



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE
HIDALGO**



**MAESTRÍA EN CIENCIAS Y TECNOLOGÍA DE LA MADERA
FACULTAD DE INGENIERÍA EN TECNOLOGÍA DE LA MADERA**

**OPTIMIZACIÓN AL PROCESO DE PURIFICACIÓN DE OLEORRESINA PARA
MEJORAR LA CALIDAD DE LA BREA**

Tesis para obtener el grado de:

Maestra en Ciencias y Tecnología de la Madera

Presentado por:

Ing. Rocío Aldape García

Directora de tesis:

M.C. Abril Munro Rojas

Morelia Michoacán, agosto 2023

Dedicatoria

A Dios... Por brindarme la fortaleza para poder afrontar cada difícil situación a lo largo de este recorrido y no soltarme en ningún momento.

A mis papás, por darme todo su amor en cada paso de la vida. Las palabras, sentimientos, la gratitud y el amor que siento hacia ustedes no alcanzarían para poder describir todo lo que han hecho por mí. En cada decisión, en cada tropiezo, en cada lagrima, en cada triunfo me han arropado con cariño. Un día lo que empecé como una meta o sueño a cumplir hace muchos años se ha vuelto una realidad. Este logro ustedes saben que también es de ustedes. Lo saben y quiero que lo sepan siempre que los amo con toda el alma

A mi hermano, Jorgito. Gracias por ser un motor en mi vida. Siempre he agradecido a Dios la bendición de tu compañía. Las risas, tu presencia, tu apoyo. Me da gusto lo mucho que has crecido. Tus palabras me centran y me animan. Sabes que te deseo siempre lo mejor del mundo y espero que puedas realizar todos tus proyectos, tienes toda la capacidad de lograrlos. Y también a ti te amo con toda el alma.

A mi abuelita Ofé. Tan linda, tan fuerte, tan alegre. Gracias por todo tu amor incondicional. A pesar de todo siempre recuerda y tenlo presente, te quiero infinitamente.

A mi novio, Rodo. ¡Amor aquí estamos...una vez más y con alegría puedo decirte que si se pudo! Fue un largo camino lleno de muchos aprendizajes, paciencia, perseverancia y dedicación. Qué orgullo que este logro podamos vivirlo y compartirlo juntos. Tus ánimos, tus gestos, tus palabras y todo el apoyo me conmovieron con cada paso. Me llenaron de motivaron a no dejarme caer a pesar de las circunstancias. Te amo muchísimo espero Dios nos permita continuar viviendo estos logros tan importantes y mucho más. A dejarnos ser nosotros mismos, vivirnos con amor. De verdad gracias por todo. Te amo y te quiero mucho.

A mis compañeros, colegas y amigos, Héctor y Denisse. De verdad les deseo el mayor de los éxitos, se merecen mucha felicidad. Me contagian su entusiasmo por la vida, su sed de aprender. Con el tiempo se convirtieron en una fuente de inspiración y ejemplo de perseverancia para mí. Les agradezco todos los bellos momentos juntos.

A mis amigos, gracias chicos. De verdad que todo este recorrido escolar no hablo solo desde esta etapa de la vida sino desde hace tantos años atrás en la prepa yo sé que nada hubiera igual sin su compañía Desde siempre sacándome una sonrisa, platicando de tantas cosas en donde no siento como corre el tiempo y desearía que se detuviera un momento para poder reírnos más. Gracias por sus ánimos, su ánimo, su carisma, enserio chicos se merecen lo mejor. Jerson, Vianney, Eréndira, Luis, Norma, Salathiel, Linda, Jorge. Siempre los llevo en mi corazón.

A mi prima Erandi. Gracias amiga por todos tus ánimos, tu alegría y tus bellas palabras que me dieron ánimos para echarle ganas en mi escuela. Nuestras charlas y risas fueron también un lindo impulso. Espero que puedas cumplir todos tus sueños y metas. Te quiero mucho.

A ti Maye que llegaste en una etapa muy difícil de mi vida. Me encontraba perdida. Tus palabras me ayudaron a encontrarme para dirigirme hacia mi propio camino. Esta vez hacia donde yo lo quisiera trazar y con mucho amor.

A ti amiguita Clan. Sé que te emocionarás mucho al verte aquí. Ciertamente, aunque nuestro tiempo ha sido breve, te has convertido en una persona muy importante para mí. Siempre me sacas una sonrisa y de verdad me contagia esa alegría tuya tan única.

Agradecimientos

A mi directora de tesis M.C. Abril Munro Rojas. Por acogerme en este proyecto, por creer en mí. Gracias por toda su paciencia, su experiencia y conocimientos han tenido un valor muypreciado para la formación académica y personal. La recuerdo con un gran cariño, es una gran madre, maestra e investigadora. Le deseo lo mejor siempre.

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, así como a la Facultad de Ingeniería en Tecnología de la Madera por ayudarme a cursar mis estudios. Siempre recordaré mi querida escuela con mucho cariño.

Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONACYT) por el apoyo económico que me ayudó para la conclusión de mi maestría y proyecto de investigación.

A todos los profesores y miembros de mi mesa sinodal. A la Dra. Nelly Flores Ramírez, al Dr. Pablo López Albarrán, al Dr. Nahum Modesto Sánchez Vargas, al Dr. Mauro Manuel Martínez Pacheco. Gracias por sus aportaciones, sus enseñanzas y consejos.

A Germán Rojas y Jorge Colín. Por el apoyo, sus enseñanzas y conocimientos para hacer esto posible. Les deseo mucho éxito en todo lo que se propongan.

A ti Ade. Te extraño mucho, quiero decirte que tu amabilidad me conmovió y siempre te recuerdo con un gran cariño. Eres una gran madre, profesionista, compañera y amiga. Fuiste como un ángel de la guarda. Muchas gracias. Que Dios te bendiga siempre.

A mi maestra M.C. Luz Elena Alfonsina Ávila Calderón a pesar del tiempo mi gratitud hacia usted estará por siempre. Gracias por todos sus ánimos y por todo su apoyo.

Índice

1	Introducción	1
2	Antecedentes.....	4
3	Marco teórico.....	6
3.1	Resinas vegetales	6
3.2	Clasificación de las resinas naturales	6
3.3	Oleoresina de <i>Pinus sp</i> y su composición química	7
3.4	Funciones.....	8
3.5	La brea y su composición química.....	9
3.6	Usos de la brea	11
3.7	Aceite de trementina.....	12
3.8	Proceso de la producción de la brea y el aguarrás	15
3.8.1	Recolección y recepción.....	15
3.8.2	Preparación o Purificación	16
3.8.3	Ligando o agentes quelantes	17
3.8.4	Reposo	19
3.8.5	Filtración y decantación	19
3.8.6	Destilación.....	20
3.8.7	Condensación del aguarrás	21
3.8.8	Vaciado, envasado	21
3.8.9	Tratamiento de “cachazas”, colas y lodos.....	21
3.8.10	Factores en planta que afectan la calidad de la brea	22

3.8.11	La importancia del color en la brea	23
3.8.12	Importancia de la acidez en la brea	24
3.8.13	Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)	26
4	Justificación	27
5	Objetivo general.....	28
5.1	Objetivos específicos.....	28
6	Hipótesis.....	28
7	Metodología.....	29
7.1	Origen del material	29
7.2	Materiales y equipos.....	31
7.3	Reactivos.....	31
7.4	Determinación del porcentaje de sólidos	32
7.5	Determinación de la acidez en la oleoresina.....	33
7.6	Implementación de los agentes quelantes para la preparación o purificación de la oleoresina	34
7.7	Filtración y reposo	35
7.8	Destilación.....	36
8	Pruebas de calidad de la brea	37
8.1	Normas para las pruebas de calidad de la brea.....	37
8.2	Color Gardner.....	37
8.3	Punto de ablandamiento.....	38
8.4	Índice de acidez.....	39

8.5	Caracterización estructural por espectroscopia con transformada de Fourier (FTIR) de la brea	41
9	Diseño de experimentos	42
10	Resultados.....	45
10.1	Pruebas en la oleorresina	45
10.2	Caracterización de la brea obtenida	46
11	Análisis y discusión de resultados.....	50
11.1	Determinación del color	50
11.2	Determinación del punto de ablandamiento	54
11.3	Determinación del índice de acidez	57
11.4	Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) en la brea.....	62
12	Conclusiones	66
13	Literatura	70
14	Anexo 1 de tablas	80
14.1	Anexo 2 de tablas	81
15	Anexo 3. Legislación forestal mexicana: leyes y normas federales	82

Índice de figuras

Figura 1. Compuestos químicos principales de la resina de pino	8
Figura 2. Ácidos resínicos presentes en la colofonia (tomado de Silvestre y Gandini,2008).	9
Figura 3. Algunos derivados de la colofonia. (tomado de Silvestre y Gandini, 2008).....	10
Figura 4. A) Ácido oxálico, B) Ácido cítrico, C) Ácido tartárico.	19
Figura 5. Localización de La Sepultura en el estado de Chiapas.	29
Figura 6. A) Oleorresina de <i>P. oocarpa</i> , B) Muestras en la estufa, C) Sólidos en la oleorresina.....	33
Figura 7. Vire de color en la oleorresina. Considerar las siguientes figuras.....	34
Figura 8. A) Preparación, B) Reactivos para purificar la resina.	35
Figura 9. Impurezas en la resina, B) Muestra filtrándose, C) Separación de fases en la muestra.....	36
Figura 10. Equipo de destilación armado.	37
Figura 11. A) Brea pulverizada, B) Brea con xileno, C) Tubos Gardner, D) Colorímetro y discos de colores.	38
Figura 12. A) Brea líquida, B) Guías, anillos con muestra y balines, C) Equipo montado, D) Balín cayendo en la plataforma.....	39
Figura 13. A) Muestras preparadas para titular con KOH, B) Vire de color.....	40
Figura 14. Efecto del tipo de quelante sobre el color.....	51
Figura 15. Efecto del filtrado sobre el color.	52
Figura 16. Efecto del tipo del quelante y el filtrado sobre el color.....	52
Figura 17. Efecto del tipo de quelante sobre el ablandamiento.	55
Figura 18. Efecto del filtrado sobre el ablandamiento.....	56
Figura 19. Efecto del tipo de quelante y el filtrado sobre el ablandamiento.	56
Figura 20. Efecto del quelante sobre el índice de acidez.	59

Figura 21. Efecto del filtrado sobre el índice de acidez.	60
Figura 22. Efecto del tipo de quelante y el filtrado sobre el índice de acidez.	60
Figura 23. Espectros de infrarrojo de las de las breas obtenidas con quelantes. A) Ácido oxálico, B) Ácido cítrico, C) Ácido tartárico.	64

Índice de tablas

Tabla 1. Clases de resinas vegetales y sus principales componentes.	6
Tabla 2. Usos de la brea o colofonia y sus derivados (Kirk y Othmer, 1962).	11
Tabla 3. Usos del aguarrás y sus derivados (Kirk y Othmer, 1962).	13
Tabla 4. Clasificación de color para colofonias, tomada y adaptada de Bandera, 1943 y Martínez, 1961.	25
Tabla 5. Códigos de identificación de los números de onda registrados en los IR.	41
Tabla 6. Los niveles de prueba para cada factor.	42
Tabla 7. Matriz de repeticiones en cada tratamiento.	42
Tabla 8. Resultado del porcentaje de sólidos en la oleoresina.	45
Tabla 9. Resultado del índice de acidez en la oleoresina.	45
Tabla 10. Color Gardner de las muestras realizadas con ácido oxálico.	46
Tabla 11. Color Gardner de las muestras realizadas con ácido cítrico.	47
Tabla 12. Color de las muestras realizadas con ácido tartárico.	48
Tabla 13. Resultados de las pruebas de ablandamiento.	49
Tabla 14. Resultados de las pruebas para determinar el índice de acidez.	49
Tabla 15. ANOVA para las pruebas de color en la brea.	51
Tabla 16. Prueba de Tukey para las pruebas de color de la brea.	53
Tabla 17. ANOVA para el ablandamiento en la brea.	55
Tabla 18. Prueba de Tukey del ablandamiento de la brea.	57
Tabla 19. ANOVA para el índice de acidez.	59
Tabla 20. Prueba de Tukey para el índice de acidez de la brea.	61
Tabla 21. Frecuencias de los grupos orgánicos presentes en la brea (Roeges, 1994). ...	65
Tabla 22. Códigos de identificación.	80
Tabla 23. Constantes de disociación para algunos ácidos (K_{a1}) (Parés, 2019).	81

Resumen

En México, el aprovechamiento de resina de pino, principalmente se ha concentrado en el estado de Michoacán, ocupando el primer lugar con 22 mil 434 103 t anuales, aportando el 92.7% de la producción total (Semarnat, 2018). El valor socioeconómico de la industria resinera en nuestro país se ha transformado en un elemento crucial para el desarrollo de diversas comunidades, para los productores y empresas que trabajan la materia prima. A pesar de lo antes mencionado, existe un rezago en cuanto a la investigación, metodología y desarrollo de los procedimientos para la obtención de brea y aguarrás con una calidad consistente, derivados de la destilación de la oleorresina. El trabajo de investigación desarrollado promueve el uso de agentes quelantes en la fase de purificación de la oleorresina, uno de ellos empleado en la industria y dos más como innovación. Los tres diferentes quelantes se evaluaron a diferentes concentraciones. Se implementó el uso de dos tipos de filtros: filtro grueso/filtro fino, para remover la mayor cantidad de impurezas posibles. Finalmente, se realizaron las pruebas de calidad correspondientes en la brea: color Gardner, punto de ablandamiento e índice de acidez. Se realizó un análisis estadístico de los datos recopilados en cada prueba para identificar las diferencias significativas en las variaciones de respuesta. Los resultados de las muestras de brea obtenidas se examinaron mediante un análisis de espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).

Palabras clave: resina de pino, brea, color Gardner, índice de acidez, quelante.

Abstract

In Mexico, the use of pine resin has mainly been concentrated in the state of Michoacán, occupying the first place with 22,434,103 t per year, contributing 92.7% of total production (Semarnat, 2018). The socioeconomic value of the pine resin industry in our country has become a crucial element for the development of various communities, for producers and companies that work with the raw material. Despite the aforementioned, there is a lag in terms of research, methodology and development of procedures for obtaining gum rosin and turpentine with a consistent quality, derived from the distillation of oleoresin. The research work carried out promotes the use of chelating agents in the oleoresin purification phase, one of them used in the industry and two more as innovation. The three different chelators were evaluated at different concentrations. The use of two types of filters was implemented: coarse filter/fine filter, to remove the greatest amount of impurities possible. Finally, the corresponding quality tests were carried out on the gum rosin: Gardner color, softening point and acidity index. A statistical analysis of the data collected in each test was performed to identify significant differences in response variances. The obtained gum rosin samples were examined by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) analysis.

Keywords: pine resin, gum rosin, Gardner color, acid value, chelator.

1 Introducción

En México, la resina de pino es uno de los productos forestales no maderables más importantes. Según la NOM-026- SEMARNAT-2005 (2006), “representa el 43 y 47% del valor del volumen de producción forestal no maderable nacional”. La oleorresina o resina de pino, “es una sustancia viscosa que fluye del tronco de algunas especies de *Pinus* y *Abies*; naturalmente o por medio de una incisión. Sus componentes son una mezcla compleja de terpenos, ácidos resínicos y neutros, en proporciones cercanas a 60-75% de ácidos, 10-15% de trementina y agua, y de 5-10% de sustancias neutras” (Arias y Chávez, 2006, págs. 1-7).

Principalmente, “las especies de mayor producción resinera en México, en orden descendente son: *Pinus oocarpa*, *P. leiophylla*, *P. lawsonii*, *P. teocote*, *P. herrerae*, *P. tenuifolia*, *P. montezumae* y *P. pringlei*” (Semarnat, 2009, p. 222). Los estados de mayor producción de resina de pino son: Michoacán, México, Jalisco, Oaxaca y Guerrero. En todas estas regiones, generalmente se utiliza el método tradicional francés para extraer la oleorresina de árboles con un diámetro mayor a 30 cm.

El estado de “Michoacán se caracteriza por tener una industria resinera ya establecida, actualmente 18 empresas destilan la resina de pino; 14 son de capital privado y cuatro son empresas sociales” (CCMSS, 2022). De las cuales cinco cuentan con el equipamiento para el procesamiento de derivados de brea, 3 particulares, una comunitaria y una ejidal. (Guerrero y Contreras, 2015). La producción de resina aporta valiosos recursos económicos a las regiones donde se obtiene. Michoacán, es el principal generador, obteniendo en el año 2018 una producción por un valor estimado de \$438.3 millones de pesos, el cual representó el 44.3% del valor total de la producción de los recursos forestales no maderables (excluyendo al grupo de tierra de monte), lo que significa una notable fuente de ingresos y empleo para las comunidades dedicadas a esta actividad (Semarnat, 2018).

En consecuencia, es el estado que lidera la producción de resina de pino en el país, aportando el 92.7% del total con 22,434 toneladas. Por su parte, el Estado de México, se sitúa por debajo, con 1,335 toneladas equivalentes al 5.5% de la producción (Semarnat, 2018). Además, en Michoacán se gestionan más de 115 mil hectáreas de bosques y plantaciones forestales específicamente destinadas a la extracción de resina de las cuales el 75% pertenece a ejidos y comunidades indígenas (CCMSS, 2022).

La resina de pino experimenta una demanda considerablemente alta. La cual, ha generado un impacto negativo en el mercado interno y, especialmente, para los productores de brea en las últimas tres décadas. Las importaciones del producto desde países como China y la sustitución de productos derivados de la oleoresina por derivados del petróleo han causado un daño significativo. Esto ha resultado en variaciones en los precios de compra de la resina en las plantas destiladoras de México y ha afectado a los precios internacionales (CCMSS, 2022).

Existen en el mercado de la oleoresina, algunos factores que amenazan e influyen en la producción, por ejemplo: la importación, poca elaboración de productos derivados con valor agregado, la deforestación, tala clandestina, mercados no desarrollados, altos costos de producción, cambio de uso de suelo, apoyo insuficiente por parte del gobierno, cambio climático. Sin embargo, cabe resaltar la falta de desarrollo tecnológico e industrial en el sector resinero. Este retraso se atribuye a diversas razones, como la falta de inversión en las diferentes etapas del proceso, la escasa investigación y la falta de interés por parte de los productores.

El principal problema relacionado con la calidad del producto final, se debe a un manejo poco adecuado durante las etapas de producción. La elección de la metodología empleada juega un papel crucial en la obtención de la brea o colofonia, ya que tiene un impacto directo

en sus propiedades físico-químicas. Esto, a su vez, puede tener un efecto negativo en la calidad del producto final.

“La aplicación de altas temperaturas y la exposición al oxígeno atmosférico inducen reacciones de oxidación, formando compuestos indeseables que resultan en el oscurecimiento de la coloración y la disminución de la temperatura de ablandamiento, en detrimento de la calidad y en consecuencia de su valor comercial” (Tellería *et al.*, 2008, p.326).

La creciente preocupación por la deforestación de los bosques y la necesidad de ampliar y valorizar los recursos forestales han generado un incremento en el interés por los Productos Forestales No Maderables (PFNM). La demanda de estos productos supera las 30,000 toneladas anuales (Tapia y Reyes, 2008).

El aprovechamiento de la resina se obtiene de un recurso renovable y sustentable: los árboles. Es importante el uso de procesos no destructivos o contaminantes para mantener y desarrollar el sector forestal de una manera sostenible. En los últimos años, se ha experimentado aumento en la demanda de resina de pino en diferentes sectores industriales, debido a la variedad de productos sustentables que se pueden obtener a partir de ella y es precisamente esta percepción ecológica que la pone como una primera opción para obtener productos naturales, en lugar del uso de sustitutos químicos derivados de los hidrocarburos (Arias y Chávez, 2006).

“El avance en el desarrollo científico, asociado a la aplicación de los derivados de la colofonia en la industria en general no se detiene, más bien se ha visto impulsado por el desarrollo en los procesos de producción y purificación a través de la obtención de productos de mayor calidad, estabilidad y conservación de los productos reactivos para su modificación posterior” (Tellería *et al.*, 2018, p.326).

2 Antecedentes

Moreno (1977) estudió la recuperación de los componentes resinosos que lleva consigo la cachaza y hacer más rentable cualquier planta que produzca brea y aguarrás, a partir de la trementina de pino asimismo como la selección del equipo que cumpliera con las necesidades y condiciones de operación para que se efectuara en la forma adecuada.

Islas *et al.*, (1980) proporcionaron información para la instalación de nuevas industrias, para aprovechar los recursos naturales del Estado de Michoacán con el fin de que la resina y el aguarrás producidos sean industrializados dentro del mismo estado.

Torres (1989) estudió la obtención de un mejor producto de brea de una planta resinífera, analizó la materia prima en cuanto a condiciones de sujeción se refiere, así como condiciones físicas y químicas además de las variables de operación en cada una de las fases de operación en el proceso.

López (2008) llegó a la conclusión de es que de gran importancia abordar el estudio de los PFNM de forma integral, trascendiendo el enfoque ecológico y biológico, y considerar activamente los aspectos sociales, económicos, culturales y político. Esto requiere desarrollar modelos predictivos que aseguren la preservación de estos recursos sin comprometer su estado y calidad.

Serrano (2014) elaboró un proyecto para la obtención de un producto forestal no maderable en un conjunto predial en el estado de Michoacán con el objetivo de fomentar la creación de nuevos empleos y promover el desarrollo económico de la región.

Martínez (2017) determinó experimentalmente en laboratorio, para la implementación en planta, la metodología de procesamiento inicial (purificación) óptima que permitiera obtener una calidad constante de brea (colofonia), con la finalidad de cubrir la demanda existente

de una muestra comercial para cumplir con los requerimientos de calidad, número de ácido, punto de ablandamiento y color.

Torres, en 2017, analizó qué factores habían sido los que más habían incidido en la comercialización de la resina de pino del estado de Michoacán en el mercado extranjero, con la finalidad de dar impulso al sector como alternativa económica y de conservación del medio ambiente.

Tellería *et al.* (2018), realizaron un estudio donde se evaluó la tendencia mundial en la aplicación de la colofonia y sus derivados, mediante el análisis de documentos de patentes publicados en el periodo desde el año 2013 hasta el primer cuatrimestre de 2018.

Quednow (2018) llevó a cabo un estudio en el cual evaluó y caracterizó la colofonia obtenida de la destilación mediante arrastre de vapor de la resina natural del pino de ocote (*Pinus oocarpa* Shiede ex. Schtdl) a escala piloto. Así mismo, realizaron pruebas de densidad, punto de fusión y dureza en las diferentes muestras de la colofonia. Estos datos fueron analizados para determinar la calidad de la resina en comparación con resina comercial; así establecer el tamaño óptimo de lote para la destilación de la resina de pino de ocote.

Rojas (2019) realizó pruebas con un par de estimulantes que se caracterizan por ser compatibles con procesos agroecológicos, es decir amigables con el medio ambiente. Evaluó el impacto de estos estimulantes en la calidad de la oleoresina obtenida de los árboles de la especie *Pinus pringlei* Shaw, así como su posible efecto en los productos derivados de la destilación de la misma como la brea y el aguarrás.

Barrera (2021) desarrolló una modificación del proceso de purificación de oleoresina de pino a nivel laboratorio, mediante la implementación el uso de filtros destinados a eliminar de impurezas.

3 Marco teórico

3.1 Resinas vegetales

“Las resinas naturales son una mezcla semisólida, de gran viscosidad, constituida por esencias destilables, ácidos resínicos no destilables y otras sustancias acompañantes. Están conformadas por sustancias de un peso molecular elevado, formadas por enlaces de entre 12 y 80 carbonos” (Betancourt y Villalba, 2000).

Osorio (2006) afirma que “las resinas naturales se caracterizan por su estabilidad química: son inertes, no son atacadas fácilmente por ácidos y bases. Además, poseen estructura amorfa, raramente cristalina, volviéndose pegajosas cuando se calientan a temperaturas relativamente altas”.

3.2 Clasificación de las resinas naturales

Según Betancourt y Villalba (2000), las resinas vegetales se pueden agrupar en varias clases como se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. Clases de resinas vegetales y sus principales componentes.

Clases de resinas	Principales componentes	Ejemplos
Oleo-resinas	Resina + aceite esencial	De <i>Pinus yunnanensis</i> y <i>Pinus massoniana</i> en China; <i>Pinus nigra</i> y <i>Pinus ponderosa</i> en España y Portugal; <i>Pinus caribaea</i> var. <i>hondurensis</i> y <i>caribaea</i> en Brasil y

		Cuba; <i>Pinus radiata</i> en Chile, etc.
Bálsamos	Oleorresina + terpenos y ácidos benzoicos	Bálsamo del Perú (copales, sangre de dragón) para la cicatrización de heridas; Balsamina (flor) <i>Impatiens spp</i> ; Bálsamo de <i>Alerce americano</i> <i>Abies balsamea</i> usado en la Biología para conservar muestras microscópicas.
Gluco-resinas	Resina + Glucósido	De <i>Ipomoea sp.</i> (Convolvulaceae).

3.3 Oleorresina de *Pinus sp* y su composición química

“La oleorresina del género *Pinus* es un sólido frágil, friable y aromático, cuyo principal componente es el ácido abiético (algunos componentes ácidos y resinosos contenidos en la trementina)” (Bárcenas, 1991). Por su parte Romahn de la Vega (1985), señala que la oleorresina es una mezcla compleja de terpenos, ácidos resínicos, ácidos grasos y otros componentes complejos: alcoholes y ésteres.

“Los terpenos más comunes en la resina son los terpenos bicíclicos alfa-pineno, beta-pineno (véase en la figura 1) delta-3 careno y sabineno, los terpenos monocíclicos limoneno y terpinoleno, y pequeñas cantidades de sesquiterpenos tricíclicos, longifoleno y delta-cadineno” (Clifford *et al.*, 1997 pp. 449-464). “Los compuestos colofónicos consisten en una mezcla compleja de compuestos orgánicos insolubles en agua, que son en su mayoría de

origen terpenoide” (Clifford *et al.*, 2000, p. 635). La proporción de cada componente varía según la especie de árbol y su origen geográfico.

La resina de pino es una sustancia generada por células secretoras ubicadas en el tejido del parénquima. El sistema resinífero está compuesto por un sistema de canales, originados en el cambium, que acumula la resina. Estos canales pueden ser verticales u horizontales y cuando se llenan cesa la producción de resina hasta que se produzca su vaciado por la acción de insectos, daños o la propia resinación (Gil, 2011).

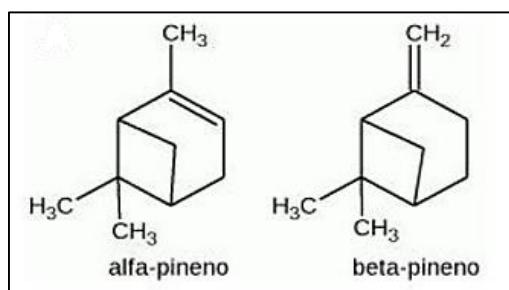


Figura 1. *Compuestos químicos principales de la resina de pino*
(tomado de Hevia, *et. al*, 2007).

3.4 Funciones

De acuerdo con Tejedor y Martínez (1994), la oleoresina tiene una función defensiva y de cicatrización en la vida del árbol. Asimismo, se encuentra clasificada dentro del grupo de los aceites esenciales, entre sus funciones principales se destacan las razones siguientes:

- La extracción de agentes polinizadores (por su agradable aroma).
- Defensa frente al ataque de parásitos, animales herbívoros e insectos.
- Adaptar al vegetal ante cuadros de escasez hídrica.
- Formar parte de las sustancias de reserva como dador de hidrogeniones en los procesos de óxido- reducción.

3.5 La brea y su composición química

La brea o también conocida como colofonia “es una mezcla de ácidos inorgánicos de alto peso molecular y otros materiales neutros relacionados. Los constituyentes ácidos, conocidos como ácidos resínicos (obsérvese en la figura 2). De acuerdo a Silvestre y Gandini (2008), estos componen el 90% de la colofonia, son ácidos monocarboxílicos de núcleo fenantrénico alquilado”.

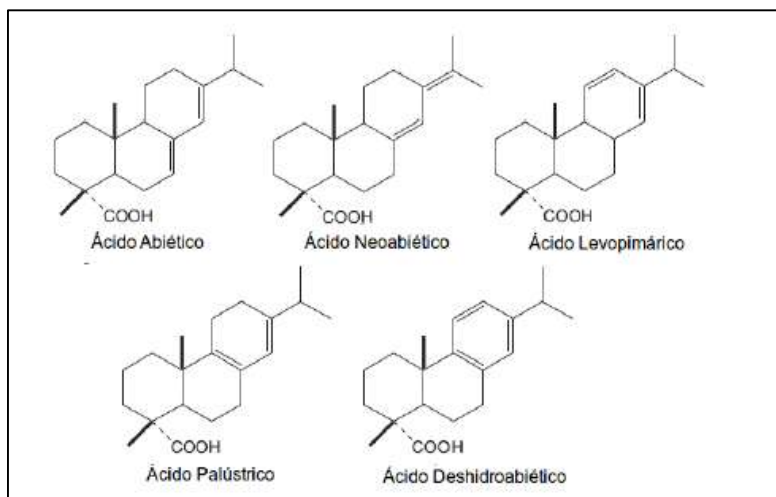


Figura 2. Ácidos resínicos presentes en la colofonia (tomado de Silvestre y Gandini,2008).

“La estructura molecular de los ácidos resínicos permite su modificación química a través de la funcionalización del sistema diolefínico o grupo del ácido carboxílico”, llevando a la formación de diversos compuestos derivados, figura 3. “De esta forma, se obtiene, un universo de productos distintos con múltiples aplicaciones industriales según su modificación” (Tellería *et al.*, 2008, p. 327). Por otro lado, cabe señalar la particularidad de poseer dobles ligaduras o enlaces en su estructura, las cuales tienden a alterar su configuración; siendo fácilmente sensibles a las reacciones de oxidación causado por el oxígeno y el calor.

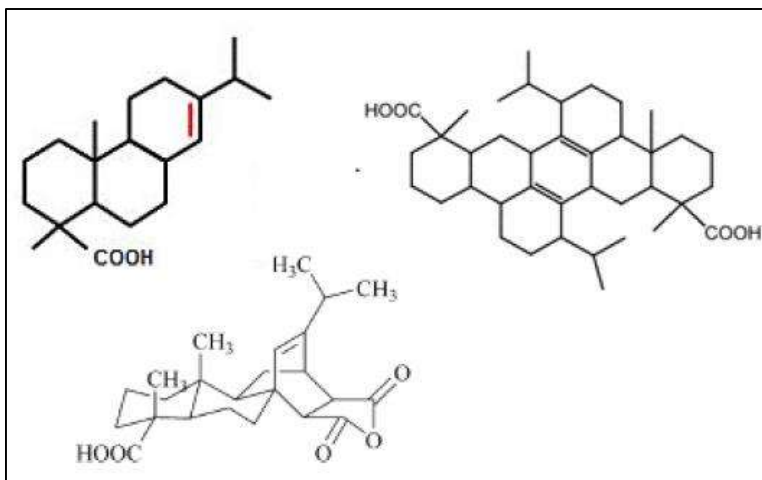


Figura 3. Algunos derivados de la colofonia.
(tomado de Silvestre y Gandini, 2008).

Según Betancourt y Villalba (2000), las principales características de la colofonia son las siguientes:

- Densidad/peso específico entre: 1.07- 1.12 g/cm³.
- Color variable, aumentando desde amarillo pálido al café rojizo, casi negro.
- Insoluble en agua y soluble en alcohol, benceno, éter, y otras sustancias orgánicas.
- Frágil y quebradiza.
- Punto de reblandecimiento entre 70 y 80 °C.
- Temperatura de ignición: 90-150 °C.
- Temperatura de ignición: 187 °C.
- Por la acción del aire se oxida su superficie, a la luz y el calor se isomeriza, polimeriza o condensa gran parte de los compuestos que la forman.
- Desprende gases inflamables al calentarla.

3.6 Usos de la brea

La brea o colofonia es sometida a diversos procesos unitarios para obtener una gran variedad de derivados (tabla 2).

Tabla 2. Usos de la brea o colofonia y sus derivados (Kirk y Othmer, 1962).

Producto		Usos
Brea		Fósforos
		Combustibles
		Lubricantes
		Material aislante
		Adhesivos y plásticos
		Emulsivos
Proceso	Derivados	Usos
Hidrogenación	Productos de reducción	Aglutinantes
		Lacas
Descarboxilación		Materiales aislantes
	Abieteno	
	Material aislante	Industria textil
	Adhesivos y plásticos	Emulsivos
	Emulsivos	
Destilación	Coque	Asfalto
	Pez de resina	Calafateado
		Impregnación de redes
		Iluminantes
	Pinolina	Flotación de metales
	Aceite de resina	Disolventes
		Lubricantes

		Secantes
		Negro de humo
		Adhesivos
	Aguas ácidas	Ácido acético industrial
	Gas	Iluminantes
		Combustibles
Deshidrogenación	Reteno	Derivados sulfonados
		Derivados nitrados
Combustión	Negro de humo	Tintas para imprenta
Oxidación	Productos secantes	Barnices
	Abertoles	Sustitutos de copales
		Esmaltes
		Pinturas
	Resinatos	Lacas
		Barnices
		Lustres
Neutralización		Barnices
	Ésteres resínicos	Lacas al óleo
		Nitrolacas
		Adhesivos
		Emulsivos
	Jabones	Productos para la industria jabonera
		Encolantes

3.7 Aceite de trementina

Se puede describir como la porción volátil de la oleoresina que carece de resina y está compuesta principalmente por hidrocarburos terpénicos, como el α y β pineno. Estas sustancias, cuando se encuentran en altas concentraciones, confieren un mayor valor comercial a esta sustancia. Betancourt y Villalba (2000), puntualizan los principales usos

de la trementina, encontrados en la tabla 3. A continuación, se presentan las principales características de la trementina:

- Es un líquido incoloro, de olor penetrante.
- Densidad a 15 °C: 0.86-0.866 g/cm³.
- Apolar.
- Punto de ebullición: 159 °C.
- Punto de inflamación: 33-35°C.
- Tensión superficial muy baja.
- Soluble en alcohol, sulfato de metilo, anilina, etc.
- Insoluble en agua y algo más ligero que ella.
- Se oxida por la acción del aire, espesándose y coloreándose.

Con el transcurso del tiempo, el aguarrás experimenta alteraciones significativas como consecuencia de su exposición al aire y a la luz. Debido a la absorción de oxígeno, el aguarrás experimenta un cambio gradual en su coloración hacia el amarillo, pierde su fluidez original y adquiere una reacción acida. Además, se producen alteraciones en su punto de ebullición, densidad, poder rotatorio y solubilidad.

Tabla 3. Usos del aguarrás y sus derivados (Kirk y Othmer, 1962).

Producto/derivado	Usos
Aguarrás	Encáusticos
	Barnices
	Betunes
	Disolventes

	Terpenos
	Terapéutica
	Pinturas
	Antisépticos
	Mezclas comburentes
	Resina maleica
	Aceite de pino
α -pineno	Aditivos para aceites
	Hidratos de terpina
	Canfeno
Esencias residuales	Terapéutica
	Perfumería
Terpinoleno	Disolventes
	Antisépticos
	Terapéutica
Isoborneol	Farmacia
	Perfumería
Alcanfor	Celuloide
	Diurético
Ácido canfónico	Antiséptico
	Antitermítico
	Antihidrópico
Aceite de resina	Aislante
	Vulcanizante
Isopreno	Caucho
Terpenos monocíclicos	Disolventes
Cimeno	Barnices
	Disolventes de perfumes
	Material colorante
Tolueno	Explosivos
	Disolventes
Cumeno	Farmacia
	Perfumería
Nitrocimeno	Materiales colorantes

Timacetina	Terapéutica
Derivados sulfonados	Industria textil
	Saponificantes
Carvacrol	Antiséptico
Timol	Desinfectante
Mentol	Terapéutica
	Perfumería
Rodinol	Perfumería
Citronelol	Perfumería
Aldehído decílico	Perfumería

3.8 Proceso de la producción de la brea y el aguarrás

3.8.1 Recolección y recepción

La destilación de la oleorresina en México se ha ido incrementado a través de los años, la cual es obtenida en labores de extracción en el monte principalmente de los árboles del género *Pinus*. A su vez, el uso de la colofonia y la trementina obtenida a través de la destilación de manera industrial ha sido de gran importancia a causa del incremento en su desarrollo en la elaboración de productos alrededor del mundo.

Inicialmente, la resina de pino se recolecta en recipientes de polietileno o barro, los cuales pueden alcanzar un peso hasta 300 o 400 gr cuando están llenos. Sin embargo, para facilitar su transporte hacia la planta, se transfieren a tambores principalmente hechos de hierro o plástico, con una capacidad de 200 kilogramos. En este punto, produce una oxidación y cambio de las características de la oleorresina. Además, existe una contaminación del tambor debido a una limpieza inadecuada, ya que, al ser tambores de rehúso pueden contener residuos de sustancias almacenadas previamente como aceites,

grasas, pinturas, entre otros (Martínez, 2017). En la planta, los tambos pueden provenir de algún particular, monte comunal o ejidal de varias regiones.

A continuación, se pasan hacia un depósito de concentración de la trementina, en pipas cargadas a una capacidad no mayor de 10 toneladas. La resina de pino recibida en la planta contenida en los tambos de 200 kg, primero se vacía por gravedad y después son limpiados con inyección de vapor. Los tanques de recepción son de concreto con unas aberturas para que los tambos se sostengan al momento del vaciado.

3.8.2 Preparación o Purificación

Esta fase es importante ya que su objetivo principal es la eliminación de cualquier impureza presente, ya que generalmente la oleorresina que se recibe en la industria contiene diferentes contaminantes tales como: tierra, agua, basura, hojas, acículas, corteza, piedras, etc. Hipotéticamente, es la fase principal que nos brindará mejor calidad al producto ya que se cree que al eliminar la mayor cantidad posible de impurezas, se obtendrán con exactitud sus valores: Índice de acidez y punto de reblandecimiento (R&B), así como colores claros, pero además de mejorar la apariencia y funcionalidad del producto terminado, se cree que se acortará el tiempo en la fase de reposo (Martínez, 2017).

Esta etapa se realiza en un tanque de preparación que puede ser de concreto o de acero inoxidable con una capacidad aproximada de 9 t. El interior del tanque de preparación se encuentra rodeado de serpentines por donde circula vapor de agua a 95 °C. Además, en el centro del tanque se encuentra un eje con aspas que funcionan como un agitador. El tiempo de agitación o “cocción”, será de 1:30 a 4:00 horas dependiendo de la cantidad de barrasco que contenga porque eso impide que la preparación se homogeneice lo mejor posible y se ahorre tiempo en este paso del proceso.

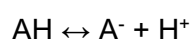
3.8.3 Ligando o agentes quelantes

Durante el proceso de producción de brea y aguarrás se llevan a cabo procesos químicos (o bioquímicos) que le confieren sus cualidades propias, los cuales están relacionados con su calidad final.

La ionización de ácidos y bases implica la separación de los iones que forman la molécula, llegando a ser completa o parcial, lo que determina su clasificación. Los ácidos y bases “fuertes” se ionizan por completo en el agua, mientras que los “débiles” presentan una ionización incompleta. Una vez que los iones se forman a partir de la molécula de un ácido, se disocian al disolverse en agua, quedando libres para reaccionar con otros iones. Incluso pueden reaccionar entre sí, volviendo a formar moléculas del ácido original. Por lo tanto, la disociación de un ácido es reversible, es decir las moléculas del reactivo (el ácido) pueden formar moléculas del producto (los iones que componen dicho ácido); y a su vez, estas moléculas pueden revertir el proceso y formar nuevamente el reactivo.

“Cuando las reacciones en ambos sentidos ocurren a la misma velocidad se alcanza el “equilibrio químico”, en el cual, a pesar de la constante interconversión de las moléculas, las concentraciones netas de reactivos y productos permanecen constantes, dado que se separan y vuelven a unirse a la misma velocidad; este fenómeno permite compensar cambios en la acidez de una solución. La fortaleza de un ácido o una base también se puede estimar observando el valor de la constante de equilibrio; cuanto mayor sea, más abundante será la cesión del protón o, para una base, su absorción” (Pérez, 2014, pp. 164-165).

La representación del equilibrio de ionización acuosa de un ácido débil en solución se muestra de la siguiente manera:



Y en el equilibrio se cumple:

$$K_a = \frac{(A^-)(H^+)}{(AH)}$$

Siendo K_a una constante característica de un ácido débil. Es importante destacar que la inmensa mayoría de los ácidos son de naturaleza débil, incluyendo prácticamente todos los ácidos orgánicos (figura 3).

Al mismo tiempo, existe una amplia gama de compuestos orgánicos que tienen la capacidad de formar complejos con los metales. Un ligando quelante o quelante, deriva de la palabra griega *chele*, que significa “garra”. Básicamente, los iones metálicos funcionan como ácidos de Lewis al aceptar pares de electrones de ligandos donantes, que a su vez actúan como bases de Lewis.

“Los enlaces de par de electrones entre el metal y el agente donador que forma el complejo, o el quelato, pueden ser “esencialmente iónicos” o “esencialmente covalentes”, dependiendo de los átomos que intervienen” (Santos, 1958). “La formación de un anillo de quelación confiere propiedades especiales, tanto al elemento químico quelatado como al ligador; que afectan al color, solubilidad, reactividad química, función catalítica, estabilidad, actividad óptica, etc.; características del mayor interés biológico” (Harris, 2016 pp. 259-260).

Se puede formar un solo único anillo o múltiples anillos según el número de coordinación, el cual indica la cantidad de sitios en el ligando que pueden establecer enlaces de coordinación. Se clasifican en monodentados, bidentados y polidentados. Algunos ejemplos de ligandos se presentan en la figura 4.

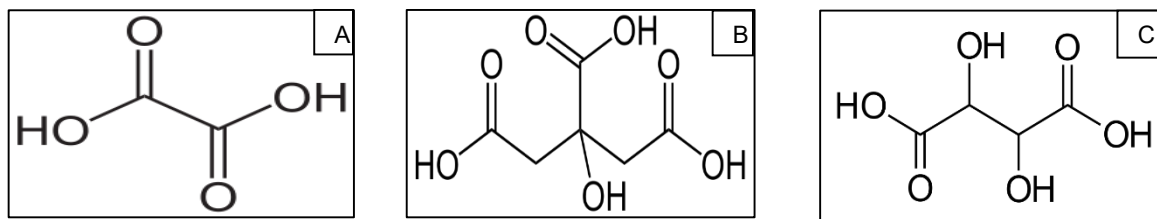


Figura 4. A) *Ácido oxálico*, B) *Ácido cítrico*, C) *Ácido tartárico*.

3.8.4 Reposo

Se deja reposar la mezcla por un lapso de 24- 36 horas para que se complete el proceso de precipitación y las impurezas sólidas y el agua se asienten, finalmente se recogen los residuos sólidos que flotan sobre la oleoresina.

Al hablar de calidad en el producto (brea) obtenido, se está hablando de enfatizar las características propias del mismo, es decir, obtener una muestra comercial que no contenga impurezas ni alteraciones en color, que mantenga un aspecto vítreo estable, tanto en piedra como en solución (Martínez, 2017).

3.8.5 Filtración y decantación

Después del proceso de reposo inicia el filtrado para eliminar las impurezas. En el fondo donde quedan (con una densidad mayor) y en la parte superior de la preparación (trementina y aguarrás) se filtra para eliminar las impurezas. Los residuos como agua, lodos, hojas, que quedan en el fondo, se alojan se almacenan en un tanque de lodos equipado con un tamiz que retiene las partes más grandes de las impurezas, comúnmente conocidas como “cachaza”. El agua que contiene tierra e impurezas se dirige hacia un deposito llamado tanque de colas.

3.8.6 Destilación

La mezcla de resina de pino, aguarrás y agua es llevada a un alambique cilíndrico de acero inoxidable que cuenta con un serpentín interno alrededor de su estructura. Este serpentín permite el paso de vapor de agua para calentar la mezcla. Una vez dentro del alambique, se eleva gradualmente la temperatura hasta los 180 °C y el aguarrás comienza a evaporarse a través de un conducto en la parte superior. Los vapores de aguarrás y agua se dirigen a un condensador. Una vez que se ha completado la emisión de vapor de aguarrás, se procede a expulsar el agua retenida por la brea. En ese momento, se da por finalizada la destilación.

De acuerdo a Martínez (2017), los distintos métodos empleados en la destilación se pueden clasificar de la siguiente forma:

- a) Destilación simple:
 - Abierta
 - Intermitente o diferencial.
 - Continua.
 - Cerrada o de equilibrio.
- b) Destilación con enriquecimiento de vapor:
 - Repetida.
 - Condensación parcial.
 - Rectificación.
 - Continua.
 - Intermitente
- c) Destilación por arrastre de vapor.

3.8.7 Condensación del aguarrás

El agua y el aguarrás fluyen desde el alambique hacia un condensador compuesto por un recipiente sellado que atraviesa un serpentín por el cual circula agua fría. Además, cuenta con un tubo de escape para los vapores que provienen del alambique. El serpentín se mantiene a una temperatura moderada debido al flujo de agua fría, lo que permite la condensación de los líquidos que atraviesan. Los condensados del aguarrás son dirigidos hacia una serie de tanques florentinos, los cuales cuentan con dos salidas: una superior y otra inferior. Gracias a la diferencia de densidades, al aguarrás se acumula en la parte superior y va pasando de un en uno, mientras que el agua se va acumulando en el fondo. Este paso se debe estar supervisando debido a que debe quedar de 1-2% de agua.

3.8.8 Vaciado, envasado

La breya que queda en el alambique, el cual se mantiene a cierta temperatura para que no se solidifique, con un sistema de calentamiento por medio de serpentines. Después, la breya se lleva a envasar en unos contenedores elaborados con papel *kraft*. Finalmente se dejan enfriar para su venta y distribución.

3.8.9 Tratamiento de “cachazas”, colas y lodos

Los residuos resultantes después de llevar a cabo el proceso la fusión, filtración y decantación de la resina, se someten a un proceso de recuperación del aguarrás que los impregna. Este tratamiento implica calentarlos en un alambique distinto al utilizado en la destilación de la resina de pino. A través del calentamiento y la inyección de vapor de agua, los vapores del aguarrás se dirigen hacia un condensador, siguiendo un procedimiento similar al mencionado anteriormente. La recuperación del aguarrás de cada elemento se realiza por separado. Los residuos, comúnmente conocidos como “cachaza”, tras

someterse a este tratamiento, se utilizan como combustible en hornos ladrilleros o pueden ser reprocesados para recuperar breas oscuras con las que están impregnados. Por otro lado, los lodos y las colas resultantes se consideran desechos, aunque en algunos lugares se utilizan mezclados con arena como una especie de asfalto.

3.8.10 Factores en planta que afectan la calidad de la brea

Un factor clave en la calidad de la brea es el color, ya que éste determinará la pureza. Para obtener colores más claros, los cuales son los más demandados, depende de diversos factores como la manera en que ha sido recolectada y tratada, así como la forma en que ha sido procesada la oleoresina, que es el compuesto del que se deriva la colofonia.

Algunos otros factores se deben a los contaminantes, envases o tambos que pueden entrar en contacto con la resina de pino., lo que puede llegar a afectar la calidad del producto. Torres (1989), menciona que algunas condiciones que afectan grandemente el grado de calidad de la brea son las siguientes:

- a. Las condiciones en las cuales se recibe la trementina de los pinos, en pobres condiciones resulta con manchas de fierro.
- b. Edad de la cara sangrada.
- c. La suciedad y basura.
- d. Distancia y flujo de la trementina fuera de la cara.
- e. Cantidad de raspado y orificio.

3.8.11 La importancia del color en la brea

El color de la brea puede presentar una amplia gama de tonalidades, que van desde las más claras hasta las más oscuras, abarcando todos los matices del ámbar. Esto está determinado por varios factores como la procedencia de la trementina, la naturaleza del instrumento metálico utilizado en su obtención, el método de limpieza y fabricación, el tiempo de exposición en la cara de resinación, así como la cantidad de impurezas y materiales extraños arrastrados por la trementina.

“Los matices más claros tienen los mejores precios ya que el color de la brea tiene importancia en los usos industriales de la misma” de tal manera que la clasificación que de ella se hace tomar en cuenta esta característica” (De la Vega, 1985, p. 166). Por lo tanto, al clasificar la brea producida o comercializada, se considera esta característica al compararla con colores estandarizados asociados a cada grado.

Algo a tomar en consideración es “la exposición a altas temperaturas que induce a la formación de productos de oxidación y polimerización. Lo que no sólo le confiere una coloración oscura al producto, sino que disminuye la reactividad y, en consecuencia, acorta el rango de aplicaciones que derivan de la disponibilidad de los enlaces dobles ocupados por la adición de oxígeno” (Reed, 1944). “Las reacciones de polimerización también modifican sus características fisicoquímicas, como el contenido ácido, el índice de saponificación, así como la rigidez y maleabilidad del material, lo que hace más o menos difícil manejarlo como materia prima” (Panda, 2008).

Por lo tanto, “existen varios estándares de color de acuerdo a la calidad de la brea, el punto de ablandamiento depende de la cantidad de aguarrás y la acidez de la cantidad de hierro, este tipo de propiedades define el tiempo de almacenamiento del producto. Así como cuestiones de tiempos de distribución de los productos” (Guerrero y Contreras, 2015, p.8).

De manera que “la utilización de la brea depende en gran medida de su calidad, la cual está definida por su pureza y ésta a su vez, está determinada de manera directa por el color que presenta, siendo la más pura y por lo tanto la de mejor calidad, la de mayor transparencia” (Cruz, 2004, p. 11). Por su parte Rojas (2019), señala la existencia en el mercado de colofonias con tonalidades más oscuras que presentan menor transparencia y un aroma más intenso, lo cual denota una pureza inferior.

Actualmente el mercado directo de esta materia prima básica (brea) es muy variable y exigente en cuanto a calidad se refiere, debido a que los clientes, por problemas relacionados con precio e ineficiencia en abasto en producto de importación, están optando por consumir producto nacional, pero sometiéndolo a un estricto control de calidad (Martínez, 2017).

En México, se utiliza el sistema de clasificación de la colofonia basado en la escala de color Gardner. Por otro lado, en los Estados Unidos de Norteamérica, se emplea un sistema que consta de 15 categorías de brea, que van desde la calidad extra o colofonia superior (identificada con la clave “X”), utilizada en procesos químicos y farmacéuticos, hasta la brea negra o común, empleada en la fabricación de grada para zapatos o como antiderrapante de uso directo (De la Vega, 1985). Véase en la tabla 4.

3.8.12 Importancia de la acidez en la brea

“El índice de acidez de la brea se encuentra expresado por el número de miligramos de KOH neutralizados por los ácidos libres presentes en un gramo de muestra” (Peñaranda, 2003, p.12). Una colofonia con un índice de acidez controlado y dentro de los límites aceptables tendrá una mayor estabilidad. Por otro lado, es un indicativo a tomar en consideración en la colofonia para evaluar su calidad, durabilidad y su adecuación en el uso destinado hacia diferentes aplicaciones. Un control adecuado del índice de acidez es

fundamental para tener el cumplimiento requerido de los estándares solicitados en la industria.

Tabla 4. Clasificación de color para colofonias, tomada y adaptada de Bandera, 1943 y Martínez, 1961.

Clasificación americana de colofonias. Código Brice.	Color estándar Gardner	Significado
X	1	colofonia extra superior
WW	2	colofonia extra superior
WG	3	colofonia superior
N	4	colofonia superior
M	5	colofonia superior
K	6	colofonia ordinaria
I	7	colofonia ordinaria
H	8	semi colofonia
G	9	semi colofonia
F	10	brea clara superior
E	11	brea clara superior
D	12	brea clara superior
C	13	brea semi clara
B	14	brea negra
A	15	brea negra

La diferencia entre los colores 5+, 5 y 5- por citar un ejemplo, si se llegan a observar estos signos al momento de determinar y decidir al color obtenido en una muestra de brea, radica en la intensidad del color, donde el 5+ es más oscuro dentro de la categoría 5, el 5 es el tono estándar y el 5- es más claro dentro de esta misma categoría sin llegar a la coloración de una tonalidad 4 en la escala de color Gardner.

3.8.13 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia infrarroja es un método de análisis molecular que proporciona información sobre la estructura de la materia. (Velandia, 2017).

Desde una perspectiva analítica, la región del infrarrojo (IR), engloba una diversidad de métodos no destructivos para la identificación y determinación de sustancias. Los cuales están basados en la absorción o la reflexión de energía de radiaciones electromagnéticas en un rango de longitud de onda comprendidas entre 1-50 μm . “Esta banda espectral se divide en IR cercano (1-2.5 μm) e IR medio (2.5-50 μm). El IR medio es más rico en información acerca de la estructura de los compuestos examinados. De hecho, se utiliza para la identificación de moléculas orgánicas, ya que permite registrar una especie de «huella digital»” (Rouessac y Rouessac, 2003, p. 169).

“La cantidad de luz absorbida es registrada continuamente, rango de longitudes de onda de interés, por lo general, 4000-400 cm^{-1} ” (Stuart, 2004). Debido a que las bandas vibracionales presentan características específicas para diversos grupos funcionales, los espectros se utilizan en conjunto para la identificación de las moléculas. “Los espectrómetros infrarrojos basan su funcionamiento en el interferómetro de Michelson. En ellos, la radiación de la fuente pasa a través de un *beam splitter* que divide la radiación dividiendo la mitad a un espejo fijo y la otra a un espejo móvil. El resultado es el interferograma- una representación de la intensidad en función del tiempo-que se convierte con la transformada de Fourier en un diagrama que representa la intensidad en función de la frecuencia” (Barraza *et al.*, 2013, pp. 125-148).

4 Justificación

“La calidad de los productos sigue siendo un factor clave en la negociación de la brea, sin embargo, México tiene grandes posibilidades de competir sobre esta base, particularmente si lleva a la práctica un mejor control de calidad” (Valenzuela, 1990). Ante este potencial, existe un descuido en cuanto a la falta del crecimiento en relación con los avances hacia nuevas investigaciones, que favorezcan el desarrollo de técnicas en la producción y que mejoren la calidad de la brea.

Los avances logrados en el desarrollo de la calidad de la resina de pino son de suma importancia para los resineros, ya que permite implementar un valor agregado en sus productos y evitar rechazos por parte de los consumidores. La creciente demanda de brea de calidad internacional implica la necesidad de realizar mejoras e innovaciones en los procesos de purificación de la resina. En este trabajo de investigación se presentan propuestas innovadoras en la etapa de purificación de la resina de pino, las cuales involucran la evaluación de tres ácidos orgánicos como agentes quelantes. Estas innovaciones tienen como objetivo optimizar la calidad de la brea y garantizar su cumplimiento con los estándares internacionales, lo que brinda a los resineros una ventaja competitiva al ofrecer un producto de alta calidad y cumplir con las exigencias de los clientes.

5 Objetivo general

Optimizar el proceso de purificación de la oleorresina de pino, con el fin de mejorar la calidad de la brea.

5.1 Objetivos específicos

- Evaluar la implementación de una doble filtración en el proceso de limpieza de la oleorresina.
- Utilizar quelantes alternativos en el proceso de purificación.
- Evaluar la calidad de la brea mediante los parámetros del color Gardner, punto de ablandamiento e índice de acidez.
- Analizar los efectos de los cambios en los procesos de purificación y limpieza sobre la brea obtenida. Mediante pruebas estadísticas (ANOVA y prueba de Tukey), así como el análisis de espectroscopia de infrarrojo (FTIR).

6 Hipótesis

Los parámetros de calidad de los productos obtenidos a través de la destilación de la oleorresina, se verán reflejados al aumentar los pasos de filtración, además del uso de tres diferentes quelantes en el proceso de purificación.

7 Metodología

7.1 Origen del material

Para fines en este proyecto de investigación se decidió por la recolección de resina de una especie en particular la cual fue seleccionada de árboles de *Pinus oocarpa* Schiede ex Schltdl. proveniente de los bosques situados en la región suroeste del estado de Chiapas, dentro de la Reserva de la Biosfera “La sepultura”, con las coordenadas: Latitud 16°44'22" - 16°10'48" N y longitud 93°43'48" - 92°54'00" O. Ver figura 5. “Limita al norte y noreste con la Depresión Central de Chiapas, al este con cumbres de la Sierra Madre en su continuación hacia el Soconusco, al sur con la Planicie Costera del Pacífico de Chiapas y al oeste con las estribaciones de la misma Sierra Madre en su continuación hacia el estado de Oaxaca. Comprende parte de los municipios de Arriaga, Cintalapa, Jiquipilas, Tonalá, Villacorzo y Villaflores, Chiapas; tiene una superficie total de 167,309-86-25 hectáreas, de las cuales 13,759-21-25 corresponden a cinco zonas núcleo discontinuas (Cuenca del Arenal, San Cristóbal, La Palmita, Tres Picos y La Bola)” (Semarnap, 1999, pp. 38.39).

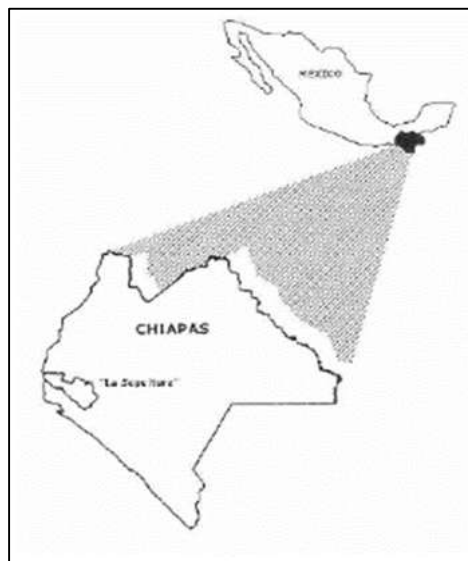


Figura 5. Localización de La Sepultura en el estado de Chiapas.

“El estado de Chiapas está dividido en 7 regiones florísticas o fitogeográficas, de las cuales 4 incluyen a la Sierra Madre quedando comprendida la Reserva de la Biosfera la Sepultura en esas cuatro regiones. En la Reserva se encuentran las siguientes cubiertas forestales: selva mediana y baja, selva alta o mediana subperennifolia, selva baja caducifolia, sabanas, pinares, bosque de encinares, bosque caducifolio, vegetación secundaria compuesta de numerosas y variadas especies, tanto herbáceas como arbustivas. En la zona de la Reserva, el bosque de pino se encuentra en altitudes que van de 300 a 1,500 msnm.; el dosel permanece siempre verde y el sotobosque, compuesto de arbustos y hierbas anuales, se seca en los meses menos húmedos. El bosque de pino se encuentra en suelos poco profundos y a lo largo de algunos filos y crestas expuestos a los vientos. La especie más frecuente es el *Pinus oocarpa*, misma que en la Reserva encuentra su distribución altitudinal más baja en el estado (300 msnm); otros pinos reportados en la región son: *P. michoacana*, *P. chiapensis*, *P. ayacahuite* y *P. maximinoi (tenuifolia)*” (Ruiz, 2010, p. 13).

7.2 Materiales y equipos

- Bascula electrónica de precisión 0.001 g., (marca PIONEER OHAUS, 310. Max).
- Horno eléctrico (marca RIOSSA, 120 v, 50/60 Hz, 50-220 °C).
- Placa de calentamiento con agitación (marca BARNSTEAD, modelo SP131325, 120 v, rango de 0-540 °C, 0-1200 rpm).
- R&B APARATUS (modero H1570, marca HUMBOLT).
- Colorímetro GARDNER- HELLIGE, marca DAYLITE.
- Termómetros ASTM 1C-99, rango de 5-150 °C.
- Mantilla de calentamiento.
- Bureta semiautomática de 50 x 1/10 ml, marca BRAND.
- Bureta graduada 500 ml. Marca PYREX.
- Matraz de 3 bocas, 2 X 24/40, 1 45/50.
- Codo de destilación 45 para destilación.
- Vasos de precipitado de 30 y 1000 ml. Marca KIMAX.
- Matraz Erlenmeyer 250 ml. Marca KIMAX.
- Pipeta de 10 x 10/1 ml. Marca PAYREX.
- Agitadores magnéticos.

7.3 Reactivos

- Aguarrás o esencia de trementina
- Hidróxido de potasio
- Biftalato de potasio
- Ácido oxálico
- Ácido cítrico
- Ácido tartárico

- Agua destilada
- Fenolftaleína
- Metanol
- Glicerol
- Acetona
- Etanol
- Xilol

7.4 Determinación del porcentaje de sólidos

Se colocaron 3 cajas Petri en la estufa durante un periodo de treinta minutos, a una temperatura de 103 °C. Transcurrido este tiempo, se trasladaron a un desecador y se dejaron durante quince minutos. Una vez que las cajas se enfriaron, se procedió a pesarlas. A continuación, se añadió 1 g de resina de pino en cada una de las cajas y se volvieron a colocar en la estufa a una temperatura de 130 °C en el lapso de otra media hora, se repitió el proceso de enfriar las cajas en el desecador por 15 minutos, y luego se procedió a obtener el peso final. El concentrado de los resultados obtenidos en esta prueba puede observarse en la tabla 8. Se sugiere realizar este ensayo por triplicado y los cálculos se llevan a cabo de acuerdo a los cálculos siguientes:

$$\text{Porcentaje de sólidos: } \frac{W_r - W_c}{g}$$

W_r : peso de la caja Petri con resina.

W_c : peso de la caja Petri.

g : 1 gramo de resina de pino.

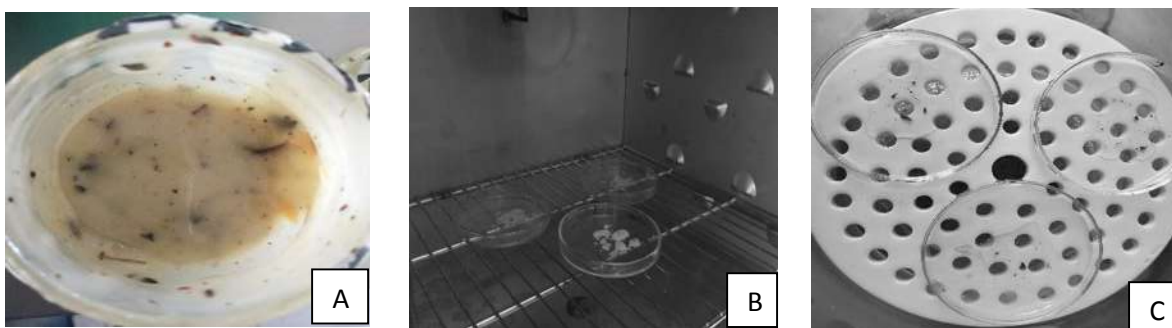


Figura 6. A) Oleorresina de *P. oocarpa*, B) Muestras en la estufa, C) Sólidos en la oleorresina.

7.5 Determinación de la acidez en la oleorresina

En 3 matraces se pesó 1 g de resina de pino en cada uno y se anota correctamente el peso. Luego, se agregaron 50 ml de solución neutra, preparada previamente con la cantidad de 70% tolueno y 30% metanol para cada uno de los matraces. Una vez que las muestras se disolvieron completamente, se pasaron a titular con hidróxido de potasio 0.1 N con agitación constante hasta que presentaron un vire de color, de amarillo tenue a un rosa tenue. Finalmente, se procedió a realizar los cálculos correspondientes con las siguientes fórmulas:

Cálculos de la normalidad:

$$NR: \frac{(ml \text{ de } KOH \text{ gastados})(N)(PM)}{g \text{ de resina de pino}}$$

NR Normalidad de la resina:

N: Normalidad de KOH (0.1).

PM: Peso molecular de KOH (0.56).

g: 1 gramo de resina de pino

Una vez calculados los resultados de la normalidad de la resina de pino, se toma este valor para poder calcular la acidez con la fórmula siguiente:

$$\text{Acidez de la resina de pino: } \frac{\text{Normalidad de la resina}}{\text{Porcentaje de sólidos}}$$

El concentrado de resultados obtenidos se encuentra registrado en la tabla 9. Estos resultados nos brindan un punto de referencia sobre el índice de acidez de la resina de pino recién colectada.



Figura 7. *Vire de color en la oleorresina. Considerar las siguientes figuras.*

7.6 Implementación de los agentes quelantes para la preparación o purificación de la oleorresina

Según lo mencionado por Martínez (2017) este paso reviste una importancia fundamental para asegurar los estándares de calidad deseados en la resina.

Los pasos desarrollados se muestran a continuación:

- 1) En un vaso de precipitados de 250 ml se colocaron 100 g de la muestra de oleorresina de *Pinus oocarpa* Schiede ex Schltdl colectada.

- 2) Luego, el recipiente se puso sobre una placa de calentamiento, una vez que la resina llegó a una temperatura de 30-35 °C se agregó 20 ml de aguarrás y se inició una agitación constante auxiliándose con un agitador magnético.
- 3) Después, cuando la temperatura se encontró a 60 °C se agregó 1.20 g (concentración baja) o 1.40 g (concentración alta) dependiendo de la prueba, del quelante correspondiente (ácido oxálico, cítrico o tartárico). Cuando la muestra llegó a los 65 °C se adicionó 1 g de sal de grano.
- 4) A continuación, la preparación se dejó en constante agitación hasta alcanzar una temperatura máxima de 80 °C.
- 5) Por último, se apagó la placa para que la muestra continuara en agitación por alrededor de otros 15 minutos, transcurrido este tiempo se finalizó la purificación.

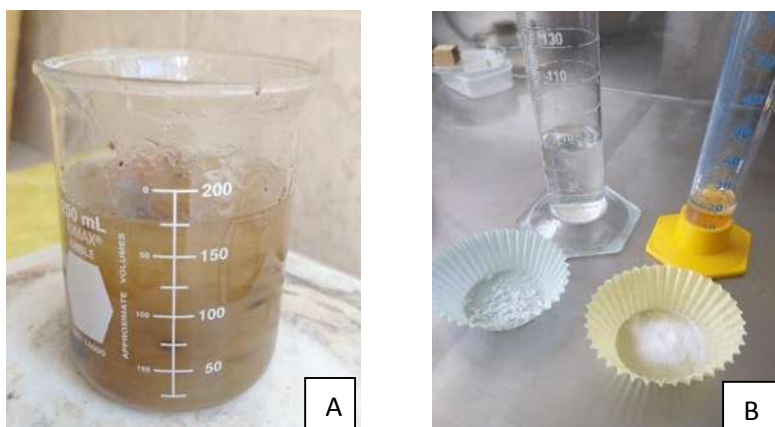


Figura 8. A) Preparación, B) Reactivos para purificar la resina.

7.7 Filtración y reposo

Una vez purificada la muestra de oleoresina, la preparación pasó por unos filtros de malla #50 y #25 respectivamente, esto con el fin de remover la mayor cantidad de impurezas, como puede ser tierra, hojas, corteza, insectos, piedras, etc. Posteriormente se dejó en reposo para que la muestra se precipitara totalmente resultando en una separación de fases

de resina, agua/lodos. En esta etapa se manejó un tiempo de espera de 24 horas antes de proceder a destilar la muestra.

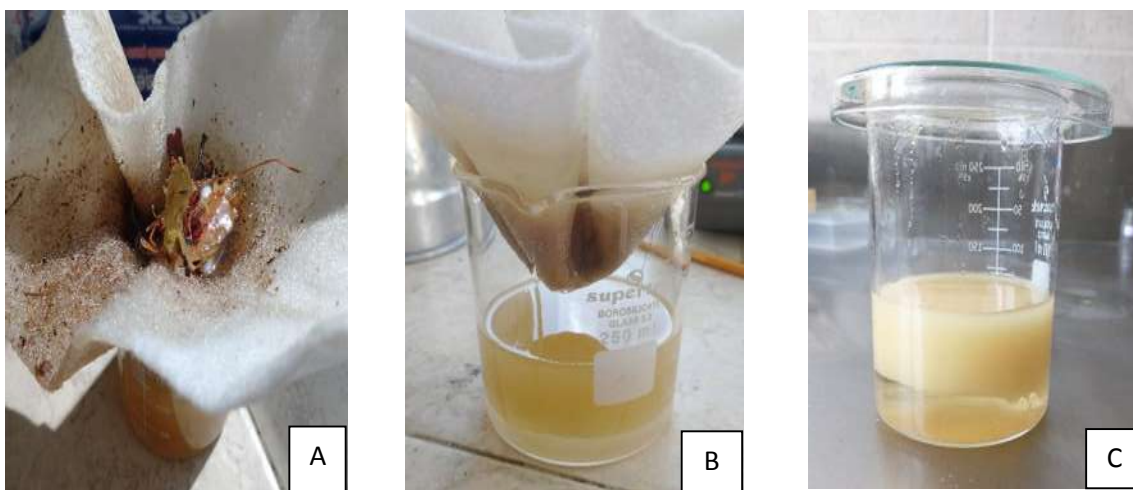


Figura 9. *Impurezas en la resina, B) Muestra filtrándose, C) Separación de fases en la muestra.*

7.8 Destilación

Para la obtención de la brea y el aguarrás se procedió a seguir los pasos que se muestran a continuación:

- 1) Armar el equipo.
- 2) Se colocó la muestra ya filtrada en un matraz de tres bocas. Después, se sumergió dentro de un recipiente el cual contiene glicerina con la finalidad de poder alcanzar la temperatura requerida.
- 3) Cuando la preparación se encontró alrededor de los 105 °C fue que comenzó la emisión de vapores, los cuales se condensaron a través de un refrigerante por el cual circulaba agua fría. En un vaso de precipitados se recibió el agua y el aguarrás procedentes de la destilación.
- 4) Para finalizar, alcanzando la temperatura alrededor de los 160 a los 165 °C se concluyó la destilación.



Figura 10. *Equipo de destilación armado.*

En la tabla 22 se pueden observar el total de cada una de las muestras realizadas, incluidas en el apartado de anexo 1 de tablas.

8 Pruebas de calidad de la brea

8.1 Normas para las pruebas de calidad de la brea

Las pruebas de calidad de la brea se llevaron a cabo siguiendo las normas internacionales ASTM, las cuales son:

- Determinación del índice de acidez: ASTM D465- 15.
- Punto de reblandecimiento o Ring and Ball (R&B): ASTM E28-18.
- Determinación del color (escala Gardner): ASTM D1544- 04.

8.2 Color Gardner

La determinación de esta prueba se realizó bajo la norma ASTM D 1544. En la cual 3 g de brea ya obtenida tuvo que ser previamente pulverizada finamente para disolverse con 3 g

de xileno. Una vez disuelta la brea, la solución se pasó a un tubo Gardner en donde se realizó la comparación del color obtenido de la muestra con algún color del colorímetro, el cual cuenta con un par de discos que van de un rango de 1 hasta 18. Esta técnica es de cálculo visual y comparativo. Los colores obtenidos se pueden consultar en las tablas 10, 11 y 12.

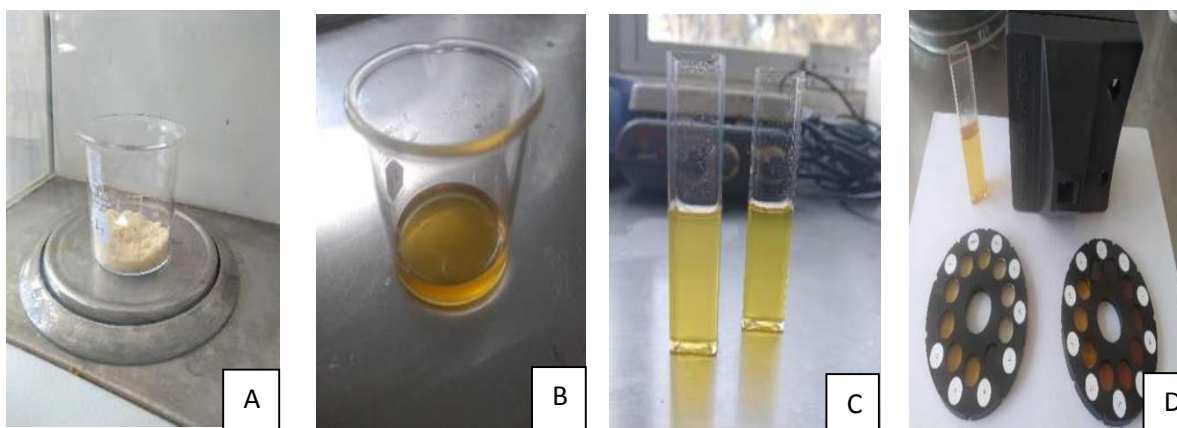


Figura 11. A) *Brea pulverizada*, B) *Brea con xileno*, C) *Tubos Gardner*, D) *Colorímetro y discos de colores*.

8.3 Punto de ablandamiento

En un molde de papel aluminio se agregó brea previamente pulverizada, luego se colocó sobre una placa de calentamiento hasta que la muestra se volvió líquida. Transcurrido esto, la muestra se vertió dentro de unos anillos metálicos de manera uniforme. Después, se procedió a colocar: el termómetro, las guías y los balines sobre los anillos que contienen la muestra ya solidificada en los espacios correspondientes del dispositivo, también conocido como “Ring and ball”. Enseguida se puso dentro de un vaso de precipitados de 1 L en el cual se agregaron 700 ml de glicerina y un agitador magnético para asegurar que la

temperatura fuera homogénea. Se mantuvo en agitación constante y el calentamiento se realizó de manera gradual.

Finalmente, se registró la temperatura en el momento que alguno de los balines atravesara el anillo con la muestra y tocara el fondo de la plataforma del dispositivo.

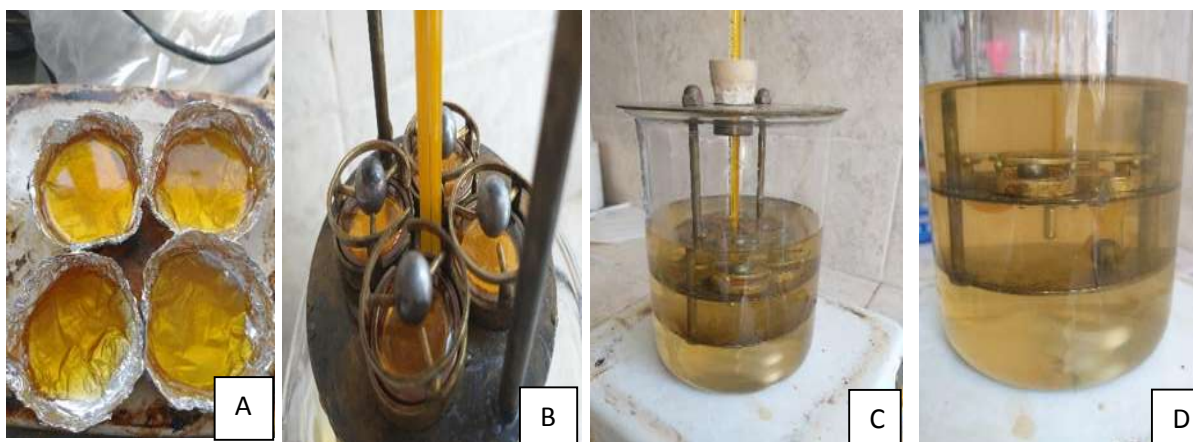


Figura 12. A) Brea líquida, B) Guías, anillos con muestra y balines, C) Equipo montado, D) Balín cayendo en la plataforma.

En la tabla 13 se encuentra los valores resultantes en esta prueba.

8.4 Índice de acidez

Se pulverizó y pesó 1 g de muestra de brea, la cual se colocó, dentro de un matraz de 250 ml y posteriormente se le agregaron 25 ml de solución neutra (70% tolueno y 30% metanol). Después de que la solución se disolviera por completo, se adicionaron 5 gotas de indicador fenolftaleína al 1%. Luego, se pasó a titulación con hidróxido de potasio, manteniendo el matraz en agitación constante de forma manual para homogenizar la muestra hasta que se observe un cambio en la coloración, pasando de un color amarillo pálido a un persistente

tono rosa tenue. En este momento fue cuando se registró el volumen de hidróxido de potasio utilizado para realizar los cálculos correspondientes. Se recomienda realizar esta prueba por triplicado. Los resultados de estas pruebas se pueden observar en la tabla 14.

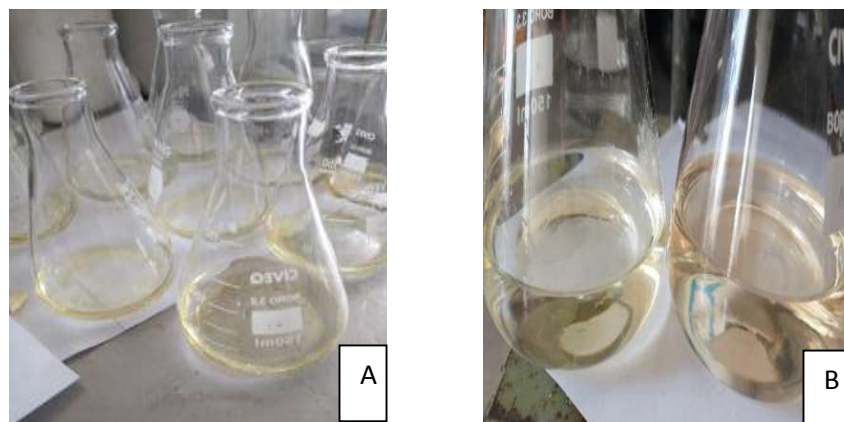


Figura 13. A) Muestras preparadas para titular con KOH, B) Vire de color.

8.5 Caracterización estructural por espectroscopia con transformada de Fourier (FTIR) de la brea

Para el análisis de IR en la brea se seleccionaron las primeras muestras realizadas de cada una de las (tabla 22, anexo 1) o bien sintetizadas en la tabla 5, así mismo se observa el color correspondiente asignado en los espectros de IR que se presenta a continuación:

Tabla 5. Códigos de identificación de los números de onda registrados en los IR.

ÁCIDO OXÁLICO							
Prueba	Concentración	Filtración	Color	Prueba	Concentración	Filtración	Color
A1	Baja	Simple		C1	Baja	Doble	
B1	Alta	Simple		D1	Alta	Doble	
ÁCIDO CÍTRICO							
Prueba	Concentración	Filtración	Color	Prueba	Concentración	Filtración	Color
E1	Baja	Simple		G1	Baja	Doble	
F1	Alta	Simple		H1	Alta	Doble	
ÁCIDO TARTÁRICO							
Prueba	Concentración	Filtración	Color	Prueba	Concentración	Filtración	Color
I1	Baja	Simple		K1	Baja	Doble	
J1	Alta	Simple		L1	Alta	Doble	

9 Diseño de experimentos

Para determinar el efecto de los quelantes empleados en la limpieza de la oleorresina se optó por un diseño experimental factorial de 3x2x2 con tres réplicas, resultando un total de 12 tratamientos experimentales, los cuales pueden observarse en las tablas 6 y 7.

Tabla 6. Los niveles de prueba para cada factor.

Factor	Diseño experimental		
A: Quelante	A1 (Ácido oxálico)	A2 (Ácido cítrico)	A3 (Ácido tartárico)
B: Concentración	Baja (1.2 g)	-	Alta (1.4 g)
C: Filtro	Filtrado una vez (malla #50).	-	Filtrado dos veces (malla #50 y #25).

Tabla 7. Matriz de repeticiones en cada tratamiento.

	A1		A2		A3	
	B1	B2	B1	B2	B1	B2
C1	3	3	3	3	3	3
C2	3	3	3	3	3	3

El diseño factorial implica que el comportamiento de la respuesta Y se puede describir mediante el modelo de efectos determinado por:

$$Y_{ijkl} = \mu + \alpha_i + \beta_j + \gamma_k + (\alpha\beta)_{ij} + (\alpha\gamma)_{ik} + (\beta\gamma)_{jk} + (\alpha\beta\gamma)_{ijk} + \varepsilon_{ijkl};$$

$$i = 1, 2, \dots, a; j = 1, 2, \dots, b; k = 1, 2, \dots, c; l = 1, 2, \dots, n.$$

En donde:

Y_{ijkl} = Representa la i -ésima observación del k -ésimo filtro en la j -ésima concentración del i -ésimo ácido.

μ = Media general.

α_i = Efecto del i -ésimo ácido (factor A).

β_j = Efecto del j -ésima concentración (factor B)

γ_k = Efecto del k -ésimo filtro (factor C).

$(\alpha\beta)_{ij}$, $(\alpha\gamma)_{ik}$ y $(\beta\gamma)_{jk}$ = Efectos de interacción dobles entre los factores A y B, A y C, B y C, respectivamente.

$(\alpha\beta\gamma)_{ijk}$ = Efecto de interacción triple entre los factores A, B y C.

ϵ_{ijkl} = Error aleatorio en la combinación $ijkl$.

Con el objetivo de determinar la significancia entre los valores de cada tratamiento, se aplicará un análisis de varianza ANOVA. Posteriormente, se llevará a cabo una prueba de Tukey o Diferencia Significativa Honesta (DFH) para realizar comparaciones de medias entre los tratamientos, con un nivel de confianza del 95% ($\alpha = 0.05$). Las hipótesis de interés para los efectos en el modelo estadístico son las siguientes:

Con el fin de determinar si hay diferencia entre los quelantes:

H_0 : efecto del quelante (A) = 0.

H_1 : efecto del quelante (A) \neq 0.

Para el efecto de la concentración:

H_0 : efecto de la concentración (B) = 0.

H_1 : efecto de la concentración (B) \neq 0.

Para el efecto del filtrado:

H_0 = efecto del filtrado (C) = 0.

H_1 efecto del filtrado (C) \neq 0.

Para probar la interacción de los factores de A y B:

H_0 : efecto de interacción (AB) = 0.

H_1 : efecto de interacción (AB) \neq 0.

Para probar la interacción de los factores A y C:

H_0 : efecto de interacción (AC) = 0.

H_1 : efecto de interacción (AC) \neq 0.

Para probar la interacción de los factores B y C:

H_0 : efecto de interacción (BC) = 0.

H_1 : efecto de interacción (BC) \neq 0.

Para probar la interacción de los todos los factores ABC:

H_0 : efecto de interacción (ABC) = 0.

H_1 : efecto de interacción (ABC) \neq 0.

10 Resultados

10.1 Pruebas en la oleoresina

A continuación, se muestran los resultados obtenidos de análisis realizados en la oleoresina de *Pinus oocarpa* Schiede ex Schltdl, previo a los procesos de obtención de la brea y el aguarrás correspondiente. Estos resultados se presentan en las tablas 8 y 9.

Tabla 8. Resultado del porcentaje de sólidos en la oleoresina.

	Peso de caja (W)	W caja+ resina	Resina (g)	Sólidos (%)
Caja 1	42.1789	42.9627	1.0031	0.78
Caja 2	42.8900	43.6676	1.0020	0.77
Caja 3	43.4728	44.5158	1.0014	0.77
Promedio	42.8472	43.7154	1.0022	0.77

Tabla 9. Resultado del índice de acidez en la oleoresina.

	KOH (ml)	Resina (g)	N	PM	NR	Acidez
Matraz 1	17.3	1.0046	0.1	56.11	96.62	123.87
Matraz 2	16.8	1.0066	0.1	56.11	93.64	121.61
Matraz 3	17.5	1.0065	0.1	56.11	97.55	126.68
					Promedio	124.053

10.2 Caracterización de la breca obtenida

Tabla 10. Color Gardner de las muestras realizadas con ácido oxálico.

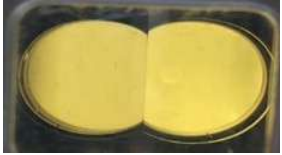



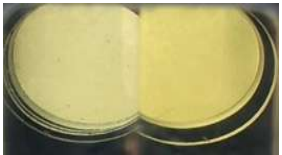
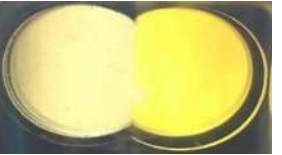
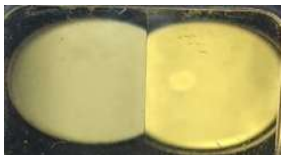

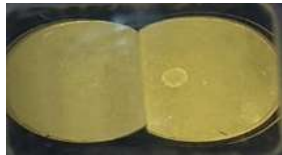


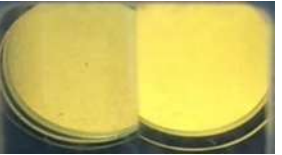
	Disco Gardner	Color obtenido	Disco Gardner	Color Obtenido	
Prueba					Prueba
A1					C1
Valoración					Valoración
-7					5
Prueba					Prueba
A2					C2
Valoración					Valoración
6					-6
Prueba					Prueba
A3					C3
Valoración					Valoración
6					7
Prueba					Prueba
B1					D1
Valoración					Valoración
7					7
Prueba					Prueba
B2					D2
Valoración					Valoración
6					7
Prueba					Prueba
B3					D3
Valoración					Valoración
6					7

Tabla 11. Color Gardner de las muestras realizadas con ácido cítrico.

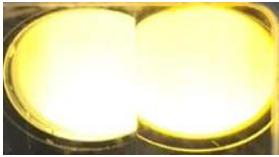

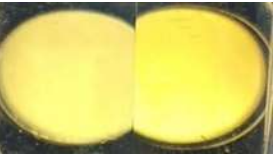


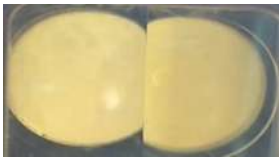


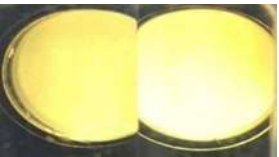
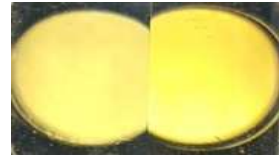


	Disco Gardner	Color obtenido	Disco Gardner	Color Obtenido	
Prueba					Prueba
E1					G1
Valoración					Valoración
7					-7
Prueba					Prueba
E2					G2
Valoración					Valoración
7					-7
Prueba					Prueba
E3					G3
Valoración					Valoración
7					-7
Prueba					Prueba
F1					H1
Valoración					Valoración
-7					-7
Prueba					Prueba
F2					H2
Valoración					Valoración
-7					7
Prueba					Prueba
F3					H3
Valoración					Valoración
-7					8

Tabla 12. Color de las muestras realizadas con ácido tartárico.

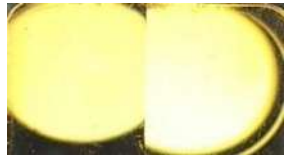

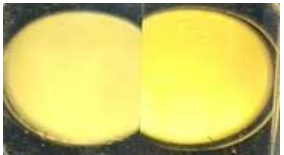
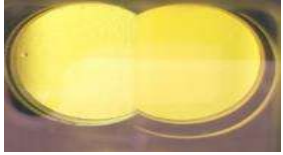








	Disco Gardner	Color obtenido	Disco Gardner	Color Obtenido	
Prueba					Prueba
I1					K1
Valoración					Valoración
7					7
Prueba					Prueba
I2					K2
Valoración					Valoración
7					7
Prueba					Prueba
I3					K3
Valoración					Valoración
7					7
Prueba					Prueba
J1					L1
Valoración					Valoración
7					7
Prueba					Prueba
J2					L2
Valoración					Valoración
6					7
Prueba					Prueba
J3					L3
Valoración					Valoración
7					9

Tabla 13. Resultados de las pruebas de ablandamiento.

Ácido oxálico		Ácido cítrico		Ácido tartárico	
A1	50	E1	49	I1	50
A2	45	E2	49	I2	50
A3	50	E3	46	I3	51
B1	50	F1	49	J1	53
B2	50	F2	51	J2	55
B3	49	F3	52	J3	49
C1	50	G1	50	K1	51
C2	50	G2	49	K2	53
C3	45	G3	49	K3	55
D1	50	H1	52	L1	49
D2	46	H2	50	L2	49
D3	45	H3	52	L3	49

Tabla 14. Resultados de las pruebas para determinar el índice de acidez.

Ácido oxálico		Ácido cítrico		Ácido tartárico	
A1	153.7577	E1	167.9824	I1	161.793
A2	151.1009	E2	166.4354	I2	161.4896
A3	153.2597	E3	164.0768	I3	159.5093
B1	159.1941	F1	163.0109	J1	165.9778
B2	162.4508	F2	166.7608	J2	165.9336
B3	158.8402	F3	163.0322	J3	165.5561
C1	156.5104	G1	167.891	K1	161.0277
C2	153.8645	G2	167.4672	K2	160.9741
C3	152.0652	G3	163.1242	K3	162.1385
D1	160.812	H1	164.3901	L1	166.3861
D2	156.8468	H2	164.0257	L2	164.4452
D3	156.2402	H3	163.9381	L3	161.6643

Los códigos de identificación de las tablas 10, 11, 12, 13 y 14 se encuentran en el anexo 1.

11 Análisis y discusión de resultados

11.1 Determinación del color

Los valores de la brea obtenida y preparada con ácido oxálico de este trabajo de investigación van de un rango de 5⁺ a 9 en la escala de color Gardner que son resultados comparables con los valores reportados por Barrera (2021) los cuales obtuvo desde 3⁺ a 8. De la misma manera son cercanos a los valores obtenidos por Rojas (2019) con valores de 4 a 7. Por otro lado, Martínez (2017) obtuvo valores en un rango de 3⁺ a 7. Que son comparables con los resultados obtenidos en este trabajo.

Con el uso del ácido cítrico las pruebas presentaron colores de 7⁻ a 7⁺ y con el ácido tartárico de 6⁻ a 7⁺ en la escala de color Garner. De acuerdo con la implementación del uso de estos reactivos y con la cantidad sugerida en este trabajo en la fase de purificación de la oleorresina demuestran que, a pesar de no presentar colores más bajos de los deseados se obtuvieron resultados en rangos aceptables. Cabe señalar que la coloración se encuentra dentro de los valores obtenidos por Barrera (2021) quien trabajó con resina de pino las localizaciones de Villacorzo y Vicente Guerrero (Chiapas) obteniendo coloraciones de 7⁺ con el empleo del ácido carboxílico convencional (ácido oxálico).

Como ya se mencionó en el capítulo 3, subtema 3.8.11: los colores más claros en la brea son los más deseables y requeridos. No obstante, eso no quiere decir que los colores oscuros no puedan ser aprovechados de ninguna manera. Depende completamente del uso y la necesidad del producto final.

El análisis de varianza, presentado en la tabla 15 indica que para el factor del tipo de quelante, el valor de significancia calculado (valor p) es menor a 0.05, por lo tanto, demuestra que estadísticamente es significativo; así mismo puede observarse gráficamente

en la figura 14. Por el contrario, para el factor del filtrado (fig. 15) y para el efecto combinado de los factores tipo de quelante*filtrado (fig. 16) en donde no hubo diferencias significativas. En la tabla 15 las medias donde se empleó ácido oxálico son consistentes mientras para los valores con ácido cítrico y ácido tartárico presentan diferencias.

Tabla 15. ANOVA para las pruebas de color en la brea.

	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadros medios	F	p
Tipo de quelante	2.941	2	1.470	8.067	0.001573
Filtrado	0.002	1	0.002	0.010	0.922907
Tipo de quelante*Filtrado	0.233	2	0.116	0.638	0.535317
Error	5.469	30	0.182		

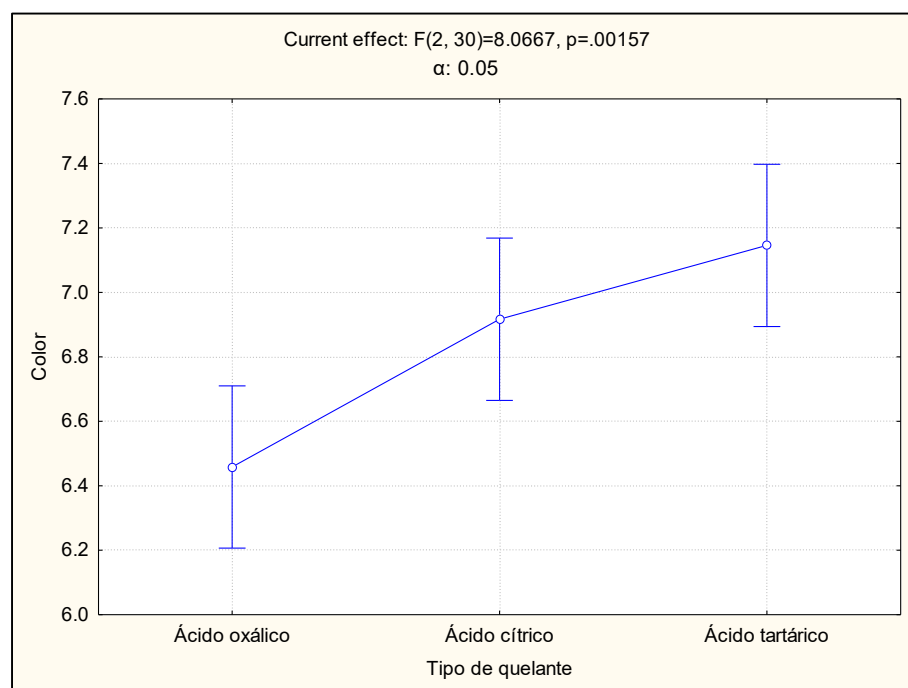


Figura 14. Efecto del tipo de quelante sobre el color.

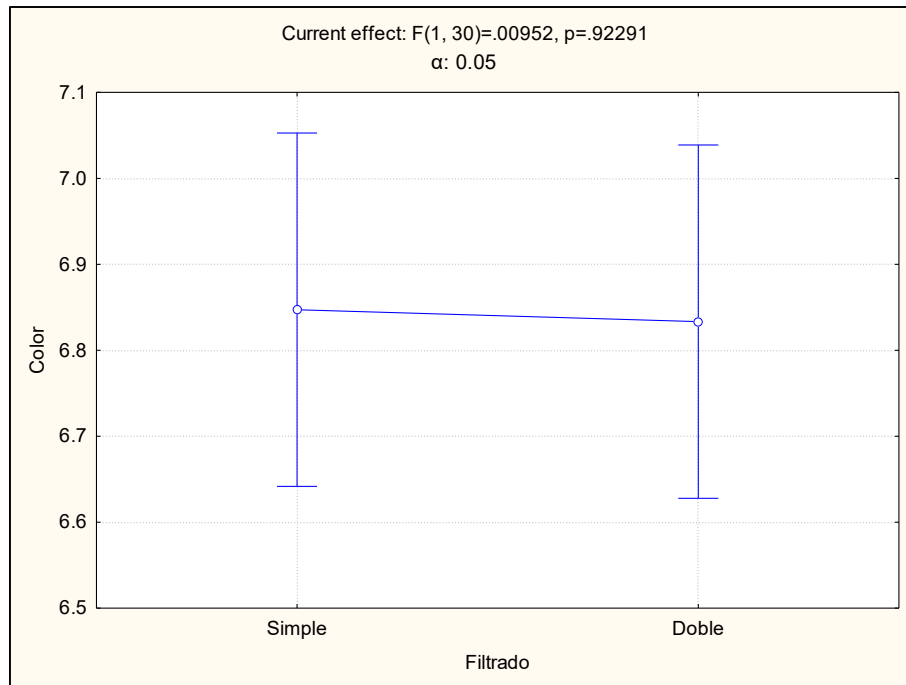


Figura 15. Efecto del filtrado sobre el color.

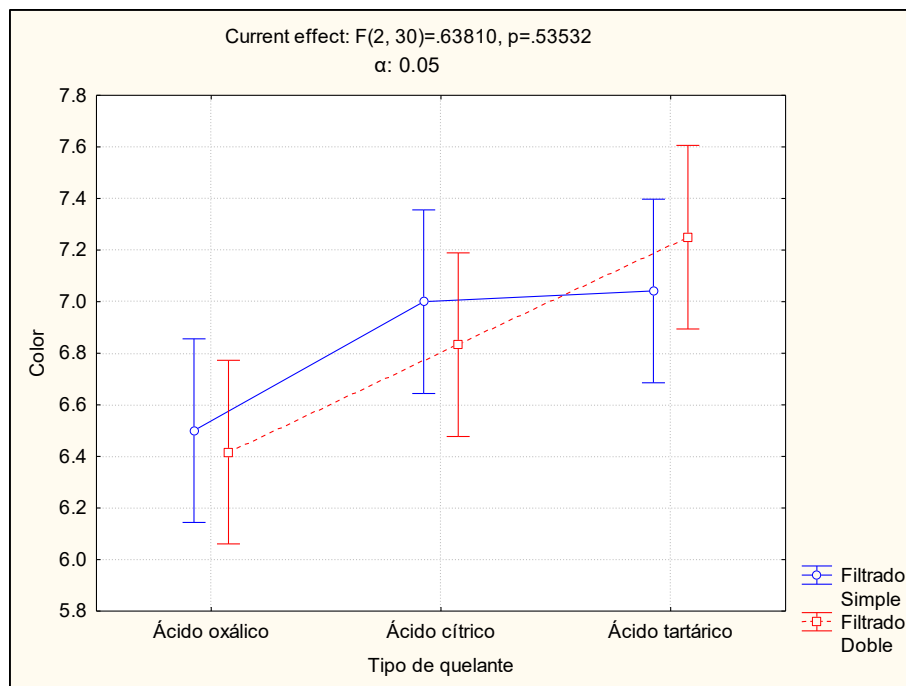


Figura 16. Efecto del tipo del quelante y el filtrado sobre el color.

Tabla 16. Prueba de Tukey para las pruebas de color de la brea.

	Tipo de quelante	Filtrado	Color	1	2
2	Ácido oxálico	Doble	6.416667	A	
1	Ácido oxálico	Simple	6.500000	A	
4	Ácido cítrico	Doble	6.833333	A	B
3	Ácido cítrico	Simple	7.000000	A	B
5	Ácido tartárico	Simple	7.041667	A	B
6	Ácido tartárico	Doble	7.250000		B

11.2 Determinación del punto de ablandamiento

Los puntos de ablandamiento que se obtuvieron con el empleo de los tres quelantes correspondientes fueron consistentes y resultaron con valores desde 45 °C hasta los 55 °C. Son valores que se consideran bajos de acuerdo con lo reportado con otra investigación reportado por Martínez (2017) con un promedio de 73.5 °C. Son rangos ligeramente cercanos al promedio obtenido por Rojas (2019) con 58.7 °C. Por otro lado, los valores obtenidos están por debajo de los resultados reportados por Barrera (2021) en donde determinó un rango desde 59 °C hasta 63 °C en donde empleó el mismo método de destilación para la brea.

Es importante destacar que el método utilizado para destilar la oleoresina y obtener la brea en todas las pruebas fue mediante baño María, al igual que el estudio realizado por Barrera (2021) en donde considera que un factor que pudo haber influido fue que no se utilizó vapor de una caldera industrial, sino que fue producido a nivel laboratorio a través de una técnica diferente de destilación con la ayuda de un matraz de balón a diferencia de las muestras analizadas en otros laboratorios o proyectos en donde se utilizó vapor vivo o donde hubo una recreación lo más cercana posible para poder asemejarse a la destilación convencional.

A continuación, se presenta el análisis de varianza en la tabla 17, en donde se indica que únicamente el factor quelante presenta diferencia significativa (valor p): es menor a 0.05. Esto en comparación con los siguientes dos factores: el filtrado y el tipo de quelante*filtrado no presentan diferencias significativas sobre la variable de respuesta (figura 18 y 19). Como puede observarse en la prueba de Tukey (tabla 18), ninguna de las medias resultantes muestra diferencias significativas.

Tabla 17. ANOVA para el ablandamiento en la brea.

	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medios	F	<i>p</i>
Tipo de quelante	48.22	2	24.11	5.54	0.008989
Filtrado	1.78	1	1.78	0.41	0.527751
Tipo de quelante*Filtrado	17.56	2	8.78	2.02	0.150929
Error	130.67	30	4.36		

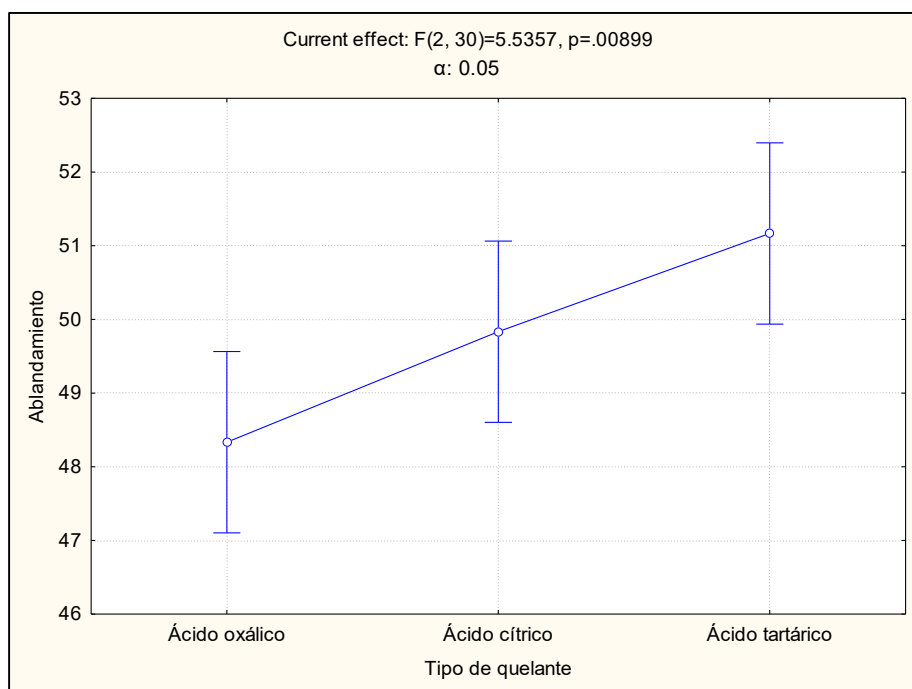


Figura 17. Efecto del tipo de quelante sobre el ablandamiento.

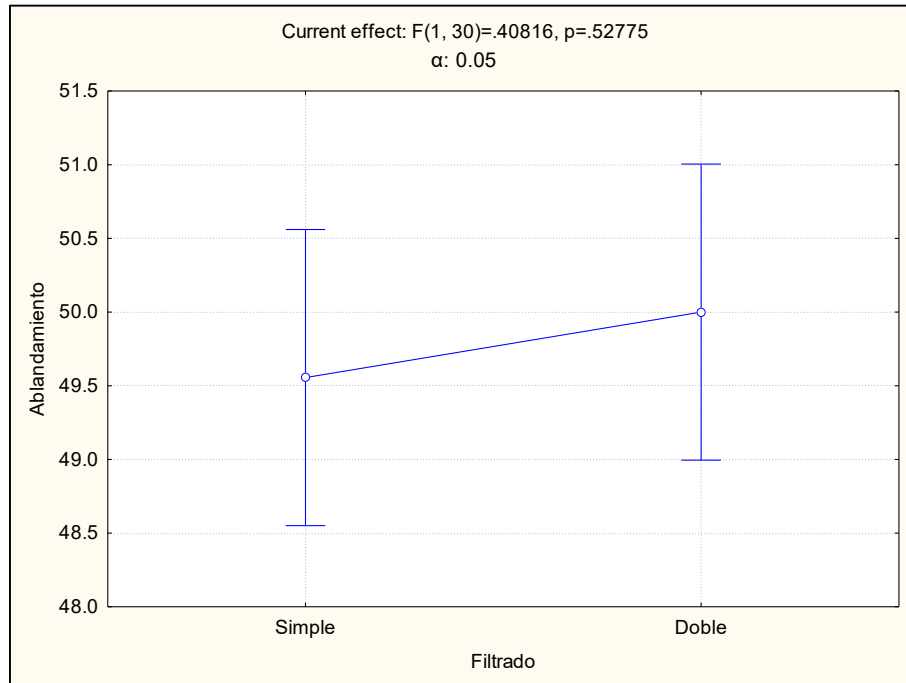


Figura 18. Efecto del filtrado sobre el ablandamiento.

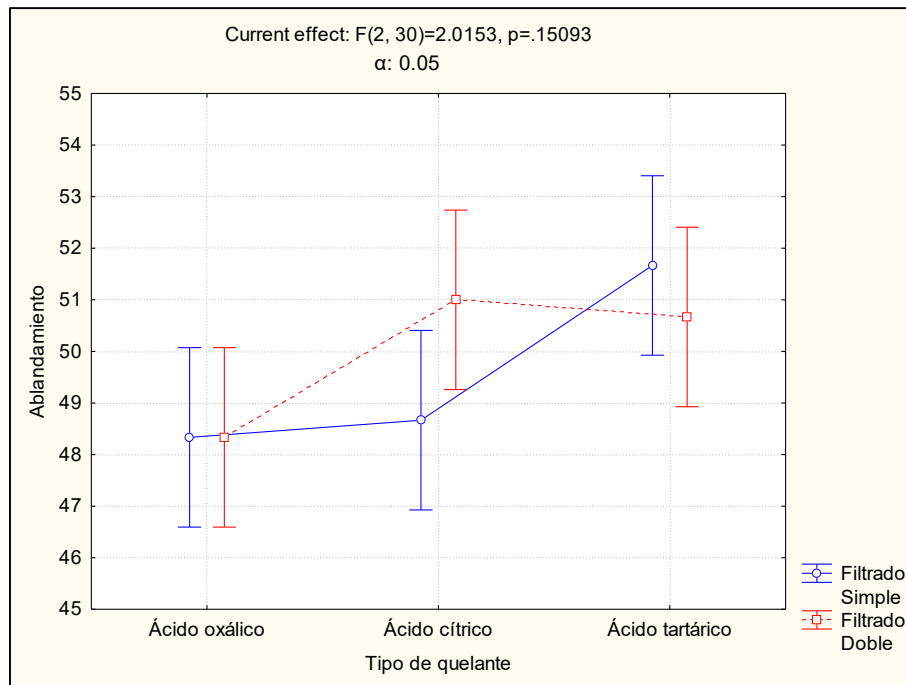


Figura 19. Efecto del tipo de quelante y el filtrado sobre el ablandamiento.

Tabla 18. Prueba de Tukey del ablandamiento de la breva.

	Tipo de quelante	Filtrado	Ablandamiento	1
2	Ácido oxálico	Doble	48.33333	A
1	Ácido oxálico	Simple	48.33333	A
3	Ácido cítrico	Simple	48.66667	A
6	Ácido tartárico	Doble	50.66667	A
4	Ácido cítrico	Doble	51.00000	A
5	Ácido tartárico	Simple	51.66667	A

11.3 Determinación del índice de acidez

En los datos reportados por Barrera (2021), quien analizó material del mismo ejido de Villacorzo Chiapas, se registró un índice de acidez de 125.10 ml/KOH, valor semejante al encontrado en este trabajo con un valor de 124.05 ml/KOH. Cabe destacar que especialmente en la zona de Chiapas en donde se realizó la colecta de oleorresina para su posterior estudio cuenta con índices de acidez por lo general bajos. Por otra parte, es importante hacer mención acerca de la importancia de calcular el porcentaje de sólidos; así como realizar el análisis de las muestras lo más pronto posible para evitar la oxidación de la misma, lo cual puede afectar a los parámetros de calidad (Gallo y Sarria, 2013).

Al realizar el análisis para la obtención del índice de acidez se tuvieron valores en el uso del ácido oxálico con 151.10 hasta 160.81 ml/KOH, números mayores a los reportados por Barrera (2021) en donde el rango que obtuvo fue desde 104.8 hasta 148 ml/KOH. En cuanto a los valores reportados por Rojas (2019) el que más se le aproxima es 152 ml /KOH. Los resultados con un índice de acidez más alto fueron obtenidos con ácido cítrico, los cuales

tienen cifras desde 163.01 hasta 167.98 ml/KOH lo cual indica que se encuentra en un rango medio-alto. Seguido de los resultados con el uso del ácido tartárico con valores desde 159.50 hasta 166.38 ml/KOH. “Las colofonias de mejor calidad, usualmente tienen un índice de acidez en un rango de 160-170 ml/KOH” (Gallo y Sarria, 2013, p.90).

En cuanto a Martínez (2017), la información reportada en su trabajo de investigación hace mención acerca de la pureza o concentración de los ácidos resínicos de los cuales está compuesta la brea y por ende nos dará su grado de reactividad, por lo tanto, mientras mayor sea el contenido ácido en la muestra, mayor será su reactividad para la fabricación de productos. No obstante, en el caso del color en la brea, independientemente de si es clara u oscura, lo mismo ocurre con los valores del índice de acidez. Dependiendo el producto al cual se vaya a emplear, se requerirá un índice de acidez que se ajuste a las necesidades específicas. Lo mismo sucede con los resultados de esta prueba. Por ejemplo, “la oleoresina de alto índice de acidez se podría utilizar para la fabricación de insecticidas por su alto contenido de terpenoides. Sin embargo, el de menor índice de acidez podría ser utilizada en otro tipo de industrias como en la farmacéutica y cosmetológica” (Rojas, 2019, 54).

En la tabla 19 se muestra el análisis de varianza correspondiente a los índices de acidez de la brea obtenida, en donde el valor de p es menor a 0.05. Como se observa en el primer factor (fig. 20), el segundo factor (fig. 21) y finalmente (fig. 22), por lo que se confirma que en cada uno de los resultados existe influencia significativa de los factores. En la tabla 20 se presentan las diferencias de las medias encontradas.

Tabla 19. ANOVA para el índice de acidez.

	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medios	F	p
Tipo de quelante	523.4	2	261.7	82.3	0.000000
Filtrado	56.3	1	56.3	17.7	0.000215
Tipo de quelante*Filtrado	94.8	2	47.4	14.9	0.000032
Error	95.4	30	3.2		

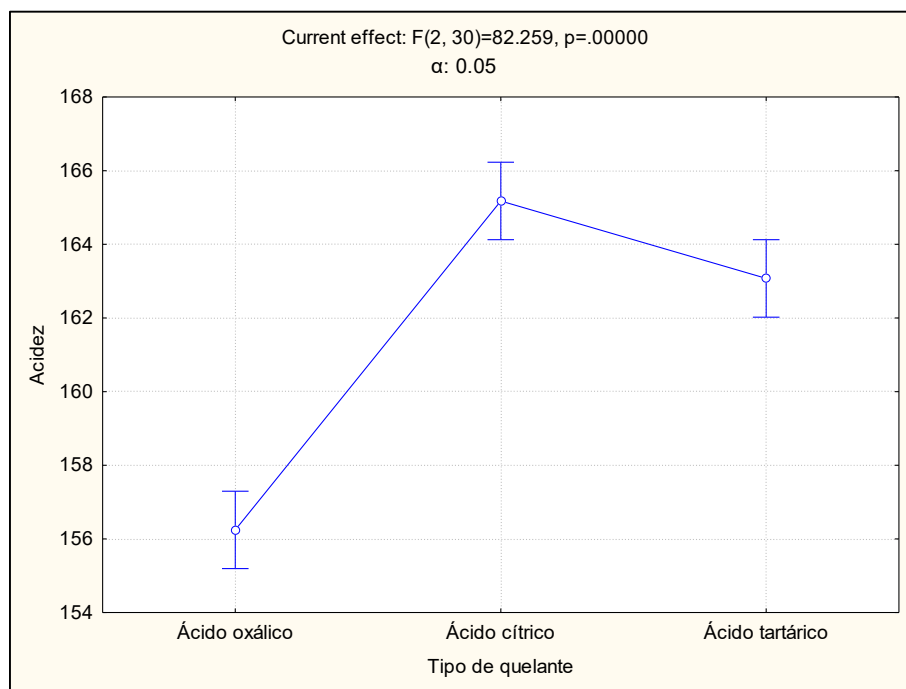


Figura 20. Efecto del quelante sobre el índice de acidez.

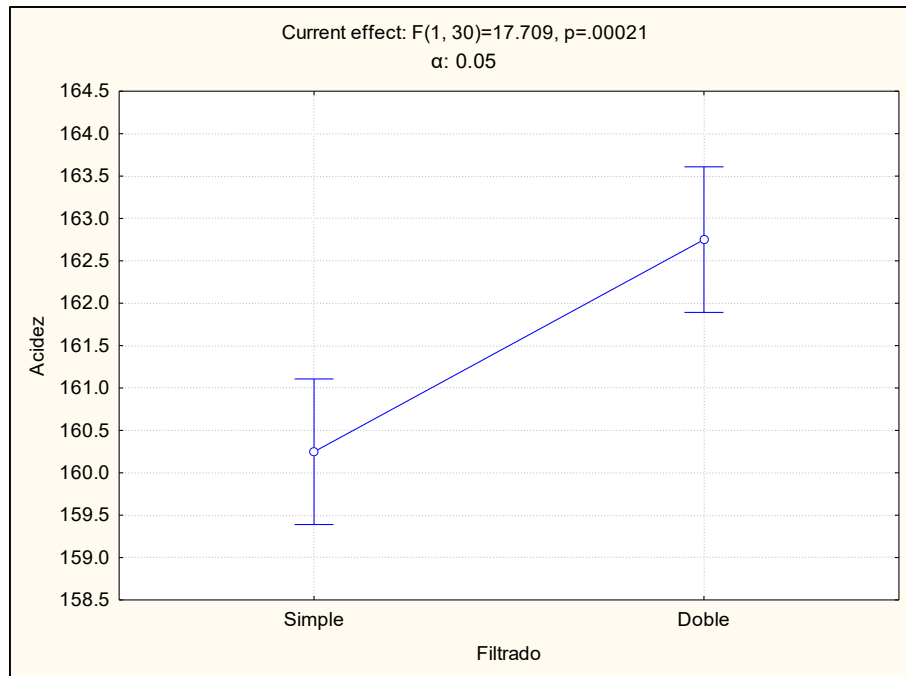


Figura 21. Efecto del filtrado sobre el índice de acidez.

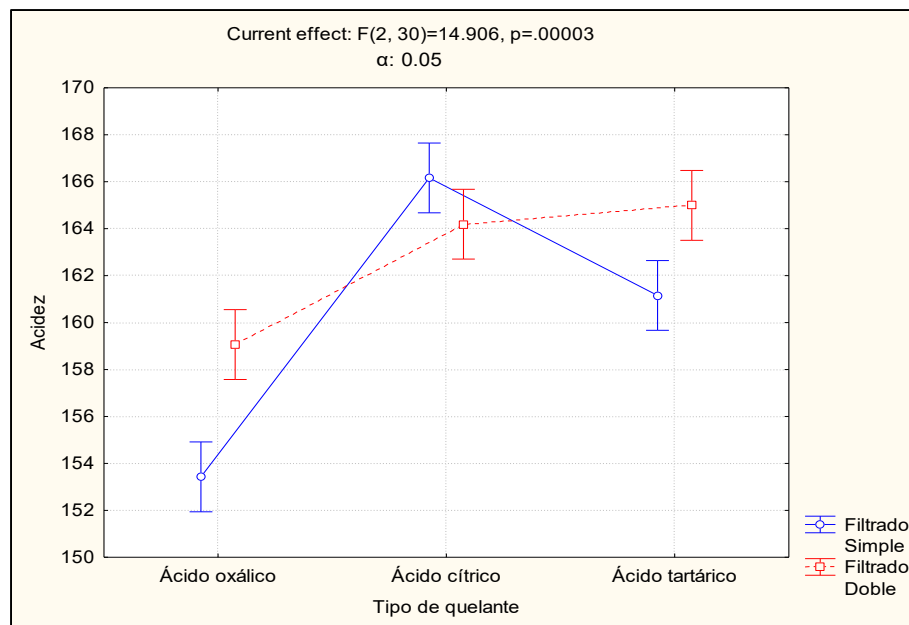


Figura 22. Efecto del tipo de quelante y el filtrado sobre el índice de acidez.

Tabla 20. Prueba de Tukey para el índice de acidez de la brea.

	Tipo de quelante	Filtrado	Acidez	1	2	3	4
1	Ácido oxálico	Simple	153.4264				D
2	Ácido oxálico	Doble	159.0640		B		
5	Ácido tartárico	Simple	161.1554		B	C	
4	Ácido cítrico	Doble	164.1930	A		C	
6	Ácido tartárico	Doble	164.9938	A			
3	Ácido cítrico	Simple	166.1628	A			

11.4 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) en la brea

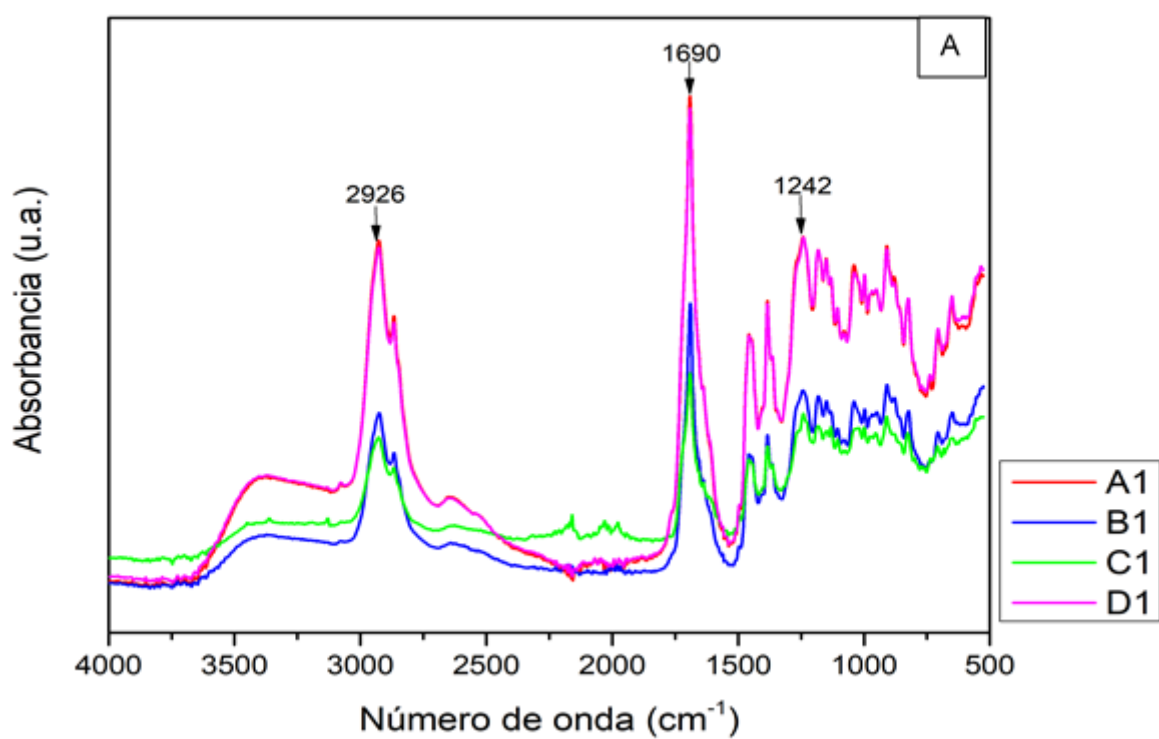
Los espectros de infrarrojo (FTIR) en las muestras de brea realizadas con los tres quelantes empleados pueden observarse en la figura 23. Estos espectros muestran señales características derivado de la brea, específicamente el ácido abiético presente en la oleoresina de pino. Estas señales corresponden a la región de estiramiento de los enlaces C-H, que se localizan en un rango de frecuencia de 2900 cm^{-1} a 3000 cm^{-1} . Con lo cual se confirman la presencia y la naturaleza química de los componentes importantes en la brea, lo cual es de relevancia para comprender su estructura y propiedades.

Las señales anchas que se presentan en la señal 3425 cm^{-1} del espectro con ácido oxálico se debe a la presencia de los grupos O-H característicos de los ácidos carboxílicos que se encuentran interaccionando (Guzmán, 2016), de igual manera se observa la señal de 2645 cm^{-1} . Sin embargo, tiene un tipo de vibración de estiramiento, ambos números de onda registrados también son característicos en este tipo de ácidos. Los picos que se encuentran a 1690 cm^{-1} se muestran con señales intensas en las tres gráficas y corresponden a los grupos C=O pertenecientes del grupo carboxilo de los ácidos resínicos. Estos picos proporcionan evidencia adicional de la presencia y participación de los ácidos carboxílicos en la colofonia, lo que resulta relevante para comprender su estructura química y sus propiedades (tabla 21).

Dentro de la “región de la huella dactilar”, del espectro infrarrojo, se pueden observar las características de los ácidos carboxílicos presentes en la colofonia. Específicamente, se aprecian dos bandas importantes; una de ellas corresponde al ácido cítrico que se muestra en el pico 1272 cm^{-1} . Esta banda se debe a una vibración de estiramiento por los puentes de hidrógeno C-O intramolecular, que es más intensa y definida en comparación con la brea (Arreola, 2019). Asimismo, pueden apreciarse los picos correspondientes al ácido oxálico y

al ácido cítrico en una intensidad variable localizados en 1242 cm^{-1} , los cuales están asociados al enlace C-O característico.

Los espectros de FTIR presentados en la figura 23 revelan que los ácidos carboxílicos no fueron afectados en la etapa de purificación de la resina de pino desarrollada, evidenciando que la resina presenta condiciones de pulcritud.



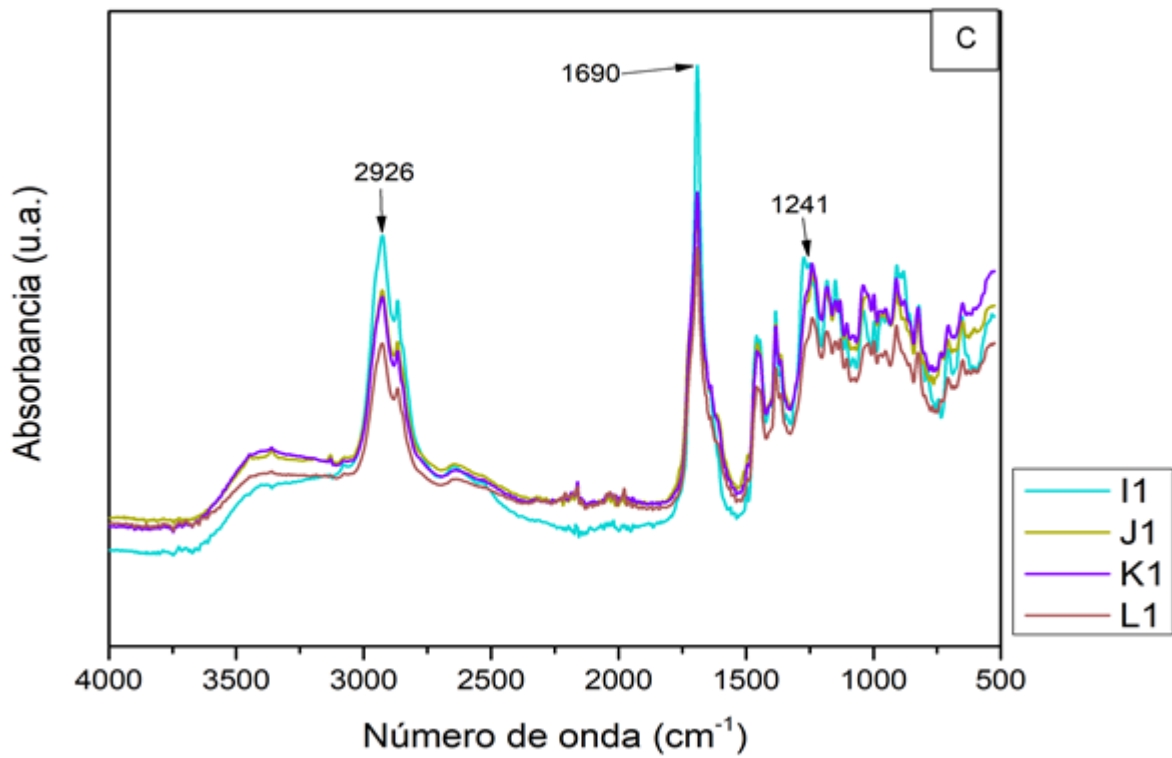
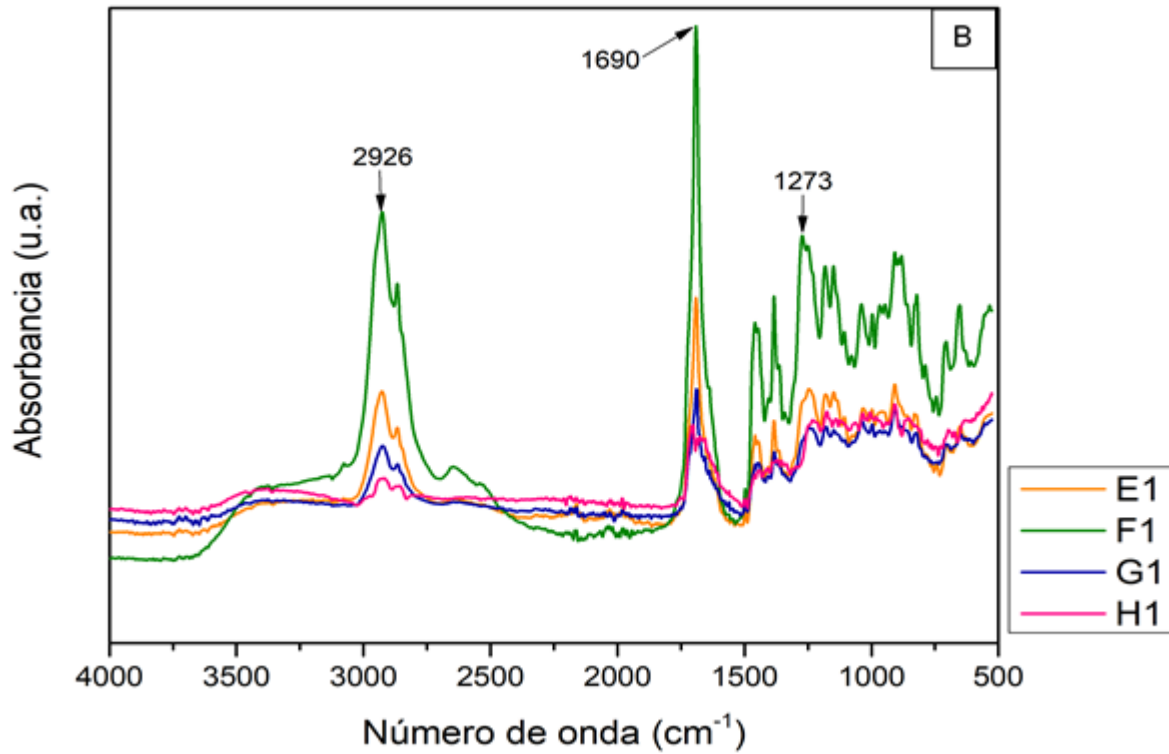


Figura 23. Espectros de infrarrojo de las de las breas obtenidas con quelantes.

A) Ácido oxálico, B) Ácido cítrico, C) Ácido tartárico.

Tabla 21. Frecuencias de los grupos orgánicos presentes en la brea (Roeges, 1994).

Enlace	Tipo de compuesto	Intervalo de frecuencias (cm⁻¹)	Intensidad
O-H	Alcoholes con puentes de hidrógeno	3200-3600	Variable
-	Ácidos carboxílicos	1050-1300	Fuerte
-	Ácidos carboxílicos con puentes de hidrógeno	3500-3650	Media
-	Ácidos carboxílicos con puentes de hidrógeno	2500-2700	Ancha
C-O	Alcoholes, ácidos carboxílicos	1050-1300	Fuerte
C=O	Ácidos carboxílicos	1690-1760	Fuerte
C-O-H	Ácido carboxílico	1400-1500	Media

12 Conclusiones

- La implementación del ácido cítrico y el ácido tartárico en la purificación de la oleorresina en la especie de *Pinus oocarpa* Schiede ex Schltdl; ofrecen resultados satisfactorios en las pruebas de calidad observados en la brea, al tiempo que presenta ventajas como su bajo costo, su carácter ecológico, su fácil obtención y su practicidad en cuanto a manipulación y almacenamiento. Estos factores hacen que estos ácidos sean una opción beneficiosa para la industria, permitiendo mejorar la calidad de los productos de manera eficiente y sostenible.
- A pesar de la presencia de impurezas en las muestras iniciales de oleorresina, la implementación de la doble filtración no presentó diferencias significativas en los resultados. Esto indica que el proceso de filtración fue eficiente en la eliminación de impurezas sin alterar otras características importantes tanto de la oleorresina y la brea, como su composición química o aroma. Se destaca que la presencia de tierra y corteza en la oleorresina de pino puede influir en la coloración del producto final. La presentación de colores más oscuros durante el proceso de purificación sugiere la eliminación de estas impurezas contribuyó en la mejora en el aspecto visual de la oleorresina y por ende en la brea misma.
- Las pruebas obtenidas con ácido cítrico y tartárico en el proceso de purificación de la brea demostraron ser efectivos en la obtención de valores aceptables en el color. El color es un aspecto visual importante en muchos productos, por lo que lograr valores aceptables es crucial para su aceptación en el mercado. Los ajustes de las cantidades utilizadas podrían ayudar a mejorar aún más en el proceso. El hecho de tener un punto de partida como referencia para futuras pruebas es esencial para

optimizar el proceso, lograr resultados consistentes y reproducibles en términos de calidad. En comparación con el ácido oxálico, las muestras tratadas con ácido cítrico y tartárico presentaron valores más altos de índice de acidez. Esto puede ser considerado como un aspecto favorable, ya que indica un incremento en este parámetro siendo beneficioso para abrir oportunidades en el aprovechamiento de las muestras en la elaboración de diversos productos que lo requieran.

- Al comparar la brea obtenida con breas comerciales, se observó que el punto de ablandamiento se encuentra por debajo del valor estándar empleado. El método de destilación utilizado en el laboratorio puede tener influencia en las propiedades de la brea. En este caso, al utilizar un método diferente (baño María) en lugar de la destilación industrial de vapor vivo, obteniéndose resultados diferentes. Por lo cual, es importante subrayar la importancia de entender las diferencias en las propiedades de la brea obtenida en comparación con las breas comerciales y la influencia del método de destilación empleado.
- Mediante las pruebas de FTIR en las muestras de brea preparadas con ácido oxálico, no se apreciaron diferencias significativas entre los tratamientos. Por otro lado, al emplear altas concentraciones de ácido cítrico, se observó la vulnerabilidad de la resina de pino a la oxidación y, en consecuencia, la descarboxilación de los ácidos carboxílicos. Esto implica que el uso excesivo de ácido cítrico puede tener un efecto negativo en las propiedades y la estabilidad de la oleorresina. Por consiguiente, es recomendable utilizar concentraciones bajas y llevar a cabo una doble filtración ya que un proceso de filtración sencillo no resulta adecuado para retener las trazas.

- Los ácidos carboxílicos presentados en los análisis de espectroscopia de FTIR, no experimentaron alteraciones en su composición durante el proceso de purificación de la resina de pino, lo cual indica que la brea obtenida se encuentra en un estado de pureza óptimo.

- Comparando el uso de los tres quelantes empleados cabe resaltar los puntos siguientes al emplear el ácido tartárico:
 - a) Presentaron una mayor estabilidad y un mejor control en la reacción. Esto indica, que este reactivo es eficaz en el proceso y permite obtener resultados consistentes y predecibles.
 - b)) Menor formación de espuma. Se indica que el exceso de espuma puede dificultar en control y la manipulación del proceso, por lo que la capacidad del ácido tartárico para reducir la formación de la espuma es un beneficio importante. Entonces, esto implica que se puede tener un mejor manejo de las condiciones de reacción.
 - c) Los datos proporcionados por el análisis de infrarrojo (IR) indican que no hay diferencia en cuanto los grupos funcionales característicos de la colofonia, con esta información se confirma que no se altera significativamente la composición química de la colofonia, lo que puede ser importante para mantener las propiedades deseadas del producto final.

- Por otro lado, es importante tener en cuenta que el uso excesivo tanto de los ácidos carboxílicos como de los blanqueadores durante el proceso de purificación puede tener un impacto negativo en la coloración del producto final, así como en la obtención de rendimientos bajos, Martínez (2017).

- Se presentaron aportes para el proceso de purificación y filtración de la oleorresina. Con lo cual, se ha logrado una mayor consistencia y uniformidad en las características de la brea. Esto podría significar que los resineros pueden entregar productos más homogéneos y predecibles, lo que facilita el cumplimiento de las expectativas de los clientes. Haciendo posible reducir los riesgos del rechazo debido a las variaciones no deseadas.

13 Literatura

ASTM D1544 – 04 (2018) Standard Test Method for Color of Transparent Liquids (Gardner Color Scale).

ASTM D465 - 15 Standard Test Methods for Acid Number of Pine Chemical Products Including Tall Oil and Other Related Product.

ASTM E28 - 18 Standard Test Methods for Softening Point of Resins Derived from Pine Chemicals and Hydrocarbons, by Ring-and-Ball Apparatus.

Anuario Estadístico de la Producción Forestal. (2009). SEMARNAT. México, D. F. p. 222.

Anuario Estadístico de la Producción Forestal. (2018). SEMARNAT. México, D.F. págs.85, 145.

Arias Toledo, A. A., Chávez López, A. (2006). Resina: entre la madera y el desarrollo comunitario integral. CONABIO. Biodiversitas 65: 1-7.

Arreola García, E. (2019). Obtención y caracterización de un eco-surfactante basado en colofonia/poliololes. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Morelia, Michoacán. 3-47 p.

Bandera, M., J. (1943). La trementina y sus derivados, el aguarrás y la brea; situación de la industria resinera mundial; características fundamentales de la industria mexicana. México, D.F. Banco de comercio exterior S.A. 242 p.

Bárcenas, A. (1991). Técnica de resinación: Sistema Americano de copa y canal (Cup and gutter). Siguatepeque, HN, Escuela Nacional de Ciencias Forestales. 45 p.

Barraza Garza, G., de la Rosa, L.A., Martínez Martínez, A. Castillo Michel, H., Cotte. M. Álvarez Parrilla, E. (2013). La microespectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIRM) en el estudio de sistemas biológicos. Universidad Autónoma de Ciudad Juárez, Instituto de Ciencias Biomédicas, Chihuahua México. Revista Latinoamericana de Química, Vol. 41 (3), p. 125-148.

Barrera Herrera, D. G. (2021). Modificación del proceso de purificación a nivel laboratorio de oleoresina en ejidos de áreas naturales protegidas de la Sierra Madre de Chiapas. Morelia, Michoacán. 12-60 p.

Betancourt F. Ynocente, Villalba F. Josefa. (2000). Aprovechamiento de resina de pino. Folleto informativo. Universidad del Pinar del Río. Fac. Forestal, Dpto. Forestal, Pinar del Río. Cuba.

Cámara de Diputados del H. Congreso de la Unión, Secretaría General, Secretaría de Servicios Parlamentarios. (2018) Ley General de Desarrollo Forestal Sustentable. chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcgiclfndmkaj/https://www.diputados.gob.mx/LeyesBiblio/pdf/LGDFS.pdf

Clifford, D.J., Hatcher, P.G., Botto, R.E., Muntean., J.V., & Anderson, K.B. (2000). The nature and fate of natural resins in the geosphere. IX structure and maturation

similitiries of soluble and insoluble polylabdonoids isolated from Tertiary Class I resinites (vol 30, pg 635, 1999). *ORGANIC GEOCHEMISTRY*, 32 (2-3), 243-243.

Clifford, D.J., Hatcher, P.G., Botto, R.E., Muntean., J.V., & Anderson, K.B. (1997). The nature and fate of natural resins in the geosphere- VIII. 1 NMR and Py-GC-MS characterization of soluble labdanoid polymers, isolated from Holocene class I resins. *ORGANIC GEOCHEMISTRY*, 27 (7-8), 449-464.

Cruz Juárez, J. (2004). Establecimiento de una planta destiladora de resina de pino en el estado de Oaxaca. Universidad Autónoma de Chapingo. Texcoco, estado de México.

Consejo Civil Mexicano para la Silvicultura Sostenible. (11 de abril de 2022). *Comunidades Michoacanas se unen y organizan para enfrentar el coyotaje en la venta de resina y conservar sus bosques*. Recuperado de <https://www.ccmss.org.mx/comunidades-michoacanas-se-unen-y-organizan-para-enfrentar-el-coyotaje-en-la-venta-de-resina-y-conservar-sus-bosques/>.

Gallo Corredor, J. A., Sarria Villa, R.A. (2013). Obtención de colofonia y trementina a partir de resina de pino de la especie patula y posterior evaluación de los parámetros de calidad. Departamento de Química, Facultad de Ciencias exactas y de la educación, Grupo de investigación en Química Analítica Ambiental. *Journal de Ciencia e Ingeniería*. Universidad del Cauca, Colombia. Vol. 5, No. 1. 88-91 p.

Gil, L. (2011). La mejora genética de la producción de resina. Madrid, Dpto. de Silvopascicultura ETS Ing. de Montes. UPM.

Guerrero Soto, J.L. Contreras Muro, C. (2015). Memoria. Encuentro entre productores de resina del pino del sur de México: Una mirada de reflexión hacia el futuro. Pro natura su, a.c. Tuxtla Gutiérrez, Chiapas.

Guzmán Mejía, E. (2016). Recubrimiento de poliuretano para madera a partir del ácido abiótico hidroxilado. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Morelia, Michoacán. 56-8 p.

Harris, D., C. (2016). Análisis químico cuantitativo. Editorial Reverté S.A, tercera edición. Barcelona, España. 259-260 p.

H. Congreso del Estado de Michoacán de Ocampo. (2016). Ley de Desarrollo Forestal Sustentable del Estado de Michoacán de Ocampo. Recuperado chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcglclefindmkaj/http://congresomich.gob.mx/file/Ley-de-Desarrollo-Forestal-Sustentable-del-Estado-de-Michoac%C3%A1n-de-Ocampo.pdf

Hevia, J.Y, Tacoronte Morales, J. E., Sánchez Noda. J., Vázquez Perera, A. A. Tiomno Tiomnova, O., Mesa Díaz, A. (2008). *Estudios de laboratorio sobre la acción molusquicida de la resina de pino, colofonia, sobre Biomphalaria havanensis*. Recuperado de http://www.bvs.sld.cu/revistas/mtr/vol60_2_08/mtr14208.htm.

Islas Apolonio, M., Flores Rico, J. M. y Muñiz Ramírez, A. (1980). Aprovechamiento integral de la resina de pino. Facultad de Ingeniería Química. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Morelia, Michoacán, México.

Kirk, R. E.; Ohtmer, D.F. (1962). Enciclopedia de Tecnología Química. Tomo V. UTEHA. México. 963 p.

López Camacho, R. (2008). Productos Forestales No Maderables: Importancia e impacto de su aprovechamiento. Colombia Forestal. Universidad Distrital Francisco José de Caldas. Bogotá, Colombia. 215- 231 p.

Martínez, C. (1961). Técnica en la resinación de los pinos. Depto. de Promoción y Div. Escuela Nacional de Agricultura. Chapingo. México. 30 p.

Martínez Olvera, R. C. (2017). Determinación de condiciones experimentales en la fase de purificación de oleoresina de pino, para la producción de brea con calidad comercial. (Tesis de Maestría). Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Morelia, Michoacán, México.

Moreno Martínez, M. F. (1977). Anteproyecto para la recuperación de brea y aguarrás de la cachaza. Facultad de Ingeniería Química. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Morelia Michoacán, México.

Osorio Pérez, C. M. (2006). Caracterización de oleoresina de la especie *Pinus caribea* por el sistema de pica de corteza con ácido sulfúrico.

Panda, H., *Handbook on Oleoresin and Pine Chemicals*. Delhi: Asi Pacific Business Press Inc., 2008. ISBN: 81-7833-019-9.

Parés Martínez, A. L. (2019). Manual de química: Tablas, constantes, información general. Segunda edición. Universidad Autónoma de México. 22- 23 p.

Peñaranda Castillo, M. P. (2003). Estudio experimental del proceso de producción de resina maleica a partir de colofonia. Universidad de los Andes. Facultad de Ingeniería. Departamento de Ingeniería Química. Bogotá D.C. 12 p.

Pérez Neri, I. (2014). Ácido-base: el equilibrio entre la química y práctica clínica. Arch Neorocien. Vol. 19, No 3: 164-165. México.

Quednow Mancilla, G., A., V. (2018). Evaluación del rendimiento y caracterización fisicoquímica de la colofonia de pino ocote (*Pinus oocarpa* Shiede ex Schltdl) obtenida a escala piloto) Universidad de San Carlos de Guatemala.

Reed, J. (1944). US2363692. Oficina de Patentes de los Estados Unidos.

Roeges, N. P. G. (1994). A Guide to the Complete Interpretation of Infrared Spectra of Organic Structures John Wiley and Sons. New York.

Rojas Rodríguez, G. (2019). Evaluación de dos estimulantes de baja toxicidad, en la resinación de *Pinus pringlei* Shaw. (Tesis de Maestría). Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Morelia, Michoacán, México.

Romanh de la Vega, C. F. (1985). Principales productos forestales no maderables de México. Universidad Autónoma de Chapingo. Estado de México. 561 p.

Rouessac, F., Rouessac, A. (2003). Análisis químico: métodos y técnicas instrumentales modernas. Mc Graw-Hill Interamericana de España S.L. p. 169.

Ruiz López, R. (2010). Estimación y actualización al 2009 de la tasa de transformación del hábitat de las Áreas naturales protegidas SINAP I y SINAP II del FANP. Reserva de las Biosfera La Sepultura. Fondo Mexicano para la conservación de la naturaleza, A.C. Comisión nacional de áreas naturales protegidas. Morelia, Michoacán. 13 p.

Santos Ruiz, A. (1958). El fenómeno de la quelación en la bioquímica de los oligoelementos. Discurso de apertura de curso de la Real Academia de Farmacia. Madrid, España.

Silvestre, A., Gandini, A. (2008). Monomers, Polymers and Composites from Renewable Sources, chapter Rosin: Major Sources, Properties and Applications. Elseiver, Oxford, Reino Unido. 67-88 p.

Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (Semarnat) (2006). Norma Oficial Mexicana. NOM- 026-SEMARNAT-2005. Que establece los criterios y especificaciones técnicas para realizar el aprovechamiento comercial de resina de pino. Diario Oficial de la Federación. Primera Sección. México, D. F. México. pp. 1-5.

Recuperado

https://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=4932788&fecha=28/09/2006#gsc.tab=0

Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (Semarnat) (2006). Norma Oficial Mexicana NOM-060-SEMARNAT-1994. Que establece las especificaciones para mitigar los efectos adversos ocasionados en los suelos y cuerpos de agua por el aprovechamiento forestal. Diario Oficial de la Federación. México, D.F. México. Recuperado <https://www.sinec.gob.mx/SINEC/Vista/Normalizacion/DetalleNorma.xhtml?pidn=N3VKT0pMVUZGeFRjZXpjZnUwVUZyQT09>

Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (Semarnat) (2006). Norma Oficial Mexicana. PROY-NOM-005-SEMARNAT-2012. Que establece los criterios para realizar- el aprovechamiento sustentable de los recursos forestales no maderables existentes en los ecosistemas forestales; bosques de clima templado frio, selvas y zonas áridas y semiáridas- Especificaciones técnicas. Diario Oficial de la Federación. México, D.F. México. Recuperado https://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5261563&fecha=30/07/2012#gsc.tab=0

Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca (Semarnap). (1999). Programa de manejo de reserva de la biosfera de La Sepultura. Primera edición. Instituto Nacional de Ecología. México, D.F. 38-39 p.

Serrano Arroyo, M. (2014). Posibilidades de aprovechamiento de la resina de pino en el conjunto predial La Añilera del Municipio de Tumbiscatío, Michoacán. Facultad de Ingeniería en Tecnología de la Madera. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Morelia, Michoacán, México. 1 p.

Stuart, B.H. (2004). *Infrared Spectroscopy Fundamentals and Applications*. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons.

Tapia Tapia, E.C., Reyes Chilpa, R. (2008). Productos Forestales no Maderables en México: aspectos económicos para el desarrollo sustentable. *Madera y Bosques* 14 (3): 95-112.

Tejedor, M. C. Martínez, Z. P. (1994). "Nuevas Técnicas de Resinación". Universidad de Valladolid. Departamento de Producción Vegetal y Silvopascicultura. Palencia-España. 24 p.

Tellería, M., Villanueva, S., Henríquez, M. (2018). Estudio de tendencia: Aplicaciones de la Colofonia y sus derivados. *Revista INGENIERIA UC*, vol. 25, núm. 3. Carabobo, Venezuela.

Torres Hernández, S. (1989). Estudio para el mejoramiento de la calidad de la brea de una planta resinera. Facultad de Ingeniería en Tecnología de la Madera. Universidad Michoacán de San Nicolás de Hidalgo. Morelia, Michoacán, México.

Torres Mendosa, F. (2017). Comercialización en el mercado extranjero de la resina de pino del estado de Michoacán: Un análisis con ecuaciones estructurales. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Instituto de Investigaciones económicas y empresariales. Morelia, Michoacán. 20 p.

Valenzuela, R. Reynaldo. (1990). *Rev. Ciencia Forestal en México* (1990). Vol. 15. núm. 68.

Velandia Cabra, J., R. (2017). Identificación de polímeros por espectroscopia infrarroja. Universidad Ean, Bogotá Colombia. Revista ONTARE p. 115-140 vol. 5.

14 Anexo 1 de tablas

Tabla 22. Códigos de identificación.

Tipo de quelante	Concentración	Tipo de filtración	Triplicado	# de prueba	Código de identificación
ÁCIDO OXÁLICO	BAJA	SIMPLE	1	1	A1
			2	2	A2
			3	3	A3
	ALTA	SIMPLE	1	4	B1
			2	5	B2
			3	6	B3
	BAJA	DOBLE	1	7	C1
			2	8	C2
			3	9	C3
	ALTA	DOBLE	1	10	D1
			2	11	D2
			3	12	D3
ÁCIDO CÍTRICO	BAJA	SIMPLE	1	13	E1
			2	14	E2
			3	15	E3
	ALTA	SIMPLE	1	16	F1
			2	17	F2
			3	18	F3
	BAJA	DOBLE	1	19	G1
			2	20	G2
			3	21	G3
	ALTA	DOBLE	1	22	H1
			2	23	H2
			3	24	H3
ÁCIDO TARTÁRICO	BAJA	SIMPLE	1	25	I1
			2	26	I2
			3	27	I3
	ALTA	SIMPLE	1	28	J1
			2	29	J2
			3	30	J3
	BAJA	DOBLE	1	31	K1
			2	32	K2
			3	33	K3
	ALTA	DOBLE	1	34	L1
			2	35	L2
			3	36	L3

14.1 Anexo 2 de tablas

Tabla 23. Constantes de disociación para algunos ácidos (Ka1) (Parés, 2019).

	Ecuación de ionización	Ka
Ácido oxálico HOOC-COOH	$H_2C_2O_4 \leftrightarrow H^+ + C_2O_4^-$ $H_2C_2O_4 \leftrightarrow H^+ + C_2O_4^{2-}$	5.60×10^{-5} 5.0×10^{-5}
Ácido cítrico HO ₂ C (OH) C (CH ₂ CO ₂ H) ₂	$H_3C_6H_5O_7 \leftrightarrow H^+ + H_3C_6H_5O_7^-$ $H_2C_6H_5O_7 \leftrightarrow H^+ + HC_6H_5O_7^{2-}$ $HC_6H_5O_7^- \leftrightarrow H^+ + C_6H_5O_7^{3-}$	8.4×10^{-4} 1.8×10^{-5} 4.0×10^{-6}
Ácido tartárico HOOC (CHOH) ₂ COOH	$H_2C_4H_4O_6 \leftrightarrow H^+ + HC_4H_4O_6^-$ $HC_4H_4O_6 \leftrightarrow H^+ + C_4H_4O_6^{2-}$	1.0×10^{-3} 4.31×10^{-5}

¹Grado de disociación de un ácido débil, la cual refleja la tendencia de una sustancia para liberar iones de hidrógeno.

15 Anexo 3. Legislación forestal mexicana: leyes y normas federales

- Ley General de Desarrollo Sustentable (Cámara de diputados del H. Congreso de la Unión, Secretaría General, 2018). Último texto vigente publicada en el Diario Oficial de la Federación el 5 de junio de 2018.

El documento “analiza y se establece la normatividad que regula la utilización y aprovechamiento de los recursos forestales en concordancia con las políticas de la Agenda 2030 para el Desarrollo Sustentable, específicamente con el objetivo orientado a proteger, restablecer el uso sostenible de los ecosistemas terrestres, gestionar sosteniblemente los bosques, luchar contra la desertización detener e invertir la degradación de tierras y detener la pérdida de biodiversidad”.

- Ley de Desarrollo Forestal Sustentable del Estado de Michoacán de Ocampo
Última Reforma Publicada en el Periódico Oficial el 29 de diciembre del 2016.

“La presente Ley es de orden público e interés social y tiene por objeto regular y fomentar la conservación, protección, restauración, producción, ordenación, el cultivo, manejo y aprovechamiento de los ecosistemas forestales del Estado de Michoacán y sus municipios, así como determinar el ejercicio de las atribuciones que en materia forestal les correspondan”.

- Norma Oficial Mexicana NOM-026-SEMARNAT-2005 (2006). “Que establece los criterios y especificaciones técnicas para realizar el aprovechamiento comercial de resina de pino”.

- Norma Oficial Mexicana PROY-NOM-005-SEMARNAT-2012. (2006). “Que establece los criterios para el aprovechamiento sustentable de los recursos forestales no maderable existentes en los ecosistemas forestales; bosques de clima templado frio, selvas, y zonas áridas y semiáridas- Especificaciones técnicas”.
- Norma Oficial Mexicana NOM-060-SEMARNAT-1994. (2006). “Que establece las especificaciones para mitigar los efectos adversos ocasionados en los suelos y cuerpos de agua por el aprovechamiento forestal”.