

Composición química de la fracción resina del lignito de Puentes de García Rodríguez

por Fernando Cubero*; Francisco Martín; Francisco J. González-Villa; Trinidad Verdejo
Centro de Edafología y Biología Aplicada del Cuarto. C.S.I.C.
Apartado 1052. 4180 Sevilla. España.

Chemical composition of the lignite resin from Puentes de García Rodríguez

Composició química de la fracció resina del lignit de Puentes de García Rodríguez

Recibido: 18-XI-1985

RESUMEN

El análisis de la fracción resina del lignito de Puentes de García Rodríguez revela la presencia de compuestos isoprenoides de diversa naturaleza, ácidos grasos e hidrocarburos. Se proponen vías de formación de los terpenos aislados y se comprueba que este lignito es un sedimento en fase de diagénesis intermedia.

SUMMARY

The analysis of this resin from the Puentes de García Rodríguez lignite reveals the existence of isoprenoid compounds of different nature, fatty acids and hydrocarbons. Ways and means of development of isolated terpenes are proposed, and it is verified that this lignite is a sediment in a phase of intermediate diagenesis.

RESUM

L'anàlisi de la fracció resina del lignit de Puentes de García Rodríguez revela la presència de compostos isoprenoïds de diferents tipus, àcids grassos i hidrocarburs. Es proposen vies de formació dels terpens aïllats i es comprova que aquest lignit és un sediment en fase de diagènesi intermèdia.

INTRODUCCION

En general, se admite que la materia orgánica (MO) de los carbones tiene su origen principal pero no exclusivo en las plantas superiores, ya que diversos fenómenos geológicos y ambientales pueden influir sobre la cuenca de formación para que de forma autóctona o alóctona contribuyan otras fuentes de origen no terrestre a la MO original.

La formación y función de las resinas en las plantas superiores no son suficientemente conocidas. Se considera que ejercen una acción fisiológica y/o sirven como sustancias de protección de los tejidos superficiales de las plantas superiores. Están constituidas en gran parte por mezclas de

monoterpenos, sesquiterpenos y principalmente diterpenos (ácido abiótico, fitol y otros), compuestos formados por unidades isoprenicas.

Aunque muchos microorganismos en medios aeróbicos y anaeróbicos pueden jugar un importante papel en las modificaciones de los compuestos terpenicos, utilizándolos como fuente de energía, éstos son, en general, resistentes a la descomposición microbiana y química y sólo en la etapa de carbonización una importante fracción de los terpenos volátiles desaparecen⁽¹⁾, de aquí que sean considerados como buenos marcadores biológicos del medio deposicional.

Existen en la bibliografía algunos antecedentes del aislamiento de estos compuestos en medios diversos, tales como sedimentos recientes^{(2), (3)}, antiguos⁽⁴⁾ y aerosoles⁽⁵⁾.

En el presente trabajo se analiza la composición de las fracciones resinas de los bitúmenes extraídos secuencialmente con hexano y benceno del lignito de Puentes de García Rodríguez (PGR).

EXPERIMENTAL

La muestra de lignito, molida y tamizada por 0.1 mm de luz de malla, se sometió a un tratamiento de desmineralización con la mezcla (ClH:FH(1:1) 1N. Trás eliminación de Cl⁻ y F⁻ por lavados y diálisis, la muestra se secó por liofilización y posteriormente se extrajo en un equipo Soxhlet de 100 cc de capacidad con hexano. Los extractos con hexano, se evaporaron a sequedad, y el lignito residual, eliminado el hexano mediante secado a presión reducida, se extrajo con benceno en las mismas condiciones.

Ambos bitúmenes se fraccionaron posteriormente en ceras y resinas según el método de Wollrab et al., 1963⁽⁶⁾. Cada fracción resina se purificó mediante cromatografía de absorción en columna (40 x 2 cm) de alúmina neutra activada a 120°C durante 24 horas, mediante elución secuencial con hexano y diclorometano. Las distintas subfracciones se evaporaron a sequedad, se metilaron y se analizaron por inyección directa en un equipo de cromatografía de gases-espectrometría de masas (CG-EM) Hewlett-Parkard, modelo 5992. La separación de los componentes se realizó en una columna capilar de sílice fundida de 25 m de longitud y 0.2 mm de diámetro interior, impregnada con OV-1. La temperatura del horno se programó de 100 a 270°C, a la velocidad de 6°C/min. Como gas portador se utilizó helio a un flujo de 1-2 ml/min.

La identificación de los diferentes compuestos individuales se realizó por comparación de sus fragmentogramas con los almacenados en la librería del ordenador, o bien por monitorización del ión simple en el caso de series homólogas, y, en algunos casos, por comparación de tiempos de retención cromatográficos con sustancias patrones.

RESULTADOS Y DISCUSION

Los porcentajes de resinas en los bitúmenes extraídos con hexano y benceno fueron respectivamente 35% y 51%. Los cromatogramas de FID e ión total de las dos subfracciones de resinas de cada bitumen mostraron una elevada complejidad, aunque era notable la similitud cualitativa entre ellos. Por ello y para facilitar la exposición y discusión de resultados, se presenta en la tabla 1 el total de compuestos identificados entre las dos subfracciones de cada resina, discutiéndose en cada grupo de compuestos las diferencias cuantitativas observadas.

TABLA I

Compuestos identificados en las fracciones resinas de los bitúmenes extraídos con hexano y benceno del lignito PGR.

Diterpenos:

ac. levopimárico $C_{20}H_{30}O_2$
 ac. metildehidroabiético $C_{21}H_{30}O_2$
 norsimonellita $C_{18}H_{22}$
 reteno $C_{18}H_{18}$

Otros isoprenoides:

cetona C_{18}
 alcanos ramificados C_{16} , C_{17} , C_{19}

Acidos grasos:

n-saturados C_{12} — C_{24}
 n-insaturados C_{14} , C_{16} , C_{18}
 ramificados C_{15} , C_{16} , C_{17}

Hidrocarburos:

n-alcanos (bitumen-H) C_{15} — C_{30}
 alquenos C_{18} — C_{24}

Los diterpenos identificados, presentes en mayor proporción en la resina del bitumen extraído con benceno, tienen estructura tipo abietano, característica de los compuestos mayoritarios de las resinas de coníferas⁸. Entre ellos, el ácido levopimárico, existente como tal en las resinas naturales, ha debido permanecer preservado a lo largo de la evolución del sedimento orgánico, mientras los demás pudieron formarse durante la diagénesis por reacciones de oxidación, polimerización, desproporcionación y aromatización, de acuerdo con una serie de hipótesis establecidas.⁹⁻¹⁰

En la figura 1, se proponen las vías bioquímicas que relacionarían los diterpenos aislados en las resinas del lignito de PGR, que coinciden prácticamente con las propuestas por Simoneit y Mazurek, 1982,¹⁵ para diterpenos identificados en aerosoles, si bien estos autores parten del ácido abiético, isómero del ácido levopimárico.

La escasa presencia de hidrocarburos saturados de 16, 17 y 19 átomos de carbono con ramificaciones en la cadena, probablemente de tipo isoprenoide, aunque esto no fue posible precisarlo por los espectros de masas, y la abundancia de la cetona isoprénica de 18 átomos de carbono pueden estar relacionadas entre sí. Así, teniendo en cuenta la ruta de formación de esta cetona isoprénica a partir del fitol, propuesta por Ikan et. al., 1974,¹², puede pensarse que las condiciones de formación del depósito fueron muy específicas, de tal modo que permitieron la formación preferente de la cetona isoprénica de 18 átomos de carbono en una concentración elevada, inhibiendo por contra la formación de los hidrocarburos ramificados.

De acuerdo con otros autores¹³, la elevada complejidad de los bitúmenes impide prácticamente que su fraccionamiento en ceras y resinas sea lo suficientemente neto como para que cada subfracción esté enriquecida en diferentes series

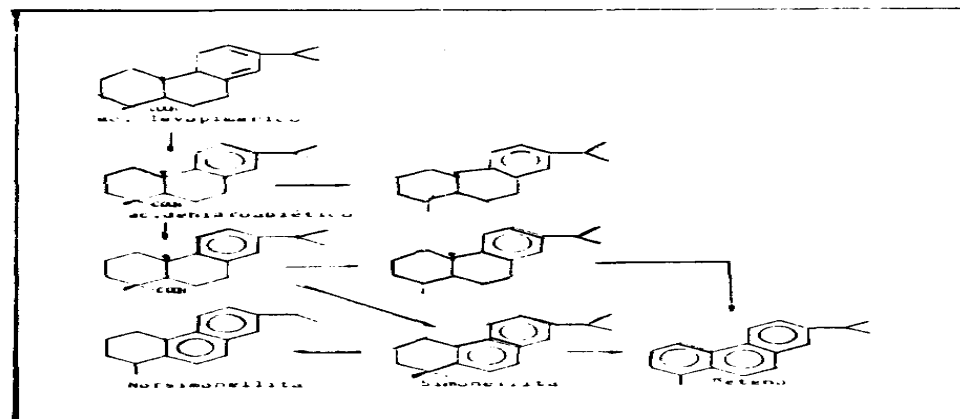


Figura 1: Vías de formación de los diterpenos aislados en las resinas del lignito PGR.

específicas. Así, la fracción resina de cada uno de los bitúmenes contiene n-alcanos y n-ácidos grasos, componentes típicos de las ceras. No obstante, se han detectado diferencias significativas al analizar el contenido y distribución de estos compuestos en ceras¹⁴ y resinas. Así los ácidos grasos en las ceras se encuentran esterificados y en un intervalo de átomos de carbono superior al encontrado en las resinas, donde además estos se encuentran en estado libre, y los n-alcanos se aíslan en intervalos de átomos de carbono y concentraciones globales muy distintos en ambas fracciones.

Como se observa en los diagramas de barras de la figura 2(a), la distribución de los n-ácidos grasos identificados es de tipo gaussiano, con máximo para los C_{16} y C_{18} , lo que sugiere que podrían provenir de productos de síntesis microbiana, o bien de sustancias metabolizadas por microorganismos¹⁵⁻¹⁶. Los valores de IPC, calculados por la expresión de Kvenvolden¹⁷, son intermedios entre los de sedimentos recientes y los de sedimentos antiguos lo que indicaría que el lignito de PGR se encuentra en una fase primera o intermedia de evolución diagenética.

En las resinas de los dos bitúmenes se han identificado, en cantidades trazas, ácidos iso y anteiso de 15, 16 y 17 átomos de carbono, representativos de la acción bacteriana¹⁸⁻¹⁹, y otros ácidos ramificados de tipo isoprenoide de 15 y 17 átomos de carbono que pueden tener su origen en el fitol²⁰.

En la figura 2(b), se representa cuantitativamente la distribución de las series de n-alcanos. Se observa, en ambas fracciones, un procedimiento de los homólogos C_{23} , C_{21} , C_{25} y C_{27} en un intervalo C_{15} — C_{30} en átomos de carbono. Se diferencian de los identificados en las ceras de los bitúmenes¹⁴ por encontrarse en mayor concentración, por tener un más amplio intervalo de carbono y poseer valores de IPC distintos.

Estas diferencias, se observan más claramente al desdoblar el intervalo C_{15} — C_{30} en C_{15} — C_{20} y C_{20} — C_{30} cuyos valores de IPC son respectivamente 0.41 y 2.03 para el bitumen extraído con hexano y 0.57 y 1.93 para el extraído con benceno. Puede verse que los homólogos predominantes y los IPC de los n-alcanos en las ceras (2.19 y 2.04 respectivamente para cada bitumen) y en las resinas son similares en el intervalo C_{20} — C_{30} lo que permite sugerir que ambas series provienen de las ceras de las plantas superiores. Sin embargo, la mayor concentración de n-alcanos en las resinas parece indicar que además de la influencia directa de las plantas superiores hubo una segunda contribución, la de ácidos grasos de alto peso molecular, bien esterificados o libres que por mecanismos biológicos o catalíticos se transforman en hi-

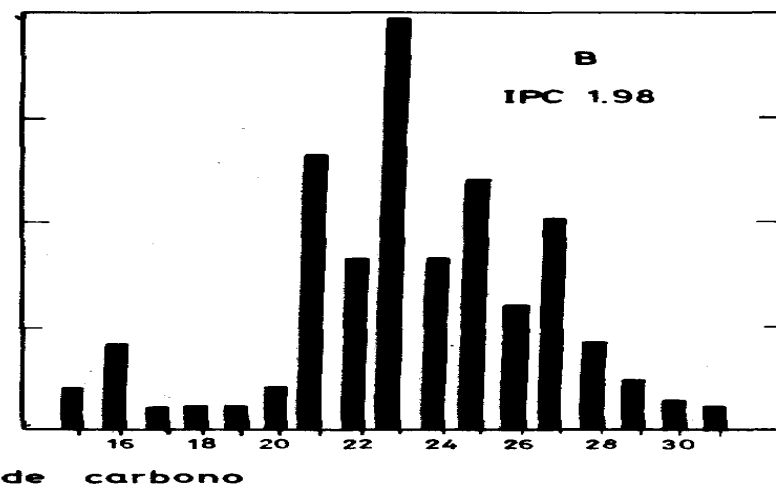
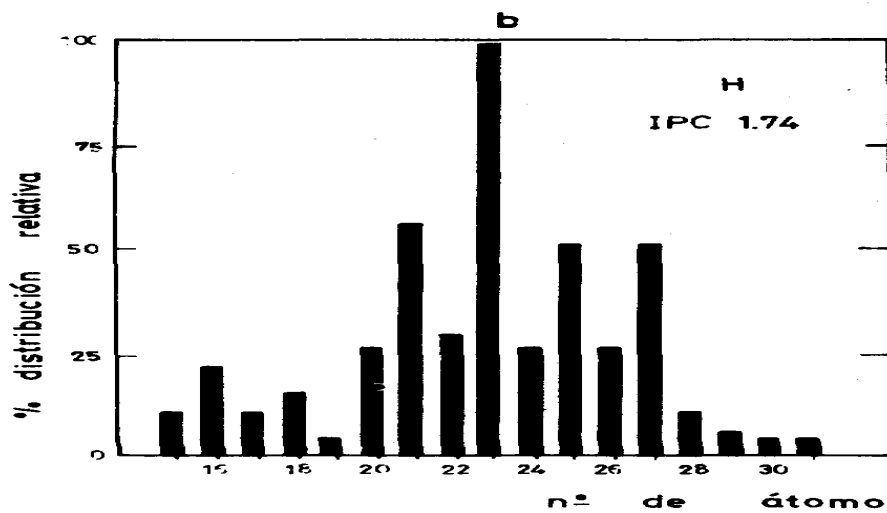
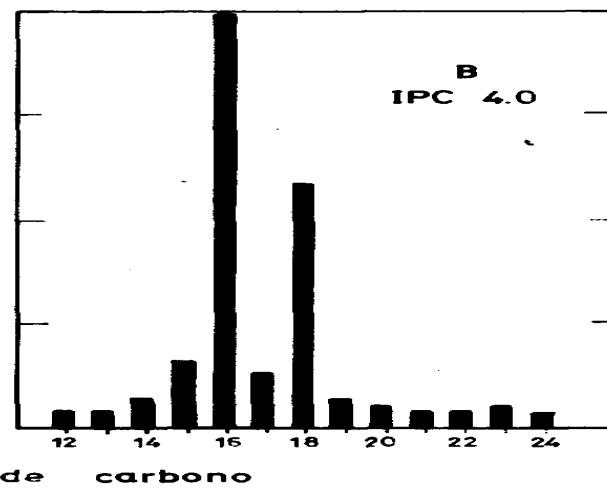
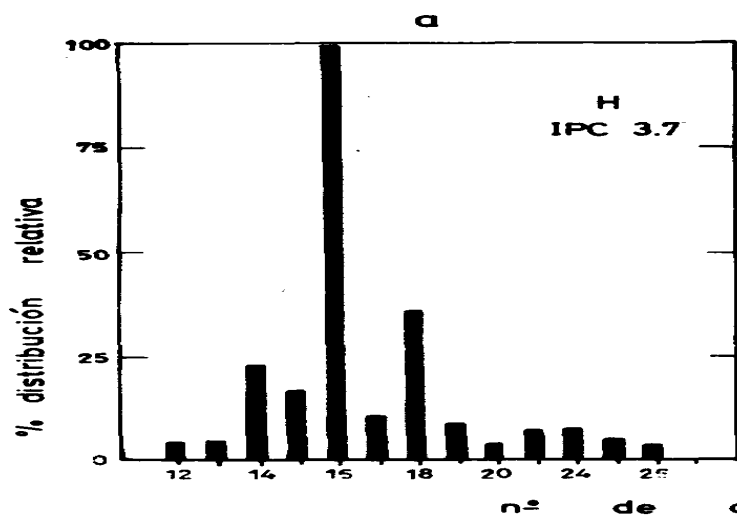


Figura 2: Histogramas de distribución relativa de a) n-ácidos grasos y b) n-alcenos aislados en las fracciones resinas de los bitúmenes extraídos con hexano (H) y benceno (B) del lignito PGR.

drocarburos de cadena lineal de un átomo de carbono menos. Esta hipótesis es particularmente válida, ya que los homólogos predominantes de los n-ácidos grasos de las ceras⁽¹⁴⁾ de los dos bitúmenes tienen un átomo de carbono más que los homólogos predominantes de los n-alcános de las resinas^{(21), (22)}.

Por otro lado, la mayor concentración de n-alcános en el intervalo C₁₅ —C₂₀ en las resinas, pone de manifiesto la fuerte influencia de organismos inferiores, tales como algas⁽²³⁾.

Por último, en las fracciones resinas se han identificado, en pequeñas cantidades, una serie de olefinas en el intervalo C₁₈ —C₂₄ con un doble enlace no localizado y con una preponderancia de C₂₄ H₄₈. Dada la labilidad de estos componentes, cabe admitir que el lignito PGR ha sido parcialmente preservado y no ha sufrido unas drásticas condiciones diagenéticas, al igual que han sugerido otros autores para sedimentos similares^{(24), (25), (26)}, confirmándose la hipótesis anteriormente expuesta.

CONCLUSIONES

En las resinas del lignito de PGR se han aislado diterpenos con el esqueleto abietano, típicos biológicos de plantas superiores de zonas de clima templado, donde se favorece el crecimiento de coníferas. Se propone una ruta de evolución diagenética de estos compuestos similar a la expuesta por Simoneit y Mazurek, 1982⁽⁵⁾ para diterpenos identificados en aerosoles. La abundante presencia de la cetona C₁₈, junto a la escasa participación de hidrocarburos ramificados y ácidos grasos ramificados, sugieren la influencia del fitol en la MO original, así como una específica alteración diagenética del mismo en las condiciones de deposición. Por último, las características de los n-ácidos grasos, de los ácidos grasos ramificados iso y anteiso, de los n-alcános y de los hidrocarburos monoinsaturados, sugieren la contribución de diversas fuentes a la MO original, e indican que el lignito de PGR se encuentra en un estado intermedio de evolución diagenética.

BIBLIOGRAFIA

1. Bovska, V. En: *Coal Science and Technology*. Elsevier, Amsterdam, (1981).

2. Simoneit, B.R.T. y Stuermer, D.H., Citado en «*Nature and Origin of cretaceous carbon-rich facies*», Shlanger, S.O. y Cita M.B., Eds. Academic Press, London 145-163, (1982).

3. Simoneit, B.R.T., Mazurek, M.A., Brenner, S. y Cristofolini, P.T., *Deep Sea Research*, **26A**, 879-891, (1979).

4. Robinson, W.E., En: «*Organic Geochemistry*», Eglinton, G.E. y Murphy, M.T.J., Eds. Springer-Verlag, Berlin, pp. 828, (1969).

5. Simoneit, B.R.T. y Mazurek, M.A., *Atmospheric Environment* **16**, 2139-2159, (1982).

6. Wollrab, V., Streibl, M. y Sorm, F., *Collection Czechoslovak. Chem. Commun.*, **28**, 1316-1321, (1963).

7. Thomas, B.R., En: «*Phytochemical Phylogeny*», Harborne, J.B., Ed. Academic Press, London, 57-59, (1970).

8. Carman, R.M. y Dennis, L.W., *Australian J. Chem.*, **19**, 2403-2406, (1966).

9. Ghigi, E. y Fabbri, G., *Atti Accad. Sci. Istit. Bologna* **2**, 83-91, (1965).

10. Simoneit, B.R.T., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **41**, 463-476, (1977).

11. Mullik, J.D. y Erdman, J.G., *Science*, **141**, 806-807, (1963).

12. Ikan, R., Baedeker, M.L. y Kaplan, I.R., *Nature*, **224**, 154-155, (1973).

13. Ivanov, Ch.P., Popov, A.D., Dodova-Anghelova, D., Roushev, D. y Zlantanov, A., *Comptes Rendus de l'Académie Bulgare des Sciences*, **26**, 1205-1208, (1973).

14. Cubero, F., Caracterización de las fracciones que constituyen la materia orgánica del lignito de Puentes de García Rodríguez. Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla, (1985).

15. Parker, P.L. y Leo, R.F., *Science*, **148**, 373-374, (1965).

16. Parker, P.L., van Baalen, C. y Maurer, L., *Science*, **155**, 707-708, (1967).

17. Kvenvolden, K.A., *Nature*, **209**, 573-577, (1966).

18. Kates, K., Yengoyan, L.S. y Sastry, P.S., *Biochem. Biophys. Acta*, **98**, 252-256, (1965).

19. Cason, J. y Graham, D.W., *Tetrahedron*, **21**, 471-473, (1965).

20. Clark Jr., R.C., «*Occurrence of normal paraffin hydrocarbons in nature*». Technical report ref. N° 66-34, Woods Hole Oceanographic Institution, Woods Hole, Massachusetts, (1966).

21. Robinson, W.E., Cummings, J. y Dinneen, G.U., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **29**, 249-258, (1965).

22. Jurg, J.W. y Eisma, E., *Science*, **114**, 1451-1452, (1964).

23. Clark Jr., R.C. y Blumer, M., *Limnol. Oceanogr.*, **12**, 79-83, (1967).

24. Vahrman, M., *Chem. Br.*, **8**, 16-24, (1972).

25. Chaffee, A.L., Perry, G.J., Johns, R.B. y George, A.M., En: «*Coal Structure*», Gorbaty, M. y Ouchi, K., Eds. American Chemical Society, Washington, D.C., pp. 376, (1981).