



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN  
NICOLÁS DE HIDALGO.



FACULTAD DE QUÍMICO FARMACOBIOLOGÍA.

Estudio físico-químico preliminar de productos derivados de la resina de  
*Pinus pringlei* Shaw.

TESIS PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
QUÍMICO FARMACOBIOLOGO.

P R E S E N T A:

Jorge Luis Meza Colin

DIRECTORES:

D.Q. MARIO ARMANDO GÓMEZ HURTADO

M.C. GERMÁN ROJAS RODRÍGUEZ

Morelia, Michoacán.

Octubre, 2022

Dedicatoria

A mis padres: Constantino José Luis Meza Ordoñez y Natalia Georgina Colin Castillo.

A mi tía Sara Colin Castillo.

## **Agradecimientos**

A mi familia en especial, quienes han estado siempre ahí desde el inicio en mi educación, ya que sin su apoyo en los momentos más difíciles no lo hubiera logrado.

A mi madre, quien ya no está presente, pero siempre confío en mí y dejo los valores que me han formado como persona hasta el día de hoy.

A mi padre, quien desde siempre me ha dado su apoyo en los buenos y malos momentos, por creer en mí y fomentar esa curiosidad de siempre querer saber y conocer más.

A mi tía Sara, que ha estado siempre presente y ha sido como una madre para mí en todo momento, por siempre poder recurrir a ella.

A mis hermanos María, Carlos y Alejandro; y a mis primas Vanessa y Valeria, quienes siempre están ahí, y a pesar de discusiones sé que siempre podré contar con ellos

A mis maestras Silvia Vigil (Maestra en secundaria) y Berenice Cervantes (Maestra en Preparatoria), que las recuerdo con cariño, ya que se ellas iniciaron y despertaron en mi la curiosidad y amor por la química al inicio de mi educación superior.

A mis compañeros de la sección 04 de la Facultad de Químico Farmacobiología generación 2016-2021; que más tarde se convirtieron en grandes amigos: Brenda B., Kassandra, José E., Mitzi, Brenda V., Xiadani, Angeles, Alma y Norma.

A la Facultad de Químico Farmacobiología que se convirtió en una segunda casa y permitió mi preparación.

A mis compañeros de laboratorio Gu Yen, Omar y Esmeralda; quienes comenzaron como compañeros y más tarde se convirtieron en Amigos.

A la Facultad de Ingeniería en Tecnología de la Madera por haberme prestado sus instalaciones para la realización de esta tesis.

A mi asesor el D.Q. Mario Armando Gómez Hurtado y coasesor M.C. Germán Rojas Rodríguez que estuvieron en todo momento al realizar este proyecto.

A mis revisores de tesis: D.C. Rosa Elva Norma Del Río Torres, M.C. Flora María Cabrera Matías, M.C. Abril Munro Rojas, D.Q. Gabriela Rodríguez García, Q.F.B. Ernesto Rincón Anaya, por tomarse el tiempo en la revisión de esta tesis.

Por último, quiero agradecerme a mi por haber logrado llegar hasta aquí.

## ÍNDICE

RESUMEN.....	6
1 INTRODUCCIÓN .....	8
2.1 Resinas vegetales.....	9
2.2 Resina de pino y composición química.....	9
2.3 Obtención de la resina o resinación.....	10
2.4 Destilación.....	11
2.5 Destilación de la resina .....	12
2.6 Usos y aplicaciones de la resina .....	13
2.7 Situación del mercado de la resina en México .....	14
2.8 <i>Pinus pringlei</i> Shaw .....	15
3 JUSTIFICACIÓN .....	16
4 HIPÓTESIS.....	17
5 OBJETIVOS .....	17
5.1 Objetivo general .....	17
5.2 Objetivos particulares.....	17
6 METODOLOGÍA .....	18
7 PARTE EXPERIMENTAL.....	19
7.1 Recolección de muestra.....	19
7.2 Calentamiento y filtración .....	19
7.3 Destilación simple .....	19
7.4 Destilación por arrastre de vapor.....	20
7.5 Prueba ASTM D 1639-90. Determinación de número de ácido .....	20
7.6 Prueba ASTM D 1544. Determinación de color en la escala de Gardner .....	21
7.7 Prueba ASTM E-28-87. Prueba de ablandamiento o <i>Ring and Ball Apparatus</i> .....	22
7.8 Índice de refracción.....	22
7.9 Cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masa del aguarrás. Composición química del aguarrás. ....	23
8 RESULTADOS.....	24
8.1 Rendimientos de brea y aguarrás utilizando destilación por arrastre de vapor (DV) y destilación simple (DS). ....	24
8.2 Prueba ASTM D 1639-90. Determinación de número de ácido .....	24
8.3 Prueba ASTM D 1544. Determinación de color en la escala de Gardner. ....	25
8.4 Prueba ASTM E-28-87. Prueba de ablandamiento o <i>Ring and Ball Apparatus</i> .....	25
8.5 Índice de refracción del aguarrás. ....	26

8.6 Composición química del aguarrás. ....	26
9 DISCUSIÓN DE RESULTADOS. ....	29
10 CONCLUSIÓN. ....	33
11 BIBLIOGRAFÍA.....	34

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Principales metabolitos secundarios de la resina. ....	10
Figura 2 Equipo de destilación simple. (Corredor & Villa, 2014). ....	12
Figura 3 Equipo de destilación por arrastre de vapor. (Modificado de Corredor & Villa, 2014) ....	13
Figura 4 Aplicaciones industriales de la resina de pino (Tallería et al., 2018). ....	14
Figura 5 Secuencia de pasos realizados en el proceso de experimentación. ....	18
Figura 6 Obtención de resina de <i>Pinus pringlei</i> Shaw mediante el método francés o Hugues. ....	19
Figura 7 Destilación simple.....	19
Figura 8 Destilación por arrastre de vapor. ....	20
Figura 9 Aguarrás y brea. ....	20
Figura 10 Titulación para determinación de número de ácido a brea de <i>Pinus pringlei</i> Shaw. ....	21
Figura 11 Comparación de disco de Gardner con la muestra obtenida.....	21
Figura 12 Equipo para determinación de ablandamiento "ring and ball apparatus". ....	22
Figura 13 Refractómetro de la marca ATAGO, modelo pocket PAL-BX/RI. ....	22
Figura 14 Cromatógrafo de gases Thermo Scientific.....	23
Figura 15 Gráfica de para determinar diferencias significativas entre ambos métodos.....	24
Figura 16 Gráfica para determinar diferencias significativas en el índice de refracción del aguarrás entre ambos métodos.....	26
Figura 17 Estructuras moleculares del aguarrás de la especie <i>Pinus pringlei</i> Shaw por DV y DS. ..	27
Figura 18 Cromatograma de metabolitos secundarios en DS (A) y DV (B).....	28

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Distribución y número de caras, según la clase en método francés o Hugues modificado para México (CONAFOR, 2012). ....	11
Tabla 2 Propiedades y aplicaciones de la brea dentro de la industria (Respol, 2022).....	14
Tabla 3 Comparativo entre el rendimiento de brea y aguarrás en destilación por arrastre de vapor y destilación simple. ....	24
Tabla 4 Comparativo en determinación de color en DV y DS.....	25
Tabla 5 Comparativo en punto de ablandamiento de la brea obtenida en destilación por arrastre de vapor y destilación simple.....	25
Tabla 6 Comparativo de índices de retención del aguarrás en DV y DS. ....	26
Tabla 7 Comparación de los metabolitos secundarios por medio de cromatógrafo de gases acoplada a espectrometría de masa del aguarrás de la especie <i>Pinus pringlei</i> Shaw, obtenido por destilación simple y por arrastre de vapor. ....	27
Tabla 8 Resultados experimentales de rendimiento de brea y aguarrás, y su comparación con otras especies/autores. ....	29
Tabla 9 Índice de número de ácido de resultados encontrados en la literatura comparados con los obtenidos. ....	30
Tabla 10 Comparación de la colorimetría de Gardner obtenidas en el laboratorio con diferentes especies encontradas en la literatura. ....	31
Tabla 11 Punto de ablandamiento de los resultados obtenidos en el laboratorio en comparación con la literatura. ....	31
Tabla 12 Comparación de los índices de refracción del aguarrás obtenido en el laboratorio con los encontrados en la literatura. ....	32

## RESUMEN

En este proyecto se evaluaron las propiedades físico-químicas de la brea y el aguarrás obtenidas al aplicar dos métodos de destilación distintos para la separación de la resina de *Pinus pringlei* Shaw, por medio de destilación por arrastre de vapor (DV) y destilación simple (DS) para obtener la brea y aguarrás. Los parámetros analizados fueron rendimiento, determinación de número de ácido, color y ablandamiento de la brea. Mientras que al aguarrás se le determinó rendimiento, índice de refracción y su composición química mediante cromatógrafo de gases acoplada a espectrometría de masa. Se observaron diferencias en propiedades, la brea obtenida mediante DV presentó un número de ácido mayor en comparación con la destilación simple DS. El índice de refracción del aguarrás presentó una diferencia, donde el aguarrás obtenido por arrastre de vapor presentó valores más próximos a los solicitados en la industria comercial. Al analizar el aguarrás a través de cromatografía de gases acoplado a masa, se observó que su composición química ambas compartían la presencia de algunos metabolitos secundarios; sin embargo, estos se encontraron en distintas concentraciones; para el caso del aguarrás obtenido por DV el *cis*-Verbenol se encontró en mayor proporción, mientras en el aguarrás obtenido por DS predominó la presencia de Longifoleno.

**Palabras clave:** *Pinus pringlei* Shaw, destilación por arrastre de vapor, destilación simple, resina, aguarrás, brea, *cis*-Verbenol, Longifoleno.

## ABSTRACT

In this project, the physical-chemical properties of the pine pitch and turpentine obtained by applying two different distillation methods for the separation of the *Pinus pringlei* Shaw resin were evaluated, by means of steam distillation (DV) and simple distillation (DS) to obtain the pitch and turpentine. The parameters analyzed were yield, determination of acid number, color and softening of the pitch. While turpentine yield, refractive index and chemical composition were determined by gas chromatograph coupled to mass spectrometry. Differences in properties were observed, the pine pitch obtained by DV presented a higher acid number compared to the simple distillation DS. The turpentine refractive index presented a difference, where the turpentine obtained by steam dragging presented values closer to those requested in the commercial industry. When analyzing the turpentine through gas chromatography coupled to mass spectrometry, it was observed that their chemical composition both shared the presence of some secondary metabolites; however, these were found in different concentrations; in the case of turpentine obtained by DV, *cis*-Verbenol was found that as major component, while in turpentine obtained by DS, the presence of Longifolene predominated.

**Keywords:** *Pinus pringlei* Shaw, steam distillation, simple distillation, resin, turpentine, pine pitch, turpentine, *cis*-Verbenol, Longifolene.

## 1 INTRODUCCIÓN

La resina del género *Pinus* es una sustancia viscosa que fluye del tronco; tanto de forma natural o por medio de una incisión (CONAFOR, 2012). Se caracteriza por ser densa, pegajosa, opaca y lechosa (Corredor & Villa, 2013). Es formada por una mezcla compleja de terpenos, ácidos resínicos y compuestos neutros (CONAFOR, 2012).

Históricamente la industria resinera en México comenzó a desarrollarse a inicios del siglo XX, esto ocasionado en su mayoría por empresarios norteamericanos y españoles, ya que durante esos años se atravesaba una búsqueda de nuevos sitios de resinación para poder satisfacer la demanda de aguarrás y colofonia (Delgado, 2020).

De acuerdo a los datos del anuario estadístico de producción forestal 2018, en México se produce aproximadamente 24,205 toneladas de resina, la producción se concentra principalmente en el estado de Michoacán con el 93% de la producción, seguido por Estado de México, Oaxaca y Morelos. México a nivel mundial hasta el 2012 ocupaba el quinto lugar en obtención de Productos Forestales No Maderables (Cunningham, 2012).

Dentro de las especies resineras de mayor importancia se encuentra el *Pinus pringlei* Shaw, el cual es un pino endémico de México, esta especie de pino se encuentra en los estados de Michoacán, Guerrero, Oaxaca, Estado de México, Morelos, Puebla y Tlaxcala (Donahue, 1989).

En la actualidad, un campo de gran importancia para la industria del aguarrás y la brea, estos productos presentan un gran impacto en la industria química, de la cual se derivan productos como: pinturas, barnices, jabones, productos farmacéuticos, cosméticos, tintas de impresión, entre otros (CONAFOR, 2012). Sin embargo, la situación actual en México muestra que son pocas las empresas que se dedican a la producción de aguarrás y brea.

En este proyecto de investigación se describen dos métodos de extracción para la resina de la especie *Pinus pringlei* Shaw, aplicando las técnicas de destilación por arrastre de vapor (DV) y destilación simple (DS).

Una vez separadas los dos productos principales de la resina que son el aguarrás la parte volátil y la brea la parte no volátil, se realizaron análisis físico-químicos, de acuerdo a la norma de la Sociedad Estadounidense para Pruebas y Materiales, por sus siglas en inglés (American Society for Testing and Materials o ASTM International) en cada una de las pruebas, y la composición química del aguarrás obtenido.

## 2 ANTECEDENTES

### 2.1 Resinas vegetales

Las resinas vegetales que se describen son principalmente las que son exudadas en forma de látex a través de cortes o heridas en las cortezas de tallos con gran uso industrial. Algunas sustancias resinosas producidas por las plantas son utilizadas por el hombre como son las ceras, las gomas y la resina (Alvarado *et al.*, 2010).

Las ceras de origen natural son una compleja combinación de compuestos orgánicos de peso molecular elevado. En general, son los ésteres el producto de la reacción de ácidos grasos con alcoholes de peso molecular elevado, monovalentes de cadena lineal, y también algunos son hidrocarburos de 30 carbonos o más. Las ceras en general tienden a ser sólidas y duras a temperatura ambiente, y son altamente insolubles en medios acuosos (Herrera, 2018).

Las gomas son formadas por el resultado de la desintegración de tejidos internos, principalmente desarreglos fisiológicos o patológicos en las plantas, lo que produce una descomposición en las paredes y su contenido celular; a este proceso se le conoce como gomosis o degeneración gomosa (Esau, 1976; Mauseth, 1988; Langenheim, 2003). Estas gomas presentan un alto contenido de azúcares como, arabinosa, glucosa, manosa y xilosa, con una ligera relación con las pectinas. estas mismas también se caracterizan por formar disoluciones coloidales viscosas (Simpson, 2001; Langenheim, 2003). Algunos tipos de gomas que se pueden encontrar son: Goma de mezquite *Prosopis* sp, goma de guar, goma arábiga, goma de tragacanto, goma karaya, goma xantano. Algunas de estas gomas al entrar en contacto con el agua se hinchan provocando la formación de geles (Alvarado *et al.*, 2010).

Las resinas se encuentran catalogadas como naturales y sintéticas, estas primeras en resinas típicas como el copal y la colofonia, goma-resinas, por ejemplo, la mirra y asafétida, óleo-resinas como la copaiba y trementina, los bálsamos y las gluco-resinas. Mismas que también son clasificadas en resinas duras y suaves, donde, las resinas duras generalmente son solubles en alcohol y tienen un relativo punto fusión alto, a pesar de no ser una regla general, algunas de estas resinas son solubles en aceites y agua, mientras que las resinas suaves cuentan con un alto contenido en aceites esenciales (Quiroz & Magaña, 2015; FAO, 1995).

### 2.2 Resina de pino y composición química

La resina es un producto Forestal No Maderable obtenido de algunas especies de pinos. Sus derivados, en una primera fase, son brea y aguarrás. La resina es una sustancia viscosa, la cual fluye del tronco

de algunas especies de *Pinus* y *Abies*; se obtiene mediante una incisión a la corteza (CONAFOR, 2012). La resina cruda es densa, pegajosa, opaca y de coloración lechosa (Gallo & Sarria 2013). La resina se produce por la ruptura de los canales resiníferos, provocando que fluya al exterior, ya que normalmente se encuentra a altas presiones. Sus funciones biológicas son la reserva y la cicatrización (Vázquez-González *et al.*, 2020; Franceschi). Es una resina vegetal, que se clasifican como: Oleorresinas (oleorresinas, oleorresinas de madera y resinas tall oil,) dammar y copales (González & Cordova, 1994)

La resina está compuesta por una mezcla de terpenos, ácidos resínicos, sustancias neutras y en menores cantidades mono y sesquiterpenos (figura 1); en proporciones que van de 60-75% de ácidos, 10-15% de trementina y agua, y de 5-10% de sustancias neutras (CONAFOR, 2012). Las resinas no son polímeros de hidrocarburos, sino moléculas que se caracterizan por tres anillos formados de seis carbonos, algunos dobles enlaces y un grupo de ácido carboxílico (Tallería *et al.*, 2018).

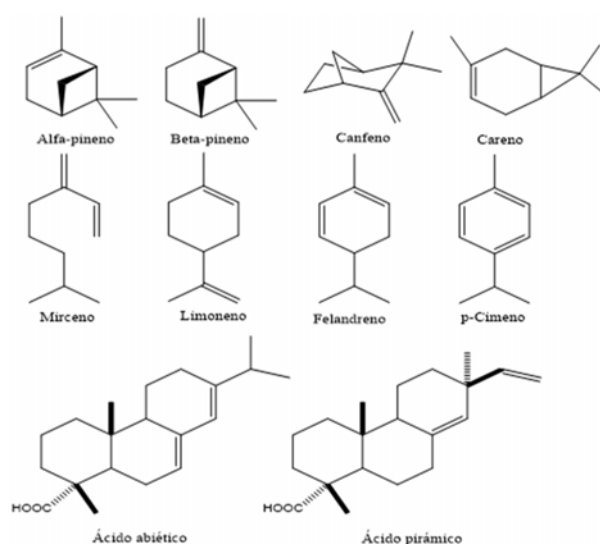


Figura 1 Principales metabolitos secundarios de la resina.

### 2.3 Obtención de la resina o resinación

En México el método de resinación utilizado es el Método Tradicional Francés modificado para México, en árboles mayores a 30 cm de diámetro (NOM-026-SEMARNAT-2005).

La técnica de aprovechamiento de resina de pino consiste en realizar una o más incisiones en forma de canalillo a lo largo del fuste de un árbol llamadas caras de resinación, las cuales deben estar separadas por espacios llamados entre caras.

Como se puede observar en la tabla 1, el número máximo de caras ésta determinado por el diámetro del árbol por aprovechar, el cual debe ser medido a 1.3 m de altura a partir de la base del tronco.

Tabla 1 Distribución y número de caras, según la clase en método francés o Hugues modificado para México (CONAFOR, 2012).

Diámetro (cm)	Número máximo de caras vivas por árbol
25.0 – 32.5	1
32.6 – 42.5	2
42.6 – 52.5	3
52,6 y mayores	4

En el caso de la resinación intensiva, el número de caras vivas por árbol ésta determinado únicamente por la anchura de las entre caras la cual no debe ser menor de 10 cm.

- El ancho máximo de las caras es de 10 cm.
- El ancho mínimo de la entre cara es de 10 cm.
- Una vez eliminada la corteza, la profundidad máxima de una cara es de 2 cm. excepto para la apertura de cara, la cual podrá ser hasta de 3 cm.
- La longitud máxima de apertura anual de una cara es de 50.0 cm y la longitud total podrá ser hasta de 3 m, sin exceder un tercio de la altura total del árbol.
- En caso de que la resinación se lleve en un área natural protegida o en alguna especie sujeta a protección especial, se debe observar lo establecido en la legislación aplicable en la materia (Diario Oficial de la Federación, 2006).

## 2.4 Destilación

La destilación es una de las operaciones unitarias más utilizadas en la industria química, petroquímica, alimentaria, farmacéutica y cosmética para la separación de componentes en mezclas líquidas miscibles mediante la ebullición de sus vapores.

Hasta donde se tiene conocimiento, fueron los alquimistas egipcios quienes comenzaron con la creación de aparatos para vaporizar sustancias volátiles; un ejemplo de ello, era la obtención de agua potable a partir de agua de mar y mercurio a partir de cinabrio.

Los alquimistas griegos, en el siglo I, inventaron el alambique o destilador, el cual está compuesto de tres partes: una vasija en la que se calienta el material a destilar, una parte fría para condensar los vapores producidos y un recipiente para su recolección.

Siglos más tarde se introdujo en Europa la práctica de enfriar el tubo de salida del alambique y, a partir del siglo XIV, la salida adquirió la forma de serpentín al condensador, muy similar al utilizado hoy en día.

Los primeros libros de destilación aparecieron alrededor del siglo XVI escritos por Brunshwig y Andrew. Pasaron los años hasta que, al llegar la Revolución Industrial, se encontraron nuevos usos para la destilación. Con ello, los subproductos de la industria del gas adquirieron una importancia creciente. Entre ellos estaba el alquitrán, del que se obtenía benceno, el tolueno y el xileno.

Fue a mediados de los 1800's que se logró fabricar vidrio transparente, dúctil y capaz de soportar el calentamiento y enfriamiento continuo. Este vidrio tuvo su aplicación inmediata en la fabricación de aparatos y material de laboratorio sustituyendo así los utilizados anteriormente en la industria que estaban hechos de distintos metales y cerámica; En el área de la destilación, los alambiques se modificaron y aparecieron los matraces, columnas y condensadores, muy similares a los utilizados hoy en día. Desde entonces, la destilación ha sido una de las técnicas de separación más aplicadas en los laboratorios y en la investigación química (Valiente Barderas, 1995).

## 2.5 Destilación de la resina

La resina de pino puede separarse en dos fracciones: brea y aguarrás. Dos de los métodos más utilizados para esta separación son la destilación simple y la destilación por arrastre de vapor (Tallería *et al.*, 2019).

Destilación simple: inicialmente se coloca un matraz balón unido a través de un condensador a una trampa de vacío. Finalmente, se destila la muestra controlando la temperatura y la presión. En la figura 2 se observa el montaje del equipo de destilación simple (Corredor & Villa, 2014).

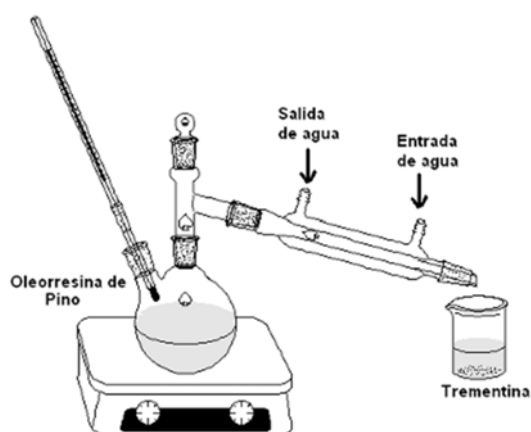


Figura 2 Equipo de destilación simple. (Corredor & Villa, 2014).

Destilación por arrastre de vapor: En esta destilación mientras haya agua líquida, la parte volátil de alto punto de ebullición se vaporizará a temperatura muy inferior a su punto de ebullición normal. Los vapores de agua y la parte volátil de alto punto de ebullición se suelen recolectar en un condensador y las dos fases líquidas inmiscibles resultantes se separan. Este método tiene la desventaja de requerir grandes cantidades de calor para evaporar simultáneamente el agua y el compuesto (Geankoplis, 1998). En la figura 3 se observa el montaje del equipo de destilación por arrastre de vapor.

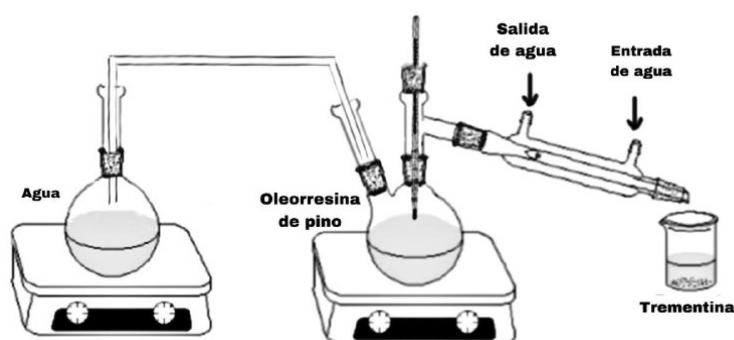


Figura 3 Equipo de destilación por arrastre de vapor. (Modificado de Corredor & Villa, 2014)

## 2.6 Usos y aplicaciones de la resina

En la actualidad, la resina de pino es utilizada en la fabricación de ceras, pinturas, jabones, adhesivos y productos farmacéuticos, entre otros. La industria comprende a todos aquellos productos obtenidos de resina y sus derivados primarios como la brea y aguarrás (Gallo & Sarria 2013).

Algunos polímeros naturales como las resinas, han comenzado a ser llamados polímeros bioactivos, en particular a aquellos no hidro-solubles, ya que además de impedir la adsorción de agua, también limitan el crecimiento de microorganismos (Quiroz & Magaña, 2015).

Históricamente la resina ha sido considerada como el Producto Forestal No Maderable de mayor importancia económica (Corredor & Villa 2013). Las características físico-químicas de los derivados de la resina permiten su aplicación tanto en la industria farmacéutica, cosmética y de alimenticia; entre sus usos están la mejora de tintas de impresión, estabilizantes de bebidas, aditivos de alimentos y asistente de polimerización. A pesar de existir contrapartes provenientes del petróleo y a menor costo. El crecimiento de alternativas provenientes de recursos renovables. En la figura 4. se muestran los principales usos de la resina (Tallería *et al.*, 2018).

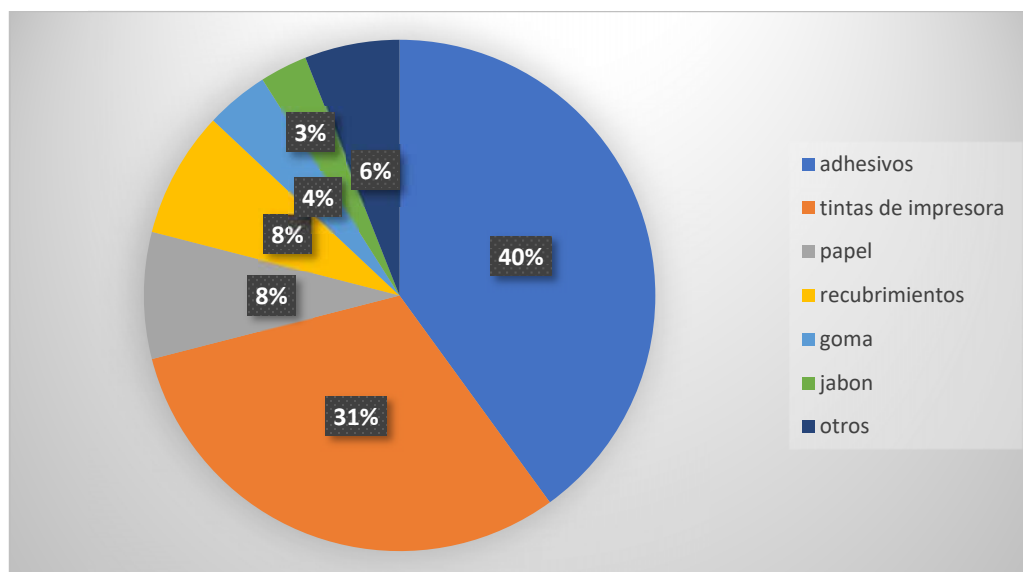


Figura 4 Aplicaciones industriales de la resina de pino (Tallería *et al.*, 2018).

La tabla 2 muestra algunas aplicaciones que se les puede dar a la brea esto de acuerdo a sus propiedades fisico-químicas.

Tabla 2 Propiedades y aplicaciones de la brea dentro de la industria (Respol, 2022).

Número de ácido mgKOH/g. Valor típico	Color Gardner. Valor típico	Punto de ablandamiento (°C). Valor típico	Potencial aplicación.
7	1.5	87	Cosméticos, embalaje. adhesivos fusionables
5	0.7	104	Silicón termofusible, pegamentos para madera y encuadernación. Material transparente.
7	1.7	99	Silicón termofusible, pegamentos para madera y encuadernación. Material ámbar.

## 2.7 Situación del mercado de la resina en México

Se estima que a nivel mundial se producen 1,300,000 toneladas de resina de pino, la cual se utiliza en la producción de brea y aguarrás, esta producción se concentra principalmente en tres países: China, Brasil e Indonesia, produciendo en su totalidad más del 90% del total. A la producción mundial, México aporta aproximadamente 20,000 toneladas por año.

En México la producción de resina de pino se concentra principalmente en cuatro estados: Michoacán, (aporta más del 90%), Estado de México, Oaxaca y Morelos. En la estación seca, la producción promedio es de 2.2 ton/mes y de 1.0 ton/mes en la temporada baja por cada 21 hectáreas (Anuario estadístico de producción forestal 2018; CONAFOR, 2012).

## **2.8 *Pinus pringlei* Shaw**

También conocido comúnmente como pino rojo, es un pino nativo de México, se caracteriza por tener una altura que va desde los 15 hasta los 25 metros y un diámetro de 90 cm normalmente. En árboles maduros la copa es redondeada, sus ramas son alargadas e irregularmente indispuestas. Su distribución geográfica ésta limitada en los estados de Michoacán, Guerrero, Estado de México, Morelos, Puebla y Oaxaca (Eguiluz Piedra, 1978). Sus semillas tienen forma oblonga, de apariencia morena, ala articulada y su tamaño es de 4-5 mm x 20-23 mm (Rodríguez-Trejo, 2021).

La resina de este género es un sólido, friable y aromático, su principal componente es el ácido abiético, el cual se presenta en cristales laminares, solubles en alcohol y éter (Martínez, 2017; Bárcenas, 2019). Sin embargo, existen pocos estudios aplicando dos métodos de extracción diferentes y los efectos que podrían tener en las propiedades fisico-químicas y en su composición química de los productos derivados de la resina de *Pinus Pringlei* Shaw, así como el posible uso que se les puede dar de acuerdo a este análisis.

### 3 JUSTIFICACIÓN

La resina de pino es uno de los principales productos Forestales No Maderables en México, siendo el estado de Michoacán el mayor productor a nivel nacional por su gran diversidad de especies, una de las que destaca por su alta producción de resina es el *Pinus pringlei* Shaw. Sin embargo, no existen datos de análisis físico-químicos derivado de los métodos de separación y el impacto en la calidad de los productos derivados de la resina de esta especie. Los cuales son un factor clave al momento de su comercialización y aplicación en la industria. Otro factor a tomar en cuenta es el creciente aumento en encontrar alternativas al petróleo y sus derivados, donde se buscan opciones biodegradables, de origen natural y menos invasivas ambientalmente.

## 4 HIPÓTESIS

Al aplicar el método de destilación simple y por arrastre de vapor en la resina de *Pinus pringlei* Shaw, se ven modificadas las propiedades físico-químicas de los productos derivados de esta resina.

## 5 OBJETIVOS

### 5.1 Objetivo general

Comparar las propiedades físico-químicas de los derivados de resina de *Pinus pringlei* Shaw obtenidos por destilación simple y arrastre de vapor, para establecer posibles diferencias en los parámetros de rendimiento y calidad.

### 5.2 Objetivos particulares

- Aplicar dos métodos de destilación para la separación inicial de los componentes de la resina de *Pinus pringlei* Shaw.
- Determinar el rendimiento de brea y aguarrás derivados de los diferentes métodos de extracción (destilación simple y arrastre de vapor).
- Evaluar estándares de calidad en la brea obtenida por cada método de acuerdo a las normas de la ASTM. (número de ácido, ablandamiento y colorimetría).
- Evaluar estándares de calidad del aguarrás obtenido por cada método (índice de refracción).
- Determinar compuestos mayoritarios del aguarrás a través de CG-EM.

## 6 METODOLOGÍA

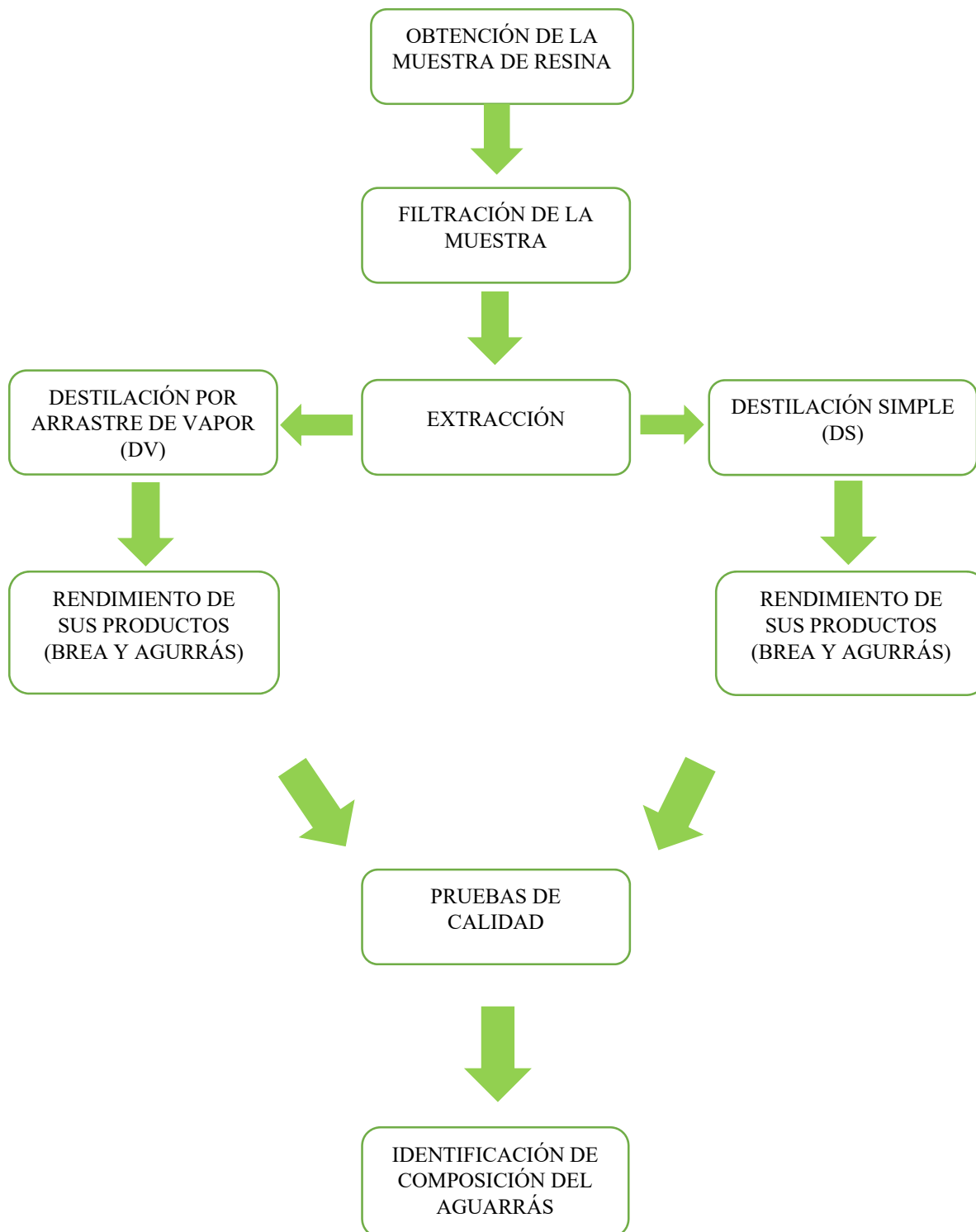


Figura 5 Secuencia de pasos realizados en el proceso de experimentación.

## 7 PARTE EXPERIMENTAL

### 7.1 Recolección de muestra

Para este estudio se recolectó aproximadamente 1 Kg de resina de pino de la especie *Pinus pringlei* Shaw, utilizando el método francés o Hugues modificado para México, acorde a la NOM-026-SEMARNAT-2005. De acuerdo con trabajos anteriores (Rojas Rodríguez, 2019), la colecta se llevó a cabo en el mes de agosto de 2021 en la localidad de San Pedro Porúa municipio de Villa Madero en el estado de Michoacán en las siguientes coordenadas:

Latitud: 19.44°43'04" N

Longitud: -101.26°89'25" O



Figura 6 Obtención de resina de *Pinus pringlei* Shaw mediante el método francés o Hugues.

### 7.2 Calentamiento y filtración

La resina se calentó a una temperatura de entre 80 °C a 90 °C, una vez fundida se filtró con una malla número 10 y posteriormente con una malla número 40, para desprender la mayor parte de impurezas sólidas visibles.

### 7.3 Destilación simple

Para el proceso de destilación se pesaron aproximadamente 100 g de resina y se colocaron en un sistema de destilación simple (figura 7). Esta destilación tuvo una duración de aproximadamente 2 h, en este proceso la resina alcanzó los 185 °C, posteriormente, la breña aún caliente se vertió en un molde metálico para su enfriamiento. Este proceso se realizó por triplicado.



Figura 7 Destilación simple.

#### 7.4 Destilación por arrastre de vapor

Para la destilación por arrastre de vapor se pesaron aproximadamente 100 g de resina y fueron colocados en el matraz balón de tres bocas (figura 8), donde a través de una de las bocas se adicionó vapor de agua. La destilación tuvo una duración de 2 h aproximadamente, con temperatura gradual hasta 185 °C. posteriormente la brea se vertió en un molde metálico para su enfriamiento. Este proceso se realizó por triplicado.



Figura 8 Destilación por arrastre de vapor.

Al finalizar ambos métodos de separación, las características ideales de los productos atemperados, son una brea dura con una coloración ámbar y un aguarrás claro sin turbidez (figura 9).



Figura 9 Aguarrás y brea.

#### 7.5 Prueba ASTM D 1639-90. Determinación de número de ácido

Para determinar el número de ácido, se pesó aproximadamente 0.5 mg de brea en un matraz Erlenmeyer de 150 mL, agregando 25 mL de solución acuosa con una concentración de 70% tolueno y 30% metanol para su disolución, posteriormente se agregaron 5 gotas de fenolftaleína como indicador y se tituló con hidróxido de potasio al 0.1 N.



Figura 10 Titulación para determinación de número de ácido a brea de *Pinus pringlei* Shaw.

Ya finalizada la titulación, se registró el volumen gastado de hidróxido de potasio y se hicieron los cálculos correspondientes utilizando la siguiente fórmula:

$$\text{No. Ácido} = (V \text{ de KOH} \times N) \left( \frac{\text{Cons.}}{W \text{ de la Brea}} \right)$$

Donde:

- V= Volumen de KOH
- N= Normalidad
- Cons.= Constante 56.1
- W= Peso de la brea

## 7.6 Prueba ASTM D 1544. Determinación de color en la escala de Gardner

Para la determinación del color Gardner, se pesaron 5 g de brea. en proporción 1:1 con tolueno. Ya disuelta la solución se pasó al colorímetro de Gardner, para su interpretación (figura 11).



Figura 11 Comparación de disco de Gardner con la muestra obtenida.

### 7.7 Prueba ASTM E-28-87. Prueba de ablandamiento o *Ring and Ball Apparatus*

Para la prueba de ablandamiento, se fundió aproximadamente 30 g de brea para llenar los anillos del *Ring and Ball Apparatus*, dejando enfriar durante 30 minutos, posteriormente se colocó un balín en cada anillo y se montó el equipo en un vaso de precipitado con 700 mL de agua, este sistema se calentó aplicando una rampa de temperatura de 5°/min, como se muestra en la figura 12, hasta que el balín traspasó la brea y tocó la base metálica, registrando en ese momento la temperatura.



Figura 12 Equipo para determinación de ablandamiento "*ring and ball apparatus*".

### 7.8 Índice de refracción

Utilizando un refractómetro de la marca ATAGO, modelo pocket PAL-BX/RI (figura 13), se comenzó usando agua destilada como blanco, posteriormente se procedió a hacer las lecturas del aguarrás obtenido por destilación simple y por arrastre de vapor, registrando los datos de cada lectura.



Figura 13 Refractómetro de la marca ATAGO, modelo pocket PAL-BX/RI.

## 7.9 Cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masa del aguarrás.

### Composición química del aguarrás.

Este análisis se realizó en un Cromatógrafo de Gases de la marca Thermo Scientific, modelo TRACE 1310 (figura 14). Se inició a una temperatura de 50 °C durante 5 minutos, posteriormente se aumentó la temperatura de forma gradual a una velocidad de 20°C por minuto hasta llegar a 200 °C, ahí se mantuvo la temperatura por 5 minutos, finalmente se elevó la temperatura hasta los 250 °C con la misma velocidad y se mantuvo ahí durante 10 minutos; el gas utilizado fue Helio a 1 mL por minuto. El tiempo total de la prueba fue de 30 minutos.



Figura 14 Cromatógrafo de gases Thermo Scientific.

## 8 RESULTADOS

### 8.1 Rendimientos de brea y aguarrás utilizando destilación por arrastre de vapor (DV) y destilación simple (DS).

En la tabla 3 se presentan rendimientos de brea de los productos derivados de la resina (brea y aguarrás). Los rendimientos obtenidos, no presentaron una diferencia significativa entre un método y otro. En el caso de la brea obtenida por arrastre de vapor se obtuvo un promedio de  $77 \pm 1\%$ , mientras en la destilación simple el promedio fue de  $74 \pm 1\%$ ; Con respecto al aguarrás, el porcentaje obtenido durante la destilación por arrastre de vapor fue de  $21 \pm 1\%$  y en la destilación simple se obtuvo un  $25 \pm 1\%$ .

Tabla 3 Comparativo entre el rendimiento de brea y aguarrás en destilación por arrastre de vapor y destilación simple.

Método de extracción	Resina (g)	% Brea	% Aguarrás
DV	100 g	$77 \pm 1$	$21 \pm 1$
DS	100 g	$74 \pm 1$	$25 \pm 1$

### 8.2 Prueba ASTM D 1639-90. Determinación de número de ácido

En los resultados obtenidos en la prueba de número de ácido, presentados en la figura 15 se observa que la brea obtenida por DV presenta un máximo de 136 en número de ácido, un mínimo de 134 y un promedio de 135. Mientras en la brea obtenida por DS presentó un máximo de 129, un mínimo de 125 en el número de ácido con un promedio de 128, con una significancia de 0.05, dando una diferencia significativa entre ambos métodos de extracción.

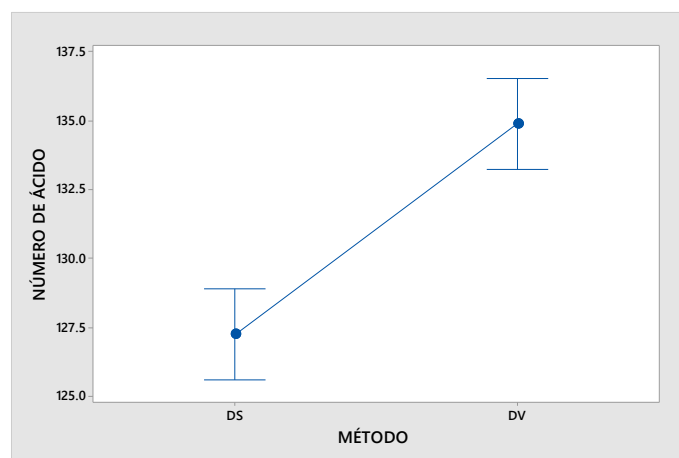


Figura 15 Gráfica de para determinar diferencias significativas entre ambos métodos.

### 8.3 Prueba ASTM D 1544. Determinación de color en la escala de Gardner.

Los resultados obtenidos en la determinación de color, se presentan en la tabla 4, donde puede observarse que la brea obtenida por DV presenta un promedio de  $3 \pm 0.5$  en la escala de Gardner. Mientras la brea obtenida por DS presentó un promedio de  $2 \pm 0.5$  en la escala de Gardner. Con estos resultados se puede decir que no hay diferencias significativas entre la aplicación de estos métodos de destilación en el color Gardner.

Tabla 4 Comparativo en determinación de color en DV y DS.

Tratamiento	Peso (g)	Color
DV	0.708	$3 \pm 0.5$
DS	0.704	$2 \pm 0.5$

### 8.4 Prueba ASTM E-28-87. Prueba de ablandamiento o Ring and Ball

#### Apparatus.

En la tabla 5 se puede observar que en la prueba de ablandamiento con el *Ring and Ball Apparatus* (26), no presentó diferencias significativas entre la destilación por arrastre de vapor DV y la destilación simple DS, debido a que la diferencia entre estos métodos es solo de  $1^\circ\text{C}$ .

Tabla 5 Comparativo en punto de ablandamiento de la brea obtenida en destilación por arrastre de vapor y destilación simple.

Método de extracción	Temperatura $^\circ\text{C}$
DV	$63 \pm 3$
DS	$64 \pm 2$

## 8.5 Índice de refracción del aguarrás.

En el aguarrás comercial los índices de refracción tienen estándares que oscilan entre 1.4600 – 1.4700 a 20 °C en la marca Cedrosa (Cedrosa). Mediante pruebas realizadas de índice de refracción al aguarrás obtenido por DV presentó un promedio de  $1.4691 \pm 0.0027$  a una temperatura de 25 °C. Mientras el aguarrás obtenido por DS presentó un promedio de  $1.4596 \pm 0.0093$ , a una temperatura de 25 °C. estos resultados se pueden observar con claridad en la tabla 6 y en la figura 16, donde se observa la diferencia significativa entre ambas muestras.

Con estos resultados se puede observar que los que más se aproximan a los estándares comerciales son el aguarrás obtenido por DV.

Tabla 6 Comparativo de índices de retención del aguarrás en DV y DS.

Tratamiento	DV	DS
Índice de refracción	$1.4691 \pm 0.0027$	$1.4596 \pm 0.0093$
Temperatura	25°	25°

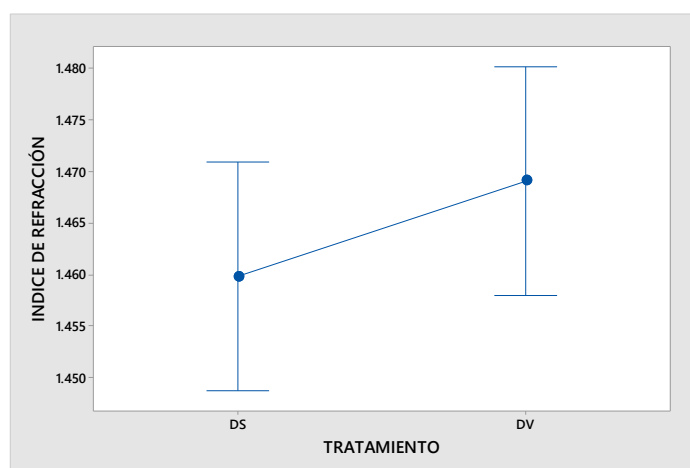


Figura 16 Gráfica para determinar diferencias significativas en el índice de refracción del aguarrás entre ambos métodos.

## 8.6 Composición química del aguarrás.

En la composición química del aguarrás de la tabla 7 se puede observar que la DV y DS comparten algunos metabolitos secundarios, aunque en distintas proporciones, para el caso del obtenido por DV el metabolito de mayor proporción fue el Longifoleno con una concentración de 14%, mientras en el obtenido por DS se presentó en una concentración del 2%. Sin embargo, en el aguarrás obtenido por DS el metabolito presente de mayor proporción fue *cis*- Verbenol con una concentración de 15%, mientras en la obtenida por DV presentó una concentración de 7%. En el caso de la Verbenona, se presentó una concentración de 13% en DS, mientras en DV la concentración fue del 5%.

Tabla 7 Comparación de los metabolitos secundarios por medio de cromatógrafo de gases acoplada a espectrometría de masa del aguarrás de la especie *Pinus pringlei* Shaw, obtenido por destilación simple y por arrastre de vapor.

Compuesto	Rendimiento en %	
	DV	DS
Longifoleno (1)	14	2
<i>Cis</i> verbenol (2)	7	15
Verbenona (3)	5	13
Cariofileno óxido (4)	4	2
$\alpha$ -Limoneno diepóxido (5)	3	6
<i>Trans</i> -Pinocarveol (6)	3	
Myrtenal 7	3	5
Pinocarvona 8	3	
(2,2,6-Trimetil-biciclo [4.1.0]hepta-1-yl)-metanol (9)	3	
Colestán-3-ol, 2-metileno-, (3 $\beta$ ,5 $\alpha$ )- (10)	2	4
Longiciclono (11)	2	
1R,2R,3S,5R)-(-)-2,3-Pinanediol (12)	1	
Humuleno óxido II (13)	1	
Limonen-6-ol, pivalato (14)	6	
2,6-Dimetil-1,3,5,7-octatetraeno, E,E- (15)		2
$\alpha$ -Campholenal (16)		1
Biciclo[6.1.0]nonano, 9-(1-metiletilideno) (17)		1
o-Cimeno (18)		1
Rendimiento total	50	57

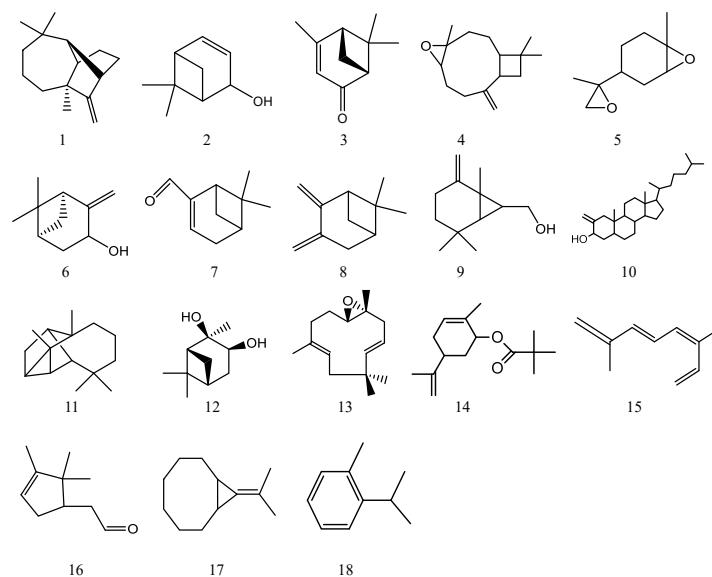
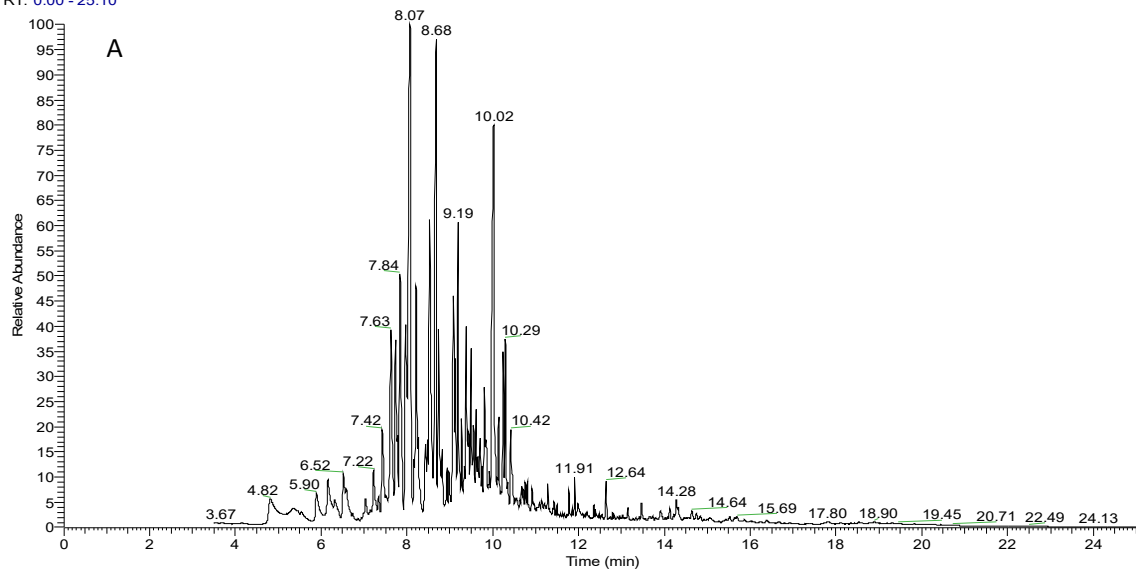


Figura 17 Estructuras moleculares del aguarrás de la especie *Pinus pringlei* Shaw por DV y DS.

RT: 0.00 - 25.10



RT: 0.00 - 25.11

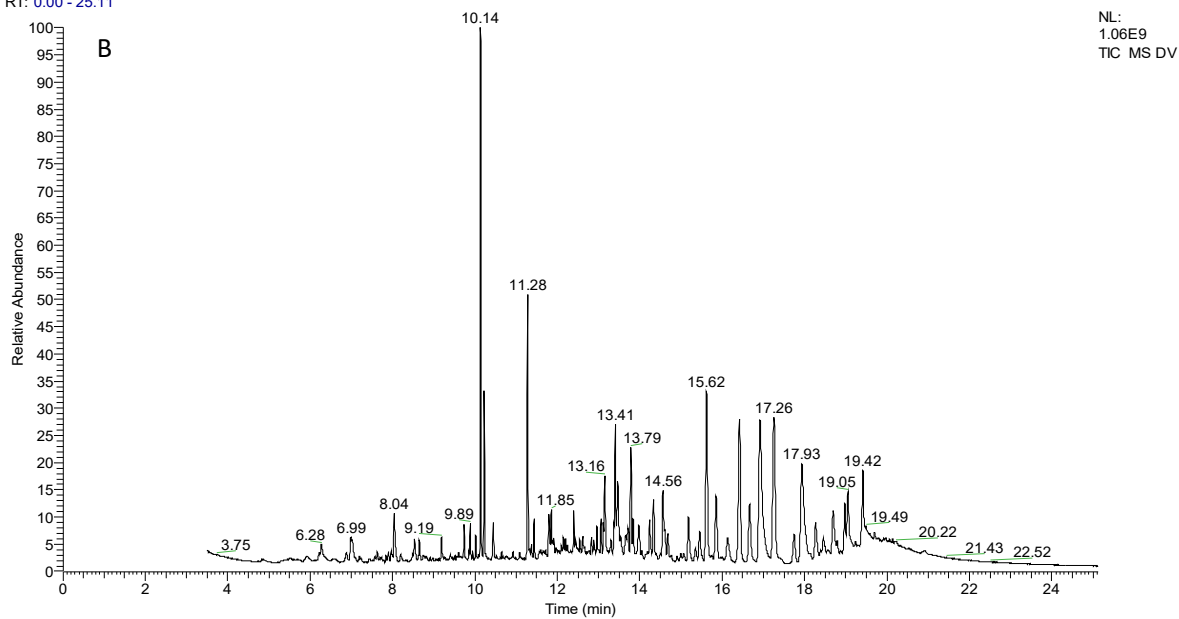


Figura 18 Cromatograma de metabolitos secundarios en DS (A) y DV (B).

## 9 DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

Los resultados obtenidos en este trabajo fueron comparados con datos de la literatura y se muestran a continuación:

En la tabla 8 de comparación se puede observar que en la DV realizada en este proyecto a la resina de *Pinus pringlei* Shaw, fue donde hubo un rendimiento mayor en cuanto a la obtención de brea con un  $77\pm 1\%$ , por otro lado, donde se obtuvo mayor porcentaje de aguarrás fue en la obtenida por DS con un rendimiento del  $25\pm 1\%$ . Otros parámetros de esta misma especie fueron rendimientos del 72.4% en brea y 15.6% en aguarrás; sin embargo, aquí se aplicó una purificación previa a la resina destilando por arrastre de vapor (Rojas Rodríguez, 2019). En cuanto a otras especies en rendimiento de brea y aguarrás, es la *Pinus oocarpa* con un 74.6% de brea y 27% de aguarrás, mientras que la especie *Pinus patula* se reportó que presenta un rendimiento de 74.6% en brea y 14.6% en aguarrás (Ferreira, 2002).

Tabla 8 Resultados experimentales de rendimiento de brea y aguarrás, y su comparación con otras especies/autores.

Espece	Método	Rendimiento de brea en %	Rendimiento de aguarrás en %	Referencia
<i>Pinus pringlei</i> Shaw	(DV)	$77 \pm 1$	$21 \pm 1$	
<i>Pinus pringlei</i> Shaw	(DS)	$74 \pm 1$	$25 \pm 1$	
<i>Pinus pringlei</i> Shaw	(DV)	72.4	15.6	Rojas Rodríguez, 2019
<i>Pinus patula</i>	(DS)	74.6	14.6	Corredor & Villa, 2013
<i>Pinus Oocarpa</i>	(DV)	74.6	27	Mancilla, 2018

En la tabla 9 se compara el número de ácido de la brea obtenida en este proyecto con la de la literatura, donde hay una diferencia en cuanto a algunas especies. Sin embargo, se pueden observar valores muy similares en la brea obtenida por DV de la resina de *Pinus pringlei* Shaw de este proyecto y en la brea de la literatura. Donde se utilizó el mismo método de destilación; por otro lado, donde sí presentó una significativa fue en el número de ácido de la brea de *Pinus pringlei* Shaw obtenida por DS en este proyecto en comparación con lo reportado por Rojas Rodríguez (2019).

Tabla 9 Índice de número de ácido de resultados encontrados en la literatura comparados con los obtenidos

<b>Especie</b>	<b>Tratamiento</b>	<b>Número de ácido mL KOH/g</b>	<b>Referencia</b>
<i>Pinus pringlei</i> Shaw	(DV)	135±1	
<i>Pinus pringlei</i> Shaw	(DS)	128±3	
<i>Pinus pringlei</i> Shaw	(DV) (Purificado)	136	Rojas Rodríguez, 2019
<i>Pinus caribaea</i>	(DV)	168	Pastor Bustamante, 2001
<i>Pinus tropicales</i>	(DV)	141	Tiomnova, <i>et al.</i> , 2016
<i>Pinus cubensis</i>	(DV)	141	Tiomnova, <i>et al.</i> , 2016
<i>Pinus caribaea var caribaea</i>	(NES)	168	Pastor Bustamante, 2001

En la tabla 10 de la colorimetría Gardner, se observa una ligera diferencia entre las breas obtenidas en este proyecto, a su vez siendo las que presentan la coloración más baja. Sin embargo, se puede apreciar una significativa diferencia con la brea obtenida de la resina de *Pinus pringlei* Shaw por DV por Rojas Rodríguez (2019). Esto puede deberse al método de purificación utilizado porque al purificar la resina usualmente se utiliza ácido oxálico en la purificación, provocando un aumento en la prueba de colorimetría.

Tabla 10 Comparación de la colorimetría de Gardner obtenidas en el laboratorio con diferentes especies encontradas en la literatura.

<b>Especie</b>	<b>Tratamiento</b>	<b>Color Gardner</b>	<b>Referencia</b>
<i>Pinus pringlei</i> Shaw	(DV)	3±0.5	
<i>Pinus pringlei</i> Shaw	(DS)	2±0.5	
<i>Pinus pringlei</i> Shaw	(DV)	5-6	Rojas Rodríguez, 2019
<i>Pinus caribaea</i> var <i>caribaea</i>		6-7	Pastor Bustamante, 2001

En la tabla 11 se observa que los puntos de ablandamiento fueron similares para ambas destilaciones realizadas en este proyecto (DV y DS). En lo que concierne a la especie de *Pinus pringlei* Shaw purificada y destilada con arrastre de vapor (DV), se observa que en esta brea bajo su punto de ablandamiento aproximadamente 4 °C. (Rojas Rodríguez, 2019).

Tabla 11 Punto de ablandamiento de los resultados obtenidos en el laboratorio en comparación con la literatura.

<b>Especie</b>	<b>Tratamiento</b>	<b>Punto de ablandamiento °C</b>	<b>Referencia</b>
<i>Pinus pringlei</i> Shaw	(DV)	63±3	
<i>Pinus pringlei</i> Shaw	(DS)	64±2	
<i>Pinus pringlei</i> Shaw	(DV)	58.7	Rojas Rodríguez, 2019
<i>Pinus caribaea</i> var <i>caribaea</i>		79.0	Pastor Bustamante, 2001

En la tabla 12 referente a los índices de refracción del aguarrás, se puede observar una diferencia en cada uno de los valores, donde los más próximos a los estándares comerciales son el aguarrás obtenido en este proyecto por DV y el aguarrás obtenido a partir de la resina de *Pinus caribaea* var *caribaea*. Esto con base a los estándares en la marca Cedrosa, 2022, los cuales oscilan entre 1.4600-1.4700.

Tabla 12 Comparación de los índices de refracción del aguarrás obtenido en el laboratorio con los encontrados en la literatura.

<b>Especie</b>	<b>Tratamiento</b>	<b>Índice de refracción</b>	<b>Referencia</b>
<i>Pinus pringlei</i> Shaw	(DV)	1.4691±0.0027	
<i>Pinus pringlei</i> Shaw	(DS)	1.4596±0.0093	
<i>Pinus pringlei</i> Shaw	(DV)	1.4733	Rojas Rodríguez, 2019
<i>Pinus caribaea</i> var <i>caribaea</i>		1.468	Pastor Bustamante, 2001

## 10 CONCLUSIÓN.

- Al aplicar dos métodos de separación DV y DS a la resina de *Pinus pringlei* Shaw estos no presentaron diferencias significativas en cuanto a los rendimientos de aguarrás y brea.
- En la prueba de número de ácido de la brea se encontraron diferencias significativas, donde la brea por DV presentó una mayor acidez respecto a DS. Esta diferencia puede deberse a la formación de puentes de hidrógeno por la interacción de las moléculas de agua durante la DV, ya que los ácidos carboxílicos pueden interaccionar con el agua por ser moléculas polares.
- En la determinación de color en la escala de Gardner no se presentaron diferencias significativas en la brea que se obtuvo por DV y DS por lo que el método de separación no modifica la coloración de la brea.
- Las pruebas de punto de ablandamiento realizadas a la brea obtenida por DV y DS, no presentaron diferencias significativas lo que sugiere que esta propiedad no se ve modificada en ninguno de los métodos de separación.
- En el índice de refracción se tuvieron diferencias significativas al comparar el aguarrás obtenido por DV y el obtenido por DS. Sin embargo, cabe destacar que los valores que se aproximan más a lo comercial fue el aguarrás obtenido utilizando DV.
- En la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masa se observó que tanto el aguarrás obtenido por DV como por DS comparten varios metabolitos; sin embargo, estos están presentes en distintas concentraciones. Un ejemplo de ello es el caso del longifoleno, ya que en el aguarrás obtenido por DS se encuentra presente en una concentración del 2%, mientras utilizando DV se encuentra a una concentración del 14%.

## 11 BIBLIOGRAFÍA

- Alvarado, M. *et.,al.* (Eds.). (2010). De la lechuguilla a las biopelículas vegetales. Monterrey, México Universidad de Nuevo León.
- Anuario estadístico de producción forestal 2018
- ASTM D1544 – 04 (2018) Standard Test Method for Color of Transparent Liquids (Gardner Color Scale).
- ASTM D465 - 15 Standard Test Methods for Acid Number of Pine Chemical Products Including Tall Oil and Other Related Product.
- ASTM E28 - 18 Standard Test Methods for Softening Point of Resins Derived from Pine Chemicals and Hydrocarbons, by Ring-and-Ball Apparatus.
- Bárceñas, A. (1991). Técnica de resinación: Sistema Americano de copa y canal (Cup and gutter). Siguatepeque, HN, Escuela Nacional de Ciencias Forestales. 45p.
- CONAFOR 2012. La Producción de Resina de Pino en México. Primera Edición. México
- Corredor, J. A. G., & Villa, R. A. S. (2013). obtención de colofonia y trementina a partir de resina de pino de la especie *patula* y posterior evaluación de los parámetros de calidad. *Jou. Cie. Ing*, 5(1), 88-91.
- Corredor, J. G., & Villa, R. S. (2014). obtención de colofonia y trementina a partir de la resina de *Pinus oocarpa* extraída de un bosque industrial en Cauca-Colombia. *Journal de Ciencia e Ingeniería*, 6(1), 65-69.
- Delgado Macías, J. L. (2020). Transferencia tecnológica y conservación forestal en la industrialización de la resina de pino en la Sierra de Tapalpa, Jalisco, México. *Relaciones. Estudios de historia y sociedad*, 41(162), 34-61.
- Diario Oficial de la Federación (2006, 28 septiembre).
- Donahue, J. K. 1989. The CAMCORE closed-cone pine seed collections in Central America and Mexico. *CAMCORE Bull. Trop. For.* 6. 25 pp.

- Eguiluz Piedra, T. (1978). Ensayo de integración de los conocimientos sobre el género *Pinus* en México.
- Esau C. 1976. Anatomía vegetal. Ediciones Omega, S.A. Barcelona, 779 pp.
- FAO (Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura). 1995. Gums, resins and latexes of plant origin. Non-wood forest products No. 6. 20 p.
- Ferreira, J. (2002). Analise de Cadeia Produtiva e Estrutura de Custos do Setor Brasileiro de Produtos Resinosos. Piracicaba. Estado de Sao Paulo. Brasil.
- Franceschi, V. R., Krokene, P., Christiansen, E., & Krekling, T. (2005). Anatomical and chemical defenses of conifer bark against bark beetles and other pests. *New phytologist*, 167(2), 353-376.
- Gallo, J., & Sarria, R. (2013, agosto 1). Obtención de colofonia y trementina a partir de resina de pino de la especie *patula* y posterior evaluación de los parámetros de calidad. *Journal de ciencia e ingeniería*, 5, 89-91.
- Geankoplis, C. J. (1998). Procesos de transporte y operaciones unitarias. México: Compañía Editorial Continental, S.A. DE C.V.
- González, M. H, Córdova Q R. (1994). Resinación en Plantaciones de *Pinus* sp. En la zona de Cajamarca. Informe Final.
- Herrera M.D. (2018) Ceras naturales: vegetales y animales. <http://siwaxgroup.com/wp-content/uploads/2018/07/ceras-naturales.pdf>
- <http://www.respol.pt/>
- <https://www.cedrosa.com.mx/info/a778.htm>
- Langenheim JH. 2003. Plant resins, chemistry, evolution, ecology, ethnobotany. Timber Press, Inc.; USA. 586 pp.
- 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.

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.

Mauseth JD. 1988. Plant anatomy. First editi on. The BlackBurn Press: Caldwell, New Jersey, USA, 560 pp.

NOM-026-SEMARNAT-2005

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.

Quiroz Carranza, J. A., & Magaña Alejandro, M. A. (2015). Resinas naturales de especies vegetales mexicanas: usos actuales y potenciales. Madera y bosques, Vol. 21(3), 171-183.

Rodríguez-Trejo, D. A., y L. Quiahua B. *Pinus L. (Pinaceae)*. (2021). In: Rodríguez-Trejo, D. A. (coord.). Semillas de especies forestales. Dicifo, UACH. Chapingo, Edo. de Méx. pp. 223-245.

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

Tallería, N., Villanueva, S., & Henríquez, M. (2018, diciembre). Estudio de tendencia: Aplicaciones de la colofonia y sus derivados. Revista ingeniería uc 25, 325-337.

Tallería-Mata, N., Villanueva, S., & Henríquez, M. (2019). Obtención de trementina y colofonia a partir de la resina de pino. Estado del arte.

Simpson BB. 2001. Economic botany. Third editi on. McGraw-Hill. USA, 529 pp.

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.

Valiente Barderas, A. (1995). Historia de la destilación. Educación química, 7(2), 76-82.

Vázquez-González, C., Zas, R., Erbilgin, N., Ferrenberg, S., Rozas, V., & Sampedro, L. (2020). Resin ducts as resistance traits in conifers: linking dendrochronology and resin-based defences. *Tree Physiology*, *40*(10), 1313-1326.

Cunningham, A. (2012). Pine resin tapping techniques used around the world. *Pine resin: biology, chemistry and applications*, 2012, 1-8.