en l'envelliment. Potser s'hauria de reorientar el mostreig, mitjançant l'ús d'una cambra en la qual es pot introduir una petita quantitat de mostra de l'obra, i permeti al mateix temps l'extracció per HS-SPME.

Una altra aplicació pràctica del treball consistiria en la determinació del tipus de resina que pot constituir el vernís o tipus de fusta d'obres pictòriques, escultòriques i béns immobles originals. Aquest anàlisi pot ser fonamental pel procés de restauració que inclou la descripció del mètode, tècniques i materials a utilitzar i finalment, la intervenció i l'establiment d'instrucció per a la futura conservació. Per això, com a segona aplicació del treball s'ha analitzat una mostra del panell de pi nº173 de l'enteixinat de la capella de Santa Maria de Paretdelgada (La Selva del Camp) datada al s. XIV. L'experimentació duta a terme és limitada a conseqüència de la quantitat de mostra i la vellesa de la resina (s. XIV), ja que el pas del temps ha produït una pèrdua de volàtils i semi-volàtils important. Per determinar quin tipus de resina conté el panell pintat s'ha realitzat una comparativa entre els components identificats en la mostra i els components específics que componen les resines naturals analitzades en l'apartat 9.6 del treball.

No s'ha pogut establir quin tipus de pi compon el panell però malgrat el transcurs del temps s'han detectat els compostos volàtils característics dels pins. Pot ser s'hauria de modificar el mètode, les condicions d'extracció i/o les condicions cromatogràfiques o potser continuar amb el procés d'envelliment i veure si es formen molècules noves diferents que puguin servir com a indicadors químics.

Aquest treball obre un ventall de possibilitats en aquest àmbit alhora d'aplicar una nova tècnica de preparació de mostra (HS-SPME) per identificar compostos volàtils en mostres de resines naturals i d'aquesta manera intentar determinar el tipus de resina que s'ha utilitzat en obres pictòriques, escultòriques o en béns immobles.

Agraïments

L'elaboració d'aquest treball de Final de Grau no hagués estat possible sense l'esforç i la dedicació de totes aquelles persones que hi han participat i és just dedicar-les unes línies expressant el meu agraïment.

En primer lloc, m'agradaria mencionar els meus tutors del treball, la Rosa Cuadros Domènech, el Joaquim Font Vallès i la Victòria Beltran Sanchidrian per la seva ajuda, dedicació i disponibilitat.

En segon lloc, m'agradaria agrair el suport de la família i amics pel seu suport en els moments més durs i complicats, per confiar en mi i per permetre'm realitzar un somni.

Per últim, m'agradaria dedicar aquest projecte a una meravellosa persona que malauradament no està entre nosaltres, però qui em va ensenyar a lluitar per aconseguir complir somnis i mai deixar-se vèncer enfront les adversitats. Gràcies per tot, t'estimo avui i sempre José Conde Campillo.

Bibliografia

Articles:

Cuadros R.M, Marsal A., Ollé L., Bacardit A., Font J., *Characterization of the Volatile Organic Compounds by HS-SPME-CG-MS in the Leather Sector*. JALCA, 2013, Vol. 108 (pàg. 420-427).

Cuadros, R.M, Font J., Reyes M., Ollé L., Marsal A., *Determination of dimethylfumarate in leather and footwear by solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry*. JALCA, 2010. Vol. 105 (pàg. 395-400).

Jekovic I., Marijanovic Z., Gunic M., Roje M., *Chemical Profile of the Organic Residue from Ancient Amphora Found in the Adriatic Sea Determined by Direct CG and CG-MS Analysis*. MDPI AG 2011, Vol. 16 (pàg. 7936-7948) DOI 10.3390/molecules16097936

(Hamm S., Bleton J., Tchapla A., *Headspace solid phase microextraction for screening for the presence of resins in Egyptian archeological samples*. Journal of Separation Science. 2004, 27 (pàg. 235-243)

Russo M.V, Avino P., *Characterization and Identification of Natural Terpenic Resins employed in "Madonna con Bambino e Angeli" by Antonello da Messina using Gas Chromatography-Mass Spectrometry*. Chemistry Central Journal 2012, 6:59. DOI: 10.1186/1752-153X-6-59

Regert M., Alexandre V., Thomas N., Lattuati-Derieux A. *Molecular characterisation of birch bark tar by headspace solid-phase microextraction gas chromatography-mass spectrometry: A new way for identifying archeological glues* [en línia]. 19 Octubre 2005, Journal of Chromatography A, Vol. 1101 (2006) pàg. 245-253 [Consulta: 23 setembre 2013] Disponible a: www.sciencedirect.com. ISSN 0021-9673.

Steigenberger G., Herm C., *Natural resins and balsams from an eighteenth-century pharmaceutical collection analysed by gas chromatography/ mass spectrometry*. Analytical and Bioanalytical Chemistry 2011, 401: 1771-1784. DOI 10.1007/s00216-011-5169-y

Llibres:

Christian, Gary D. Química analítica. México: Ed. McGraw-Hill, 2009. ISBN. 978-970-10-7234-9.

Harris D.C, Análisis químico cuantitativo. 3a edició. México: Ed. Grupo Editorial Iberoamérica, 1992. <<ISBN 970-625-004-4>>

Konik-Tech Technical Information. Konik MS Q12 Serie C.Q12-CAT-S-0602-1.02/2006

Mayer, R.; *Materiales y técnicas del arte*. 1a edició. Madrid: Ed. Hermann Blume, 1985. (Pàg. 172-175, 181-182, 338, 421, 594).

Skoog D.A, West D.M, Holler F.J, Crouch S.R, Química analítica. 7a edició. Madrid: Ed. McGraw-Hill Interamerica, 2001. <<ISBN-970-10-3358-2>>

Xarrié, J M^a; Mestre, M.; Civil, I.; Fuxet, C.; Leussler, D.; Amb col·laboració de: Borrell, À., Bosch, E., Permanyer, I., Pujol, A. Ed. 1988. Generalitat de Catalunya. Departament de Cultura. *Centre de conservació i restauració de béns culturals mobles*. Memòria d'activitats 1982-1988. **Conservació i Restauració, set anys d'activitat** (Pàg. 9-17); **Documentació dels processos de restauració** (Pàg. 20-23)

Casadesús X., Obtenció de l'oli essencial de romaní per destil·lació amb arrossegament de vapor. Determinació de la composició de l'oli essencial del romaní de la comarca de l'Anoia. Escola Nacional de Teneria, Química Industrial. Barcelona 1989.

Documents electrònics

Allinger N.L., Química Orgánica. Barcelona: Ed. Reverté, 1972. (pàg. 793) [en línia] [Consulta: 2 maig 2014] Disponible a: http://books.google.es/books?id=g0PbE-T9x3cC&pg=PA793&dq=monoterpenos+aciclicos&hl=es&sa=X&ei=bfudU_fTDaHK0AWg2YDoBA&ved=0CEsQ6AEwCA#v=onepage&q=monoterpenos%20aciclicos&f=false

Calderón M.L., *Los barnices, capa de protección. Significado y composición: resinas, oleorresinas y bálsamos*. Revista Claseshistoria, 2009. Art. N°41. ISSN 1989-4988. [en línia] [Consulta: 15 març 2014] Disponible a: <http://www.claseshistoria.com/revista/2009/articulos/saborido-barniz-significado.pdf>

Cremona Tools. Soxhlet. [Consulta: 24 abril 2014] Disponible a: <http://www.cremonatools.eu/>

Doerner M., Los materiales de pintura y su empleo en el arte. 6a edició. Barcelona: Ed. Reverté, 2005. <<ISBN-84-291-1423>> [en línia] [Disponible a: http://books.google.es/books?id=GgKSQ3wOq3MC&pg=PA95&lpg=PA95&dq=trementina+veneciana&source=bl&ots=jjCWiyb1kl&sig=6_HBfb1HW8EgVUizpD4pFTQ0e94&hl=es&sa=X&ei=wb2ZU5SyKuTY0QX7pYCQCQ&ved=0CE8Q6AEwCQ#v=onepage&q=trementina%20veneciana&f=false

El mundo de los lípidos. Carrero I., Herráez A., *Terpenos*. [en línia] [Consulta: 25 març 2014] Disponible a: <http://biomodel.uah.es/model2/lip/terpenos.htm>

Guía de Consulta Diversidad Vegetal. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura (UNNE) GIMNOSPERMAS - Coniferophyta: Pinaceae [en línia] [Consulta: 20 abril 2014] Disponible: <http://exa.unne.edu.ar/biologia/diversidadv/documentos/GIMNOSPERMAS%20PDF/Descripci%F3n%20de%20los%20grupos/Coniferophyta/2-Coniferales/4-Pinaceae/Pinaceae.pdf>

Fady B., Semerci H., Vendramin G.G *Guía técnica para la conservación del pino carrasco (Pinus halepensis) y pino brutia (Pinus brutia)*. EUFORGEN. Madrid, 2008. [Consulta: 15 abril 2014]. Disponible a: <http://www.forestaes.net/archivos/fichas/euforgen/pinus-halepensis-y-pinus-brutia.pdf> ISSN-1575-2356

Fady B., Fineschi S., Vendramin G.G., *Guía técnica para la conservación del pino piñonero (Pinus pinea)*. EUFORGEN. Madrid, 2008. [Consulta: 15 abril 2014]. Disponible a: <http://www.forestales.net/archivos/fichas/euforgen/pinus-pinea.pdf>. ISSN-1575-2356

Fernández JM., La estadística en química analítica. Universidad de Navarra. [Consulta: 26 març 2014] Disponible a: <http://www.unav.es/quimicayedafologia/quimanal/monografias/estadistica/>

Flora vascular, Gálvez F. [en línia] [Consulta: 26 abril 2014] Disponible a: <http://www.floravascular.com/index.php?familia=Pinaceae>

López, G.A; Guía de los árboles y arbustos de la Península Ibérica y Baleares. 3a edició. Madrid: Ed. Mundi-Prensa, 2007. <<ISBN 84-8476-312-9>> [Consulta: 22 maig 2014] Disponible a: <http://books.google.es/books?id=CLaMWyMMbPsC&pg=PA187&dq=cedrus+deodara&hl=es&sa=X&ei=uXmVU53UMsTT0QWmkoGIDQ&ved=0CFEQ6AEwBQ#v=onepage&q=cedrus%20deodara&f=false>

Harris D.C, Análisis químico cuantitativo. 3a edició (6a edició de l'original). Barcelona: Ed. Reverté, 2007. <<ISBN 84-291-7224-6>> [en línia] [Consulta 2 maig 2014] Disponible a: <http://books.google.es/books?id=H-8vZYdL70C&pg=PA579&dq=cromatografia+de+gases&hl=es&sa=X&ei=SxeWU5DZAa750gXYjYQCQDg&ved=0CDgQ6AEwAg#v=onepage&q=cromatografia%20de%20gases&f=false>

Infojardin, Morales J.; *Abies alba Mill.* [en línia] [Consulta: 4 maig 2014] Disponible a: <http://fichas.infojardin.com/arboles/abies-alba-abeto-blanco.htm>

Árboles y arbustos, Ingenieros agrónomos. *Cedrus deodara (D. Don) G. Don* [en línia] [Consulta: 4 maig 2014] Disponible a: <http://www.arbolesyarbustos.com/index.php?id=12>

ICHN. Historia de la vegetación 2, Los pinares. A: Institució catalana d'història natural [en línia]. Bages: ICHN, 2004 [Consulta: 26 abril 2014] Disponible a: <http://ichn.iec.cat/bages/pinedes/cimg04.htm>

Klages F., Tratado de química orgànica. Tomo III. Campos especiales. Zaragoza: Ed. Reverté, 1968. [en línia] [Consulta: 22 maig 2014] Disponible a: <http://books.google.es/books?id=J0eF8gxsyoUC&printsec=frontcover&dq=klages+1968&hl=es&sa=X&ei=ySKaU9SMH7OY1AWApYDoCg&ved=0CB8Q6AEwAA#v=onepage&q=klages%201968&f=false>

Mezas A.R., Largo de traqueidas en 7 familias de Larix decidua Miller. Universidad Austral de Chile. Valdivia, 2006. [en línia] [Consulta: 24 abril 2014] Disponible a: <http://cybertesis.uach.cl/tesis/uach/2006/fifm617l/doc/fifm617l.pdf>

Montes R. M^a, Avances en técnicas de microextracción para la determinación de compuestos traza en muestras ambientales y alimentarias. Pàgs. 9-11, 17-20. Santiago de Compostela: Universidad de Santiago de Compostela, 2009. [Consulta: 20 abril 2014] Disponible a: dspace.usc.es/bitstream/10347/2777/1/9788498873474_content.pdf

Museo Nacional de Ciencias Naturales, Espanya. *Cromatografia de gases*. [en línia] [Consulta: 15 març 2014] Disponible a:

http://www.mncn.csic.es/docs/repositorio/es_ES/investigacion/cromatografia/cromatografia_de_gases.pdf

Oficina Española de Patentes y Marcas. Estructura fase estacionària. [en línia] [Consulta: 20 abril 2014] Disponible a:

http://www.oepm.es/imas/lmasTextos/2/27/05/2270579_T3/2270579_T3_02.png

Plantar árboles y arbustos. Sáez J.L, *Árboles no autóctonos de España (Alóctonos)*. Publ. 17 maig 2014. [Consulta: 29 maig 2014] Disponible a: <http://plantararboles.blogspot.com.es/2011/09/no-autoctonos-para-zonas-urbanas.html>

Primo E., Química orgànica bàsica y aplicada: de la molécula a la industria. Vol. II, pàgs. 851-864. Barcelona: Ed. Reverté, 1995. <<ISBN 978-84-291-7954-5>>. [Consulta: 26 març 2014] Disponible a: http://books.google.es/books?id=aU_aBXvAB3MC&pg=PA851&dq=terpenos&hl=es&sa=X&ei=GiyOU-GeGrKM7Abc5oDQBw&ved=0CEEQ6AEwBA#v=onepage&q=terpenos&f=false

Sánchez J.M, Guía de las plantas ornamentales. Ed. Mundi-Prensa, 2001. <<ISBN 84-7114-937-0>> [en línia] [Consulta: 1 juny 2014] Disponible:

<http://www.arbolesornamentales.es/nombrescomunes.htm>

Seedman.com, Minnesota. FIR01 European Silver Fir (Abies alba). [Consulta: 1 juny 2014] Disponible a: <http://www.seedman.com/fir.htm>

Sigma-Aldrich, Solid Phase Microextraction. *Frequently asked questions*. [en línia] [Consulta: 26 abril 2014] Disponible a: <http://www.sigmaaldrich.com/analytical-chromatography/sample-preparation/spme/faq.html>

Supelco, SPME Sample Prep Made Easy, Sigma-Aldrich 1999 .[en línia] [Consulta: 26 abril 2014] Disponible a: http://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigmaaldrich/docs/Supelco/General_Information/6727.pdf

Tecrom Group, Méjico. Columnas para CG. Columnas capilares. Restek. [en línia] [Consulta: 9 maig 2014] Disponible a: <http://www.tecrom.com/es/catalog/columnas-para-gc>

Teijón J.M, Garrido A., Blanco D., Villaverde C., Mendoza C., Ramírez J., Fundamentos de bioquímica estructural. 2 edició. Madrid: Ed. Tébar, 2006. (pàg. 381-382) <<ISBN-978-84-7360-228-0>> [en línia] [Consulta: 3 juny 2014] Disponible a:

http://books.google.es/books?id=avt8LFmp8q4C&pg=PA381&lpg=PA381&dq=estructura+del+isopreno&source=bl&ots=Y4cRsiJepB&sig=WkpV73-rVgut_YIB8TAWJ6K8UH0&hl=es&sa=X&ei=pB6aU5HkJrT70gXO-YHQcw&ved=0CEYQ6AEwBw#v=onepage&q=estructura%20del%20isopreno&f=false



Cegarra J., Fundamento, posibilidades y aplicaciones de los acabados con resinas sobre las fibras textiles. UPC. Art. 02 [en línia] [Consulta: 9 juny 2014] Disponible a:

<https://upcommons.upc.edu/revistes/bitstream/2099/5456/1/Article02.pdf>

Vian A., Introducción a la química industrial. 1a. edició. Barcelona: Ed. Reverté, 1994. <<ISBN 978-84-291-7933-0>> [en línia] [Consulta: 2 juny 2014] Disponible a:

<http://books.google.es/books?id=Rkk04SmHTKEC&pg=PA494&dq=pineno&hl=es&sa=X&ei=jgGeU8LwN82W0QXFtYCQBA&ved=0CD4Q6AEwBjgK#v=onepage&q=pineno&f=false>

Wolf, H., *Guía técnica para la conservación genética y utilización del abeto*. EUFORGEN. Madrid, 2009. [Consulta: 15 abril 2014] Disponible a:

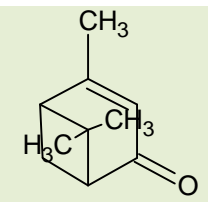
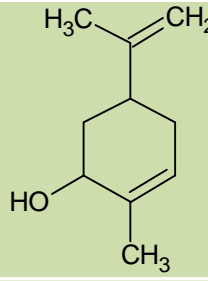
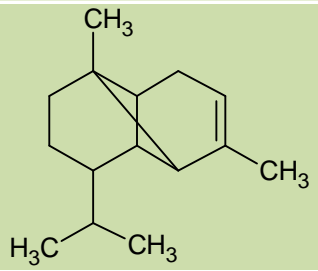
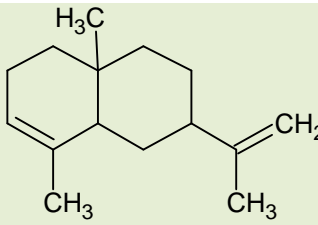
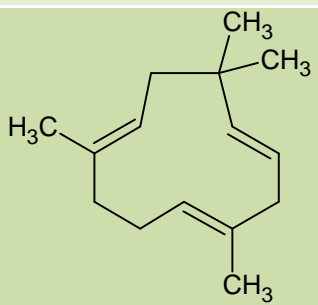
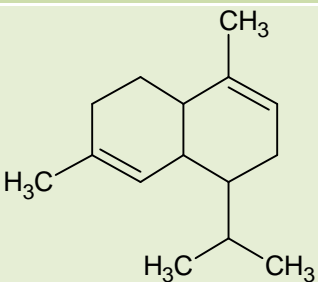
<http://www.forestales.net/archivos/forestal/pdfs%2042/ficha%20abeto%20euforgen.pdf> ISSN 1575-2356

Annexes

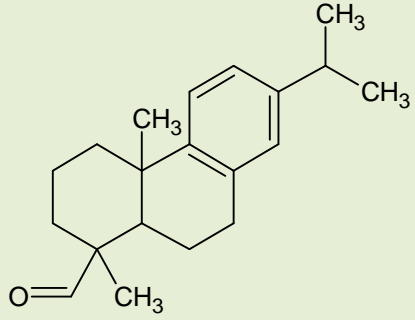
Annex 1. Resina de pi pinyoner	2
Annex 2. Resina d'abet	11
Annex 3. Resina de làrix	14
Annex 4. Resina de pi blanc	18
Annex 5. Resina de cedre	24
Annex 6. Solapament de les resines estudiades	29

Annex 1. Identificació dels components

Núm. Pic	Temps de retenció (min)	Probabilitat (%)	Components de la resina	Fórmula	Pes molecular	Il·lustració
Monoterpens (C₁₀)						
1	5,41	19,10	α-Pinene		136	
2	5,49	18,20	α-Pinene		136	
3	7,64	38,90	Limonene		136	
Monoterpens oxidats (C₁₀ oxidats)						
	10,17	10,60	Camphenol, 6-		152	
5	10,56	33,60	Isopinocarveol		152	
6	10,67	26,10	Berbenol		152	
7	12,09	12,00	p-menth-1-en-8-ol		154	

8	12,44	20,90	I-Verbenone		152	
9	12,66	25,90	Cis-Carveol		152	
10	14,13	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
Sesquiterpens (C₁₅)						
11	16,69	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
12	16,92	8,40	Copaene		204	
13	17,74	12,50	α-Selinene		204	
14	18,08	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
15	18,27	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
16	18,91	32,30	α-Caryophyllene		204	
17	19,42	10,90	α-Amorphene		204	

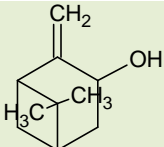
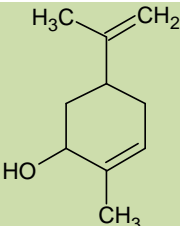
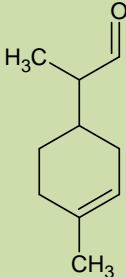
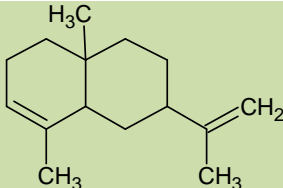
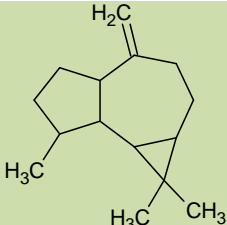
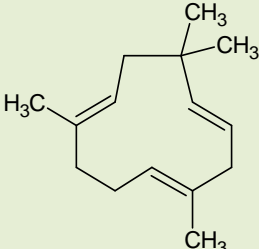
18	20,01	20,70	α -Muurolene		204	
19	20,54	12,30	β -Cadinene		204	
Sesquiterpens oxidats (C₁₅ oxidats)						
20	21,95	13,30	Longipinene epoxide		220	
21	22,03	10,50	Caryophyllene oxide		220	
22	22,51	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
23	22,63	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
24	23,13	9,07	Longipinene epoxide		220	
25	23,23	36,70	Tetracyclo[6.3.2.0(2,5).0(1,8)]tridecan-9-ol, 4,4-dimethyl-		222	
26	23,39	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
27	23,68	24,30 (PATRÓ)	Caryophyllene oxide		220	

28	30,80	10,20	4-Epiabietal, dehydro-	284	
----	-------	-------	------------------------	-----	---

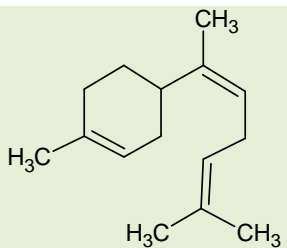
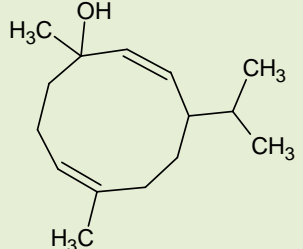
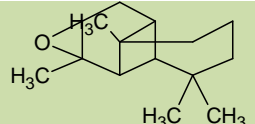
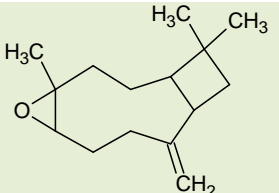
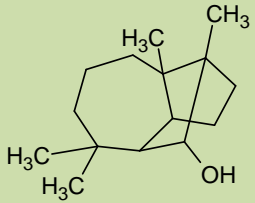
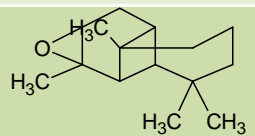
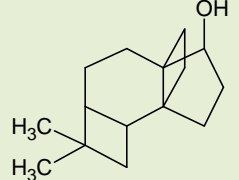
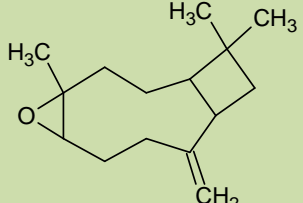
Annex 2. Resina de pi pinyoner

La taula següent inclou el temps de retenció, el nom del component, la fórmula, pes molecular i la representació de la molècula per cadascun dels pics del cromatograma.

Núm. Pic	Temps de retenció (min)	Probabilitat (%)	Components de la resina	Fórmula	Pes molecular	Il·lustració
Monoterpens (C₁₀)						
1	5,53	PATRÓ	α-pinene		136	
2	5,66	29,40	Bicyclo[3.1.1]hept-2-ene, 2,6,6-trimethyl-, (ñ)-		136	
3	6,49	PATRÓ	β-pinene		136	
4	6,75	16,10	β-pinene		136	
45	6,83	PATRÓ	Myrcene		136	
6	6,93	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
7	7,67	PATRÓ	Limonene		136	
8	8,71	17,10	Bicyclo[3.1.1]hept-2-ene, 2,6,6-trimethyl-, (ñ)-		136	
9	9,36	12,20	Terpinolene		136	

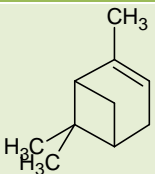
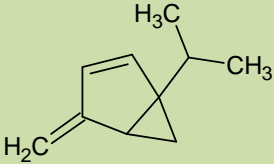
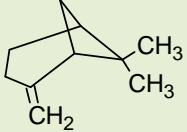
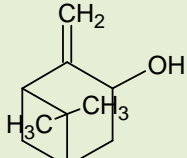
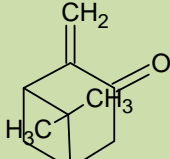
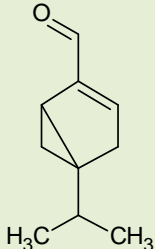
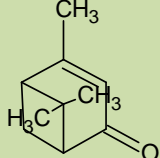
Monoterpenoxidats (C10oxidats)						
10	10,58	12,50	Isopinocarveol		136	
11	13,09	PATRÓ	L-carveol		136	
12	14,52	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
13	15,19	7,75	p-Menth-1-en-9-al		136	
Sesquiterpens (C ₁₅)						
14	16,36	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
15	16,86	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
16	16,94	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
17	17,35	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
18	17,83	11,30	α-Selinene		204	
19	18,13	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
20	18,72	13,60 (PATRÓ)	Aromadendrene		204	
21	19,05	25,10	α-Caryophyllene		204	

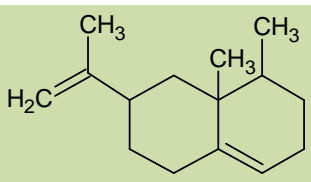
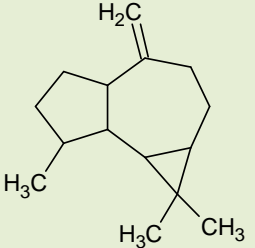
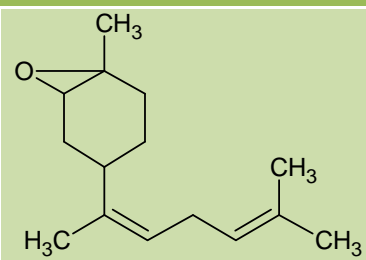
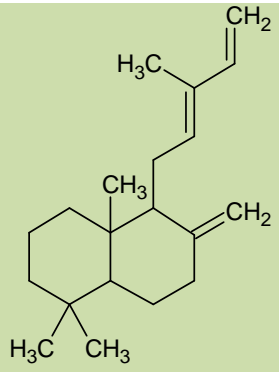
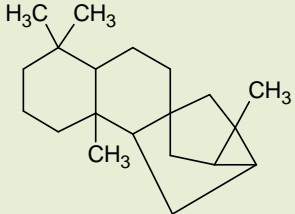
22	19,38	26,70	(Z)- α -Farnesene		204	
23	19,49	9,35	α -Amorphene		204	
24	19,65	22,60	α -Cubebene		204	
25	19,92	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
26	20,04	21,20	α -Muurolene		204	
27	20,17	22,50	α -Bisabolene		204	
28	20,27	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
29	20,38	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
30	20,57	16,60	Cadinene		204	

31	20,94	22,80	Cis- α -Bisabolene		204	
Sesquiterpenoxidats (C₁₅oxidats)						
32	21,83	9,09	1-Hydroxy-1,7-dimethyl-4-isopropyl-2,7-cyclodecadiene (Germacrene D-4-ol)		222	
33	21,97	17,90	Longipinene epoxide		220	
34	22,04	27,20 (PATRÓ)	Caryophyllene oxide		220	
35	22,38	15,70	1,4-Methanoazulen-9-ol, decahydro-1,5,5,8a-tetramethyl-, [1R-(1à ..		222	
36	22,64	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
37	23,14	12,50	Longipinene epoxide		220	
38	23,23	20,10	Tetracyclo[6.3.2.0(2,5).0(1,8)]tridecan-9-ol, 4,4-dimethyl-		220	
39	23,68	41,30	Caryophyllene oxide		220	

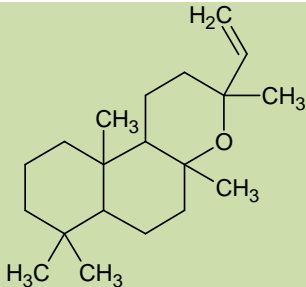
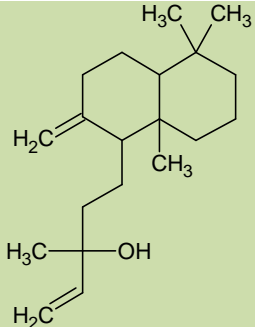
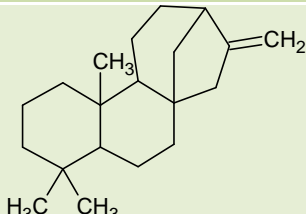
40	23,98	34,50	trans-Z- α -Bisaboleneepoxide		220	
Diterpens (C₂₀)						
41	29,51	9,62	(E,E)-7,11,15-Trimethyl-3-methylene-hexadeca-1,6,10,14-tetraene		272	
42	29,81	12,70	Biformene		272	
43	30,39	7,02	(E,E,E)-3,7,11,15-Tetramethylhexadeca-1,3,6,10,14-pentaene		272	
44	30,53	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT

Annex 3. Resina d'avet

Núm. Pic	Temps de retenció (min)	Probabilitat (%)	Components de la resina	Fórmula	Pes molecular	Il·lustració
Monoterpens (C₁₀)						
1	5,50	PATRÓ	α -Pinene		136	
2	6,00	PATRÓ	Bicyclo[3.1.0]hex-2-ene, 4-methylene-1-(1-methylethyl)-		134	
3	6,48	(24,90) PATRÓ	β -pinene		136	
Monoterpens oxidats (C₁₀ oxidats)						
4	10,60	31,20	Isopinocarveol		152	
5	11,23	33,10	Pinocarvone		150	
6	12,13	7,23	α -Thujenal		150	
7	12,49	52,7	l-Verbenone		150	
8	14,18	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
9	14,53	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT

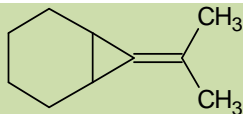
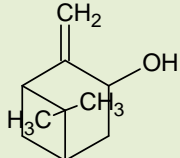
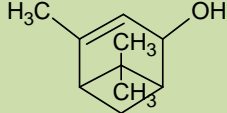
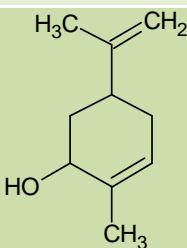
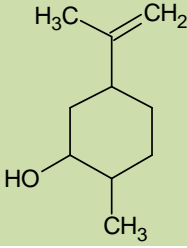
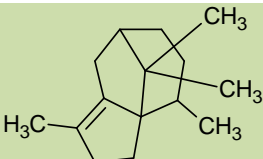
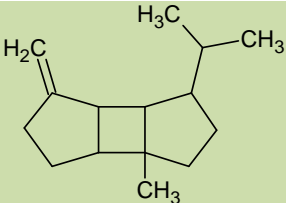
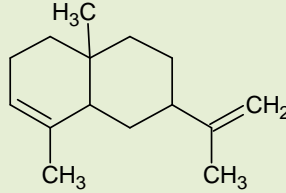
Sesquiterpens (C ₁₅)						
10	17,78	8,49	Valencene (Naphthalene, 1,2,3,5,6,7,8,8a-octahydro-1,8a-dimethyl-7-(1-methylethenyl)-, [1R-(1à,7à,8aà)]-)		204	
11	18,85	12,00	Aromadendrene		204	
12	19,88	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
Sesquiterpens oxidats (C ₁₅ oxidats)						
13	24,07	14,03	trans-Z-α-Bisabolene epoxide		220	
Diterpens (C ₂₀)						
14	28,07	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
15	28,41	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
16	29,57	57,00	Biformene (Naphthalene, decahydro-1,1,4a-trimethyl-6-methylene-5-(3-methyl-2,4-pentadienyl)-, [4aS-(4aà,5à,8aá)]-)		272	
17	29,95	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
18	30,37	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
19	30,47	30,30	Trachylobane		272	

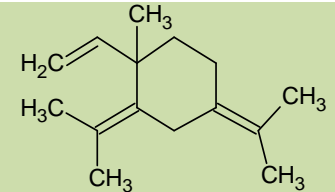
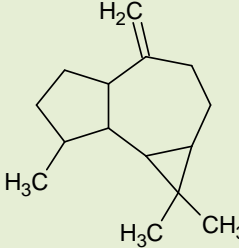
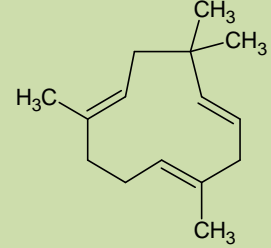
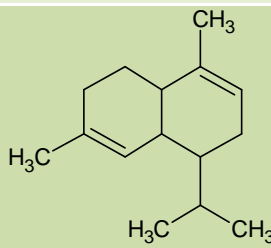
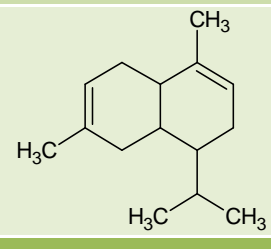
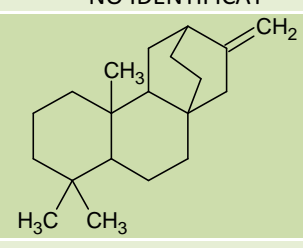
Diterpens oxidats (C₂₀ oxidats)

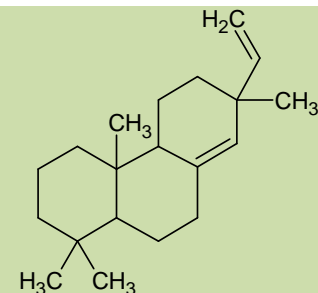
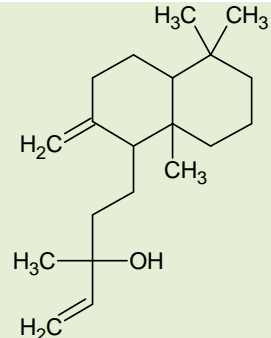
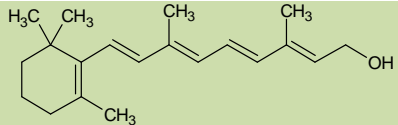
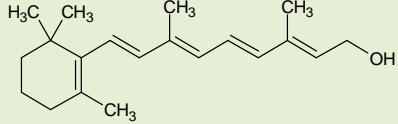
20	30,59	61,80	Manoyl oxide (1H-Naphtho[2,1-b]pyran, 3-ethenyldodecahydro-3,4a,7,7,10a-pentamethyl-, [3R-(3à,4aà,6aà,10aà,10bà)]-)		290	
21	30,87	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
22	31,33	13,10	Epimanool (1-Naphthalenepropanol, à-ethenyldodecahydro-à,5,5,8a-tetramethyl-2-methylene-, [1S-[1à(R*),4aà,8aà]]-)		290	
23	31,63	28,50	Kaur-16-ene, (8à,13à)- (Phyllocladene, (-)-)		272	

Annex 4. Resina de làrix

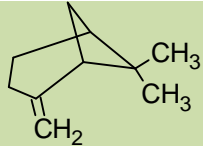
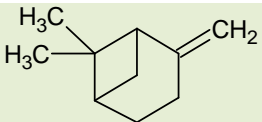
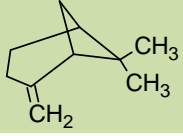
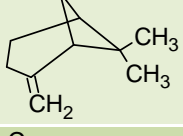
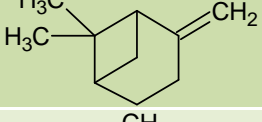
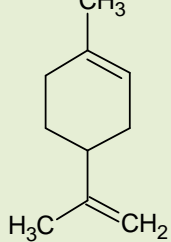
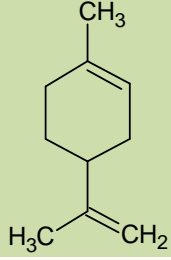
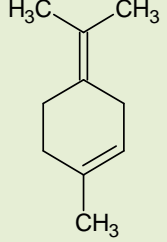
Núm. Pic	Temps de retenció (min)	Probabilitat (%)	Components de la resina	Fórmula	Pes molecular	Il·lustració
Monoterpens (C₁₀)						
1	5,40	19,90	Bicyclo[3.1.1]hept-2-ene, 2,6,6-trimethyl-, (ñ)-		136	
2	5,80	PATRÓ	α-Pinene		136	
3	6,43	PATRÓ	β-pinene		136	
	6,64	PATRÓ	β-pinene		136	
5	7,03	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
6	7,18	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
7	7,47	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
8	7,63	PATRÓ	(R)-(+)-Limonene		136	
9	7,77	(27,80) PATRÓ	(S)-(-)-Limonene		136	
10	8,38	13,7	Bicyclo[3.1.1]hept-2-ene, 2,6,6-trimethyl-, (ñ)-		136	
11	9,16	PATRÓ	Terpinolene		136	

12	9,41	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
Monoterpens oxidats (C₁₀ oxidats)						
13	10,18	12,90	Bicyclo[4.1.0]heptane, 7-(1-methylethylidene)-		136	
14	10,56	9,58	Isopinocarveol		152	
15	10,68	38,10	Berbenol		152	
16	12,10	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
17	13,06	PATRÓ	L-carveol		152	
18	14,50	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
19	16,13	6,49	Neodihydrocarveol		154	
Sesquiterpens (C₁₅)						
20	16,74	10,20	Cyperene		204	
21	16,85	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
22	17,19	41,3	α-Bourbonene		204	
23	17,76	11,40	α-Selinene		204	
24	17,87	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
25	18,04	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT

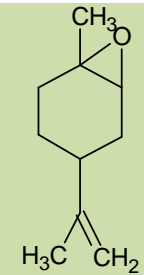
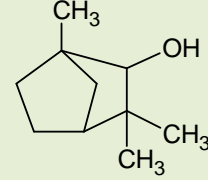
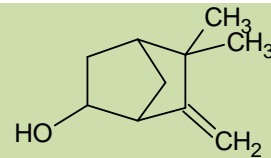
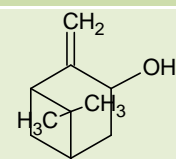
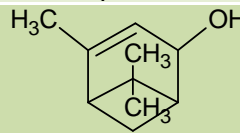
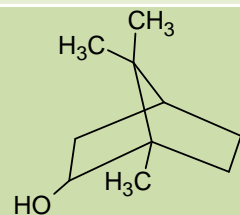
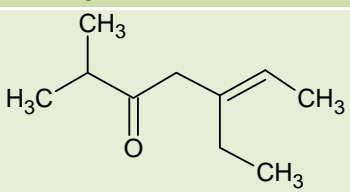
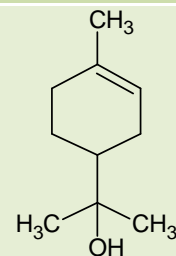
26	18,35	6,07	T-Elemene		204	
27	18,67	PATRÓ	Aromadendrene		204	
28	18,92	34,10	α -Caryophyllene		204	
29	19,13	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
30	19,44	12,50	α -Amorphene		204	
31	20,15	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
32	20,37	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
33	20,55	20,40	Cadinene		204	
Diterpens (C₂₀)						
34	29,15	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
35	29,53	17,80	Atiserene		272	
36	29,72	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
37	29,91	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
38	30,08	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
39	30,27	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
40	30,42	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT

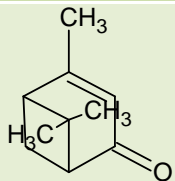
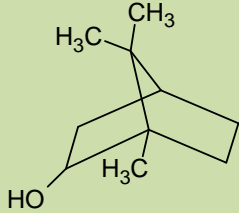
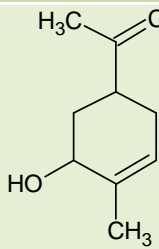
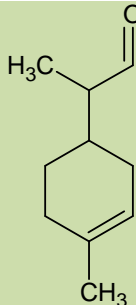
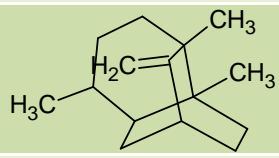
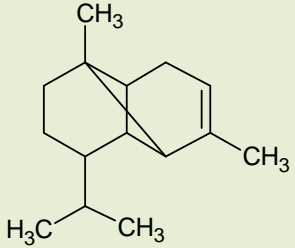
41	30,56	27,10	Sandaracopimaradiene		272	
42	30,82	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
Diterpens oxidats (C₂₀ oxidats)						
43	31,28	21,70	Epimanool		290	
44	32,77	14,00	Retinol (Vitamin A1)		286	
45	32,85	5,94	Retinol (Vitamin A1)		286	

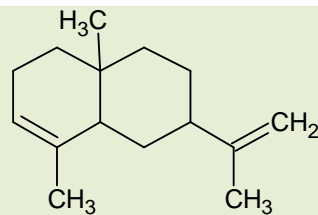
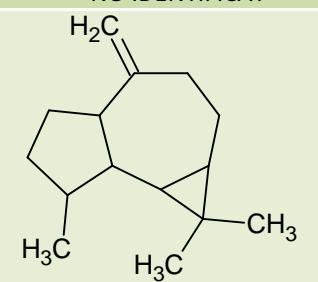
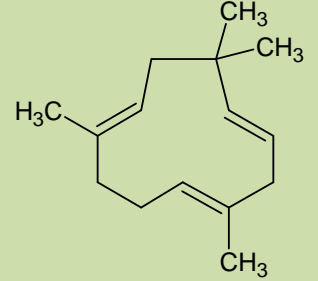
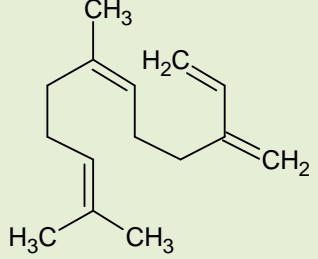
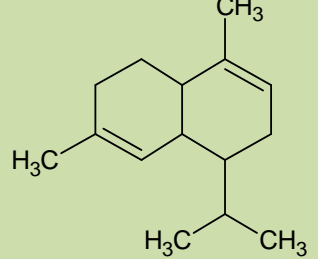
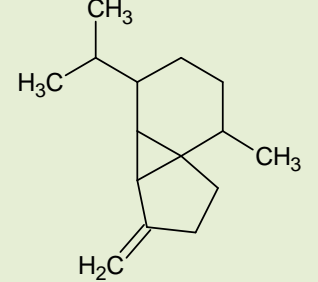
Annex 5. Resina de pi blanc

Núm. Pic	Temps de retenció (min)	Probabilitat (%)	Components de la resina	Fórmula	Pes molecular	Il·lustració
Monoterpens (C₁₀)						
1	5,30	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
2	5,46	PATRÓ	α -Pinene		136	
3	5,86	23,40	Bicyclo[3.1.1]hept-2-ene, 2,6,6-trimethyl-, (ñ)-		136	
	6,48	PATRÓ	β -pinene		136	
5	6,69	PATRÓ	β -pinene		136	
6	7,23	21,00	Bicyclo[3.1.1]hept-2-ene, 2,6,6-trimethyl-, (ñ)-		136	
7	7,68	20,00 (PATRÓ)	(R)-(+)-Limonene		136	
8	7,83	PATRÓ	(S)-(+)-Limonene		136	
9	9,21	PATRÓ	Terpinolene		136	

Monoterpens oxidats (C₁₀ oxidats)

10	9,43	5,06	Limonene oxide		152	
11	9,89	30,80	Fenchol, exo-		154	
12	10,22	18,30	Camphenol, 6-		152	
13	10,59	/	Isopincarveol		152	
14	10,73	37,60	Berbenol		152	
15	10,86	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
16	11,08	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
17	11,31	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
18	11,61	45,90	Isoborneol		152	
19	11,79	9,74	5-Hepten-3-one, 5-ethyl-2-methyl-		154	
20	11,98	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
21	12,15	32,90	p-menth-1-en-8-ol		154	

22	12,27	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
23	12,49	36,70	1-Verbenone		150	
24	12,69	15,40	Borneol		154	
25	13,08	PATRÓ	L-Carveol		154	
26	13,28	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
27	14,64	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
28	14,82	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
29	15,11	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
30	15,21	12,00	p-Menth-1-en-9-al		152	
Sesquiterpens (C₁₅)						
31	16,34	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
32	16,56	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
33	16,79	9,90	Seychellene		204	
34	17,02	11,90	Copaene		204	
35	17,39	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT

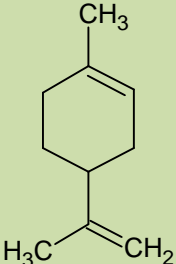
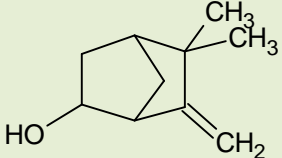
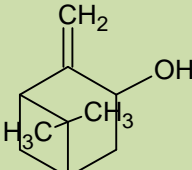
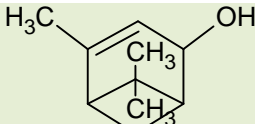
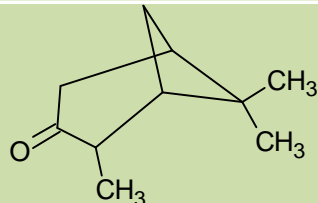
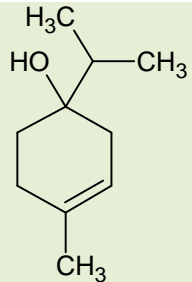
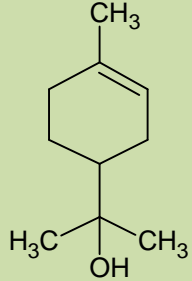
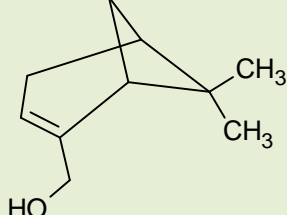
36	17,84	8,39	α -Selinene		204	
37	18,17	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
38	18,82	PATRÓ	Aromadendrene		204	
39	19,09	56,60	α -Caryophyllene		204	
40	19,28	9,96	(Z)- α -Farnesene		204	
41	19,41	13,00	α -Amorphene		204	
42	19,57	27,30	α -Cubebene		204	
43	19,73	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
44	19,95	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT

45	20,14	28,70	α -Muurolene		204	
46	20,39	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
47	20,47	10,40	α -Bisabolene		204	
48	20,67	23,70	Cadinene		204	
Sesquiterpens (C15 oxidats)						
49	21,37	28,90	Caryophyllene oxide		220	
50	21,86	5,40	1-Hydroxy-1,7-dimethyl-4-isopropyl-2,7-cyclodecadiene (Germacrene D-4-ol)		220	
51	22,04	50,00	Caryophyllene oxide		220	
52	22,12	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
53	22,43	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT

54	22,62	10,80	Epiglobulol		222	
55	22,71	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
56	23,18	8,21	Longipinene epoxide		220	
57	23,28	36,70	Tetracyclo[6.3.2.0(2,5).0(1,8)]t ridecan-9-ol, 4,4-dimethyl-		220	
58	23,37	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
59	23,46	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
60	23,74	(50,80) PATRÓ	Caryophyllene oxide		220	
61	24,02	20,20	trans-Z-α-Bisabolene epoxide		220	
62	25,57	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
Diterpens(C20)						
63	29,54	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
64	30,57	27,10	13-Isopimaradiene		272	
Diterpens oxidats (C20 oxidats)						
65	32,78	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT

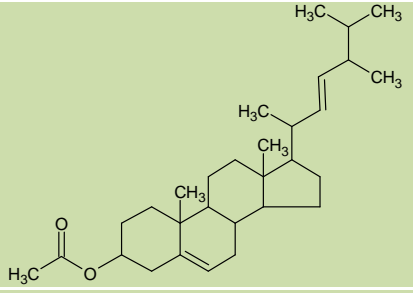
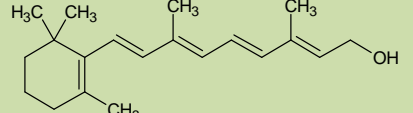
Annex 6. Resina de cedre

Núm. pic	Temps de retenció (min)	Probabilitat (%)	Components de la resina	Fórmula	Pes molecular	Il·lustració
Monoterpens (C₁₀)						
1	5,40	PATRÓ	α -pinene		136	
2	5,64	PATRÓ	α -pinene		136	
3	5,76	15,7	Bicyclo[3.1.1]hept-2-ene, 2,6,6-trimethyl-, (ñ)-		136	
4	5,89	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
5	6,37	(PATRÓ) 13,80	β -pinene		136	
6	6,66	(PATRÓ) 29,40	β -pinene		136	
7	6,84	PATRÓ	Myrcene		136	
8	7,46	PATRÓ	(R)-(+)-Limonene		136	

9	7,61	(34,90) PATRÓ	(S)-(-)-Limonene	136	
Monoterpens oxidats (C₁₀ oxidats)					
10	10,15	18,00	Camphenol, 6-	152	
11	10,54	35,40	Isopinocarveol	152	
12	10,66	49,70	Bicyclo[3.1.1]hept-3-en-2-ol, 4,6,6-trimethyl-	152	
13	11,12	2,83	Bicyclo[3.1.1]heptan-3-one, 2,6,6-trimethyl-, (1à,2à,5à)-	152	
14	11,56	22,40	3-Cyclohexen-1-ol, 4-methyl-1-(1-methylethyl)-	154	
15	11,90	26,70	4-Terpineol	154	
16	12,07	14,60	Bicyclo[3.1.1]hept-2-ene-2-methanol, 6,6-dimethyl-	152	

17	12,43	23,70	1-Verbenone		150	
18	12,69	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
19	13,71	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
20	14,47	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
Sesquiterpens (C₁₅)						
21	16,27	8,19	Seychellene		204	
22	16,69	9,88	Cyperene		204	
23	17,55	16,40	Cedrene		204	
24	17,73	7,94	α-Selinene		204	
25	18,79	PATRÓ	Aromadendrene		204	

Sesquiterpens oxidats (C ₁₅ oxidats)						
26	24,01	13,50	trans-Z- α -Bisabolene epoxide		224	
Diterpens (C ₂₀)						
27	28,33	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
28	29,12	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
29	29,87	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
30	30,29	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
31	30,52	24,50	Naphthalene, decahydro-1,1,4a-trimethyl-6-methylene-5-(3-methyl-2,4-pentadienyl)-, [4aS-(4a α ,5 α ,8a α)]-		272	
32	30,78	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
33	31,05	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
34	31,24	41,00	7-Isopropyl-1,1,4a-trimethyl-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydrophenanthrene		270	
35	31,54	37,90	Kaur-16-ene, (8 α ,13 α)-		272	
Diterpens oxidats (C ₂₀ oxidats)						
36	31,82	/	/	/	/	NO IDENTIFICAT
37	32,74	21,80	1-Phenanthrenecarboxaldehyde, 7-ethenyl-1,2,3,4,4a,4b,5,6,7,9,10,10a-dodecahydro-1,4a,7-trimethyl-, [1R-(1 α ,4a α ,4b α ,7 α ,10a α)]-		286	/

38	32,85	17,60	Ergosta-5,22-dien-3-ol, acetate, (3á,22E)-	440	
39	33,03	21,10	1- Phenanthrenecarboxaldeh yde, 1,2,3,4,4a,9,10,10a- octahydro-1,4a-dimethyl-	284	/
40	33,32	23,80	Retinol	286	

Annex 7. Solapament de les resines estudiades

Cromatograma 25. Solapament de totes les resines exceptuant el cedre (monoterpens i monoterpens oxidats)

