

CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA PRELIMINAR DE LA RESINA DEL MOPA-MOPA (*Elaeagia pastoensis* Mora), BARNIZ DE PASTO

RESUMEN

La *Elaeagia pastoensis* Mora es una especie conocida comúnmente como mopa-mopa. De este árbol se obtiene la resina también llamada Barniz de Pasto, que se utiliza principalmente como materia prima para elaborar artesanías. El conocimiento acerca de la composición química de la resina es muy pobre y no pasa más allá de ensayos físicos y químicos preliminares. En este trabajo se presenta la información preliminar obtenida a partir de diversos ensayos de solubilidad en disolventes como: agua, éter etílico, acetato de etilo, acetona entre otros, y técnicas espectroscópicas como: IR, RMN ^1H y ^{13}C y espectrometría de masas, las cuales se han utilizado con el fin de iniciar la caracterización química de la resina y los metabolitos acompañantes.

PALABRAS CLAVES: mopa-mopa, resina, barniz de Pasto.

ABSTRACT

Elaeagia pastoensis Mora is a tree usually known as mopa-mopa. A resin, also named barniz de Pasto, is obtained from this tree and used mainly to make handicrafts. The chemical composition of this resin is little known. This work reports on the preliminary information obtained from solubility proofs in several solvents such as water, diethyl ether, ethyl acetate, acetone, and the analysis by spectroscopic technique such as IR, ^1H and ^{13}C NMR. The aim of this work was to initiate the chemical characterization of the resin and its metabolites.

KEYWORDS: mopa-mopa, resin, Pasto varnish.

BRAULIO INSUASTY

Doctor en Química
Profesor Titular
Universidad del Valle
brainsu@univalle.edu.co

JUAN CARLOS ARGOTI

Magíster en Química
Profesor Asociado
Universidad del Cauca.
juanarg@unicauca.edu.co

JOAQUIN ALTAREJOS

Doctor en Química
Profesor Titular
Departamento de Química
Inorgánica y Orgánica
Facultad de Ciencias Experimentales
Universidad de Jaén (España)

GERARDO CUENCA

Director Servicio Nacional de
Aprendizaje (SENA), Regional
Nariño

EDUARDO CHAMORRO

Instructor
Servicio Nacional de Aprendizaje
(SENA), Regional Nariño

1. INTRODUCCIÓN

Un gran número de especies promisorias de diversos tipos se encuentran en la selva amazónica colombiana, las cuales pueden ser frutales, maderables e industriales, que potencialmente pueden ser utilizadas para gran cantidad de fines específicos, como por ejemplo la producción de maderas, frutas, medicamentos y exudados, los últimos correspondientes a metabolitos secundarios. Un ejemplo particular de este tipo de sustancias es la resina del mopa-mopa, *Elaeagia pastoensis* Mora, a partir de la cual se elabora gran cantidad de artesanías conocidas como Barniz de Pasto.

De esta resina, y mediante procesos sencillos, los artesanos nariñenses purifican, tiñen y aplican sobre diferentes motivos de tallas en madera, una película muy delgada, la cual cortan sucesivamente hasta obtener artesanías bastante elaboradas.

A pesar de la gran tradición de este tipo de manufacturas, los trabajos que se han desarrollado con el fin de

caracterizar la resina son muy superficiales y se han encaminado principalmente al desarrollo de nuevas técnicas y productos artesanales a partir de esta materia prima y no al conocimiento de la composición química específica¹.

Por este motivo el Grupo de Investigación de Compuestos Heterocíclicos (GICH) de la Universidad del Valle ha iniciado un trabajo investigativo con el fin de conocer en detalle la composición química de la resina del mopa-mopa. Los resultados preliminares de esta investigación se presentan en este trabajo.

2. CONTENIDO

2.1. Propiedades físicas

La resina, procedente del departamento del Putumayo, es un sólido verde. Después de retirar todos los residuos sólidos como: hojas, pedazos de tallo etc., previa disolución en etanol y filtración a gravedad, presenta una apariencia completamente homogénea. A temperatura ambiente (15-25 °C) es un sólido quebradizo que si se

somete a calentamiento mediante baño maría o directamente en agua (de manera similar a como lo realizan los artesanos) se vuelve elástica.

2.1.1. Solubilidad

El estudio inicial de la resina se enfocó a establecer su solubilidad en diferentes disolventes: hexano, diclorometano, acetona, éter etílico, acetato de etilo, etanol, metanol, agua y dimetilsulfóxido.

Los resultados cualitativos más importantes se enlistan en la tabla 1.

Disolvente	Solubilidad
Hexano	Poca
Diclorometano	Poca
Acetona	Buena
Éter etílico	Buena
Acetato de etilo	Buena
Etanol	Alta
Metanol	Alta
Agua	Poca
Dimetilsulfóxido	Muy buena

Tabla 1. Solubilidad de la resina del mopa-mopa en diferentes disolventes.

A continuación se presentan las observaciones más importantes en cada caso. La información se ha agrupado considerando la similitud de los resultados obtenidos y la polaridad de los disolventes utilizados.

Disolventes de baja polaridad

Hexano, diclorometano

El disolvente se torna ligeramente verdoso y la resina permanece sin cambios apreciables (conserva sus propiedades).

Disolventes de mediana polaridad

Acetona, éter etílico, acetato de etilo

La resina se disuelve en una pequeña proporción. Después de un tiempo (aproximadamente cuarenta y ocho horas) permanece al menos un 95 % de la muestra sin disolver, y en el caso del acetato de etilo la resina pierde su elasticidad.

Etanol y metanol

La resina se disuelve progresivamente en un tiempo aproximado de 12 horas a temperatura ambiente (en una proporción de 1 g en 5 mL de disolvente aproximadamente). El proceso se puede acelerar mediante agitación mecánica continua y calentamiento entre 60 y 80 °C durante 2 horas. La solución que se genera es de color verde y transparente. Un residuo sólido correspondiente al material vegetal presente en la matriz vegetal (principalmente: hojas tiernas, pedazos de

tronco y yemas) se aprecia depositado en el fondo del tubo de ensayo, el cual puede ser removido fácilmente mediante filtración. La proporción de estas impurezas varía entre un 20 y 30% con respecto a la matriz en bruto.

Disolventes de alta polaridad

Agua

En frío, la resina es completamente insoluble, pero a medida que se calienta el agua, ésta se torna ligeramente verdosa y con el tiempo la resina tiende a perder sus propiedades físicas (color, elasticidad).

Dimetilsulfóxido

La resina progresivamente se disuelve y al cabo de 2 horas se puede apreciar una solución de color café oscuro, quedando residuos sólidos correspondientes a material vegetal (hojas, pedazos de tallo, etc.).

2.2. Separación de sólidos insolubles en etanol

Con base en los resultados de solubilidad obtenidos se llevó a cabo la separación de las impurezas sólidas insolubles presentes en la matriz en bruto, para lo cual se tomó una muestra de resina, se disolvió en etanol (25 g en 125 mL de etanol 96%) y se calentó durante 2 horas a una temperatura de 60 °C. La mezcla resultante se filtró a gravedad con el fin de retirar todos los residuos sólidos presentes, los cuales provienen del proceso de recolección de la resina.

2.2.1. Cromatografía de capa delgada

Al desarrollar una cromatografía de capa delgada (CCD) a la solución etanólica ó metanólica, utilizando como disolvente una mezcla de hexano: acetona 1:1, la placa presenta tres manchas importantes y se apreció una cuarta mancha con el frente del disolvente muy poco intensa y ligeramente luminiscente.

2.3. Procesos de extracción con disolventes

A partir de los resultados de solubilidad de la tabla 1, se aprecia cómo en agua la resina es prácticamente insoluble, mientras que en etanol es completamente soluble. Con base en esto, se realizaron algunos ensayos variando la proporción de estos disolventes con el fin de separar selectivamente algunos metabolitos de la matriz. De las diferentes mezclas utilizadas, la proporción agua:etanol 10:1 presentó los mejores resultados.

2.3.1. Extracción con agua:etanol 10:1

Una muestra de 14 g de resina se sometió a extracciones sucesivas mediante calentamiento a reflujo con porciones de 50 mL de agua:etanol 10:1; los extractos se reunieron y después de enfriar precipitó un sólido amarillento (108 mg), el cual fue filtrado a vacío. A partir de este crudo se separó un compuesto (1) mediante cromatografía de columna.

3. PRUEBAS CUALITATIVAS

A una muestra de resina y a otra correspondiente al sólido extraído con agua:etanol 10:1, se les realizaron una serie de pruebas cualitativas con el fin de identificar los tipos de metabolitos presentes. Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

Prueba	Resultado		Metabolito
	Resina	Comp aislado	
Dragendorff	+	+	Alcaloides
Shinoda	+	+	Flavonoides
Rosenheim	-	-	Flavonoides
FeCl ₃	+	+	Flavonoides
Baljet	*	+	Aglicones cardiotónicos
Lieberman_B uchard	*	-	Esteroides
Salkowski	*	-	Esteroides
Zlatkis	*	-	Esteroides

* No se realizó.

Tabla 2. Resultados de las pruebas cualitativas realizadas sobre una muestra de resina y de sólido separado.

4. ANÁLISIS ESPECTROSCÓPICO

4.1. Espectroscopía de IR

4.1.1. Resina en bruto

A una muestra de resina en bruto se le tomó un espectro de IR (Figura 1) en el cual se pueden observar principalmente las siguientes bandas: una señal ancha centrada a 3452 cm⁻¹ asignable a la vibración de tensión O-H, en la región por debajo de 3000 cm⁻¹ se observan dos bandas a 2926 y 2855 cm⁻¹ asignables a la vibración de tensión (asimétrica y simétrica) del enlace C-H, a 1723 cm⁻¹ una señal intensa correspondiente a la vibración de tensión del grupo carbonilo, a 1605 y 1462 cm⁻¹ correspondientes a vibración de tensión C=C, entre 1400 y 1000 cm⁻¹ se observan otras bandas un poco ensanchadas, muy probablemente correspondientes a enlaces C-O y vibraciones de deformación de enlaces C-H.

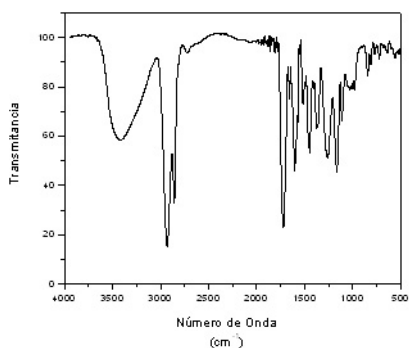


Figura 1. Espectro de infrarrojo de la resina en bruto

4.1.2. Compuesto aislado 1 (Apigenina)

Al compuesto 1 se le tomó espectro de IR en pastilla de KBr, el cual presenta las siguientes bandas: una banda ancha centrada alrededor de 3336 cm⁻¹ asignable a vibración de tensión del grupo O-H, por debajo de 3000 cm⁻¹ a 2952, 2923 y 2854 cm⁻¹ tres bandas correspondientes a la vibración de tensión (asimétrica y simétrica) del enlace C-H, la banda a 1657 cm⁻¹ corresponde a la vibración de tensión de grupo carbonilo, a 1609 cm⁻¹ una banda que se puede asignar a la vibración de tensión C=C, en la región entre 1700 y 1000 cm⁻¹ se observan varias bandas entre ellas 1494, 1469, 1356, 1269 cm⁻¹, correspondientes a vibraciones de tensión del enlace C-O y vibraciones de deformación de los enlaces C-H.

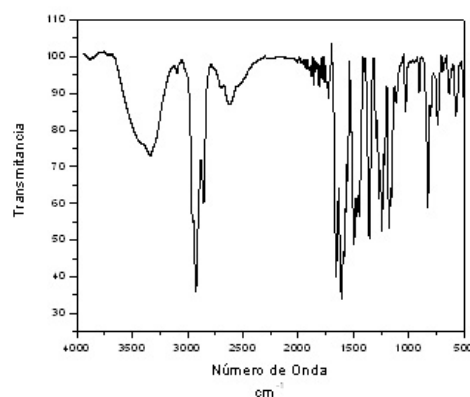


Figura 2. Espectro de infrarrojo del compuesto separado (1)

4.2. Espectrometría de masas

4.2.1. Compuesto aislado 1 (Apigenina)

El espectro de masas del compuesto separado 1 presenta un pico base correspondiente al ión molecular m/z 270, el cual de acuerdo al análisis espectroscópico (IR, RMN y espectrometría de masas) corresponde al flavonoide apigenina²

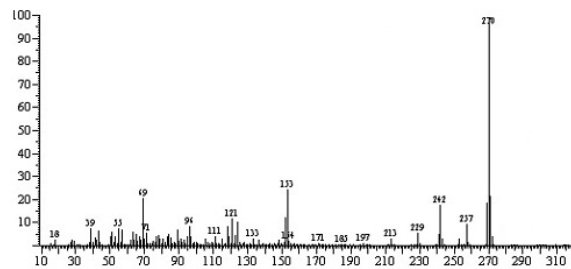


Figura 3. Espectro de masas del compuesto aislado 1 (Apigenina)

Los picos mas importantes del espectro a m/z 242, 153 se explican de acuerdo al siguiente patrón de fragmentación.

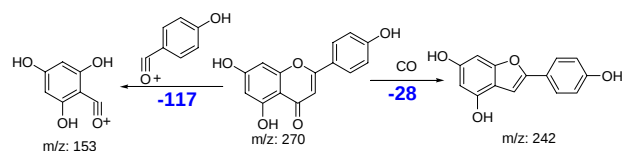
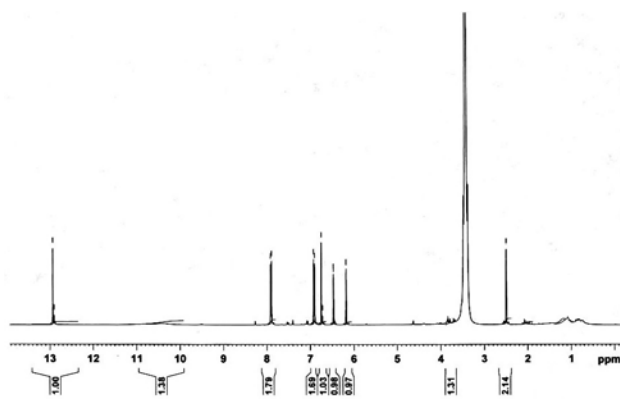


Figura 4. Patrón de fragmentación del compuesto 1 (Apigenina)

4.3 Espectroscopía de RMN

4.3.1. Espectroscopía de RMN ^1H del compuesto 1 (Apigenina)

El espectro de RMN ^1H del compuesto aislado fue tomado en $\text{DMSO}-d_6$ y presenta las siguientes señales: a campo bajo un singlete que integra para uno y se asigna a un hidrógeno de un grupo OH fenólico, los otros dos grupos OH fenólicos se observan en la región entre 9 y 11 ppm en forma de señales bastante ensanchadas, en la región aromática se observan varias señales que se asignan de la siguiente manera: un par de dobletes alrededor de 7.9 y 6.9 ppm con una J de 8.8 Hz, integrando cada uno para dos protones, corresponde a los hidrógenos de un anillo aromático *para* sustituido; a 6.75 ppm se observa un singlete que se asigna al protón metínico del anillo heterocíclico de la apigenina, a 6.47 y 6.18 ppm se aprecia otro par de dobletes con J 2.0 Hz correspondientes a los dos hidrógenos en posiciones *meta* del anillo aromático de la γ -pirona.

Figura 5. Espectro de RMN ^1H del compuesto 1 (Apigenina)

4.3.2. Espectroscopía de RMN ^{13}C del Compuesto 1 (Apigenina)

La asignación de las señales correspondientes a los carbonos del compuesto aislado 1 se realizó con base en los experimentos DEPT 135, HSQC y HMBC: a 182.19 ppm se aprecia el carbono del grupo carbonilo, las señales a 128.92, 116.42, 103.27, 99.28, 94.43 ppm corresponden a los grupos metinos de la molécula, de las cuales las dos señales a campo bajo, 128 y 116 ppm, corresponden a los cuatro carbonos metínicos del anillo aromático *p*-sustituido (Figura 7, experimento HSQC), la señal a 103.0 ppm corresponde al metino olefínico. De acuerdo al experimento DEPT 135, los carbonos localizados a 164.5, 164.3, 161.9, 161.6, 157.8, 121.6,

104.1 ppm corresponden a los siete carbonos cuaternarios de la molécula.

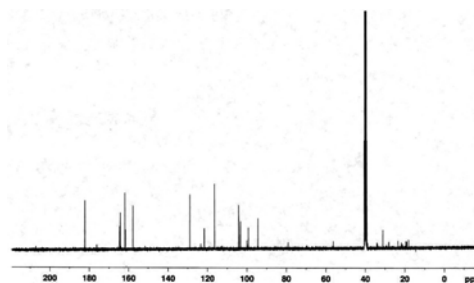
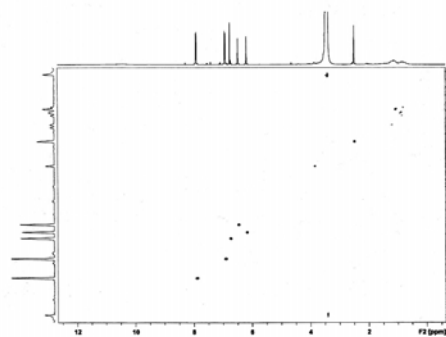
Figura 6. Espectro de RMN ^{13}C del compuesto 1 (Apigenina)

Figura 7. Experimento HSQC del compuesto 1 (Apigenina).

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El etanol y el metanol son los mejores disolventes que se pueden utilizar para disolver la resina, sin que ésta pierda sus propiedades físicas, especialmente su elasticidad.

La resina del mopa-mopa contiene una gran variedad de metabolitos, entre ellos: alcaloides, flavonoides y aglicones cardiotónicos, principalmente.

La mezcla etanol:agua permitió separar una mezcla de compuestos polares, de los cuales se aisló y caracterizó espectroscópicamente el flavonoide apigenina.

Considerando el auge que tienen los nuevos materiales en la actualidad, este tipo de investigaciones pueden aportar al conocimiento de nuevas sustancias con interesantes propiedades.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] INSUASTI A Ingrid et al, Estudio Agronómico del Mopa-Mopa (*Elaeagia Pastoensis*) en la Vereda de San Antonio, Municipio de Mocoa, Putumayo, 120 páginas, Trabajo de grado, Universidad de Nariño, Pasto, 2003.
- [2] BILBAO, Maria del Rosario. Análisis Fitoquímico Preliminar, 183 páginas, Oficina de publicaciones Universidad del Quindío, Armenia, 1997.