



**Universidad Michoacana de San Nicolás
de Hidalgo**
**Facultad de Ingeniería en Tecnología de la
Madera**



Maestría en Ciencias y Tecnología de la Madera

**Evaluación de dos estimulantes de baja toxicidad, en la
resinación de *Pinus pringlei* Shaw**

Presentada por:

Químico Farmacobiólogo Germán Rojas Rodríguez

**Tesis Para obtener el grado de Maestro
en Ciencias en Tecnología de la Madera**

**Directora de tesis: Maestra en Ciencias en Física de Materiales Abril
Munro Rojas.**

Morelia, Michoacán junio de 2019

Resumen

Evaluación de dos estimulantes de baja toxicidad, en la resinación de *Pinus pringlei* Shaw

Por: Germán Rojas Rodríguez

Junio 2019

Dirigida por: M.C. Abril Munro Rojas

Entidad: Posgrado en Ciencias y Tecnología de la Madera

La resina es uno de los principales recursos naturales en el estado de Michoacán, ya que ocupa el primer lugar en la producción de resina de pino, debido a su gran biodiversidad de pinos. Esta resina es colectada por el método de resinación establecido por la SEMARNAT, a este método se le conoce como sistema francés o Hugues modificado para México este sistema establece que en la resinación se puede utilizar estimulantes químicos para su colecta, sin embargo, no son utilizados. En otros países como Brasil y China es común la resinación con estimulantes, siendo esto uno de los factores que les permiten ser los dos principales productores de resina a nivel mundial, México hasta el 2012 ocupaba el quinto lugar esto según los datos de la CONAFOR 2015. Sin embargo, estos estimulantes presentan dentro de su formulación desde pesticidas hasta fitohormonas, las cuales causan un gran riesgo a la ecología y a la salud humana.

Una de las alternativas para potencializar la extracción de resina es buscar nuevas formulaciones de estimulantes que presenten una baja toxicidad y sean respetuosos con el medio ambiente.

En este trabajo se evaluó el rendimiento de la resina producida por individuos de la especie *Pinus pringlei* Shaw, empleando dos estimulantes, cuyos componentes están permitidos por las agencias certificadoras de productos agroecológicos. Se obtuvieron resultados en los que incluso se duplicó el rendimiento

Palabras Clave: (Resina, resinación, estimulantes, rendimiento, calidad)

ABSTRACT

By: Germán Rojas Rodriguez

June 2019

Adviser: M.C. Abril Munro Rojas

Department of Wood Engineering and Technology, Universidad Michoacana de San
Nicolas de Hidalgo

Evaluation of two low toxicity stimulants in *Pinus pringlei* Shaw resin.

Resin is one of the main natural resources in the state of Michoacán, as it occupies the first place in the production of pine resin, due to its great biodiversity of pines. This resin is collected by the resin method established by SEMARNAT, this method is known as French system or Hugues modified for Mexico this system states that in resination can be used chemical stimulants for collection, without collection, without however, they are not used. In other countries such as Brazil and China resin with stimulants is common, this being one of the factors that allow them to be the two main resin producers worldwide, Mexico until 2012 ranked fifth this according to CONAFOR 2015 data. However, these stimulants present within their formulation from pesticides to phytohormones, which cause a great risk to ecology and human health.

One of the alternatives to enhance resin extraction is to look for new formulations of stimulants that have low toxicity and are environmentally friendly.

This work evaluated the yield of the resin produced by individuals of the species *Pinus pringlei* Shaw, using two stimulants, whose components are allowed by the agencies certifying agroecological products. Results were obtained in which even doubled the performance

Keywords: (Rosin, Resin, stimulants, performance, quality)

ÍNDICE

1 INTRODUCCIÓN	1
2 MARCO TEORICO	3
2.1 Resinas vegetales	3
2.2 Oleorresina de pino y su secreción.....	4
2.3 Fisiología y funciones de la oleorresina.....	5
2.4 Composición química de la oleorresina	6
2.5 Composición química de la brea o colofonia	6
2.6 Composición química de aguarrás o aceite de trementina	8
2.7 Uso y aplicaciones de resina de pino	9
2.8 Obtención de la resina o Resinación	10
2.9 Métodos de resinación.....	11
2.9.1 Resinación de cara ancha	11
2.9.2 Sistema Hughes	11
2.9.3 Sistema Eurogem o Berehole	11
2.9.4 Sistema chino	12
2.9.5 Sistema americano	12
2.10 Estimulantes	12
2.11 Efectos fisicoquímicos de los estimulantes	15
2.12 Situación del mercado de los productos de resina en México.....	16
2.13 Proceso de la resina en la industria	17
2.14 Proceso para la producción de trementina y colofonia.....	17
2.15 Destilación de resina en el laboratorio	19
2.16 Procedimiento de la destilación de la oleorresina	19
2.16.1 Preparación o Purificación	19
2.16.2 Reposo y Filtración	20
2.16.3 Destilación	20
2.17 Caracterización de las resinas.....	21

3 JUSTIFICACIÓN	22
4 HIPÓTESIS	23
5 OBJETIVOS	23
5.1 Objetivo General	23
5.2 Objetivos particulares.....	23
6 MATERIALES Y MÉTODOS	24
6.1 Sitio de resinación	24
6.2 Preparación de los estimulantes	24
6.3 Limpieza de la cascara de arroz	25
6.4 Elaboración de las pastas estimulantes.....	25
6.4.1 Pasta estimulante sulfato de potasio	25
6.4.2 Pasta estimulante ácido benzoico	25
6.5 Método de resinación francés o Hugues modificado para México	25
6.6 Purificación	26
6.7 Destilación de la oleoresina	27
6.8 Pruebas de calidad de la brea	27
6.8.1 Índice de acidez.	28
6.8.2 Punto de ablandamiento o <i>ring and ball</i> (R&B)	28
6.8.3 Color Gardner	28
6.9 Espectroscopia infrarroja de la brea	29
6.10 Caracterización de aguarrás	29
6.10.1 Índice de refracción	29
6.10.2 Cromatografía de gases acoplado a masas del aguarrás	30
6.11 Análisis estadístico.....	30
7 RESULTADOS	31
7.1 Edad y diámetro de los árboles muestra.....	31
7.2 Rendimiento de oleoresina.....	32
7.2.1 Rendimiento total de 70 días de resinación	32

7.2.2 Gráfica de caja correspondiente al rendimiento de 70 días de resinación	33
7.3 Rendimiento de brea.....	34
7.3.1 Resultados obtenidos de la destilación de 100 g de resina pura expresados en porcentaje de brea	34
7.3.2 Gráfica de caja de rendimiento de la brea en porcentaje	35
7.4 Rendimiento de aguarrás.....	36
7.4.1 Rendimiento de aguarrás en porcentaje	36
7.4.2 Gráfica de caja del rendimiento de aguarrás en porcentaje	37
7.5 Pruebas de calidad de la oleoresina, brea y aguarrás.....	38
7.5.1 Índice de acidez de la oleoresina	38
7.5.2 Gráfica de caja índice de acidez de la oleoresina	39
7.5.3 Índice de acidez de la brea	40
7.5.4 Gráfica de caja del índice de acidez de la brea	41
7.5.5 Punto de ablandamiento (<i>ring and ball</i>)	42
7.5.6 Gráfica de caja del punto de ablandamiento (<i>ring and ball</i>)	43
7.5.7 Color Gardner	44
7.5.8 Gráfica de caja de color Gardner	45
7.5.9 Índice de refracción	46
7.5.10 Gráfica de caja índice de refracción	47
7.6 Infrarrojo de las breas.....	48
7.7 Cromatografía de gases acoplado a masas del aguarrás.....	49
8 DISCUSIÓN	50
9 CONCLUSIONES	63
10 RECOMENDACIONES	64
11 BIBLIOGRAFÍA	65
11.1 Páginas web.....	74

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Estructuras químicas tipo abiético (Zinkel y Russell 1989).	7
Figura 2 Estructuras químicas tipo pimárico (Zinkel y Russell 1989).	8
Figura 3 Proceso de destilación por arrastre de vapor de resina de pino (Corredor y Villa, 2014). 19	
Figura 4 Zona de resinación rancho agroecológico Llanitos.....	24
Figura 5 Espectrofotómetro FTIR Tenso r27 Bruker	29
Figura 6 Cromatógrafo de gases acoplado a masas de marca Shimadsu, modelo GCMS-QP2010. 30	
Figura 7 Mapa de los pinos resinados ubicados por grupos.....	31
Figura 8 Rendimiento de oleoresina estimulada y sin estimular. ● O y SO ● SO y S ● SE, E y S. Ácido benzoico (C ₇ H ₆ O ₂) y sulfato de potasio (K ₂ SO ₄).	32
Figura 9 Gráfica de caja correspondiente al rendimiento de oleoresina estimulada y sin estimular. Ácido benzoico (C ₇ H ₆ O ₂) y sulfato de potasio (K ₂ SO ₄).	33
Figura 10 Rendimiento de brea en porcentaje obtenido en el laboratorio de la oleoresina estimulada y sin estimular. ● O y SO ● SO y S ● SE, E y S. Ácido benzoico (C ₇ H ₆ O ₂) y sulfato de potasio (K ₂ SO ₄).....	34
Figura 11 Gráfica de caja correspondiente al rendimiento en porcentaje de brea obtenida de la oleoresina estimulada y sin estimular. Ácido benzoico (C ₇ H ₆ O ₂) y sulfato de potasio (K ₂ SO ₄).	35
Figura 12 Rendimiento de aguarrás en porcentaje obtenido en el laboratorio de la oleoresina estimulada y sin estimular. ● O y SO ● SO y S ● SE, E y S. Ácido benzoico (C ₇ H ₆ O ₂) y sulfato de potasio (K ₂ SO ₄).....	36
Figura 13 Gráfica de caja referente al rendimiento de aguarrás obtenido en la destilación del laboratorio de la oleoresina estimulada y sin estimular. Ácido benzoico (C ₇ H ₆ O ₂) y sulfato de potasio (K ₂ SO ₄).....	37
Figura 14 Índice de acidez de la oleoresina estimulada y sin estimular. ● O y SO ● SO y S ● SE, E y S. Ácido benzoico (C ₇ H ₆ O ₂) y sulfato de potasio (K ₂ SO ₄).....	38
Figura 15 Gráfica de caja referente al índice de acidez de la oleoresina estimulada y sin estimular. Ácido benzoico (C ₇ H ₆ O ₂) y sulfato de potasio (K ₂ SO ₄).	39
Figura 16 Índice de acidez de la brea estimulada y sin estimular. . ● O y SO ● SO y S ● SE, E y S. Ácido benzoico (C ₇ H ₆ O ₂) y sulfato de potasio (K ₂ SO ₄).	40

Figura 17 Gráfica de caja referente al índice de acidez de la brea obtenida en el laboratorio de la oleorresina estimulada y sin estimular. Ácido benzoico (C ₇ H ₆ O ₂) y sulfato de potasio (K ₂ SO ₄).	41
Figura 18 Punto de ablandamiento (Ring and Ball) de la brea estimulada y sin estimular. ● O y SO ● SO y S ● SE, E y S. Ácido benzoico (C ₇ H ₆ O ₂) y sulfato de potasio (K ₂ SO ₄).	42
Figura 19 Gráfica de caja referente al punto de ablandamiento o (Ring and Ball) de la brea estimulada y sin estimular. Ácido benzoico (C ₇ H ₆ O ₂) y sulfato de potasio (K ₂ SO ₄).	43
Figura 20 Colorimetría de la brea estimulada y sin estimular. ● O y SO ● SO y S ● SE, E y S. Ácido benzoico (C ₇ H ₆ O ₂) y sulfato de potasio (K ₂ SO ₄).	44
Figura 21 Gráfica de caja referente al color Gardner de la brea estimulada y sin estimular. Ácido benzoico (C ₇ H ₆ O ₂) y sulfato de potasio (K ₂ SO ₄).	45
Figura 22 Refractometrías obtenidas del aguarrás destilado de la oleorresina estimulada y sin estimular en comparación con el comercial. ● O y SO ● SO y S ● SE, E y S. Ácido benzoico (C ₇ H ₆ O ₂) y sulfato de potasio (K ₂ SO ₄).	46
Figura 23 Gráfica de caja referente a la refractometría del aguarrás obtenido por la destilación de la oleorresina estimulada y sin estimular. Ácido benzoico (C ₇ H ₆ O ₂) y sulfato de potasio (K ₂ SO ₄).	47
Figura 24 Comparación de las espectroscopias infrarrojas de la brea obtenida de la oleorresina estimulada y sin estimular. — Ácido benzoico (C ₇ H ₆ O ₂), — sulfato de potasio (K ₂ SO ₄) — control.	48
Figura 25 FTIR de la brea no estimulada, estimulada y la comercial.	59

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Aplicaciones de los compuestos de la resina de pino.....	9
Tabla 2 Formulaciones de estimulantes para la extracción de resina de pino.....	13
Tabla 3 Método de acción y respuesta para los diferentes compuestos químicos de pastas estimulantes aplicados para la resinación (Fuller et al., 2016).....	16
Tabla 4 Componentes de las pastas estimulantes.....	24
Tabla 5 Distribución y número de caras, según la clase en método francés o Hugues modificado para México.....	26
Tabla 6 Parámetros de los índices de acidez de la brea empleados por PRORESOL S.A. de C.V (Martínez, 2017).....	28

Tabla 7 Rangos de los discos del colorímetro.....	28
Tabla 8 índices de calidad del aguarrás (Rosninet, 2005).....	29
Tabla 9 Características de los árboles resinados	31
Tabla 10 Grupos ubicados por color, cercanía y pica.	31
Tabla 11 Composición química del aguarrás obtenido de la destilación de la oleoresina, comparado con el aguarrás comercial.....	49
Tabla 12 Rendimiento en porcentaje % de los diferentes estimulantes en comparación de con los tratamientos aplicados en <i>Pinus pringlei</i> Shaw	50
Tabla 13 Rendimiento en porcentaje % de brea obtenida en el laboratorio en comparación con otras especies.	51
Tabla 14 Rendimiento en porcentaje % de aguarrás obtenido en el laboratorio en comparación con otras especies.....	52
Tabla 15 Índice de acidez de resultados encontrados en la literatura comparados con los obtenidos en el proyecto.....	53
Tabla 16 Punto de ablandamiento de los resultados obtenidos en el laboratorio en comparación con la literatura y algunos lugares de México y del mundo.....	55
Tabla 17 Comparación de la colorimetría de Gardner obtenidas en el laboratorio con diferentes especies encontradas en la literatura y en algunos lugares de México y del mundo.....	56
Tabla 18 Comparación de los índices de refracción del aguarrás obtenido en el laboratorio con los encontrados en la literatura	57
Tabla 19 Comparación de las composiciones detectadas por el cromatógrafo de gases de los diferentes tratamientos con los representados en la literatura.....	58
Tabla 20 correlación entre los tratamientos y las pruebas realizadas a los productos de destilación.	61
Tabla 21 parámetros de interés a mejorar con la aplicación de los estimulantes en la resinación. ...	64

1 INTRODUCCIÓN

La resina es un producto no maderable extraído principalmente de los árboles de pino, la resina es el nombre con el que se conoce al producto de las células resinógenas secretoras del pino, también denominada trementina natural, la cual no es exactamente la savia del árbol, sino que es un producto desprendido de la savia descendente (**Ortega et al., 2013**). La resina presenta dentro de sus componentes químicos, terpenos volátiles, no volátiles y componentes sólidos, los cuales hacen que ésta adquiera una textura gruesa y pegajosa (**Stacey et al., 2006**).

En México la encargada de regular la extracción de resina es la **SEMARNAT (2005)**, la cual reporta que las especies de mayor producción resinera en el país son: *Pinus oocarpa* *P. leiophylla*, *P. pseudostrobus* y *P. pringlei* Shaw.

Los principales productores de resina en el mundo son China, Brasil, Indonesia e India los cuales producen el 90 % de la resina en el mundo, en cuanto a producción, México ocupa el quinto lugar a nivel mundial (**Cunningham, 2012**).

En México a la recolección de resina se le denomina resinación, esta práctica se ha realizado desde la era prehispánica, la resina era utilizada como combustible en antorchas de iluminación y adhesivo (**Arias, 2006**). Los estados con mayor aprovechamiento de resina son Michoacán, Jalisco, Estado de México y Oaxaca **SEMARNAT (2005)**.

Los principales productores de resina en el mundo son China, Brasil, Indonesia e India los cuales producen el 90 % de la resina en el mundo, en cuanto a producción, México ocupa el quinto lugar a nivel mundial (**Cunningham, 2012**).

La resina tiene una gran importancia comercial debido a que es utilizada para la elaboración de productos de limpieza, aceite de pino, fragancias, pesticidas, solventes, diluyentes para pinturas, productos farmacéuticos y en la industria alimentaria como saborizante (**Jantam y Ahmad, 1999; Adams et al., 2011**).

En México, la extracción de resina se lleva a cabo por medio del método francés o Hughes modificado para México, esto de acuerdo a las características especificadas dentro de la **NOM026 SEMARNAT** en donde se puede usar o no algún tipo de estimulantes para su recolección.

Los estimulantes son utilizados para incrementar los rendimientos de resina, su empleo inició en la década de los años treinta. En Alemania y Rusia implementaron este método provocado por la necesidad de aumentar su producción de resina bajo la presión de la segunda guerra mundial (**Meza, 1998**). Actualmente estos estimulantes en su forma comercial presentan dos componentes activos, ácido sulfúrico y un precursor conocido como CEPA o (ácido 2 – cloroetilfosfónico) (**Kossuth, 1989**).

Algunas alternativas empleadas para la modificación de estos estimulantes son el remplazar el CEPA por otros precursores de etileno como el sulfato de cobre y la auxina (**Rodrigues 2009, 2011**). Otra alternativa es el uso de otros ácidos como al ácido salicílico, ácido gibérico y levadura de cerveza (**Rodriguez, 2009; Meza, 1998**).

En el presente trabajo, se probaron un par de estimulantes cuya característica principal es su compatibilidad con procesos agroecológicos (ambientalmente amigables). Se revisó el efecto de este estimulante, en la calidad y cantidad de resina obtenida de individuos de la especie *Pinus pringley* Shaw, así como su posible efecto en los productos de destilación de la oleorresina: la brea y el aguarrás.

2 MARCO TEORICO

2.1 Resinas vegetales

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

Las resinas vegetales constituyen un producto del metabolismo secundario de los vegetales y se presentan en mayor abundancia en las especies comprendidas dentro de la clase *Coniferinae*, excepto el género *Taxus*, así como en las familias *Burceraceae* (copales), *Anacardiaceae* (molles), *Myrtaceae* (eucaliptos), entre otros (**Osorio, 2006**).

Las resinas naturales se caracterizan por su estabilidad química: son inertes, no son atacadas fácilmente por ácidos y bases. Poseen estructura amorfa, raramente cristalina, volviéndose pegajosas cuando se calientan a temperaturas relativamente altas (**Osorio, 2006**).

La clasificación de las resinas vegetales se divide, de acuerdo a lo reportado por **Gonzales, (1994)** en:

A) OLEORRESINAS

- Oleorresinas (gomarresina): exudado del árbol vivo.
- Oleorresina de Madera: extraída con solventes orgánicos.
- Resinas Tall Oil: subproducto de industria de pulpa Kraft.

B) DAMMAR

Resina utilizada en toda clase barnices y en lacas celulósicas, obtenida del género *Dypterocarpus* (*D. Hopening* y *D. Shorea*). Es una de las resinas de la India Oriental, semifosilizada, e identificada según su coloración, por ejemplo: Batu, Black, Claro Singapur, Claro Macasar. Esta resina presenta las siguientes propiedades: punto de fusión 65 - 750 °C, índice de acidez 25-35, índice de Saponificación 36 - 39.

C) COPALES

Los copales o "animes" son resinas utilizadas como barniz. Destacan el copal de Manila, obtenido por resinación del árbol o el semifosilizado del *Agathis alba* de Malasia; el Congo copal, de África, cuyas propiedades son: punto de fusión 140 - 200°C, índice de acidez 100, índice de saponificación 125; y el kauri copal, resina fosilizada obtenida del *Agathis australis* en Australia y Nueva Zelanda, utilizada además para el recubrimiento de pisos. Posee un punto de fusión de 115 - 165°C.

2.2 Oleorresina de pino y su secreción

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), el cual se presenta en cristales laminares, solubles en alcohol y éter, también se le llama ácido sílvico (**Bárcenas, 1991**). Las resinas son las secreciones vegetales derivadas de las actividades fisiológicas de los árboles, las que se encuentran almacenadas en los canales resiníferos de la raíz, tronco y ramas (**Bárcenas, 1991**).

La oleorresina es trasparente con un olor característico y de sabor agrio, al entrar en contacto con el exterior presenta un estado de oxidación lo cual la vuelve viscosa y opaca. Esta materia está formada por una parte volátil la cual es llamada esencia de trementina y un residuo fijo llamado colofonia (**Ortega et al., 2013**).

La miera es la resina o trementina ya oxidada por el contacto con el exterior mezclada con gran variedad de impurezas medioambientales, sólidas o líquidas, a la que se sumarían la contaminación metálica producida por los utensilios de hierro empleados en la resinación. De la destilación de la resina se obtienen productos derivados como la colofonia y el aguarrás (**Ortega et al., 2013**).

Los canales resiníferos son espacios intercelulares revestidos por células epiteliales (epitelios) que vierten resinas producto de su secreción. En el leño pueden ocupar una posición:

- **Vertical:** canales resiníferos longitudinales o axiales.
- **Horizontal:** hileras de canales resiníferos transversales u horizontales dentro de un radio (radio fusiforme).

Constituyen un elemento importante en la diferenciación de las maderas, pues en algunas están siempre presentes (*Pinus sp.* *Picea sp.*), y en otras están ausentes (*Sequoia sp.*, *Araucaria sp.*) Sus diámetros (80 - 100 μ) y abundancia varían apreciablemente.

Los canales resiníferos verticales pueden surgir como resultado de heridas al árbol y reciben el nombre de canales resiníferos traumáticos. Estos canales presentan una distribución especial y características que los diferencian de los canales normales; estos últimos aparecen irregularmente en el leño, mientras que los canales resiníferos traumáticos aparecen en fajas regulares en los lugares correspondientes a la época en que se produjo la herida que los originó. En este principio se basa la explotación de resina en árboles vivos y que sirve de materia prima en la fabricación de tintes, barnices, insecticidas, etc. (Correa, 2011).

2.3 Fisiología y funciones de la oleorresina

Las coníferas presentan muchos mecanismos para defenderse de los insectos y agentes microbianos (Tisdale *et al.*, 2003; Luchi *et al.*, 2005; Franceschi *et al.*, 2005; Lombardero *et al.*, 2006). La oleorresina actúa como una barrera física contra la colonización del escarabajo de la corteza y también contra vectores de hongos patógenos (Veysey *et al.*, 2003; Luchi *et al.*, 2005; Franceschi *et al.*, 2005).

El principio activo de la resinación responde al hecho fisiológico inherente al cambium, de cualquier perturbación que sufra dicha capa generatriz, durante el proceso de histogénesis, sea de origen físico (traumático), químico o parásito, desarrolla la agrupación de células parenquimáticas e induce la formación de canales resinífero en la albura (Pomayay, 1992).

El flujo de la oleorresina es una respuesta de defensa típica en las coníferas y está controlado por diversos factores ambientales. Muchos estudios se han centrado en la producción de oleorresina en bosques templados, particularmente en respuesta de ataques de escarabajos, se conoce relativamente poco sobre la regulación fisiológica de la exudación de resina (Rodrigues *et al.*, 2009).

La oleorresina tiene una función defensiva y de cicatrización en la vida del árbol. Así mismo, tiene como principales funciones esto reportado por (Tejeda y Martínez, 1994):

- La atracción de agentes polinizadores (por su agradable aroma).

- Ser elementos de 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.

2.4 Composición química de la oleoresina

La resina obtenida directamente del árbol se denomina oleoresina o miera, solución integrada de una resina típica denominada brea o colofonia, disuelta en un aceite esencial conocido como aguarrás o aceite de trementina. La proporción de estos componentes varían con la especie, pudiéndose encontrar intervalos del 60-85%, para la brea y un 15-30% para el aguarrás (**Ferreira, 2002**).

La oleoresina está compuesta aproximadamente por un 90 % de ácidos resínicos (series abietano-pimarano) y un 10 % de sustancias no resinosas (**Tepanes *et al.*, 1983**). Los terpenos más comunes en la resina son los terpenos bicíclicos alfa-pineno, betapineno, 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**). 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**).

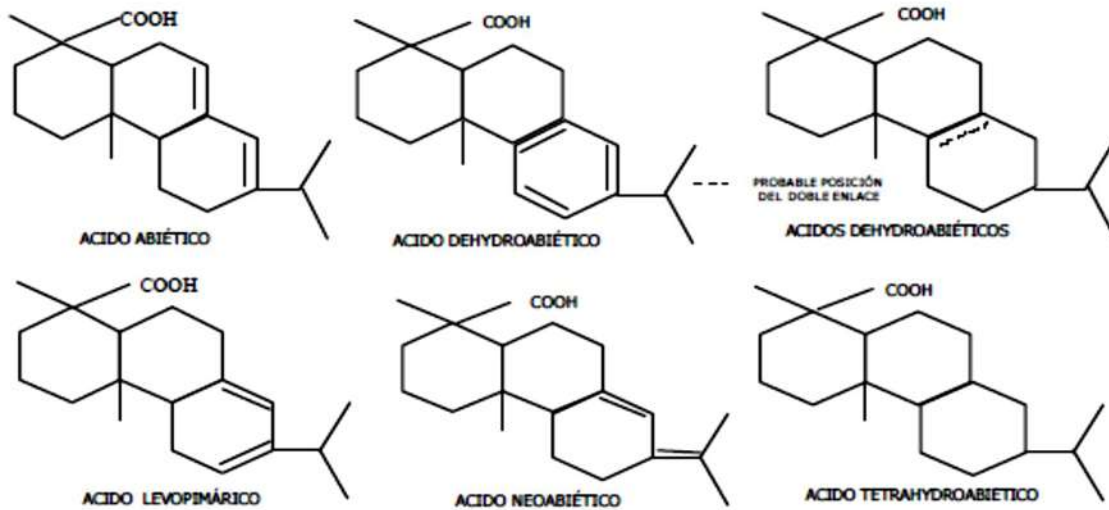
La composición química de la oleoresina del *Pinus caribaea* posee 68 % de colofonia y de 4-9 % de trementina; mientras que del *Pinus elliotti* está compuesta de 68 % de colofonia, 17 % de trementina, 10 % de humedad y 5 % de impurezas sólidas y agua de las lluvias (**Neves, 2001**).

2.5 Composición química de la brea o colofonia

La brea como la fracción resinosa ácida de la oleoresina, constituida hasta un 90 % de ácidos resínicos como el ácido abiético ($C_{20}H_{30}O_2$) y pimárico, estando constituido el 10 % restante por ésteres y ácidos grasos. Sus características principales son (**Betancourt y Villalba, 2000**).

- Densidad, variable con el color, entre 1.07- 1.12 g/cm³ aumentando con el color, desde amarillo pálido al café rojizo, casi negro.
- Insoluble en agua y soluble en alcohol, benceno, éter, y otras sustancias orgánicas.
- Frágil.
- Punto de reblandecimiento entre 70 y 80°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.

La brea también puede obtenerse como subproducto de la industria celulósica, a través de un proceso con sulfato de sodio, denominado Tall oil (**Ferreira, 2002**). Los diferentes tipos de brea varían algo en su composición, según la especie de pino de la cual provengan, pero todos son una mezcla compleja de ácidos orgánicos y materiales neutros. Los ácidos resínicos son ácidos monocarboxílicos hidrogenofenánicos alcoholados. La mayor parte de los ácidos resínicos presentan una doble insaturación y tienen como fórmulas empíricas C₁₉H₂₉COOH. Hay dos tipos de ácidos resínicos: el tipo constituido por el ácido abiético y el correspondiente al pimárico **Figura 1 y 2**. El Ácido Abiético se caracteriza por la presencia de un grupo isopropílico en la posición 7, mientras que el tipo



pimárico tiene grupos vinilo y metilo en la posición 7. El ácido abiético tiene dobles enlaces conjugados en las posiciones 7-8 y 8-9 (**Zinkel y Russell, 1989**).

Figura 1 Estructuras químicas tipo abiético (Zinkel y Russell 1989).

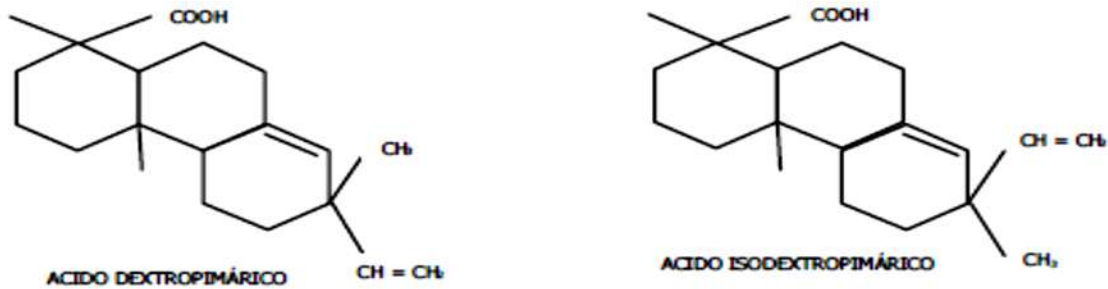


Figura 2 Estructuras químicas tipo pimárico (Zinkel y Russell 1989).

2.6 Composición química de aguarrás o aceite de trementina

A la parte no resinosa de la oleorresina se le denomina aguarrás o aceite de trementina, es la parte volátil de la oleorresina formada por hidrocarburos terpénicos como el α y el β pineno.

Los porcentajes de pinenos presentes en la trementina están relacionados a las especies de pinos de las que provienen:

- *Pinus elliotti*: Alfa-pineno (60 %) y Beta-pineno (30 %)
- *Pinus caribaea*: Alfa-pineno (40 a 55 %) y Beta-pineno (5 a 15 %)
- *Pinus radiata*: Alfa-pineno (30 a 40 %) y Beta-pineno (50 a 60 %)
- *Pinus palustris*: Alfa-pineno (72 a 85%) y Beta-pineno (12 a 20 %) (**Ferreira, 2002**)
- *Pinus pringlei* Shaw Alfa-pineno (72 a 73 %) y Beta-pineno (2 a 3 %) (**Iliof y Mirov's, 1961**).

Betancourt y Villalba, 2000 enlistan las principales características del aguarrás

- 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.

2.7 Uso y aplicaciones de resina de pino

La resina de pino, incluyendo la colofonia, es un producto natural de extraordinaria importancia por su versatilidad y variación composicional, que permite obtener derivados con elevado valor agregado y extensa aplicabilidad incluyendo bases para materiales de micro-encapsulación (Crespo *et al.*, 2007; Sanderman, 1960).

A partir de ácidos resínicos y sus ésteres, que constituyen magníficos materiales de partida, se han ideado vías sintéticas para la obtención de watburganal, un potente agente anti-alimentario e insecticida en el control de plagas (Okawara, 1982). En este contexto, a partir del ácido abiético y sus ésteres mediante reacciones regioselectivas, se han sintetizado compuestos con potencial acción insecticida y hormonal (Abad, 1985). Una eficiente conversión del ácido abiético en deoxiafidicolin, un potente inhibidor de ADN-polimerasa, fármaco útil en el tratamiento contra el cáncer (Koyama, 1985).

Tabla 1 Aplicaciones de los compuestos de la resina de pino.

Compuesto	Aplicación	Referencia
Trementina	Utilizada en la industria para la elaboración de productos de limpieza, aceite de pino, fragancias, compuestos aromatizantes, pesticidas, solventes, diluyente para pinturas y productos farmacéuticos	Jantan y Ahmad, 1999
Composición terpénica de la trementina	Estos terpenos utilizan como saborizantes, fragancias y aditivos en la industria alimentaria	Adams <i>et al.</i>, 2011
α y β pineno	Los pinenos proporcionan sabor y la fragancia en la industria, pueden convertirse en verbenona feromona antiagregante utilizado en la protección de árboles, Taxol antitumoral. verbenona componente de fresa, frambuesa, y mezclas de sabor a menta verde. Los pinenos se pueden utilizar en la producción de productos farmacéuticos, plastificantes, repelentes, insecticidas, solventes, compuestos de perfumería, antivirales, antimicrobianos y artículos de tocador	Adams <i>et al.</i>, 2011;
Mono y Sesquiterpenos	Utilizados como aditivos alimentarios, por ejemplo, triciclo, mirceno, β -careno, α -terpineno, α -felandreno, limoneno, myrtenol, aromadendreno, bisabolenol, β -cariofileno, germacreno, α -ylangen	Adams <i>et al.</i> 2011; Back <i>et al.</i>, 2012;

2.8 Obtención de la resina o Resinación

La resina se denomina como tal mientras permanece en el árbol, pero cuando es extraída mediante exudaciones en su estado bruto se denomina oleorresina. Así mismo, **(Tejeda y Martínez, 1994)** mencionan que para la obtención de este producto existen tres métodos:

1. **Resinación de árboles en pie:** se extrae la oleorresina aplicando un sistema de sangría, en la zona de albura al árbol vivo. Este método es el más antiguo y el más generalizado. Existen varios Sistemas o Tecnologías, siendo la más extensiva la denominada Pica de Corteza con estimulante químico, practicada en sus inicios en Francia, España y Portugal y posteriormente extendida a Centroamérica.
2. **Destilación de madera impregnada, astillada y tratada con tolueno:** se utilizan los residuos de los árboles de pinos, y los derivados de la industria forestal, los cuales son picados y luego sometidos a un sistema de extracción con solventes orgánicos, principalmente el tolueno o el xileno.
3. **Tall-oil:** subproducto de la transformación de maderas de pino en celulosa por el proceso sulfatado (kraft), obteniéndose en conjunto con los vapores de alivio, luego condensados y separada.

La resinación consiste en estimular la producción de resina de los canales resiníferos para su extracción, mediante diferentes técnicas basadas en realizar incisiones en la corteza al árbol **(Ortega, 2013)**.

La resinación es a media vida cuando se abren dos caras a la vez y todavía le cabe alguna más al pino, existe también lo que se llama resinación a muerte que es cuando se le abren simultáneamente todas las caras posibles al pino **(Serrada, 2007)**.

En un contexto histórico, la cosecha de la resina de pino, mejor conocida en nuestro país como “resinación” se ha realizado desde la época prehispánica. Se tienen registros sobre recolección de resina o trementina, la cual era utilizada como adhesivo en objetos ceremoniales y como combustible en antorchas para iluminación **(CONAFOR, 2012)**.

Según la **NOM 026-SEMARNAT**, el aprovechamiento de la resina de pino con fines comerciales se ha venido realizando desde 1920, principalmente en los estados de

Michoacán, Jalisco, Estado de México y Oaxaca. Es el principal producto no maderable aprovechado en el país, que representa un 43 y 47 % de valor y volumen de producción forestal no maderable.

2.9 Métodos de resinación

2.9.1 Resinación de cara ancha

Es el sistema más antiguo de resinación. Consistía en la apertura de caras de 20 a 30 cm de anchura. Las picas se realizaban con un hacha convencional, alcanzando alturas de hasta 3.5 cm. La gran anchura de las caras ocasionaba que no se pudieran abrir más de dos caras en cada pie, además se detenía el crecimiento diametral y generaban desprendimientos en las trozas basales. La miera producida se recogía en una cavidad realizada en el suelo reforzada con tierra o musgo llamada pequero o coqueta, esta miera contenía numerosas impurezas y las pérdidas por la evaporación y a la permeabilidad. Este sistema fue sustituido por el método francés Hughes (**Serrada, 2007**).

2.9.2 Sistema Hughes

Este es un método, estudiado en Francia desde 1845 y puesto en práctica ahí mismo hasta 1960. Las caras de resinación son cóncavas, con una anchura comprendida entre los 12 cm en la base y los 11 cm en la zona alta. Entre cada dos caras se dejaban un espacio de corteza llamado *repulgo* de 4 cm de anchura. Las picas dadas con escoda alabeada extraían corteza, tejidos vivos y madera. Las picas tenían forma de coma y quedaban de forma redondeada, la profundidad de la cara debía ser menor de 1.5 cm. Las entalladuras en cada cara variaban entre 4 y 7, pero las más recientes son 5 o 6 (**Serrada, 2007**).

2.9.3 Sistema Eurogem o Berehole

Es un sistema que consiste en realizar entalladuras circulares dadas con una fresa especial y con una herramienta eléctrica con batería. Este método se puede realizar con aplicación de estimulantes químicos. Para recoger la miera se coloca una pieza de plástico en forma de embudo que aísla la albura descubierta, quedando fija a ella y sobre la que se colocan bolsas de plástico flexible (**Serrada, 2007**).

2.9.4 Sistema chino

Para este sistema se realiza una estría en forma de V la cual es cortada diariamente sin aplicación de estimulante químico. Las estrías son cortadas en sentido descendente y en su profundidad alcanzan el xilema secundario. La primera estría es cortada a una altura aproximadamente de 1,20 m desde el suelo y las siguientes en forma descendente. La estría cubre un 50% de la circunferencia de la planta. Este sistema es aplicado en la China **(Cunningham, 2009)**.

2.9.5 Sistema americano

En este sistema se realiza una estría horizontal cortada cada 15 a 18 días con aplicación de pasta estimulante (formulada básicamente con 18 a 24 % de H₂SO₄). Las estrías son cortadas en forma ascendente, cortando la primera a 20 cm del suelo y removiendo sólo corteza y floema. La cara resinada cubre 1/3 de la circunferencia de la planta. Este sistema es aplicado en Brasil **(Cunningham, 2009)**.

El método de resinación comúnmente utilizado es el Método Tradicional Francés modificado para México; el cual, es aplicado en árboles mayores a 30 centímetros de diámetro, de acuerdo a lo establecido en la **NOM- 026-SEMARNAT**.

2.10 Estimulantes

Los estimulantes químicos se empezaron a utilizar para incrementar los rendimientos de resina, esto se inició en la década de los años treinta. Inicialmente se utilizaron en forma líquida, luego en pasta por sus inconvenientes, ya que consistían en ácidos en concentraciones de hasta 60 % **(Meza, 1998)**.

La mayoría de las pastas estimulantes comerciales presentan dos componentes activos, ácido sulfúrico y un precursor (ácido 2 - cloroetilfosfónico, CEPA) que se aplican a los lugares expuestos, para aumentar el flujo de resina y para extender el período de resinación **(Kossuth, 1989)**. Un componente muy costoso para la extracción de la resina es el CEPA, el uso racional de este adyuvante o su sustitución por alternativas más económicas son buscadas por la industria de la oleoresina. Las auxinas son fitohormonas conocidas por inducir la producción de etileno **(Chae y Kieber, 2005)**; Además, se ha demostrado que la auxina induce la diferenciación de canales de resinas verticales **(Fahn, 1982)**.

Otra alternativa es la fitohormona lipídica como el jasmonato o ácido jasmónico, el cual es un derivado oxigenado de los ácidos grasos linoleico y linolénico, que principalmente actúan como moléculas señalizadoras de la respuesta de las plantas a numerosas situaciones de estrés. Es considerado como uno de los mejores estimuladores de resina debido a su capacidad para regular la expresión de varios genes enzimáticos, codificantes con un alto control del flujo y en la biosíntesis de metabolitos secundarios, su uso está restringido en operaciones a gran escala debido a los altos costos (**Rao et al., 2002; Turner et al., 2002; Farmer et al., 2003; Rojo et al., 2003**).

Las pastas estimulantes como Alquim Rojo, Paste con Ethepon Planebrás, Resina Negra Brasil, Eldorado Rojo y Pasta de Ensayo (Paraquat + Ethepon) en comparación con la pasta Black Planebrás, determinó que las pastas estimulantes con Ethepton no presenta ventaja significativa sobre las pastas sin Ethepton. Las pastas estimulantes aplicadas fueron diferentes en el rendimiento de alfa-pineno osciló entre el 37,70% y el 53,31% y el beta-pineno de 34,34% a 50,41% (**Moretto et al., 2013**).

Algunos factores ambientales tales como la luz, la temperatura y la humedad pueden afectar en gran medida la emisión de volátiles y el rendimiento de la resina (**Martin et al., 2003**).

Tabla 2 Formulaciones de estimulantes para la extracción de resina de pino

Especie	Formula y concentración	Control	Rendimiento cont/trat	Referencia
<i>Pinus caribaea</i>	1. Flordimex (CEPA) 8 % + H ₂ SO ₄ 10 % 2. Ácido Gibérico	Resinación sin estimulante pica descendente	1. 45 %/ 59 % 2. 45 %/ 74 %	Meza, 1998
<i>Pinus Cubensis</i>	1. 2-4 D amino 6 + lev de cerveza 1. 2. 2-4 D ester1 + lev de cerveza 1	Resinación sin estimulante pica descendente	1. 45 %/ 59 % 2. 45 %/ 54 %	Meza, 1998
<i>Pinus elliottii</i>	1. Sulfato de cobre (CuSO ₄) 1 mol m ⁻³ -10	ácido sulfúrico y CEPA con una fracción de volumen	Rendimiento de β pineno 1. 52.118 %/ 55.79 % (10)	Rodriguez et al., 2011

	mol m ⁻³ y 100 mol m ⁻³	del 20% y 4.5%,	2. 52.118 %/ 50.72 % (1)
2.	Sulfato de manganeso (MnSO ₄) 1 mol m ⁻³ -10 mol m ⁻³ y 100 mol m ⁻³		3. 52.118 %/ 53.24 % (100)
3.	Sulfato ferroso (FeSO ₄ + H ₄ O) 0.5 mol m ⁻³ -10 mol m ⁻³ y 100 mol m ⁻³		4. 52.118 %/ 51.68 % (50)
			α-pineno
			1. 43.311 %/ 42.327 % (1)
			2. 43.311 %/41.637 %
			3. 43.311 %/41.843 % (10)
4.	Sulfato de potasio (K ₂ SO ₄) 50 mol m ⁻³ -10 mol m ⁻³ y 100 mol m ⁻³		4. 43.311 %/43.268 % (500)
			Los que presentaron mayor rendimiento en cuanto a kg fueron los siguientes: 4.723 kg/ 4.785 k (500) 4.723 kg/ 4.341 fe (100)

***Pinus
elliottii***

- | | | | |
|----|--|--|---|
| 1. | ácido
salicílico
10.0 y
100.0mM | ácido
sulfúrico y
CEPA con
una fracción
de volumen
del 20% y
4.5%, | En estos tratamientos
al sustituir la CEPA
con el ácido salicílico
se presentó un
rendimiento muy
similar al control solo
con una variación de
0.65 control y 0.55
tratamiento. |
| 2. | Ácido
benzoico
10mM | | |
| 3. | Extracto de
levadura
(para uso
microbiológi
co) 5, 50 y
500ppm | | |
| 4. | Paraquat
(C ₁₂ H ₁₄ Cl ₂
N ₂) | | |
| 5. | 2-4-D (ácido
2,4
diclorofenoxi
acético)
Paraquat a
0.5, 2 y 4% | | |

Rodrigues et al., 2009

1.0-10.0 y 100.0ppm

<i>Pinus elliottii</i>	Ácido sulfúrico + Auxina	ácido sulfúrico y CEPA con una fracción de volumen del 20% y 4.5%,	El tratamiento de auxina presenta un mejor rendimiento que los tratados con CEPA con 3.8 kg/ 4 kg esto en corte a la altura del pecho.	Rodrigues <i>et al.</i> , 2007
<i>Pinus elliottii</i>	1. Pasta Vermelha Alchem	Pasta Planebrás	Rendimiento de brea	Marretto <i>et al.</i> , 2013
	2. Pasta con Ethephon Planebrás		1. 76,31 %/ 73,87%	
	3. Pasta Preta Resinas Brasil		2. 76,31 %/ 76,56%	
	4. Paraquat + Ethephon (CEPA)		3. 76,31 %/ 71,33%	
			4. 76,31 %/ 76,21%	

2.11 Efectos fisicoquímicos de los estimulantes

La herida mecánica por sí misma induce respuestas de defensa de las plantas tras ser expuesta, pero la producción de resina puede ser químicamente inducida y modulada aplicando pastas estimulantes. En los últimos años se han llevado a cabo nuevas alternativas con el objetivo de optimizar la producción inducida de oleoresina mediante la modificación de pastas estimulantes utilizadas comercialmente, que están compuestas básicamente de ácido sulfúrico y paraquat, N, N'-dimetil- Dicloruro de 4,4'-bipiridinio (ambos involucrados en la generación de oxígeno, lo que resulta en una mayor y prolongada liberación de resina por maximizar el efecto de las heridas en la zona de lesión), y Ácido 2-cloroetilfosfónico CEPA, el cual provoca una respuesta de defensa (Kossuth. 1989 y wolter. 1994).

Varios adyuvantes químicos han sido validados experimentalmente en el campo para mejorar el rendimiento de resina y / o reemplazar la necesidad del relativamente costoso CEPA (Fuller *et al.*, 2016). Entre ellos está, el ácido salicílico (mediador en las respuestas de la planta a los patógenos) y la auxina (estimula la producción de etileno y la diferenciación de

los conductos de resina) (**Rodrigues, 2009; Rodrigues. 2008**). Estrategias alternativas para modificar la composición de pasta estimulante de oleoresina se basan en la mejora de la actividad de terpenoide sintasas con cofactores y activadores metálicos (por ejemplo, K, Fe y Mn) o aumentando la sensibilidad al etileno (agregando Cu, un componente de las proteínas del receptor de etileno) (**Rodrigues, 2011**).

Tabla 3 Método de acción y respuesta para los diferentes compuestos químicos de pastas estimulantes aplicados para la resinación (Fuller et al., 2016)

Compuesto	Modo de acción y respuestas observadas
Ácido sulfúrico	Potencial generador de radicales libres; aumenta y prolonga los rendimientos de resina de goma al maximizar el efecto de las heridas en la zona de lesión
Potasio	Activador de la síntesis de terpenoides en coníferas.
Ácido salicílico	Mediador de respuestas de plantas a patógenos.
Ácido benzoico	Precursor de ácido salicílico.
Naftalina Ácido acético	Promueve la biosíntesis de etileno (activa el ácido 1-aminociclopropano-1-carboxílico) Transcripción del gen ACC-sintasa) y puede inducir la formación de conductos de resina, como resultado de la estimulación de la actividad cambial.
Cobre	Componente de los receptores de etileno
CEPA	Precursor de etileno, molécula de señalización involucrada en respuestas inducidas por estrés.

2.12 Situación del mercado de los productos de resina en México

En el 2012, México ocupaba el quinto lugar a nivel mundial en lo referente a la producción de resina de pino, detrás de China, Brasil, Indonesia e India que en conjunto suman más del 90 % de la producción mundial (**Cunningham, 2012**).

En México los principales estados productores de no maderables son: Michoacán con 18,420 toneladas, Chihuahua con 10,349 toneladas, Tamaulipas con 6,637 toneladas, Guerrero con 4,659 toneladas y Baja California con 3,507 toneladas, que en conjunto produjeron el 73.2 % del total nacional. En la producción de resina de pino, destacó el estado de Michoacán con 18,388 toneladas quien produjo el 94.6 % del total nacional (**CONAFOR 2012**).

2.13 Proceso de la resina en la industria

Las principales operaciones para el procesado de la resina son la limpieza y la destilación. La limpieza es necesaria para eliminar impurezas de la resina, tanto los sólidos como los solubles. Esto incluye desechos forestales tales como corteza, agujas de pino e insectos, que pueden haber caído de la copa del árbol y que requieren eliminación por filtración y las impurezas solubles en se eliminan lavando a resina filtrada con agua **(Corredor y Villa, 2014)**.

La composición de la resina cruda como se recibe en la planta es un 70 % colofonia, 15 % trementina y 15 % escombros y agua, dentro de estos escombros se puede encontrar hierro producido por la corrosión por el exceso de ácido sulfúrico. La presencia del hierro conducirá a una colofonia más oscura **(Corredor y Villa, 2014)**.

2.14 Proceso para la producción de trementina y colofonia

Los barriles de resina que llegan a la planta son inmediatamente pesados y volteados sobre una rejilla de hierro que cubre una cuba grande de vertedero de hormigón o de acero. Los barriles se colocan sobre las salidas de vapor para eliminar la última de la resina semisólida adherida, la resina solidificada que se retira de la cara del árbol al final de la temporada y que produce una colofonia de menor calidad, se vacía en un compartimiento separado para procesamiento separado **(Coppen y Hone, 1995)**.

Para facilitar el flujo la resina es diluida con trementina y calentada, además con este proceso disminuye su densidad específica de manera que en la etapa de lavado posterior formará un sistema bifásico con agua más fácilmente. La resina se transfiere desde la cuba de descarga a una caja de soplado, luego de la caja de soplado a un fusor, mediante el uso de presión de vapor. La trementina (de una destilación anterior) se añade para traer la trementina contenido de la resina entre el 30 % y el 40 %; la cantidad exacta agregada depende de si la resina de buena calidad **(Coppen y Hone, 1995)**.

La temperatura dentro del fusor se eleva a 85-100 ° C mediante vapor, siendo la temperatura exacta dependiente de la calidad de la resina. La presión del vapor se utiliza entonces para forzar la resina caliente primero a través de un metal en la parte inferior del fusor para

eliminar la materia sólida de mayor tamaño y luego un filtro para eliminar todos los sólidos restantes. El filtro es del tipo de placa horizontal o vertical y consta de aproximadamente 12 placas respaldadas con papel de filtro o tela. La resina pasa directamente del filtro al fondo de un tanque que contiene agua caliente. Cada tanque contiene 1500-2000 litros de agua que es suficiente para lavar hasta 20 000 litros de resina (aproximadamente siete cargas desde el fusor) ya lavado, se deja reposar durante al menos 4 horas y preferiblemente durante la noche. La capa acuosa de fondo se elimina luego a desecho, una capa intermedia de emulsión sin romper ('estiércol') se desprende para ser devuelta a la cuba de vaciado de baja ley para reprocesamiento y la parte superior capa, que consiste en resina lavada, se drena y bombea a un tanque de carga en preparación para la destilación **(Coppén y Hone, 1995)**.

Ya que el tanque este lleno, la temperatura se eleva por medios de bobinas de vapor a aproximadamente 110 ° C. Se introduce gradualmente a través de las válvulas de rociado. A medida que la temperatura sigue aumentando, la destilación prosigue y la entrada de vapor del burbujeador se incrementa hasta que, al final de la destilación, la temperatura alcanzó 160-170 ° C. Al aumentar la temperatura la destilación dependerá de la presión de vapor del rango 8,8-10,5 kg / (125-150 psi), y será más rápida es la destilación. Para capacidades parciales de aproximadamente 4-5 toneladas, los tiempos de destilación varían entre 90 y 150 minutos. Los vapores de trementina y de vapor pasan a través de una trampa de arrastre para eliminar cualquier resina arrastrada y luego condensar en un condensador enfriado por agua. Finalización de destilación se indica mediante un nivel mínimo de trementina en el destilado. Una pequeña proporción de la trementina que viene al principio y al final de la destilación puede ser recogida separadamente como trementina de poca calidad y se utiliza para diluir el siguiente lote de resina en el fusor. De lo contrario, no hay fraccionamiento **(Coppén y Hone, 1995)**.

El destilado de agua-trementina se lleva inmediatamente a un tanque de separación, en donde la parte superior de la capa de trementina desborda y pasa primero hacia abajo a la base del deshidratador y después hacia arriba a través de un lecho de sal de roca para eliminar todas las trazas de agua. La terebintina seca se alimenta entonces a los tanques de retención para su posterior almacenamiento a granel o en tambores de acero galvanizado. La colofonia caliente procedente del cuerpo del alambique es descargada desde el fondo en recipientes adecuados para que la colofonia se enfríe y solidifique **(Coppén y Hone, 1995)**.

2.15 Destilación de resina en el laboratorio

Para esta destilación representada en la **Figura 3** se coloca la muestra en un balón unido a través de un condensador a una trampa de vacío. Finalmente, se destila la muestra controlando el tiempo, la temperatura y la presión (**Corredor y Villa, 2014**).

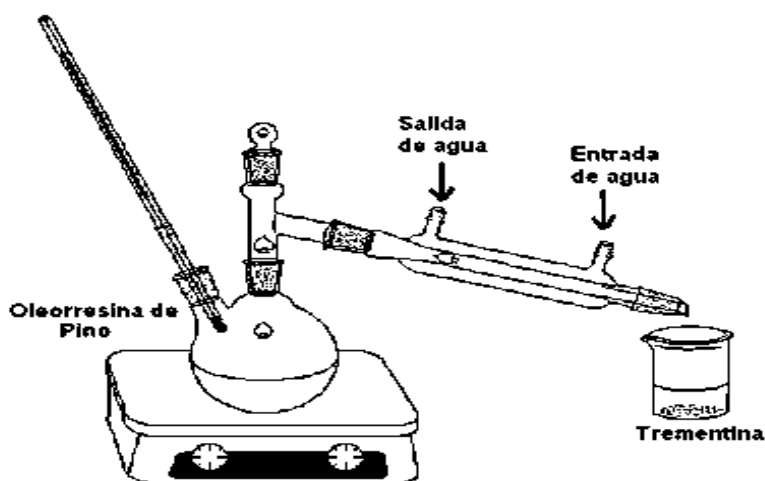


Figura 3 Proceso de destilación por arrastre de vapor de resina de pino (Corredor y Villa, 2014).

2.16 Procedimiento de la destilación de la oleoresina

2.16.1 Preparación o Purificación

Este paso es uno de los más importantes para garantizar los parámetros de calidad de la resina, de acuerdo a **Martínez (2017)** se pueden resumir en los siguientes pasos:

- La muestra de resina se coloca en un vaso de precipitado de 1000 mL.
- La muestra se somete a calentamiento en una placa, una vez que esta llegue a una temperatura de 30-35 °C se iniciara una agitación auxiliándose con un agitador magnético.
- Posteriormente se agrega la cantidad determinada de aguarrás para la dilución de la muestra y se continúa con el calentamiento hasta los 50-55 °C.
- Al llegar a la temperatura mencionada se inicia la adición del ácido oxálico y este se deja reaccionar continuando el calentamiento hasta los 90 °C (MAX), con una agitación constante para la incorporación eficaz de los reactivos y solventes.

- Al llegar hasta la temperatura de 90 °C se agrega el agua y posteriormente el metabisulfito de sodio que se deja reaccionar de 15 a 20 min, después de este tiempo es necesario cesar la agitación.

2.16.2 Reposo y Filtración

Una vez purificada cada una de la muestra de oleorresina se procede a dejar en reposo para que la muestra precipite por completo cualquier impureza, como tierra y piedras principalmente, la corteza más conocida como “cachaza” saldrá a flote. En esta fase se maneja un tiempo en planta de 20 a 24 h. En estas pruebas procede directamente a la observación, para determinar el mejor tiempo para esta fase (**Martínez, 2017**).

2.16.3 Destilación

Una vez cargado el matraz, se pesa la masa de oleorresina a destilar para saber exactamente el rendimiento de nuestro proceso en ensayo de laboratorio (**Martínez, 2017**).

- Posteriormente se procede a armar el equipo.
- Una vez armado el equipo se regula la temperatura en la mantilla cuidando que el incremento en la temperatura sea gradual.
- Al llegar a 154 °C (que es la temperatura de evaporación del aguarrás) se realiza una inyección de vapor constante para ayudar a separar el aguarrás y otros componentes de la brea.
- Es importante la inyección de vapor ya que nos ayuda a acelerar el proceso de destilación, solo que este debe ser un vapor de calidad para evitar oscurecimientos en el producto final. Al igual que en la destilación a nivel industrial, se incorpora una línea de vapor vivo para simular la destilación en alambique.
- Se debe tener cuidado con el manejo de las temperaturas, porque un aumento acelerado de esta podría provocar una oxidación térmica a la brea.
- Al llegar a los 160-165 °C se concluye la destilación.

2.17 Caracterización de las resinas

Todos los tipos de resinas (modificadas y no modificadas) pueden ser analizadas fácilmente por espectroscopia IR (**Hummel, 1991**). La colofonia y los diferentes ácidos de colofonia pueden mediante espectroscopia UV y cromatografía de gases capilar. También es posible una identificación básica de la colofonia por medio de la reacción de color Storch – Morawski. Varios tipos de colofonia también se pueden diferenciar por su rotación **ASTM D 4124**.

En anteriores estudios sobre la caracterización de oleoresina de pino, se han determinado que los componentes principales son monoterpenos neutros (principalmente α -pineno) y diterpeno ácidos, diterpenos neutros y sesquiterpenos. Así mismo, se determinaron composiciones como los bicíclico diterpenos (labdanos), diterpenos tricíclicos (abietanos y pimaranes) y diterpenos macrocíclicos (cembranes) como componentes principales (**Fischbach, 2000**).

El análisis y determinación de los componentes de la colofonia de pino pueden ser llevados a cabo empleando técnicas analíticas como la cromatografía líquida, cromatografía de gases y sus respectivos acoples a la espectrometría de masas (**Osete, 2005**). La cromatografía líquida de alta resolución con lector ultravioleta, resulta ser una técnica ideal para la determinación del ácido abiético, dando como resultado señales bien resueltas con bajos límites de detección; además de un corto tiempo de análisis (**Corredor y Villa, 2013**).

3 JUSTIFICACIÓN

De acuerdo a la encuesta de la **CONAFOR (2012)** en México se resina sin estimulantes, y en otros países se utilizan pastas con algunos compuestos que van desde hormonas hasta pesticidas, se considera pertinente probar estimulantes que mejoren la producción y al mismo tiempo sean respetuosos con el medio ambiente.

En México solo se ha estudiado como posible estimulante, el ácido sulfúrico al 30% (**Reyes et al., 2016**). En el resto del mundo se han seguido utilizando las mismas pastas estimulantes comerciales elaboradas a base de ácido sulfúrico y CEPA. Con excepción de Brasil (**Rodrigues 2007, 2009, 2011**).

Además, la industria agroecológica y silvícola sustentable, va en crecimiento, por lo que es de gran interés innovar en técnicas de aprovechamiento, tanto maderable como no maderable, ambientalmente amigables y sostenibles. Una alternativa para la resinación es probar nuevas formulaciones con compuestos considerados de baja toxicidad y evaluar su efecto tanto en cantidad como en calidad de la oleorresina producida.

La especie *Pinus pringlei* Shaw es endémica de México, crece naturalmente en áreas templadas y subtropicales, principalmente en Oaxaca, Guerrero y Michoacán, considerada una especie altamente resinera (**Donahue, 1989; Anónimo, 1980**).

4 HIPÓTESIS

El uso de estimulantes de baja toxicidad permite obtener mayor cantidad de oleorresina en individuos de la especie *Pinus pringlei* Shaw y mejora los parámetros de calidad de los productos de destilación de dicha oleorresina.

5 OBJETIVOS

5.1 Objetivo General

Evaluar el efecto en la oleorresina y productos de destilación, de dos estimulantes de baja toxicidad, aplicado en la resinación de *Pinus pringlei* Shaw.

5.2 Objetivos particulares

Evaluar el rendimiento de oleorresina obtenida mediante un estimulante de baja toxicidad.

Evaluar el rendimiento de la brea y el aguarrás producto de la destilación de la oleorresina.

Caracterizar la brea obtenida de la destilación (número de ácido, color Gardner y punto de ablandamiento).

Caracterizar el aguarrás obtenido de la destilación (índice de refracción y su composición química).

6 MATERIALES Y MÉTODOS

6.1 Sitio de resinación

Los individuos para este estudio son *Pinus pringlei* Shaw, ubicados en el rancho agroecológico Llanitos en Acuitzio del Canje.

Este rancho se localiza en el estado de Michoacán en la comunidad de Acuitzio del Canje en las siguientes coordenadas:

Latitud 19° 30' 12.5"

Longitud 101° 19' 56.9"

La producción agroecológica del rancho Llanitos cuenta con las siguientes certificaciones:

ICEA

METROCERT

SAGARPA



Figura 4 Zona de resinación rancho agroecológico Llanitos

6.2 Preparación de los estimulantes

La preparación de los estimulantes se realizó en el Laboratorio de Calidad de la Brea Aguarrás y Derivados de la Facultad de Ingeniería en Tecnología de la Madera, para estos se emplearon dos formulaciones distintas como se muestra la **tabla 4**.

Tabla 4 Componentes de las pastas estimulantes.

Estimulante A	Estimulante B
Sulfato de potasio	Acido benzoico
Cáscara de arroz	Hidróxido de sodio
Ácido sulfúrico concentrado	Cascara de arroz
Agua destilada	Ácido sulfúrico concentrado
	Agua destilada

6.3 Limpieza de la cascara de arroz

La cáscara de arroz es de origen comercial. Esta cascara fue desprendida del grano con un molino manual, ya molido se procedió a separar la cáscara del arroz para este proceso, se utilizó un ventilador y una caja para su recolección. Posteriormente la cáscara fue lavada con agua destilada para eliminar impurezas y se dejó secar durante 48 h a temperatura ambiente.

6.4 Elaboración de las pastas estimulantes

Pasado el reposo de secado de la cáscara se procedió a la preparación de las pastas estimulantes.

6.4.1 Pasta estimulante sulfato de potasio

Para la pasta estimulante A, se pesó el sulfato de potasio hasta una concentración 500 mM. Esta se colocó en un vaso de precipitado con 80 ml de agua y 20 ml de ácido sulfúrico

Posteriormente, se agregaron 2 g de cáscara de arroz tamizada, se adicionó poco a poco hasta completar los 40 g. Esta mezcla se tornó viscosa la cual le dio la consistencia requerida. **(Rodrigues *et al.*, 2011).**

6.4.2 Pasta estimulante ácido benzoico

Para la pasta estimulante A, se pesó el ácido benzoico hasta una concentración 10 mM. Y a esta se le agregaron unas gotas de hidróxido de sodio para ayudar a su disolución. Esta se pasó a un vaso de precipitado con 80 ml de agua y 20 ml de ácido sulfúrico.

Posteriormente, se agregaron 2 g de cascará de arroz tamizada, se adicionó poco a poco hasta completar los 40 g. Esta mezcla se tornó viscosa la cual le dio la consistencia requerida. **(Rodrigues *et al.*, 2009).**

6.5 Método de resinación francés o Hugues modificado para México

La resinación se realizó por este método por ser el autorizado por la **NOM-026-SEMARNAT**. Este método debe cumplir las siguientes características. Como diámetro mínimo serán 30 cm en su diámetro normal, con 1.30 m sobre el nivel del suelo.

Para la distribución de las caras de y su número, dependerá de la altura del pino las cuales se presentan en la **tabla 5**.

Tabla 5 Distribución y número de caras, según la clase en método francés o Hugues modificado para México.

Diámetro Cm	Número máximo de caras vivas por árbol
25.0 - 35.5	1
35.6 - 42.5	2
42.6 - 52.5	3
52.6 y mayores	4

Las fases para el método francés modificado para México son el desroñe, la apertura del corte del monte, desfrente, rebana o pica y preparación del monte. El desroñe consiste en quitar la corteza del pino sin llegar a la zona generatriz, con una rajadura de 20 cm de ancho por 60 cm de alto. La apertura o corte del monte consiste en abrir después de desroñe, una cara de 10 cm de ancho por 10 cm de altura realizada con un hacha de golpe. Para desfrentar se debe hacer una herida de 2 a 8 cm de largo inmediatamente después de hacer la cara, procurando hacer la herida menos ancha. La rebana o pica se realiza 8 días después de haberse realizado la herida anterior esta se hace a 1 cm de altura y del mismo ancho que la herida de frente. Este proceso se vuelve a realizar 8 días posteriores a la primera herida y así sucesivamente hasta terminar el primer año, alcanzando esta cara 50 cm de longitud o altura. La preparación del monte, consiste en hacer rebanas o picas exactamente iguales a las del año anterior, desde el segundo al quinto año de resinación.

6.6 Purificación

En un vaso de precipitado de 1000 ml se colocaron 350 ml de muestra homogenizada, esta se sometió en una placa de calentamiento a una temperatura de 30 - 35 °C con agitación. Posteriormente se agregó 51 mL de aguarrás para su dilución a una temperatura de 50 - 55 °C, llegado a esta temperatura se adicionó 0.25 g de ácido oxálico y se dejó reaccionar sobre calentamiento a una temperatura máxima de 90 °C, para la incorporación eficaz de los reactivos y el solvente.

Al llegar a los 90 °C se agregaron 48 mL agua y 0.56 g de metabisulfito de sodio y se dejó reaccionar de 15 a 20 minutos pasado este tiempo cesó la agitación.

El proceso de reposo y filtración se realizó en cada una de las oleorresinas extraídas procurando que todas las impurezas precipiten por completo, estas se dejaron reposar durante 9 días.

6.7 Destilación de la oleorresina

En un matraz balón, se pesaron 100 g de oleorresina para destilar.

- Posteriormente se procedió armar el equipo.
- Una vez armado el equipo se regulo la temperatura en la parrilla Electrothermal cuidando que el incremento en la temperatura fuese gradual.
- Se realizó una inyección de vapor constante para ayudar a separar el aguarrás y otros componentes de la brea.
- Fue importante la inyección de vapor ya que ayudó a acelerar el proceso de destilación y se tuvo cuidado con el manejo de las temperaturas, porque un aumento acelerado de esta podía provocar una oxidación térmica a la brea.
- Al llegar a los 160 -167 °C se concluye la destilación.

6.8 Pruebas de calidad de la brea

La brea obtenida se sometió a pruebas físico-químicas de acuerdo a la norma internacional **ASTM** de calidad las cuales fueron:

- Índice de acidez y numero de ácidos **ASTM D-465**
- Punto de reblandecimiento o *ring and ball* (R&B) **ASTM- E28**
- Color (escala Gardner) **ASTM D-1544**

Tabla 6 Parámetros de los índices de acidez de la brea empleados por PRORESOL S.A. de C.V (Martínez, 2017).

Parámetros de acidez	Acidez baja	Acidez media	Acidez alta
Índice de acidez	144 – 153	154 - 158	169 – 168
Ring and Ball	63 – 67	68 - 70	71 – 75
Color Gardner	4 a 6	4+ a 7	5 a 9

6.8.1 Índice de acidez.

Las muestras se trituraron, posteriormente se pesó en una balanza analítica de 0.5 a 1 g respectivamente, ya pesadas las muestras estas se diluyeron en 50 mL Xilol-Metanol ya estandarizado y se tituló con solución de KOH 0.1N y con fenolftaleína como indicador hasta una coloración rosa tenue.

6.8.2 Punto de ablandamiento o *ring and ball* (R&B)

Para este ensayo se tomó una piedra de brea y se fundió a baja temperatura sin calentar en exceso, ya que se fundió la brea se colocó dentro de unos anillos se dejó solidificar aproximadamente durante 30 minutos retirando los excesos de brea de los anillos y se montó el equipo. Ya montado el equipo se tomó la temperatura en °C/min, ya que el balín del equipo tocó la parte inferior de la base se tomó la lectura del termómetro.

6.8.3 Color Gardner

La muestra de brea se pulverizó hasta obtener un polvo fino, se pesaron de 5 g, y se realizó una dilución 1:1 con xilol, ya diluida por completo se pasó a un tubo Gardner y posteriormente se pasó al colorímetro el cual tiene dos discos que presentan los siguientes rangos **tabla 7:**

Tabla 7 Rangos de los discos del colorímetro.

Disco	Tipo de colores
Disco 1	Colores claros
Disco 2	Colores oscuros

6.9 Espectroscopia infrarroja de la brea

La caracterización por FTIR se llevó a cabo directamente por ATR, en el laboratorio de posgrado de Ingeniería química. Las muestras se analizaron a temperatura ambiente y presión atmosférica; utilizando un equipo FTIR Tensor 27 Bruker, rango de número de onda de 400 a 4000 cm^{-1} .



Figura 5 Espectrofotómetro FTIR Tensor 27 Bruker

6.10 Caracterización de aguarrás

6.10.1 Índice de refracción

La prueba de índice de refracción se realizó para determinar si el aguarrás presenta los estándares de calidad para su comercialización, este procedimiento se realizó con un refractómetro marca ATAGO modelo Hand-held "pocket" PAL -BX/RI (SUS).

Tabla 8 índices de calidad del aguarrás (Rosninet, 2005).

Categorías	Super grado	Primer grado	Pesado grado
Apariencia	Trasparente o líquido amarillo claro		
Max. Gravedad esp.	0.870	0.88	0.94
Punto de ebullición inicial °C min	150	150	-
Índice de refracción	1.4670 - 1.4710	1.4710 - 1.5100	≤ 1.5100
Rango de destilación 170 °C min	90	85	-
Valor de acidez (mg H/g) Max	0.5	1	10

6.10.2 Cromatografía de gases acoplado a masas del aguarrás

Esta se realizó en un Cromatógrafo de Gases-Espectrómetro de masas de la marca Shimadzu, modelo GCMS-QP2010, el método utilizó un inyector a 200 °C en modo Split, 200:1, a una temperatura del horno de 60 °C, isotérmico por 3 minutos, con una rampa a 15 °C/min hasta 150 °C, isotérmico por 1 min; con columna Capilar Rx1-5Sil, con una longitud de 30 m, diámetro de 0.25 mm y un espesor de fase de 0.25 µm. Con gas helio 6.0 a una presión de 57.5 kPa, con una velocidad lineal de 36.5 cm/s y un flujo de 1 mL/min. Con detector de masas a una temperatura de fuente de 200 °C y una interfase de 250 °C



Figura 6 Cromatógrafo de gases acoplado a masas de marca Shimadzu, modelo GCMS-QP2010.

6.11 Análisis estadístico

El análisis estadístico que se aplicó a los datos experimentales fue Anova de dos factores con Tukey con una tasa de error de 0.05. El programa donde se realizaron estas pruebas estadísticas fue el Minitab 18

7 RESULTADOS



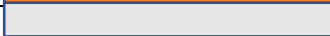
7.1 Edad y diámetro de los árboles muestra

El procedimiento de pica se realiza cada 10 días esto basado en la normativa de la SEMARNAT, en cada pica se aplican los estimulantes a probar.

Tabla 9 Características de los árboles resinados

Tratamiento	Diámetro cm	Edad años	Posición de la pica	Coordenadas
Control	48.2	42	253° O	19°26'5 N 101°16'16" O
Sulfato de potasio	48.2	41	230° SO	19°26'5 N 101°16'16" O
Acido benzoico	39	40	216° SO	19°26'5 N 101°16'16" O
Control	43.3	45	206° SO	19°26'5 N 101°16'16" O
Sulfato de potasio	41.5	41	183° S	19°26'5 N 101°16'16" O
Acido benzoico	49	48	175° S	19°26'5 N 101°16'16" O
Control	43	44	131° SE	19°26'5 N 101°16'16" O
Sulfato de potasio	38	43	110° E	19°26'5 N 101°16'16" O
Acido benzoico	40	48	162° S	19°26'5 N 101°16'16" O

Tabla 10 Grupos ubicados por color, cercanía y pica.

Orientación cardinal de la cara abierta del pino	Código de color
O y SO	
SO y S	
SE, E y S	

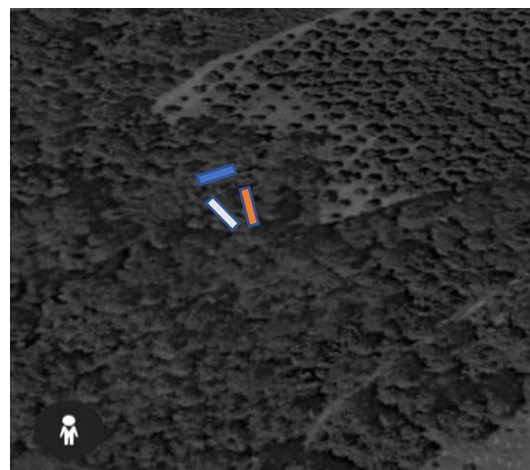


Figura 7 Mapa de los pinos resinados ubicados por grupos.

7.2 Rendimiento de oleoresina

7.2.1 Rendimiento total de 70 días de resinación

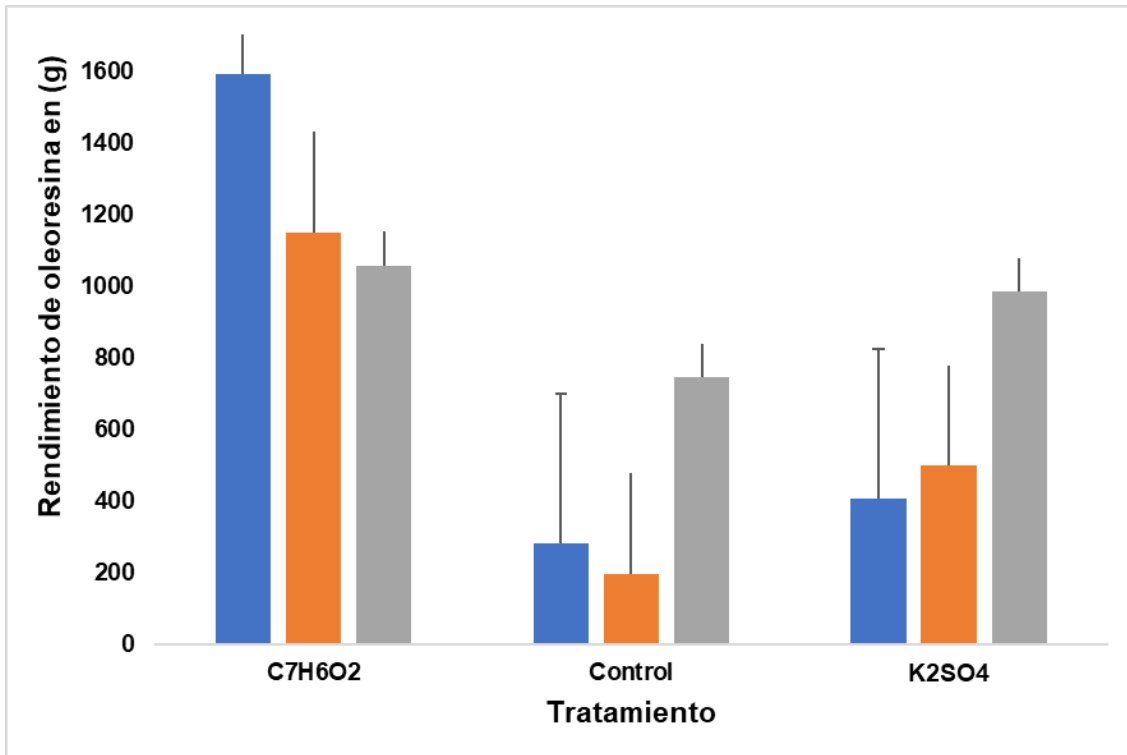


Figura 8 Rendimiento de oleoresina estimulada y sin estimular. ● O y SO ● SO y S ● SE, E y S. Ácido benzoico ($C_7H_6O_2$) y sulfato de potasio (K_2SO_4).

La resinación se realizó en el rancho agroecológico llanitos ubicado en el municipio de Acuitzio del Canje, durante 70 días con picas cada 10 días dentro de estas picas se les aplico algunos especímenes estimulantes y a otros se les denominó control debido a que no se les aplico ningún tratamiento.

Trascurridos los 70 días se observó que los pinos que presentaron mejores rendimientos de oleoresina fueron los pinos a los cuales se les aplico el estimulante que contenía ácido benzoico ($C_7H_6O_2$) dentro de su formulación estos presentaron rendimientos entre los 1058 g hasta los 1592 g, seguido por los pinos tratado con el estimulante de sulfato de potasio

(K_2SO_4) estos pinos presentaron rendimientos desde los 406 g hasta un rendimiento máximo el cual fue de 984 g y finalmente los pinos control que presentaron rendimientos desde los 195 g hasta su rendimiento máximo el cual fue de 745 g.

7.2.2 Gráfica de caja correspondiente al rendimiento de 70 días de resinación

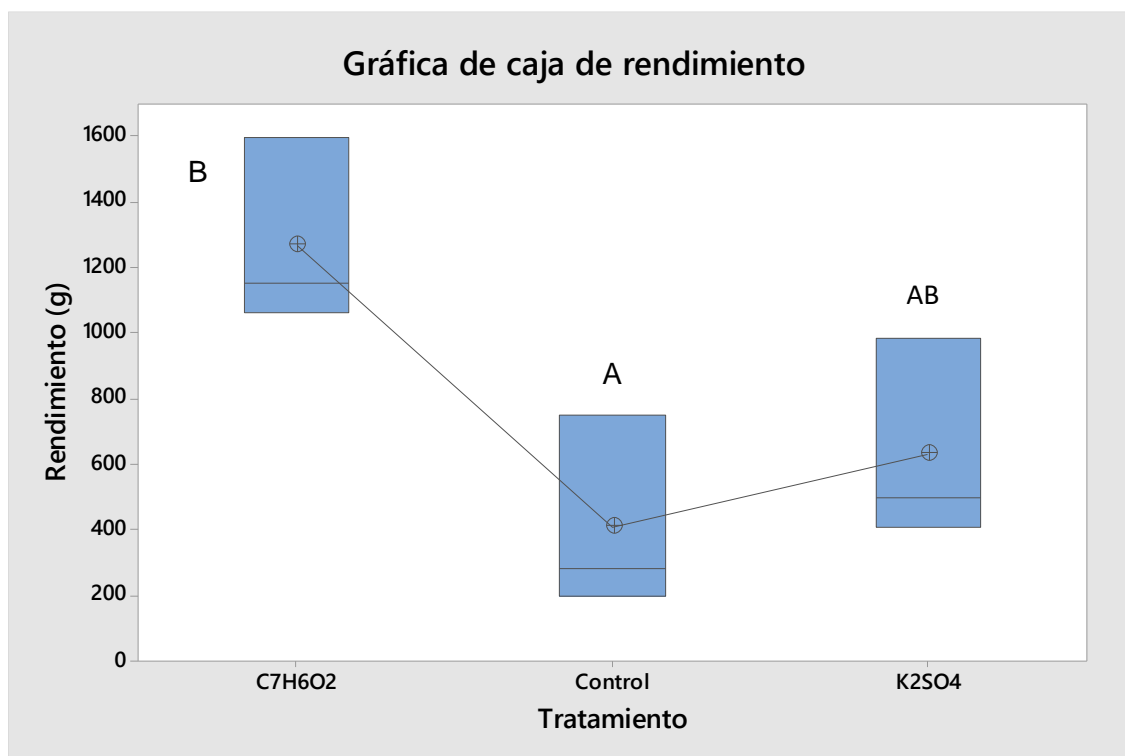


Figura 9 Gráfica de caja correspondiente al rendimiento de oleoresina estimulada y sin estimular. Ácido benzoico ($C_7H_6O_2$) y sulfato de potasio (K_2SO_4).

Las gráficas de caja nos ayudan a comprender mejor la diferencia en cuestión de rendimientos en los diferentes tratamientos y en el control de los árboles resinados, estas cajas muestran el rendimiento máximo y mínimo de oleoresina.

El rendimiento de oleoresina de los pinos estimulados con ácido benzoico ($C_7H_6O_2$) demostró ser más efectivo, este presentó una media de 1266 g mientras que el control tiene una media de 407 g y el estimulante con Sulfato de Potasio (K_2SO_4) presentó una media de 629 g.

Estos resultados nos indican las diferencias significativas y las dos muestras diferentes son la del control y la del ácido benzoico ($C_7H_6O_2$) mientras que en el tratamiento con sulfato de potasio (K_2SO_4) no presenta esta diferencia respecto a las otras dos muestras.

7.3 Rendimiento de brea

7.3.1 Resultados obtenidos de la destilación de 100 g de resina pura expresados en porcentaje de brea

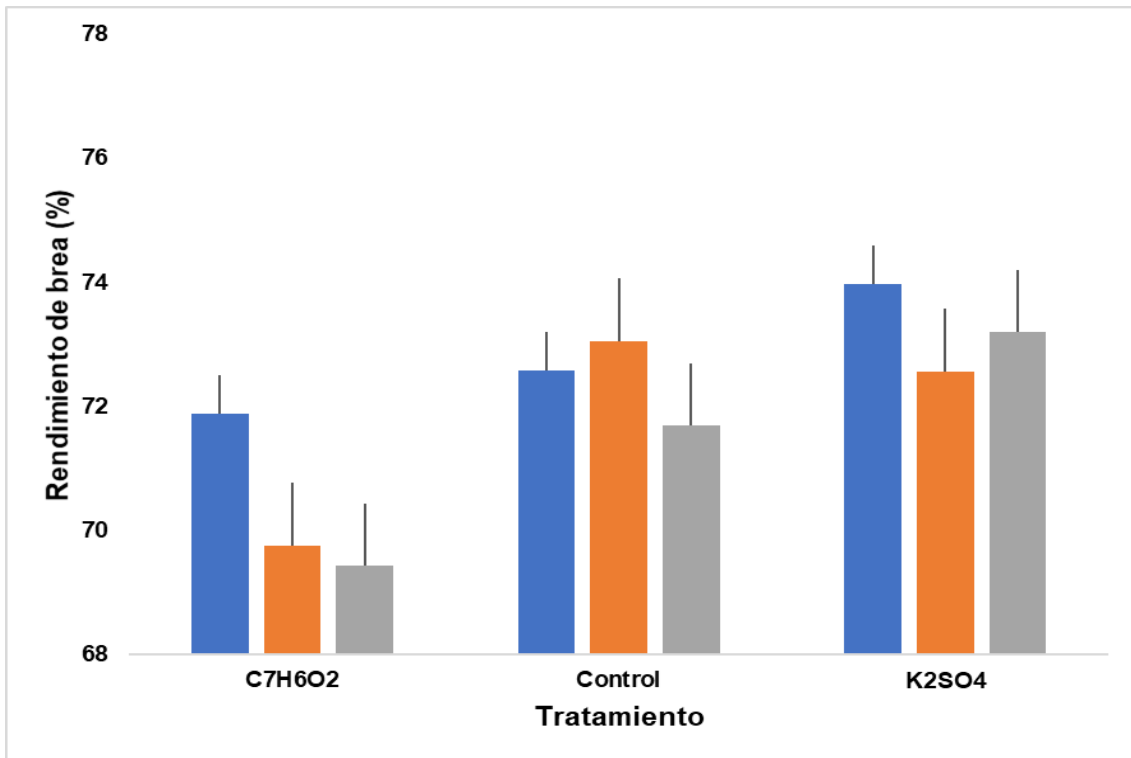


Figura 10 Rendimiento de brea en porcentaje obtenido en el laboratorio de la oleorresina estimulada y sin estimular. ● O y SO ● SO y S ● SE, E y S. Ácido benzoico ($C_7H_6O_2$) y sulfato de potasio (K_2SO_4).

Estos resultados de rendimiento de la brea fueron los obtenidos de la destilación de la resina de pino pura, para este experimento se pesaron 100 g de muestra por cada pino y así se obtuvo el rendimiento de la brea.

El tratamiento de sulfato de potasio (K_2SO_4) presentó un mejor porcentaje en cuestión de rendimiento de brea en donde se obtuvo un mínimo de 73 % y un máximo de 74 %, la brea

control presentó un mínimo de 72 % y un máximo de 73 % y el de menor rendimiento del tratamiento fue el de la brea estimulada con ácido benzoico ($C_7H_6O_2$) donde se obtuvo un mínimo de brea de 69 % y su máximo fue de 72 %.

7.3.2 Gráfica de caja de rendimiento de la brea en porcentaje

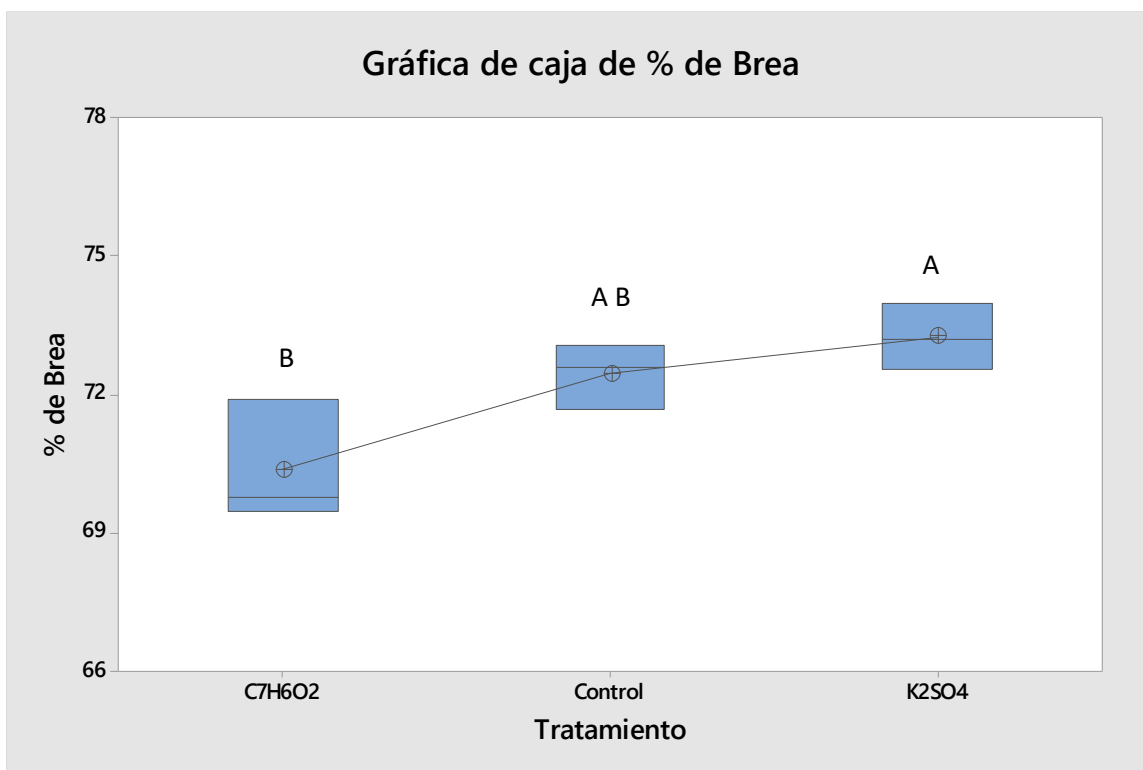


Figura 11 Gráfica de caja correspondiente al rendimiento en porcentaje de brea obtenida de la oleoresina estimulada y sin estimular. Ácido benzoico ($C_7H_6O_2$) y sulfato de potasio (K_2SO_4).

En el tratamiento donde se obtuvo un mejor rendimiento determinado por la media fue el del sulfato de potasio con una media de 73.2 % (K_2SO_4) de brea, mientras que el control presentó una media de 72.4 % y de menor rendimiento fue el tratamiento de ácido benzoico ($C_7H_6O_2$) con una media de 70.3 %.

Con estos datos de la media se determinó que, si hay diferencias significativas entre los tratamientos, las breas con estimulante fueron las que presentaron una mayor diferencia significativa mientras que nuestra muestra control no presenta esta diferencia.

7.4 Rendimiento de aguarrás

7.4.1 Rendimiento de aguarrás en porcentaje

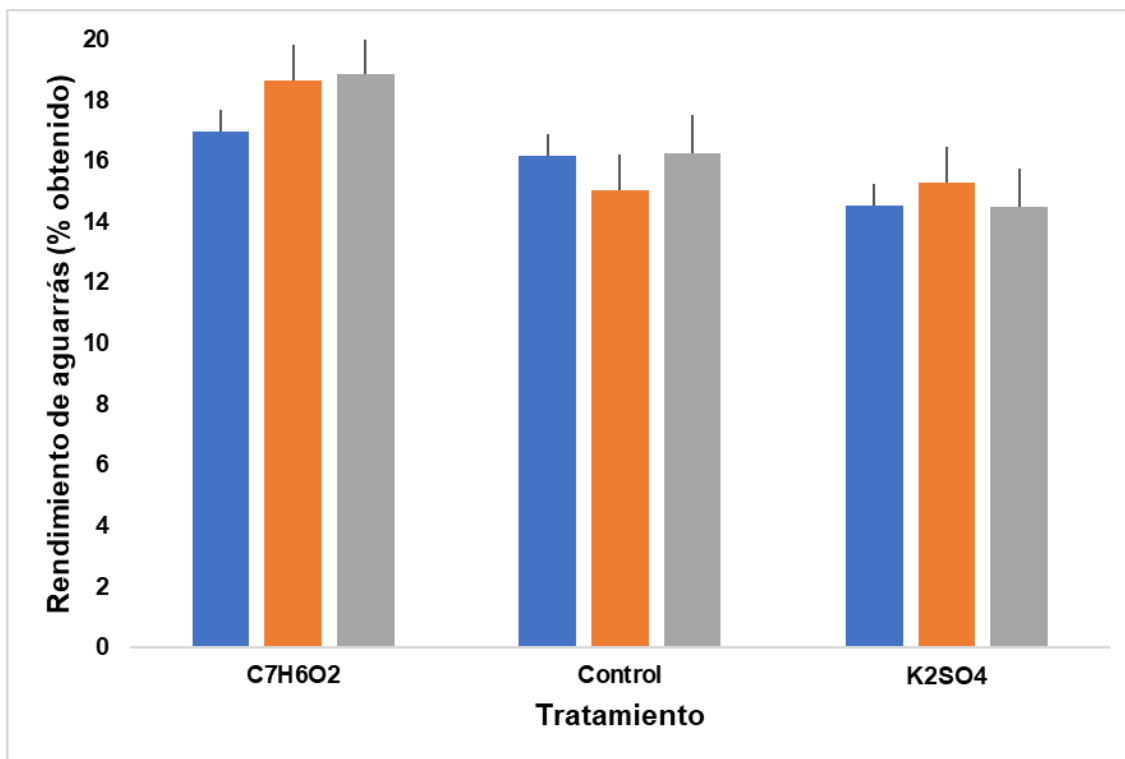


Figura 12 Rendimiento de aguarrás en porcentaje obtenido en el laboratorio de la oleoresina estimulada y sin estimular. ● O y SO ● SO y S ● SE, E y S. Ácido benzoico ($C_7H_6O_2$) y sulfato de potasio (K_2SO_4).

Este rendimiento se midió después de realizar la destilación de la resina la cual fue de 100 g de resina pura por tratamiento y se obtuvieron los siguientes resultados, indicado por el mínimo rendimiento y el máximo. Los resultados se obtuvieron restando el aguarrás utilizado en la purificación.

El tratamiento que presento un mejor rendimiento de aguarrás fue el de ácido benzoico ($C_7H_6O_2$) con un mínimo de 17 % y un máximo de aguarrás obtenido del 19 %, las muestras control presentaron un rendimiento mínimo de 15 % y su máximo fue de 16 % y finalmente

el tratamiento de sulfato de potasio (K_2SO_4) en donde se presentaron dos tratamientos con un 14.5 % y un máximo rendimiento de 15 %.

7.4.2 Gráfica de caja del rendimiento de aguarrás en porcentaje

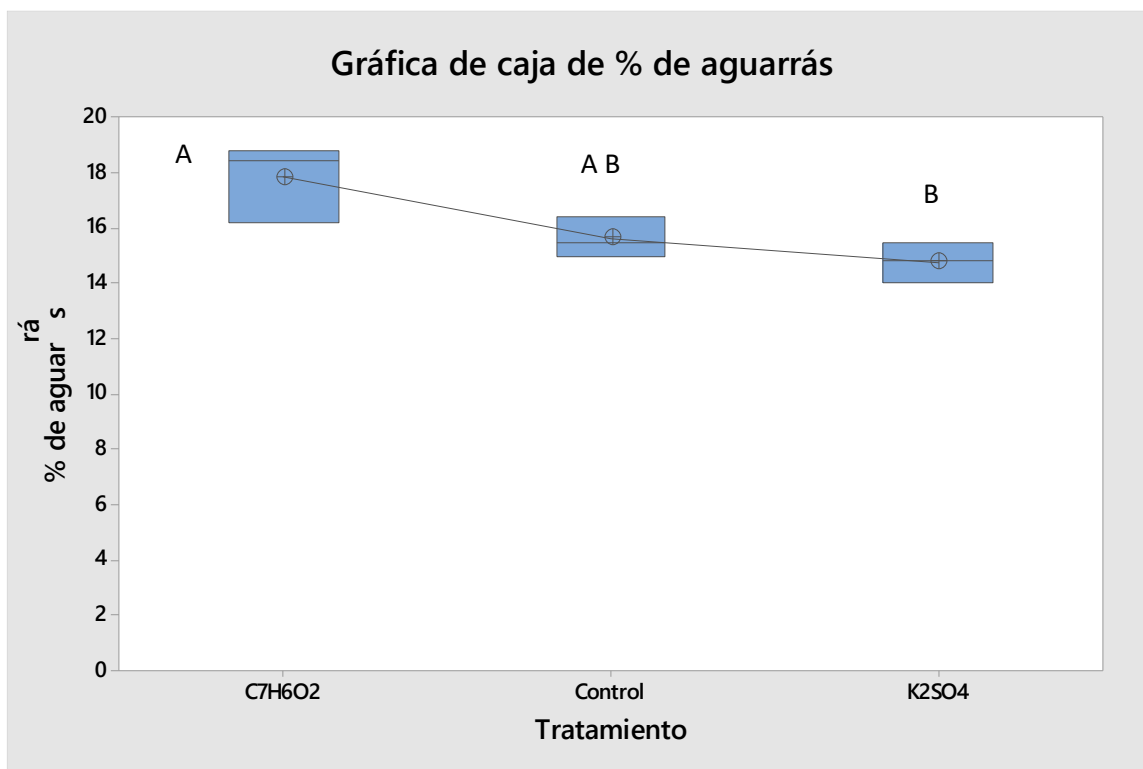


Figura 13 Gráfica de caja referente al rendimiento de aguarrás obtenido en la destilación del laboratorio de la oleorresina estimulada y sin estimular. Ácido benzoico ($C_7H_6O_2$) y sulfato de potasio (K_2SO_4).

El tratamiento de mayor rendimiento de aguarrás fue el de ácido benzoico ($C_7H_6O_2$) con una media de 17.8 % de aguarrás respecto a la oleorresina destilada, el de menor rendimiento fue el tratamiento de sulfato de potasio (K_2SO_4) con una media de 14.7 % y el control el cual presento una mede de 15.6 % de aguarrás.

Con esto se determinó que entre los tratamientos de ácido benzoico ($C_7H_6O_2$) y sulfato de potasio (K_2SO_4) si hay una diferencia, mientras que los tratamientos control presentaron comportamientos similares a las oleorresinas estimuladas.

7.5 Pruebas de calidad de la oleorresina, brea y aguarrás

7.5.1 Índice de acidez de la oleorresina

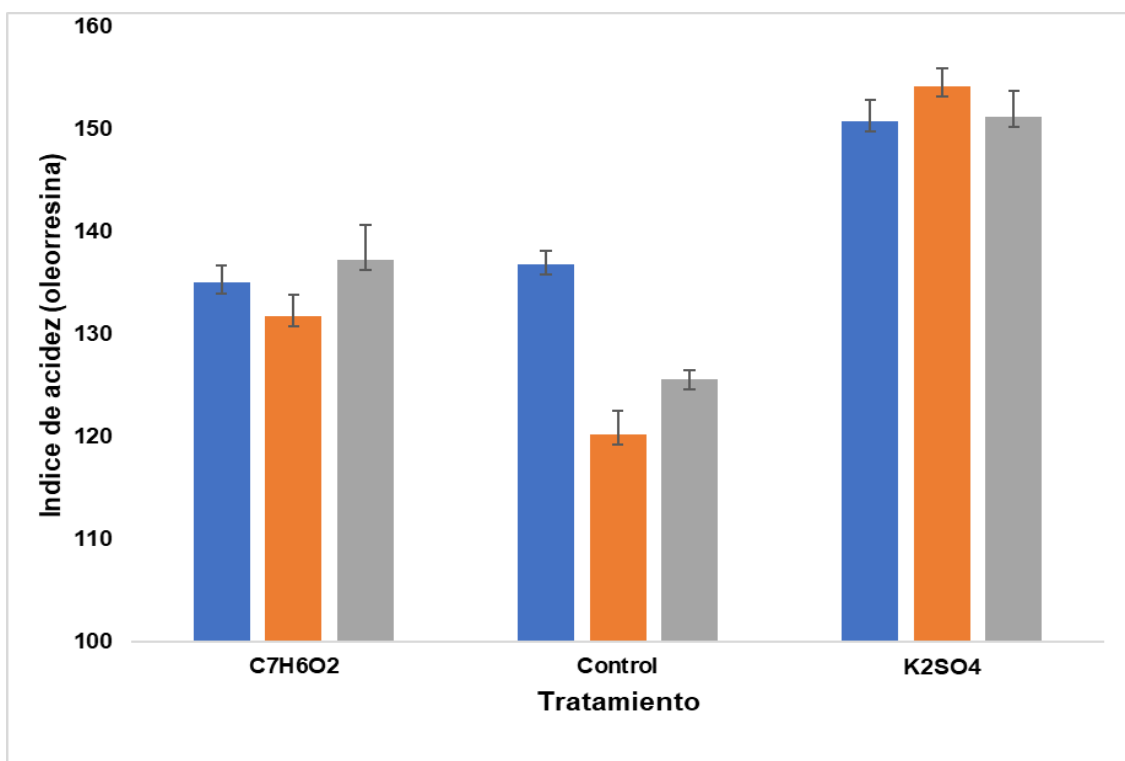


Figura 14 Índice de acidez de la oleorresina estimulada y sin estimular. ● O y SO ● SO y S ● SE, E y S. Ácido benzoico ($C_7H_6O_2$) y sulfato de potasio (K_2SO_4).

Para el índice de acidez se realizó una titulación de la oleorresina cruda y se observó que el mayor índice de acidez lo presentó la oleorresina obtenida de pinos tratados con sulfato de potasio (K_2SO_4) que presentó un índice de acidez mínimo de 150.7 mL KOH/g y un máximo de 154.2 mL KOH/g, seguidos por el tratamiento de ácido benzoico ($C_7H_6O_2$) que presentó un índice de acidez mínimo de 131.8 mL KOH/g y un máximo de 137.2 mL KOH/g y finalmente detrás de estos dos tratamientos se observó que el Control presentó los índices de acidez más bajos con un mínimo de 120.3 mL KOH/g y un máximo 136.8 mL KOH/g.

7.5.2 Gráfica de caja índice de acidez de la oleorresina

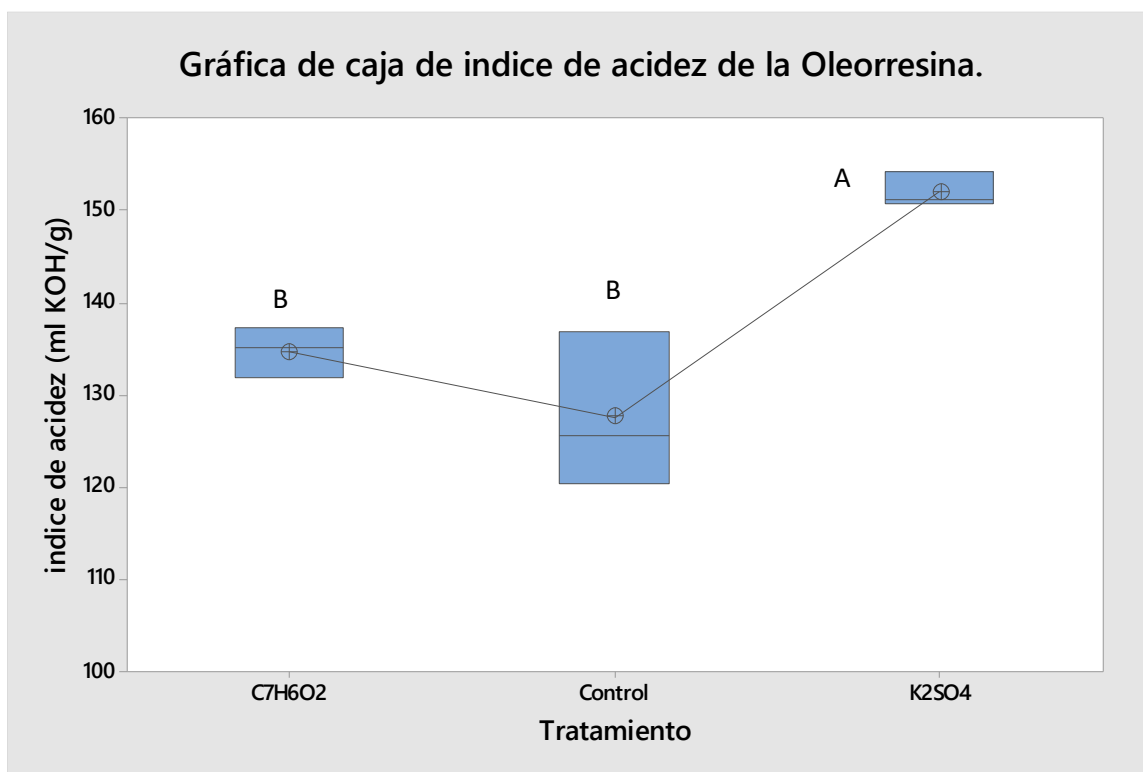


Figura 15 Gráfica de caja referente al índice de acidez de la oleorresina estimulada y sin estimular. Ácido benzoico ($C_7H_6O_2$) y sulfato de potasio (K_2SO_4).

Esta gráfica muestra las diferencias significativas en las medias de los diferentes tratamientos y se observa que el tratamiento de sulfato de potasio (K_2SO_4) sí presentó diferencias significativas en comparación con los otros dos tratamientos donde se obtuvo una media de 152 mL KOH/g, mientras que el tratamiento de ácido benzoico ($C_7H_6O_2$) presentó una media de 134.7 mL KOH/g y nuestra muestra control presentó una media de 127.5 mL KOH/g. En los tratamientos de ácido benzoico ($C_7H_6O_2$) y control no se encontraron diferencias entre estos dos tratamientos.

Con esto se demuestra que en cuestión de índice de acidez el estimulante de sulfato de potasio (K_2SO_4) presentó influencia en cuanto al número de ácido en la oleorresina.

7.5.3 Índice de acidez de la brea

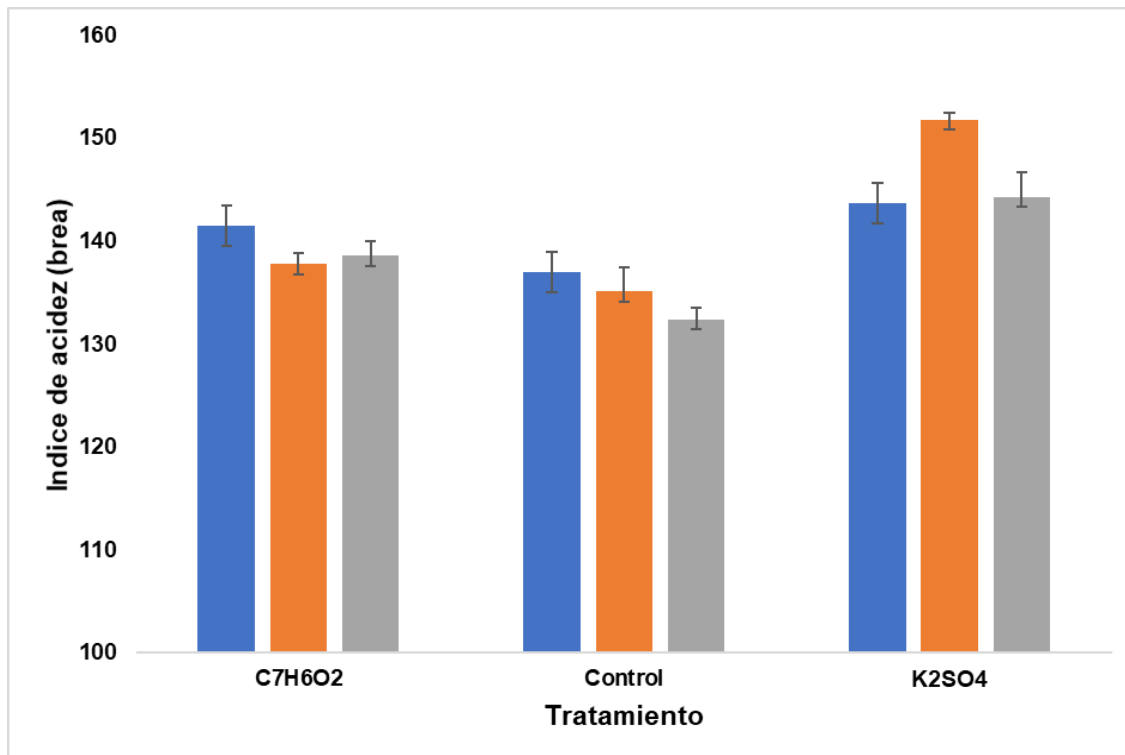


Figura 16 Índice de acidez de la brea estimulada y sin estimular. . ● O y SO ● SO y S ● SE, E y S. Ácido benzoico ($C_7H_6O_2$) y sulfato de potasio (K_2SO_4).

En los índices de acidez obtenidos por la titulación de la muestra de brea obtenida de la destilación en el laboratorio se observó el siguiente comportamiento.

El experimento que presentó un mayor índice de acidez fue el del tratamiento de sulfato de potasio (K_2SO_4) el cual tuvo un mínimo de 143.7 mL KOH/g y llegó a un máximo de 151.8 mL KOH/g, el experimento con el estimulante de ácido benzoico ($C_7H_6O_2$) presentó un índice de acidez mínimo de 137.8 mL KOH/g y un máximo de 141.5 mL KOH/g y el que presentó índices de acidez menores fue el control con un mínimo de 132.4 mL KOH/g y un máximo de 139 mL KOH/g.

7.5.4 Gráfica de caja del índice de acidez de la brea

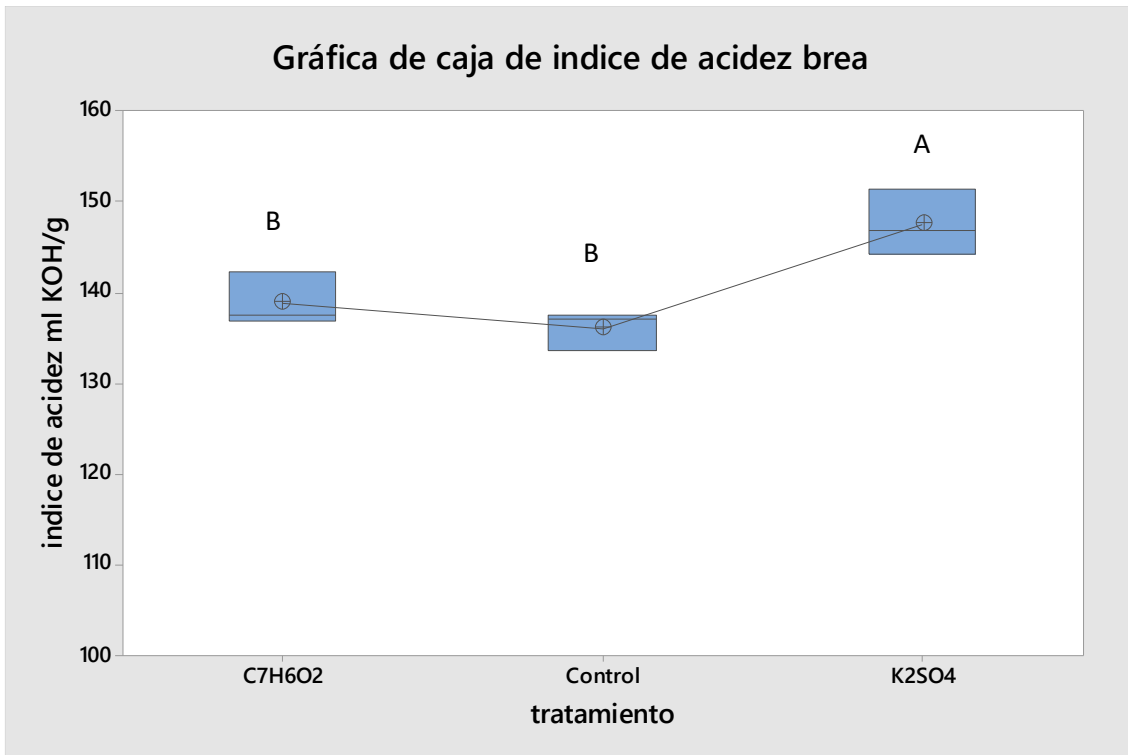


Figura 17 Gráfica de caja referente al índice de acidez de la brea obtenida en el laboratorio de la oleorresina estimulada y sin estimular. Ácido benzoico ($C_7H_6O_2$) y sulfato de potasio (K_2SO_4).

Se observó que el índice de acidez del sulfato de potasio (K_2SO_4) es significativamente diferente en comparación con los otros tratamientos, con una media de 147.5 mL KOH/g, seguida por el tratamiento con el estimulante de ácido benzoico ($C_7H_6O_2$) con una media de 138.3 mL KOH/g y por su parte el control presentó una media de 139 mL KOH/g.

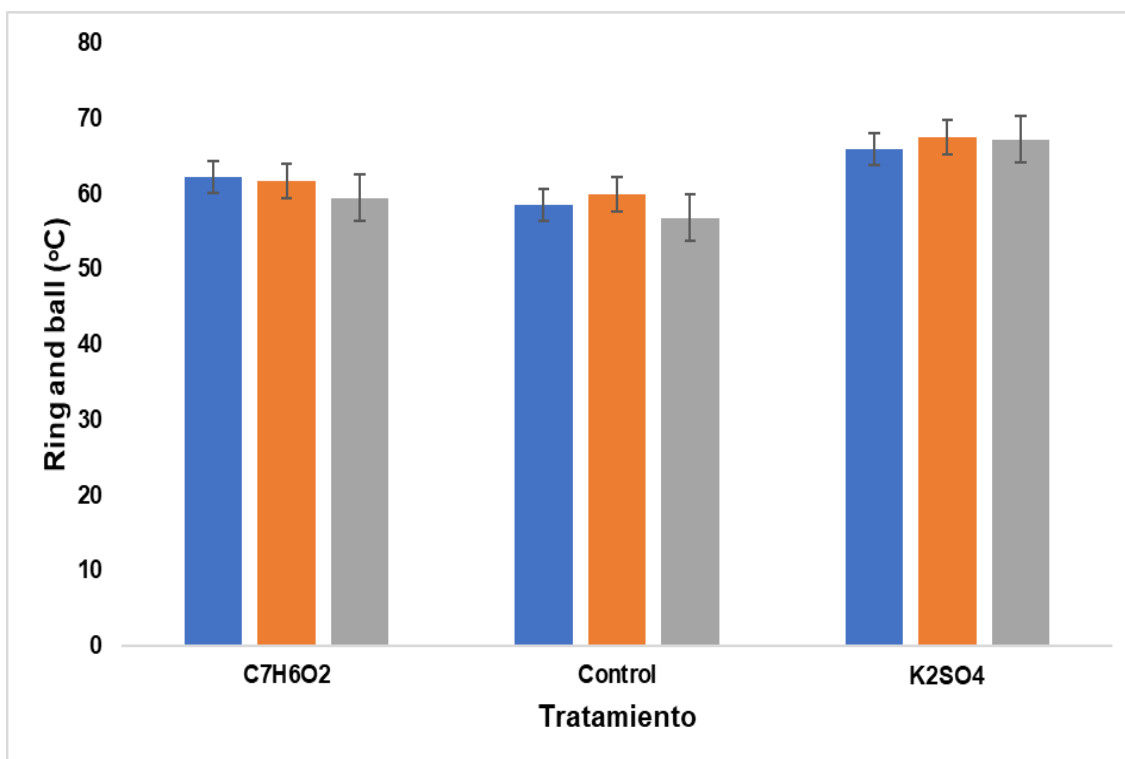
7.5.5 Punto de ablandamiento (*ring and ball*)

Figura 18 Punto de ablandamiento (Ring and Ball) de la brea estimulada y sin estimular. ● O y SO ● SO y S ● SE, E y S. Ácido benzoico ($C_7H_6O_2$) y sulfato de potasio (K_2SO_4).

En el punto de ablandamiento realizado con un *Ring and Ball Apparatus*, el tratamiento que presentó mejor resultado fue el de sulfato de potasio (K_2SO_4) con una temperatura mínima de 66 °C y una temperatura máxima de 67.5 °C, mientras que el tratamiento del ácido benzoico ($C_7H_6O_2$) presentó una temperatura mínima de 59.5 °C y una temperatura máxima de 62.3 °C. Las muestras control fueron las que presentaron el punto de ablandamiento más bajos con una temperatura mínima de 56.8 °C y la máxima de este tratamiento fue de 60 °C.

7.5.6 Gráfica de caja del punto de ablandamiento (*ring and ball*)

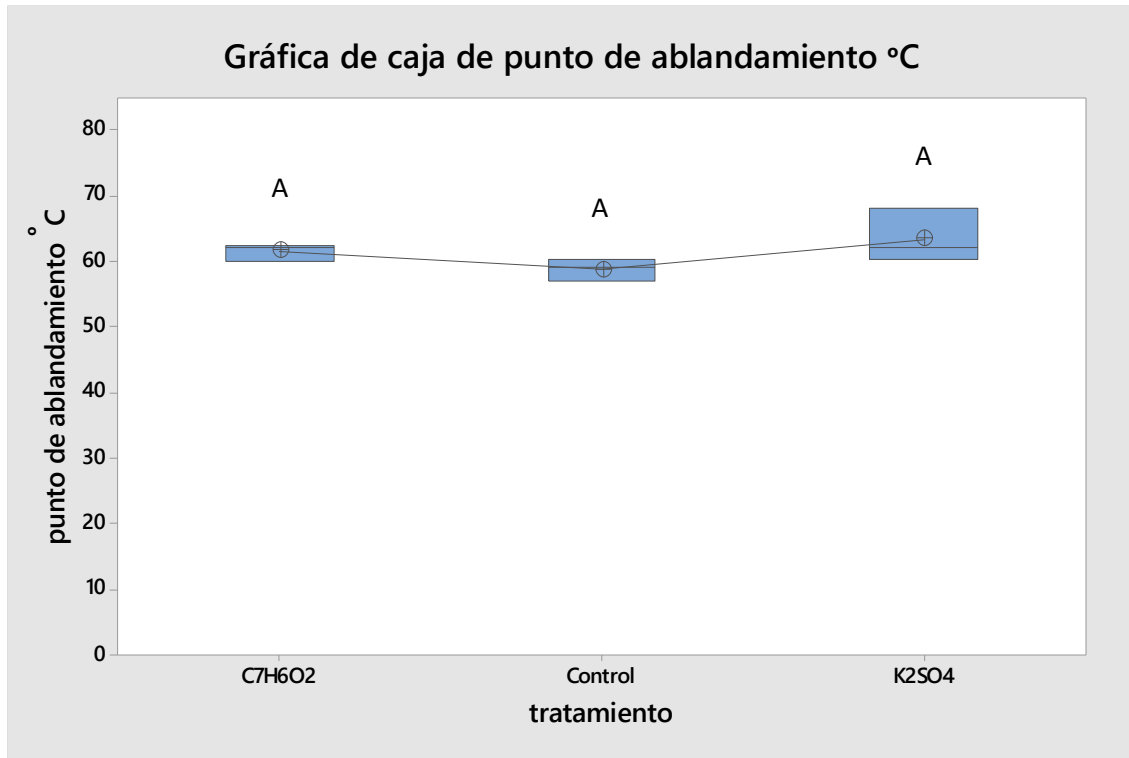


Figura 19 Gráfica de caja referente al punto de ablandamiento o (Ring and Ball) de la breca estimulada y sin estimular. Ácido benzoico ($C_7H_6O_2$) y sulfato de potasio (K_2SO_4).

La grafica de caja para la determinación de muestras significativas en la media de los tratamientos, nos indicó que no hay diferencias en ninguno de los tres tratamientos. Sin embargo, de los tres tratamientos quien presentó la media más alta fue el tratamiento de sulfato de potasio (K_2SO_4). con una media de 63.4 °C, mientras que el tratamiento de ácido benzoico ($C_7H_6O_2$) presentó una media de 61.5 °C y finalmente el que presentó la media más baja fue el tratamiento control el cual presentó una media de 58.7 °C.

En la comparación de medias se presentó una ligera diferencia entre el sulfato de potasio (K_2SO_4) y los otros dos tratamientos, entre estos últimos no hubo diferencia.

7.5.7 Color Gardner

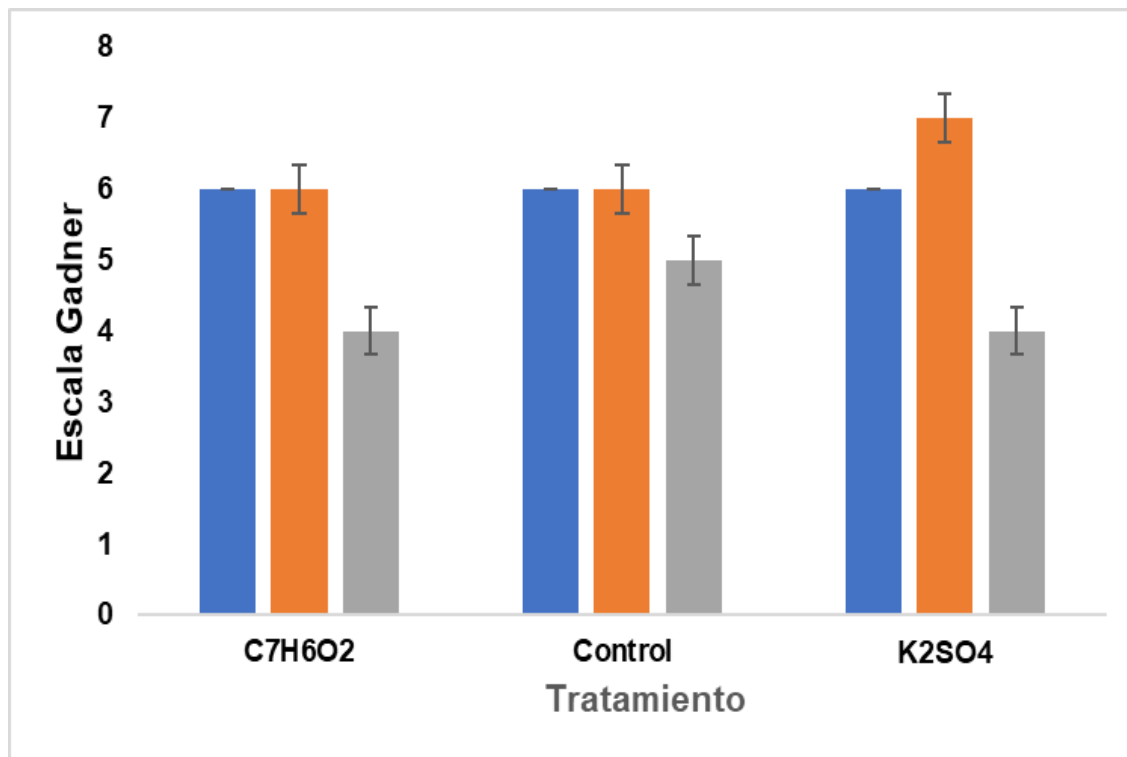


Figura 20 Colorimetría de la brea estimulada y sin estimular. ● O y SO ● SO y S ● SE, E y S. Ácido benzoico ($C_7H_6O_2$) y sulfato de potasio (K_2SO_4).

En lo que corresponde al color Gardner, los resultados parecen estar determinados mayormente por la posición de los pinos resinados. Debido a que en este experimento el grupo 1 en todos sus tratamientos presentó un color Gardner 6 en esta escala, mientras que los de grupo 2 presentaron dos tratamientos con color Gardner 6, los cuales fueron el control y el del estimulante con ácido benzoico ($C_7H_6O_2$) y uno con color Gardner 7 correspondiente al sulfato de potasio (K_2SO_4). Finalmente, el grupo 3 presentó un color Gardner 4 en dos tratamientos (sulfato de potasio y ácido benzoico) y un color Gardner 5 en el control.

7.5.8 Gráfica de caja de color Gardner

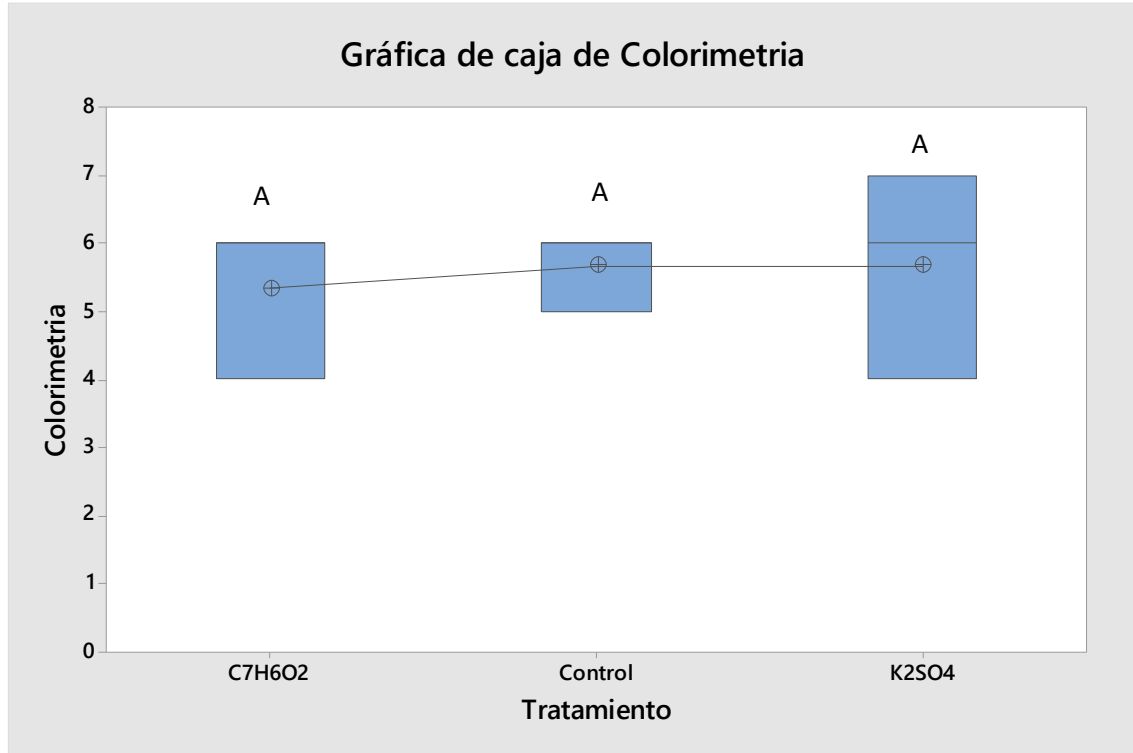


Figura 21 Gráfica de caja referente al color Gardner de la breva estimulada y sin estimular. Ácido benzoico ($C_7H_6O_2$) y sulfato de potasio (K_2SO_4).

La gráfica de caja nos confirma que el color está mayormente influenciado por el grupo y no por los tratamientos a los cuales fueron sometidos los pinos.

Sin embargo, al determinar las medias de los tratamientos, quien presenta un color más oscuro es el del tratamiento del sulfato de potasio (K_2SO_4) con un 5.6 en la escala de Gardner o un 5+, esta escala se vuelve a repetir en nuestras muestras control con el mismo 5.6 o un 5+ y el de menor escala es el tratamiento de ácido benzoico ($C_7H_6O_2$) el cual presentó una media de 5.3 o un 5.

En lo que corresponde al color no hay diferencias significativas entre los tratamientos, sin embargo, si está mayormente determinada por la posición de los pinos

7.5.9 Índice de refracción

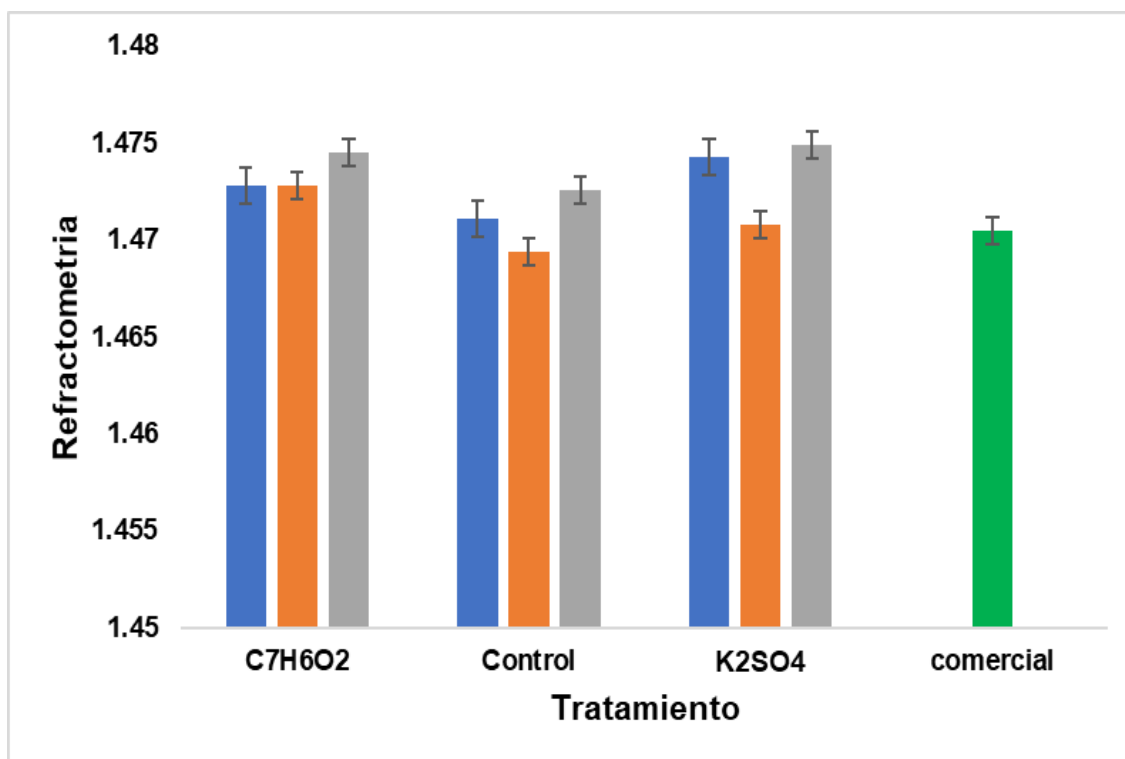


Figura 22 Refractometrías obtenidas del aguarrás destilado de la oleoresina estimulada y sin estimular en comparación con el comercial. ● O y SO ● SO y S ● SE, E y S. Ácido benzoico ($C_7H_6O_2$) y sulfato de potasio (K_2SO_4).

Los índices de refracción del aguarrás comercial tienen estándares los cuales oscilan entre el 1.4600 – 1.4700 a 20 °C en la marca **Cedrosa, 2019**. Las pruebas realizadas al aguarrás destilado en el proyecto y al aguarrás comercial el cual fue utilizado en el proceso de la destilación y presentaron los siguientes resultados.

En este ámbito los tratamiento tienen un comportamiento muy similar, sin embargo, el que presentó un mayor índice de refracción fue el tratamiento de sulfato de potasio (K_2SO_4) con un máximo de 1.4749 y un mínimo de 1.4708, seguido por el tratamiento de ácido benzoico ($C_7H_6O_2$) el cual, presentó un máximo de 1.4745 y en dos de sus tres muestra presentó 1.4728, las muestras control presentaron un máximo de 1.4726 y un mínimo de 1.4694. Estos resultados se compararon con los parámetros entre los cuales el aguarrás comercial utilizado fue de 1.4705. La temperatura a la con la cual se determinó el índice de refracción de nuestras muestras fue de 21.5 °C.

7.5.10 Gráfica de caja índice de refracción

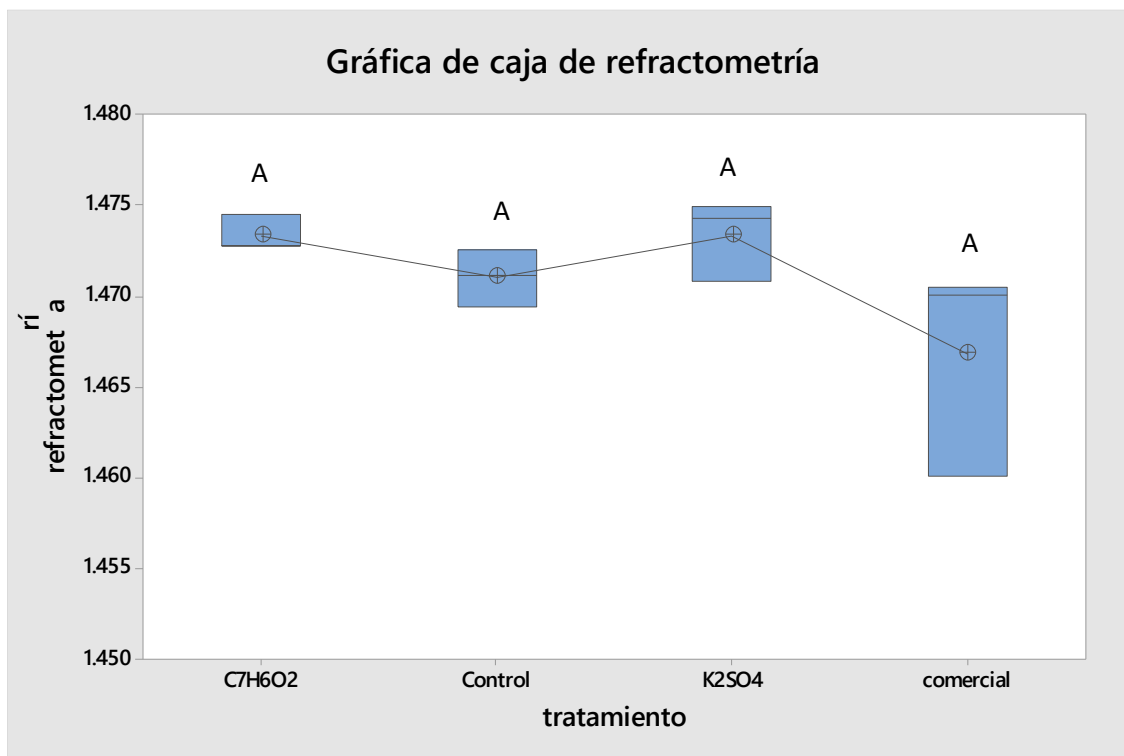


Figura 23 Gráfica de caja referente a la refractometría del aguarrás obtenido por la destilación de la oleoresina estimulada y sin estimular. Ácido benzoico ($C_7H_6O_2$) y sulfato de potasio (K_2SO_4).

La gráfica de caja para la diferenciación de medias no presentó ninguna diferencia entre los tratamientos.

Sin embargo, el tratamiento de mayor media fue el del ácido benzoico ($C_7H_6O_2$) con 1.47338, seguida por el sulfato de potasio (K_2SO_4) con 1.47334, el control, presentó una media de 1.47103 y finalmente el aguarrás comercial presentó un índice de refracción de 1.46683.

7.6 Infrarrojo de las breas

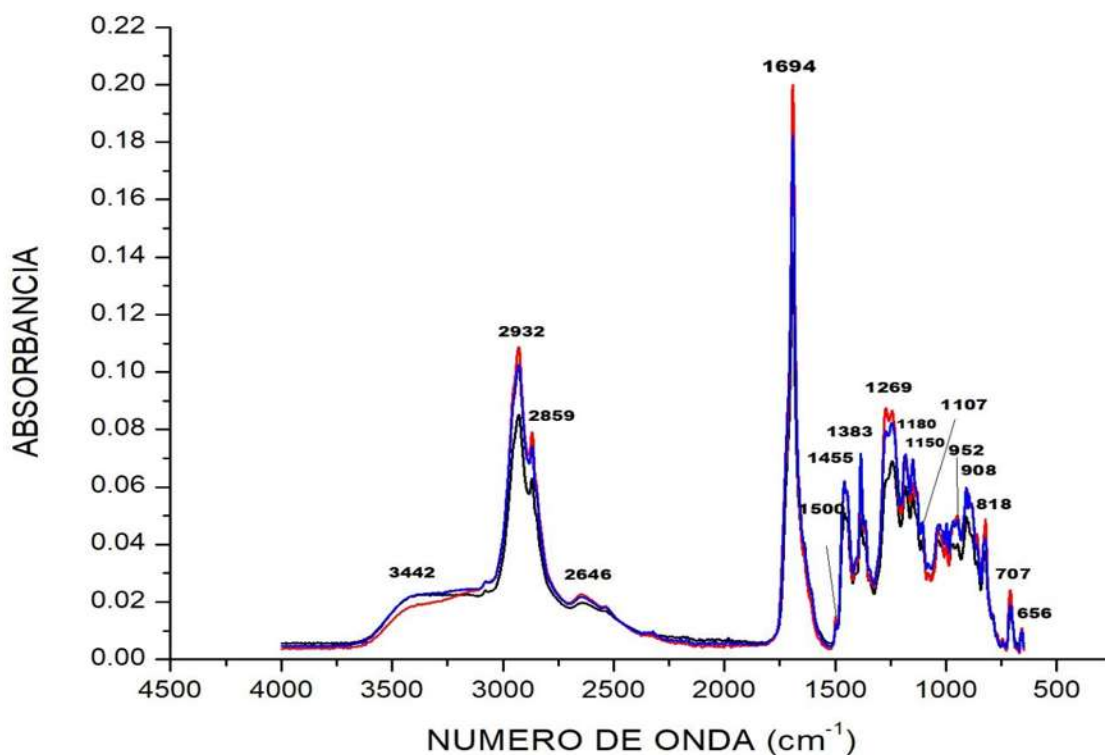


Figura 24 Comparación de las espectroscopías infrarrojas de la brea obtenida de la oleoresina estimulada y sin estimular. — Ácido benzoico ($C_7H_6O_2$), — sulfato de potasio (K_2SO_4) — control.

Las muestras con mayor índice de acidez se les realizó una prueba de espectroscopia FTIR del surf 10hRT25°C, donde se observó que las señales débiles en 3342 cm^{-1} es correspondientes a los grupos OH. El pico presente entre 2932 y 2646 cm^{-1} son característicos de la brea (Torres, 2015), que corresponde a la tensión de C-H, los picos ubicados en 1694 cm^{-1} es una señal característica de los grupos C=O, los grupos C-O-H estos se presentan en la señal entre 1500 cm^{-1} , mientras que las bandas de entre 1455 y 1383 cm^{-1} estas son flexiones asimétricas y simétricas del metilo $-CH_3$. La señal presente en 1269 cm^{-1} muestra un enlace C-O con una vibración de estiramiento con puentes de hidrogeno intermolecular. Los grupos isopropílicos se presentan entre 1180 y 1150 cm^{-1} , el cual es típico de los ácidos resínicos. En la zona entre 970 y 950 cm^{-1} existen fragmentos olefínicos (cíclicos o exocíclicos, tras o cis) avalado por las bandas que presentan hasta un 65 % de intensidad.

7.7 Cromatografía de gases acoplado a masas del aguarrás

Tabla 11 Composición química del aguarrás obtenido de la destilación de la oleoresina, comparado con el aguarrás comercial.

COMPUESTO	Tratamiento			
	Control	Ácido benzoico	Sulfato de potasio	Comercial
	Porcentaje del Compuesto %			
α -PINENO	76.8	72.5	76	64
β PINENO	2.2	5.8	2.4	3.7
LONGIFOLENO	5	6.2	4.6	5.3
3-CARENO	4	3.8	4.8	10
METIL CHAVICOL	3	2.7	2.7	N/A
LIMONENO	2.4	2.2	2.2	3.6
CANFENO	1.5	1.2	1.2	1
β -MIRCENO	0.7	1	1.5	1
TERPINOLENO	0.7	0.7	1	N/A
OTROS	4.3	3.9	3.8	7

Dentro de la composición química del aguarrás se detectó que el de mayor proporción es el α -PINENO con una concentración de 76.8 % en el control, mientras que el sulfato de potasio presentó un 76 % y el aguarrás de la oleoresina donde se aplicó ácido benzoico presentó un 72.5 %. Sin embargo, en el β - PINENO el ácido benzoico presentó un 5.8 %, el sulfato de potasio presentó un 2.4 % y el control con 2.2 %. De igual manera que en β - PINENO en el tratamiento de ácido benzoico presentó un incremento en el LONGIFOLENO el cual fue de 6.2 % donde, se vio reducido este porcentaje fue en el tratamiento de sulfato de potasio con 4.6 % y el control con 5 %. En caso del limoneno no presentó una diferencia entre los tratamientos.

8 DISCUSIÓN

A continuación, se contrastarán los resultados obtenidos con los de autores que han publicado en temas afines.

Tabla 12 Rendimiento en porcentaje % de los diferentes estimulantes en comparación de con los tratamientos aplicados en *Pinus pringlei* Shaw

Especie	Estimulante	Tiempo de resinación	Rendimiento en %	Referencia
<i>Pinus caribaea</i>	Ácido giberélico	2 meses	89	Meza, 1998
<i>Pinus tropicalis</i>	Flordimex al 8 %	2 meses	20	Meza, 1998
<i>Pinus pinaster</i>	Ácido sulfúrico 50 % pasta	3 meses	71	Tadesse et.,al 2001
<i>Pinus tecunumanii</i>	Ácido sulfúrico 70 % + Caolín	40 días	145	Espinoza, 2005
<i>Pinus etiolli</i>	Auxinas y CEPA	1 año	20	Rodríguez, 2009
<i>Pinus elliottii</i>	Pasta Vermelha Eldorado	2 meses	143	Fusatto et.,al 2013
<i>Pinus caribaea</i> var. <i>hondurensis</i>	Ácido sulfúrico 50 %	40 días	115	Perez et.,al 2016
<i>Pinus Oocarpa</i>	Ácido sulfúrico 50 %	40 días	143	Alcedo et.,al 2017
<i>Pinus Oocarpa</i>	Ácido sulfúrico 50 %		57.9	Reyes et.,al 2017
<i>Pinus pringlei</i> Shaw	Ácido benzoico	70 días	311	Este proyecto
<i>Pinus pringlei</i> Shaw	Sulfato de potasio	70 días	155	Este proyecto

En la **tabla 15** se realiza la comparación de diferentes tratamientos de extracción de la oleorresina de pino en diferentes especies, en los tratamientos se puede observar una gran diferencia en cuestión de rendimiento, donde el ácido benzoico supero por un gran margen a los tratamientos de la literatura, con un 311 % de aumento en comparación del 143 % reportado por **Fusatto et.,al 2013** y **Alcedo et.,al 2017** quienes presentaron un rendimiento similar. Debido a que el ácido benzoico es un precursor del ácido salicílico el cual actúa como mediador de respuesta de las plantas contra patógenos, por ello es que los rendimientos de oleorresina aumentan y en combinación con el ácido sulfúrico que es un generador de radicales libres que mantiene estresada la herida son los principales efectos que causa en la resinación (**Fuller, 2016**).

Tabla 13 Rendimiento en porcentaje % de brea obtenida en el laboratorio en comparación con otras especies.

Especie	Estimulante	Rendimiento de brea en %	Referencia
<i>Pinus caribaea</i> var <i>caribaea</i>	Ácido sulfúrico 50 %	81.2	Brito et.,al 1980
<i>Pinus caribaea</i> var. <i>Hondurensis</i>	Ácido sulfúrico 50 %	81.8	Brito et.,al 1980
<i>Pinus caribaea</i> var. <i>Bahamensis</i>	Ácido sulfúrico 50 %	78.7	Brito et.,al 1980
<i>Pinus elliotii</i> var. <i>elliotii</i>	Ácido sulfúrico 50 %	77.7	Brito et.,al 1980
<i>Pinus patula</i>	Ácido sulfúrico 50 %	82.2	Brito et.,al 1980
<i>pinus kesiya</i>	Ácido sulfúrico 50 %	79.9	Brito et.,al 1980
<i>Pinus elliotii</i>	Ethephon planebrás	76.6	Fusatto et.,al 2013
<i>Pinus patula</i>	No aplica	74.6	Corredor y Villa, 2013
<i>Pinus Oocarpa</i>	No aplica	74.6	Mancilla, 2018
<i>Pinus pringlei</i> Shaw	Ácido benzoico	70.4	Este proyecto
<i>Pinus pringlei</i> Shaw	Sulfato de potasio	73.2	Este proyecto
<i>Pinus pringlei</i> Shaw	No aplica	72.4	Este proyecto

En la **tabla 16** de comparación en rendimiento de brea se observó que el de mayor rendimiento de los tratamientos de este proyecto, fue el de sulfato de potasio con 73.24 % el cual está por debajo de *Pinus caribaea* var. *Hondurensis* estimulada con ácido sulfúrico al 50 % donde se reportó un rendimiento del 81.8 % **Brito et.,al 1980**. Sin embargo, los tres tratamientos están dentro de los parámetros reportados por **Ferreira, 2002**, donde reporta que los intervalos van desde el 60 % hasta el 80 % de brea esto depende mucho de la especie resinada.

Tabla 14 Rendimiento en porcentaje % de aguarrás obtenido en el laboratorio en comparación con otras especies.

Especie	Estimulante	Rendimiento de aguarrás en %	Referencia
<i>Pinus caribaea</i> var <i>caribaea</i>	Ácido sulfúrico 50 %	12.2	Brito et.,al 1980
<i>Pinus caribaea</i> var. <i>Hondurensis</i>	Ácido sulfúrico 50 %	10.3	Brito et.,al 1980
<i>Pinus caribaea</i> var. <i>Bahamensis</i>	Ácido sulfúrico 50 %	15.3	Brito et.,al 1980
<i>Pinus elliottii</i> var. <i>elliottii</i>	Ácido sulfúrico 50 %	17.2	Brito et.,al 1980
<i>Pinus patula</i>	Ácido sulfúrico 50 %	10.6	Brito et.,al 1980
<i>pinus kesiya</i>	Ácido sulfúrico 50 %	16.2	Brito et.,al 1980
<i>Pinus elliottii</i>	Pasta Vermelha Eldorado	13.5	Fusatto et.,al 2013
<i>Pinus patula</i>	No aplica	14.6	Corredor y Villa, 2013
<i>Pinus Oocarpa</i>	No aplica	27	Mancilla, 2018
<i>Pinus pringlei</i> Shaw	Ácido benzoico	17.8	Este proyecto
<i>Pinus pringlei</i> Shaw	Sulfato de potasio	14.8	Este proyecto
<i>Pinus pringlei</i> Shaw	No aplica	15.6	Este proyecto

En la **tabla 17** referente al rendimiento de aguarrás el tratamiento de ácido benzoico presento un incremento, con resultado de 17.8 % en comparación con la muestra control con 15.6 % y la oleorresina estimulada con sulfato de potasio con 14.8 %. El tratamiento de ácido benzoico se compara con el rendimiento obtenido de la especie *Pinus elliottii* var. *Elliottii*, donde **Brito et.,al 1980** reportó un rendimiento de 17.2 %. Sin embargo, estos tratamientos están muy por debajo del *Pinus Oocarpa* reportado por **Mancilla, 2018** con 27 % de aguarrás. De los intervalos reportados por **Ferreira, 2002** que van desde 15-30 %, de aguarrás los que presentaron parámetros por debajo de estos fueron la especie *Pinus caribaea* var *Caribaea*, *Pinus caribaea* var. *Hondurensis*, *Pinus patula* estos estimulados con ácido sulfúrico al 50 %. El *Pinus elliottii* con estimulante de Pasta Vermelha Eldorado reportado por **Fusatto et.,al 2013** esta de igual manera por debajo de estos parámetros y *Pinus patula* de **Corredor y Villa, 2013** sin estimular presentó un rendimiento similar al del tratamiento de sulfato de potasio aplicado en este proyecto.

Tabla 15 Índice de acidez de resultados encontrados en la literatura comparados con los obtenidos en el proyecto.

Especie o lugar	Estimulante	Índice de acidez mL KOH/g	Referencia
<i>Pinus caribaea</i> <i>var. Bahamensis</i>	Ácido sulfúrico 50 %	171	Brito et.,al 1978
<i>Pinus elliottii</i> var. <i>elliottii</i>	Ácido sulfúrico 50 %	158.3	Brito et.,al 1978
<i>Pinus Oocarpa</i>	Ácido sulfúrico 50 %	160	Brito et.,al 1978
<i>pinus kesiya</i>	Ácido sulfúrico 50 %	160	Brito et.,al 1978
<i>Pinus caribaea</i> <i>var caribaea</i>	No aplica	168	Pastor-Bustamante, 2001
China	No aplica	175	Coppen y Hone 1995
Portugal	No aplica	171	Coppen y Hone 1995
Brasil	No aplica	170	Coppen y Hone 1995
Indonesia	No aplica	200	Coppen y Hone 1995
Cuba	No aplica	172.1	Martínez, 2017
<i>Pinus caribaea</i> , <i>Pinus cubensis</i> <i>Pinus tropicales</i>	No aplica	141	Tiomnova, 2016
<i>Pinus elliottii</i>	Pasta Vermelha Alchem	175.4	Fusatto et.,al 2013
Uruapan	No aplica	159.8	Martínez, 2017
Ciudad Hidalgo	No aplica	160.3	Martínez, 2017
Oaxaca	No aplica	145.8	Martínez, 2017
Guadalajara	No aplica	163.8	Martínez, 2017
PRORESOL Morelia	No aplica	165.1	Martínez, 2017
<i>Pinus Oocarpa</i>	Ácido sulfúrico 50 %	198	Alcedo et.,al 2017
<i>Pinus pringlei</i> Shaw	Ácido benzoico	138.8	Este proyecto
<i>Pinus pringlei</i> Shaw	Sulfato de potasio	152	Este proyecto
<i>Pinus pringlei</i> Shaw	No aplica	136	Este proyecto

En la **tabla 18** se muestran los índices de acidez de distintas fuentes de la literatura y al final las de este proyecto, observamos que estas últimas se ubican dentro de un rango de baja acidez en los tres tratamientos. El control presentó 136 mL KOH/g, fue de 138.8 mL KOH/g para el ácido benzoico y el de mayor índice fue el tratamiento de sulfato de potasio con 152 mL KOH/g. Los parámetros reportados en este trabajo están por debajo de los índices de acidez de algunas oleorresinas tanto en México, los cuales van desde 145.8 mL KOH/g de Oaxaca hasta los 165 mL KOH/g de PRORESOL S.A C. V Morelia (**Martínez, 2017**), a nivel mundial, en donde los índices de acidez van desde los 170 mL KOH/g de Brasil hasta 200 mL KOH/g en indonesia (**Coppen y Hone, 1995**). El estimulante de sulfato potasio (K_2SO_4) si presenta un efecto en el índice de acidez, debido a que el potasio es activador de terpenoides (**Fuller, 2016**).

La oleorresina de alto índice de acidez se podría utilizar para fabricación de insecticidas por su alto contenido de terpenoides también. Sin embargo, la de menor índice de acidez podría se utilizada en otro tipo de industrias como en la farmacéutica y cosmetológica.

Tabla 16 Punto de ablandamiento de los resultados obtenidos en el laboratorio en comparación con la literatura y algunos lugares de México y del mundo.

Espece	Estimulante	Punto de ablandamiento °C	Referencia
China	No aplica	85	Coppen y Hone 1995
Portugal	No aplica	70	Coppen y Hone 1995
Brasil	No aplica	78	Coppen y Hone 1995
Indonesia	No aplica	78	Coppen y Hone 1995
<i>Pinus caribaea var caribaea</i>	No aplica	79	Pastor y Bustamante, 2001
Cuba	No aplica	75	Martínez, 2017
Uruapan	No aplica	71.5	Martínez, 2017
Ciudad Hidalgo	No aplica	71.5	Martínez, 2017
Oaxaca	No aplica	64	Martínez, 2017
Guadalajara	No aplica	72	Martínez, 2017
PRORESOL Morelia	No aplica	73	Martínez, 2017
<i>Pinus pringlei</i> Shaw	Ácido benzoico	61.5	Este proyecto
<i>Pinus pringlei</i> Shaw	Sulfato de potasio	68	Este proyecto
<i>Pinus pringlei</i> Shaw	No aplica	58.7	Este proyecto

En la **tabla 19** se observa que los puntos de ablandamiento fueron bajos donde, el control presentó un punto de ablandamiento 58.7 °C y en el tratamiento de sulfato de potasio llego a un máximo 68 °C, esto comparándolo con los puntos de ablandamiento a nivel nacional que van desde los 64 °C de Oaxaca hasta los 73 °C de PRORESOL Morelia (**Martínez, 2017**). A nivel mundial los parámetros reportados por **Coppen y Hone, 1995** van desde los 70 °C de Portugal hasta los 85 °C de China.

La importancia del *ring and ball* es primordialmente para el transporte de la brea debido a entre mayor punto de ablandamiento el transporte seria de mayor efectividad.

Tabla 17 Comparación de la colorimetría de Gardner obtenidas en el laboratorio con diferentes especies encontradas en la literatura y en algunos lugares de México y del mundo.

Especie	Estimulante	Color Gardner	Referencia
China	No aplica	7	Coppen y Hone 1995
Portugal	No aplica	7	Coppen y Hone 1995
Brasil	No aplica	6-7	Coppen y Hone 1995
Indonesia	No aplica	7-8	Coppen y Hone 1995
<i>Pinus caribaea</i> var <i>caribaea</i>	No aplica	6-7	Pastor y Bustamante, 2001
<i>Pinus Oocarpa</i>	Ácido sulfúrico 70 % + Caolín	3	Espinoza, 2005
Cuba	No aplica	3-4	Martínez, 2017
Uruapan	No aplica	5	Martínez, 2017
Ciudad Hidalgo	No aplica	5-6	Martínez, 2017
Oaxaca	No aplica	5	Martínez, 2017
Guadalajara	No aplica	5	Martínez, 2017
PRORESOL Morelia	No aplica	4	Martínez, 2017
<i>Pinus Oocarpa</i>	Ácido sulfúrico 50 %	3-4	Alcedo et.,al 2017
<i>Pinus pringlei</i> Shaw	Ácido benzoico	4-6	Este proyecto
<i>Pinus pringlei</i> Shaw	Sulfato de potasio	4-7	Este proyecto
<i>Pinus pringlei</i> Shaw	No aplica	5-6	Este proyecto

En la **tabla 20** de la colorimetría Gardner, lo reportado por **Martínez, 2017** a nivel nacional va desde un color 4 de PRORESOL Morelia hasta un 6 en Ciudad Hidalgo Michoacán. Los reportados en este trabajo van desde los 4 en el tratamiento de ácido benzoico hasta un color de 7 en sulfato de potasio. A nivel mundial lo reportado por **Coppen y Hone, 1995** va desde 7 en China hasta el 8 de Indonesia. La colorimetría de *Pinus Oocarpa* estimulada con ácido sulfúrico al 70 % + caolín de **Espinoza, 2005** presentó un color de 3 mientras que, en esta misma especie, pero con una estimulación al 70 % de ácido sulfúrico.

Tabla 18 Comparación de los índices de refracción del aguarrás obtenido en el laboratorio con los encontrados en la literatura

Especie	Estimulante	Índice de refracción	Referencia
<i>Pinus caribaea</i> var. <i>Bahamensis</i>	Ácido sulfúrico 50 %	1.4700	Brito et.,al 1978
<i>Pinus elliottii</i> var. <i>Elliottii</i>	Ácido sulfúrico 50 %	1.4698	Brito et.,al 1978
<i>Pinus Oocarpa</i>	Ácido sulfúrico 50 %	1.4712	Brito et.,al 1978
<i>Pinus kesiya</i>	Ácido sulfúrico 50 %	1.3683	Brito et.,al 1978
<i>Pinus caribaea</i> var. <i>caribaea</i>	No aplica	1.468	Pastor y Bustamante, 2001
<i>Pinus Oocarpa</i>	Ácido sulfúrico 70 + Caolín	1.523	Espinoza, 2005
<i>Pinus Oocarpa</i>	Ácido sulfúrico 50 %	1.519	Alcedo et.,al 2017
<i>Pinus pringlei</i> Shaw	Ácido benzoico	1.4734	Este proyecto
<i>Pinus pringlei</i> Shaw	Sulfato de potasio	1.4710	Este proyecto
<i>Pinus pringlei</i> Shaw	No aplica	1.4733	Este proyecto

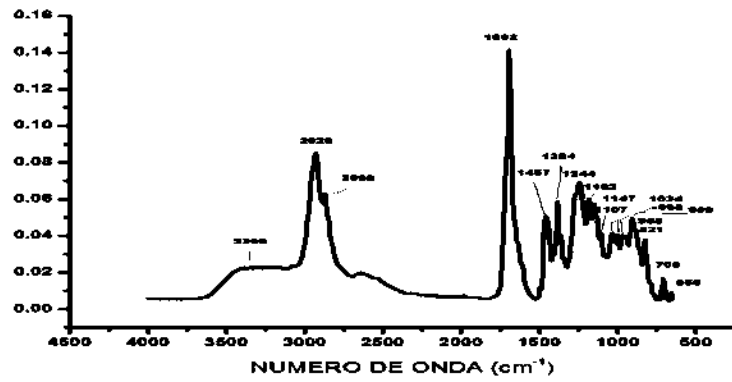
En la **tabla 21** referente a los índices de refracción, los cuales son catalogados por **Rosinnet, 2005**, (ver **tabla 8**), el aguarrás extraído fue de primer grado en los tres tratamientos ya que está en el intervalo de 1.4710 hasta 1.5100. Mientras los reportados por **Brito et.,al 1978** fueron de super grado, los cuales entraron dentro de rango 1.4670-1.4710 con excepción de la especie *Pinus Oocarpa* que fue reportado como primer grado. La *Pinus Oocarpa* reportado por **Espinoza, 2005** estimulado con ácido sulfúrico al 70 % + Caolín, considerado un pesado grado.

Tabla 19 Comparación de las composiciones detectadas por el cromatógrafo de gases de los diferentes tratamientos con los representados en la literatura.

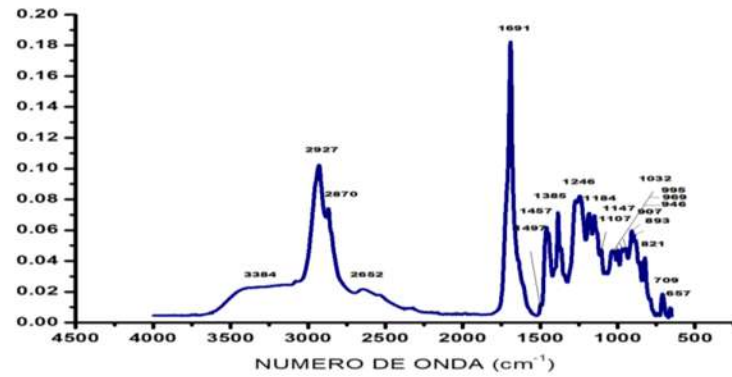
COMPUESTO	Tratamiento			
	Control	Ácido benzoico	Sulfato de potasio	PRINGLEI SHAW (Iliof y Mirov's 1961)
	Porcentaje del Compuesto %			
α -PINENO	76.8	72.5	76	73
β PINENO	2.2	5.8	2.4	3
LONGIFOLENO	5	6.2	4.6	6
3-CARENO	4	3.8	4.8	11
METIL CHAVICOL	3	2.7	2.7	2.5
LIMONENO	2.4	2.2	2.2	1.28
CANFENO	1.5	1.2	1.2	-
β -MIRCENO	0.7	1	1.5	-
TERPINOLENO	0.7	0.7	1	1
OTROS	4.3	3.9	3.8	2.7

En la **tabla 22** se muestran los diferentes compuestos detectados en la cromatografía de gases acoplada a masas, hubo una disminución en el tratamiento con ácido benzoico de α -PINENO con 72.5 %, en comparación con el control que presentó un 76.8 % y el sulfato con 76 %. Sin embargo, en el tratamiento de ácido benzoico se presentó un incremento en β -PINENO con 5.8 %, mientras que el control presentó un 2.2 % y el tratamiento de sulfato de potasio un 2.4 %. El compuesto 3- CARENO presentó un ligero incremento en el tratamiento de sulfato de potasio en comparación con el tratamiento de ácido benzoico con 3.8 %. Sin embargo, lo reportado por **Iliof y Mirov's, 1961** en 3-CARENO fue de 11 %, mientras en α -PINENO y β PINENO presentaron 73 % y 2 % respectivamente. Los compuestos detectados en las cromatografías y no en la literatura fueron CANFENO y el β -MIRCENO.

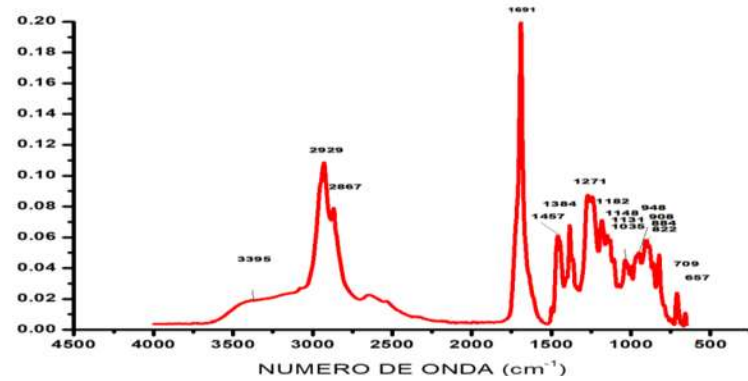
Control



Ácido benzoico



Sulfato de potasio



PRORESOL Morelia
Arreola, 2019

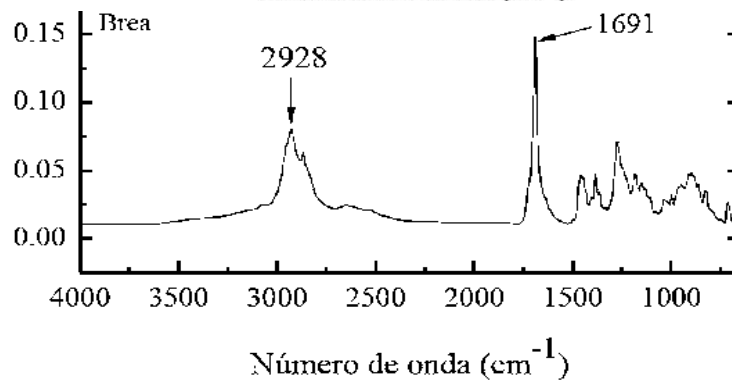


Figura 25 FTIR de la brea no estimulada, estimulada y la comercial.

La **figura 24** muestra los diferentes espectros donde se observa una señal más intensa en los tres experimentos de este ensayo en entre $3380 - 3395 \text{ cm}^{-1}$ correspondiente a los grupos hidroxilos de igual manera hay un incremento en la señal a 1692 cm^{-1} del grupo C=O (**Arán, 2000**). En las señales de estos compuestos los cuales presentan flexiones asimétricas y simétricas del grupo metilo $-\text{CH}_3$ bandas 1458 y 1385 cm^{-1} , presentaron una intensidad media (**Torres, 2015**). El enlace C-OH presenta una vibración de estiramiento por los puentes de hidrogeno intramolecular este se detectó entre $1271 - 1273 \text{ cm}^{-1}$, característicos de los ácidos resínicos se detectaron entre $1150 - 1180 \text{ cm}^{-1}$. Con estos espectros se determinaron las diferentes intensidades de los grupos funcionales y con ello se pudieron determinar incrementos en las señales de breas provenientes de resina estimulada y no estimulada, comparando lo anterior con brea comercia en este caso, de PRORESOL Morelia realizado por **Arreola, 2019**, donde, se puede observar que sí se presenta un incremento en los dos tratamientos que utilizaron estimulante. Las resinas estimuladas con sulfato de potasio y ácido benzoico presentaron un notorio incremento en la absorbancia de los diferentes grupos funcionales, mientras que la brea control y la de PRORESOL Morelia de **Arreola, 2019**, presentaron un comportamiento similar. En el tratamiento de sulfato de potasio presenta incremento en la señalización, debido a que hay una mayor proporción de ácido abiético.

Sin embargo, para determinar si presentó un el incremento del ácido abiético se debería realizar una prueba cuantitativa como una cromatografía de gases acoplada a masas para determinar los porcentajes de composición de la brea y así determinar qué efecto presentaron los estimulantes.

Coefficientes de correlación Pearson, N = 9

Prob > |r| suponiendo H0: Rho=0

	Diam	Edad	pica	res	rendbrea	rendagu	indacido	indacib	abland	color	refra	
Diam	1	0.13275	0.54907	-0.45722	-0.04152	0.18122	0.17985	0.40776	0.09974	0.54051	-0.42167	
		0.7335	0.1257	0.216	0.9155	0.6408	0.6433	0.276	0.7985	0.133	0.2583	
Edad		1	-0.38603	0.13321	-0.19727	-0.07344	0.48635	0.55943	0.52159	-0.19884	0.7335	
			0.3048	0.7326	0.6109	0.8511	0.1843	0.1173	0.1498	0.608	0.7335	
pica			1	-0.3524	0.3199	-0.00636	0.12517	0.21824	0.23178	0.3048	0.54907	
				0.3523	0.4014	0.987	0.7483	0.21824	0.52159	0.608	0.1257	
res				1	0.48365	-0.57076	0.63947	0.4654	0.52331	0.0993	0.13321	
					0.1871	0.1085	0.0637	0.2068	-0.09837	0.5485	0.216	
rendbrea					1	-0.91852	0.33171	0.31646	0.41331	0.41543	-0.04152	
						0.0005	0.3832	0.4067	0.2689	0.2661	0.6109	
rendagu						1	-0.36606	-0.3475	-0.46535	-0.14564	0.18122	
							0.3326	0.3595	0.2068	0.7085	0.6408	
indacido							1	0.8901	0.85142	0.04341	0.17985	
								0.0013	0.0036	0.9117	0.6433	
indacib								1	0.90931	0.30844	0.40776	
									0.0007	0.14129	0.55943	
abland									1	0.18927	0.09974	
										0.4792	0.7985	
color										1	0.54051	
											0.133	
refra											1	
												0.2583

Tabla 20 correlación entre los tratamientos y las pruebas realizadas a los productos de destilación.

En la **tabla 20** se muestra la correlación de forma directa entre las diferentes variables marcadas con un ovalo y donde se presentó una diferencia significativa los tratamientos de rendimiento de aguarrás y rendimiento de brea con un grado de significancia de 0.0005, otra correlación fue la del índice de acidez de la brea con el índice de acidez de la oleorresina con una significancia de 0.0013, mientras que el punto de ablandamiento presentó correlación con el índice de acidez de la oleorresina con 0.0036 y el con índice de acidez de la brea con una significancia de 0.0007. Una correlación estadística muy interesante fue la del color con índice de refracción con una significancia de 0.0426.

9 CONCLUSIONES

1. Los estimulantes tanto el de sulfato de potasio como el de ácido benzoico presentaron gran efectividad en lo referente a rendimiento de oleorresina en comparación con el control, siendo el tratamiento de mayor rendimiento el de ácido benzoico.
2. El uso de estimulantes no causó efecto en el color Gardner.
3. En el rendimiento de brea las muestras de oleorresina estimulada con sulfato de potasio presentaron mejores resultados.
4. En el rendimiento de aguarrás las muestras de oleorresina estimulada con ácido benzoico tuvieron mejoras respecto a control y a sulfato de potasio.
5. Respecto a los índices de acidez, tanto en oleorresina como en brea, el estimulante que provocó un aumento fue el de sulfato de potasio.
6. En las pruebas de punto de ablandamiento las muestras de brea obtenida a partir de resina estimulada, no se presentaron diferencias significativas entre los tratamientos con estimulantes y el control.
7. En el índice de refracción, no hay diferencia significativa entre el aguarrás que proviene de oleorresina de los dos estimulantes, pero si en comparación con los controles, ya que estos últimos presentaron menor índice de refracción.
8. En la prueba de FTIR de la brea obtenida a partir de la destilación de oleorresina, se presentó un incremento en la señalización de los ácidos resínicos del tratamiento con sulfato de potasio.
9. En la cromatografía de gases acoplada a masas se encontró un aumento de más del 2 % β -PINENO en el aguarrás obtenido de oleorresina estimulada con ácido benzoico, en los otros dos tratamientos no hay diferencias.

En la **tabla 23** se resumen los resultados más importantes y de mayor aplicación para la industria resinera, lo que permitirá a un resinero cuyo predio tenga mayoritariamente *Pinus pringlei* Shaw, elegir la formulación de estimulante que mejor le convenga para la comercialización su oleorresina.

Tabla 21 parámetros de interés a mejorar con la aplicación de los estimulantes en la resinación.

Estimulantes	Parámetros de interés a mejorar					
	Rendimiento	% brea	% aguarrás	Índice de acidez	Índice de refracción	% β PINENO
Ácido benzoico	Alto	Bajo	Alto	Bajo	Alto	Alto
Sulfato de potasio	Medio	Alto	Bajo	Medio	Medio	Normal

10 Recomendaciones

1. Aplicar los estimulantes en un mayor número de árboles resineros y realizar un control sin reactivo solo la base (cascarilla de arroz).
2. Realizar las destilaciones en la industria o con vapor vivo, ya que este experimento fue en laboratorio.
3. Seguir buscando alternativas para la creación de nuevos estimulantes y con ellos ayudar a la industria resinera.
4. Realizar un análisis cuantitativo de los ácidos resínicos presentes en la brea, para determinar su proporción y los tipos de ácidos presentes, si cambian con la utilización de estimulantes.

11 BIBLIOGRAFÍA

- Abad, A., Arno, M., Domingo, L. R., & Zaragoza, R. J. (1985). Synthesis of (+)-podocarp-8 (14)-en-13-one and methyl-(+)-13-oxo-podocarp-8 (14)-en-18-oate from abietic acid. *Tetrahedron*, *41*(21), 4937-4940.
- Adams, T. B., Gavin, C. L., McGowen, M. M., Waddell, W. J., Cohen, S. M., Feron, V. J., ... & Smith, R. L. (2011). The FEMA GRAS assessment of aliphatic and aromatic terpene.
- Alcedo, J. C. R., Cueva-Gálvez, G. E., & Mora, H. E. G. (2017). Evaluación de la oleoresina de *Pinus oocarpa* en la zona de Oxapampa, Pasco, Perú. *Revista Forestal del Perú*, *32*(1), 45-55.
- Anónimo. 1980. Situación de la industria resinera en México. 2a. ed. Instituto Nacional de Investigaciones Forestales. Publicación Especial No. 11. México, D.F. 130 pp.
- Arán, F. (2000). *Síntesis y caracterización de poliuretanos termoplásticos que contienen resinas de colofonia y su aplicación como adhesivos*. Tesis doctoral. Departamento de Química Inorgánica. Universidad de Alicante. España.
- Arias T., A. A. y A. Chávez L. (2006). Resina: entre la madera y el desarrollo comunitario integral. *Biodiversitas* 65: 1-7.
- Arreola E. (2019). Obtención y caracterización de un eco-surfactante basado en colofonia/polioles (tesis de maestría). Universidad Michoacana de San Nicolas de Hidalgo, Michoacán, México.

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.

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

ASTM D4124 – 09 (2018) Standard Test Method for Separation of Asphalt into Four Fractions.

Bäck, J., Aalto, J., Henriksson, M., Hakola, H., He, Q., & Boy, M. (2012). Chemodiversity of a Scots pine stand and implications for terpene air concentrations. *Biogeosciences*, 9(2), 689-702.

Bárcenas, A. (1991). *Técnica de resinación: Sistema Americano de copa y canal (Cup and gutter)*.

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

Brito, J. O., Barrichelo, L. E. G., & Gutierrez, L. E. (1980). Qualidade do breu e terebintina de pinheiros tropicais. *IPEF, Piracicaba*, (21), 55-63.

Chae, H.S., Kieber, J.J., (2005). *Eto Brute?* Role of ACS turnover in regulating ethylene biosynthesis. *Trends Plant Sci.* 10, 291–296.

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 similarities of

- soluble and insoluble polylabdonoids isolated from Tertiary Class I resinites (vol 30, pg 635, 1999). *ORGANIC GEOCHEMISTRY*, 31(2-3), 243-243.
- Clifford, D. J., Hatcher, P. G., Botto, R. E., Muntean, J. V., Michels, B., & 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.
- CONAFOR 2012. La Producción de Resina de Pino en México. Primera Edición. México.
- Coppen, J. J. W., & Hone, G. A. (1995). Non-wood forest products 2. Gum naval stores: Turpentine and rosin from pine resin. *Rome: FAO ix*.
- Correa, Á. M. (2011). *Curso de Anatomía e Identificación de la Madera*. Medellín, Colombia: Universidad Nacional de Colombia.
- Corredor, J. G., & Villa, R. S. (2014). Determinación de ácido abiético en colofonia extraída de la resina de *Pinus patula* presente en los bosques forestales caucanos empleando cromatografía líquida de alta resolución. *Journal de Ciencia e Ingeniería*, 6(1), 61-64.
- Crespo, Y. A., Abreu, L. C., Tiomnova, O. T., Vigueiras, A. C., Morales, J. E. T., & Suárez, R. C. (2007). Resina de Pino: Química verde y potencialidades biológicas. *Revista Cubana de Química*, 19(1), 91-93.
- Cunningham, A. (2012). Pine resin: biology, chemistry and applications. *Pine tapping recent advances*. Bosto: PCA, 1-8.
- Cunningham, A. P. (2009, October). Estado actual de la resinación en el mundo. In *XIII Congreso Forestal Mundial, Buenos Aires*.

- Donahue, J. K. 1989. The CAMCORE closed-cone pine seed collections in Central America and Mexico. CAMCORE Bull. Trop. For. 6. 25 pp.
- Espinoza Ortega, M. L. A. (2005). Influencia de tres variables en la obtención y propiedades físico-químicas de la oleorresina del *Pinus tecunumanii*.
- Fahn, A., 1982. Plant Anatomy, 3rd ed. Pergamon Press, Oxford. FAO, 1995. Flavor and Fragrances of Plant Origin. Non-Wood Forest Products 1. Natural Resources Institute, FAO, Rome.
- Farmer, E. E., Alméras, E., & Krishnamurthy, V. (2003). Jasmonates and related oxylipins in plant responses to pathogenesis and herbivory. *Current opinion in plant biology*, 6(4), 372-378.
- Ferreira, J. (2002). *Análise de Cadeia Produtiva e Estrutura de Custos do Setor Brasileiro de Produtos Resinosos*. Piracicaba. Estado de Sao Paulo. Brasil.
- Fischbach RJ, Zimmer I, Steinbrecher R, Pfichner A, Schnitzler JP (2000) Monoterpene synthase activities in leaves of *Picea abies* (L.) Karst. And *Quercus ilex* L. *Phytochemistry* **54**: 257–265
- Franceschi, V.R., Krokene, P., Christiansen, E., Krekling, T., (2005). Anatomical and chemical defenses of conifer bark against bark beetles and other pests. *New Phytol.* 167, 353–376.
- Füller, T. N., de Lima, J. C., de Costa, F., Rodrigues-Corrêa, K. C., & Fett-Neto, A. G. (2016). Stimulant Paste Preparation and Bark Streak Tapping Technique for Pine Oleoresin Extraction. In *Biotechnology of Plant Secondary Metabolism* (pp. 19-26). Humana Press, New York, NY.

- Fusatto, A. L. M., Castro, P. R. D. C., Cato, S. C., & Brito, J. O. (2013). Stimulating pastes on system for resin flow of *Pinus elliottii* var. *elliottii*. *Ciência Florestal*, 23(3), 483-488.
- González, M. H., Córdova Q R. (1994). *Resinación en Plantaciones de Pinus sp. En la zona de Cajamarca*. Informe Final.
- Hummel D.O. (1991), (3rd ed.) I. Band (Ed.), Atlas of polymer and plastics analysis, Vol. 1, Hanser Publishers, Munich, Vienna, New York, Barcelona (1991) pp. 243, 52.
- Iloff Jr, P. M., & Mirov, N. T. (1956). Composition of gum turpentine of pines XXVII. A report on three mexican pines: *Pinus pringlei* and *P. michoacana* from Michoacan and *P. arizonica* from Chihuahua. *Journal of the American Pharmaceutical Association*, 45(3), 167-170.
- Jantan, I., & Ahmad, A. S. (1999). Oleoresins of three *Pinus* species from Malaysian pine plantations. ASEAN Review of Biodiversity and Environmental Conservation (ARBEC), 1-9.
- Kossuth SV, Koch P (1989) Paraquat and CEPA stimulation of oleoresin production in lodgepole pine central stump-root system. *Wood Fiber Sci* 21:263–273.
- Koyama, H., Okawara, H., Kobayashi, S., & Ohno, M. (1985). An efficient conversion of 1-abietic acid to (+) 3-deoxyaphidicolin. *Tetrahedron letters*, 26(22), 2685-2688.
- Lombardero, M.J, Ayres, M.P., Ayres, B.D., (2006). Effects of fire and mechanical wounding on *Pinus resinosa* resin defenses, beetle attacks, and pathogens. *For. Ecol. Manag.* 225, 349–358.

- Luchi, N., Ma, R., Capretti, P., Bonello, P., (2005). Systemic induction of traumatic resin ducts and resin flow in Austrian pine by wounding and inoculation with *Sphaeropsis sapinea* and *Diplodia scrobiculata*. *Planta* 221, 75–84.
- Mancilla, G. A. V. Q. (2018). Evaluación del rendimiento y caracterización fisicoquímica de la colofonia de pino ocote (*pinus oocarpa schiede ex schltdl*) obtenida a escala piloto.
- Martin, D.M., Gershenzon, J., Bohlmann, J., (2003). Induction of volatile terpene biosynthesis and diurnal emission by methyl jasmonate in foliage of Norway spruce. *Plant Physiol.* 132, 1586–1599.
- Martínez, O., R. C. (2017). *Determinación de condiciones experimentales en la fase de purificación de oleoresina de pino, para la producción de brea con calidad comercial*. Morelia, Michoacán .
- Meza-Izquierdo, M. (1998). *Bioestimulantes, una oportunidad para incrementar los rendimientos de resina de pino (Pinus caribaeae Morelet, P. Tropicalis Morelet y P. Cubensis Griseb)*. Universidad Autonoma Chapingo, Chapingo (Mexico).
- Neves G, A. (2001). Análise económico-financeira da explorac;ao de *pinus* resinífero em pequenos módulos rurais. Sorocaba, Sao Paulo. Consultado 7 oct. 2005.
- NOM-026-SEMARNAT-2005.
- Okawara, H., Nakai, H., & Ohno, M. (1982). Synthesis of (–)-Warburganal and 4 α -methoxycarbonyl congener from 1-abietic acid. *Tetrahedron Letters*, 23(10), 1087-1090.

- Ortega M. M, Garrido S. Suárez M. A; Dpto. Técnico de la Asociación de Forestales de España (PROFOR). Pedro Camacho y Samuel Martínez. (2013). Guía básica de trabajos de resinación en pinares. España: ministro de agricultura, alimentación y medio ambiente.
- Osete-Cortina, L., & Doménech-Carbó, M. T. (2005). Analytical characterization of diterpenoid resins present in pictorial varnishes using pyrolysis–gas chromatography–mass spectrometry with on line trimethylsilylation. *Journal of Chromatography A*, 1065(2), 265-278.
- Osorio Pérez, C. M. (2006). Caracterización de oleoresina de la especie *Pinus caribaea* por el sistema de pica de corteza con ácido sulfúrico.
- Pastor Bustamante, J. F. (2001). Estudio de la calidad de la resina del *Pinus caribaea* var. *caribaea* y sus componentes. *Revista Chapingo Serie Ciencias Forestales y del Ambiente*, 7(2), 159-162.
- Pérez, C. M. O., Cueva-Gálvez, G. E., & Mora, H. E. G. (2016). Caracterización de la oleoresina de *Pinus caribaea* obtenido por sistema de pica de corteza con ácido sulfúrico. *Revista Forestal del Perú*, 31(2), 58-68.
- Pomayay, R. (1992). Estudio preliminar de la resina de *Pinus radiata* D. Don Song, Z. (1996) Processing and Chemical Modifications of Gum Oleoresins, Research Institute of Chemical Processing and Utilization of forest products. Nanjing, China, Chines Academy of Forestry.
- Rao, M. V., Lee, H. I., & Davis, K. R. (2002). Ozone-induced ethylene production is dependent on salicylic acid, and both salicylic acid and ethylene act in concert to regulate ozone-induced cell death. *The Plant Journal*, 32(4), 447-456.

- Reyes-Ramos, A., Sánchez-Vargas, N. M., de León, J. C., & Fabián-Plesníková, I. (2017). Miniresinación Temprana de *Pinus oocarpa* Schiede ex Schltdl. en vivero. *Biológicas Revista de la DES Ciencias Biológico Agropecuarias Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo*, 18(2), 36-39.
- Rodrigues KCS, Apel MA, Henriques AT, Fett-Neto AG (2011) Efficient oleoresin biomass production in pines using low cost metal containing stimulant paste. *Biomass Bioenergy* 3:4442–4448.
- Rodrigues KCS, Azevedo PC, Sobreiro LE, Pelissari P, Fett-Neto AG (2008) Oleoresin yield of *Pinus elliottii* plantations in a subtropical climate: effect of tree diameter, wound shape and concentration of active adjuvants in resin stimulating paste. *Ind Crop Prod* 27:322–327.
- Rodrigues KCS, Fett-Neto AG (2009) Oleoresin yield of *Pinus elliottii* in a subtropical climate: seasonal variation and effect of auxin and salicylic acid based.
- Rojo, E., Solano, R., & Sánchez-Serrano, J. J. (2003). Interactions between signaling compounds involved in plant defense. *Journal of Plant Growth Regulation*, 22(1), 82-98.
- Rosinnet. (2005). Handbook. (en línea). Consultado en jun. (2005).
- Serrada Hierro R. (2007). Apuntes de selvicultura. E.U.I.T. Forestal Universidad Politécnica de Madrid, p.379-390.
- Stacey, R. J., Cartwright, C. R., & McEwan, C. (2006). Chemical characterization of ancient mesoamerican ‘copal’ resins: preliminary results. *Archaeometry*, 48(2), 323-340.
- Sanderman W. (1960). Naturharze terpenol tallol. Springer Verlag, Berlin /Gottinger/Heidelberg,

- Tadesse, W., Alia, R., Pardos, J. A., Gil, L., & Auñon, F. J. (2001). Evaluación precoz de la producción de miera en *Pinus pinaster* Ait. *Forest Systems*, 10(1), 141-150.
- Tápanes R, Rosado A, Schmidt W, Schubert D. (1983). Oleorresinas de pinos cubanos. Caracterización e identificación de sus principales constituyentes. *Revista CENIC*. 14 (2): 265.
- Tejedor, M. C. y Martínez, Z. P. (1994). Guía universitaria: Nuevas técnicas de resinación. Universidad de Valladolid. Departamento de Producción Vegetal y Silvopascicultura. ES.
- Tiomnova, O. T., Morales, J. E. T., Jorge, A. S. S., & Chanfrau, E. R. (2016). Evaluación del tiempo de destilación y el tratamiento hidrotermal sobre la obtención de colofonia y trementina a partir de resina de pino cubano.
- Tisdale, R.A., Nebeker, E., Hodger, J.D., (2003). The role of oleoresin flow in the induced response of loblolly pine to a southern pine beetle associated fungus. *Can. J. Bot.* 81, 368–374.
- Torres, S., Romero, C., & Mariangel, B., (2015) EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES REOLÓGICAS DE DISPERSIÓN DE COLOFONIA MODIFICADA EN SOLVENTE DE BAJO PUNTO DE FUSIÓN.
- Turner, J.G., Ellis, C., Devoto, A., (2002). The jasmonate signal pathway. *Plant Cell*. 14, S153-164.
- Veysey, J., Ayres, M.P., Lombardero, M.J., Hofstetter, R.W., Klepzig, K.D., 2003. Relative suitability of Virginia pine and Loblolly pine as host species for *Dendroctonus frontalis* (Coleoptera: Scolytidae). *Environ. Entomol.* 32, 668–679.

Wolter KE, Zinkel DF (1984) Observations on the physiological oleoresin synthesis in *Pinus resinosa*. Can J For Res 14:452–458.

Zinkel, D. Russell, J. (1989), Naval Stores. *Production, Chemistry and Utilization*. New York. 1989.

11.1 Páginas web

<https://www.cedrosa.com.mx/info/a778.htm>