

UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN
NICOLÁS DE HIDALGO

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA EN TECNOLOGÍA DE LA
MADERA

TESIS

**DETERMINACIÓN DE COMPUESTOS DE AZUFRE EN
OLEORRESINA DE *PINUS PSEUDOSTROBUS*
EXTRAÍDA POR ESTIMULACIÓN QUÍMICA**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE MAESTRA EN
CIENCIAS Y TECNOLOGÍA DE LA MADERA

PRESENTA:
ING. LUCERO ZUÑIGA ALCANTAR

DIRECTORA DE TESIS:
M.C. ABRIL MUNRO ROJAS



MORELIA, MICHOACÁN

NOVIEMBRE, 2025.



Formato de Declaración de Originalidad y Uso de Inteligencia Artificial

Coordinación General de Estudios de Posgrado
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo



A quien corresponda,

Por este medio, quien abajo firma, bajo protesta de decir verdad, declara lo siguiente:

- Que presenta para revisión de originalidad el manuscrito cuyos detalles se especifican abajo.
- Que todas las fuentes consultadas para la elaboración del manuscrito están debidamente identificadas dentro del cuerpo del texto, e incluidas en la lista de referencias.
- Que, en caso de haber usado un sistema de inteligencia artificial, en cualquier etapa del desarrollo de su trabajo, lo ha especificado en la tabla que se encuentra en este documento.
- Que conoce la normativa de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, en particular los Incisos IX y XII del artículo 85, y los artículos 88 y 101 del Estatuto Universitario de la UMSNH, además del transitorio tercero del Reglamento General para los Estudios de Posgrado de la UMSNH.

Datos del manuscrito que se presenta a revisión		
Programa educativo	Programa de Maestría en Ciencias y Tecnología de la Madera	
Título del trabajo	Determinación de compuestos de azufre en oleorresina de pinus pseudostrobus	
	Nombre	Correo electrónico
Autor/es	Lucero Zuñiga Alcantar	1588528a@umich.mx
Director	Abril Munro Rojas	abril.munro@umich.mx
Codirector		
Coordinador del programa	Abril Munro Rojas	abril.munro@umich.mx

Uso de Inteligencia Artificial		
Rubro	Uso (sí/no)	Descripción
Asistencia en la redacción	Si	deepseek

Formato de Declaración de Originalidad y Uso de Inteligencia Artificial

Coordinación General de Estudios de Posgrado
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo



Uso de Inteligencia Artificial		
Rubro	Uso (sí/no)	Descripción
Traducción al español	Si	Google traductor
Traducción a otra lengua	No	
Revisión y corrección de estilo	No	
Análisis de datos	No	
Búsqueda y organización de información	No	
Formateo de las referencias bibliográficas	No	
Generación de contenido multimedia	No	
Otro	No	

Datos del solicitante	
Nombre y firma	Lucero Zuñiga Alcantar
Lugar y fecha	Morelia, Michoacán a 04 de noviembre de 2025

Lucero Zuñiga Alcantar

DETERMINACIÓN DE COMPUESTOS DE AZUFRE EN OLEORRESINA DE PINUS PSEUDOSTROBUS EXTRAÍDA POR E...

 Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo

Detalles del documento

Identificador de la entrega

trn:oid::3117:523507859

68 páginas

Fecha de entrega

5 nov 2025, 1:44 p.m. GMT-6

16.130 palabras

92.650 caracteres

Fecha de descarga

5 nov 2025, 1:52 p.m. GMT-6

Nombre del archivo

DETERMINACIÓN DE COMPUESTOS DE AZUFRE EN OLEORRESINA DE PINUS PSEUDOSTROBUS EXT....pdf

Tamaño del archivo

27.2 MB

11% Similitud general

El total combinado de todas las coincidencias, incluidas las fuentes superpuestas, para ca...

Filtrado desde el informe

- Texto citado
- Texto mencionado
- Coincidencias menores (menos de 10 palabras)

Fuentes principales

- 10%  Fuentes de Internet
- 6%  Publicaciones
- 0%  Trabajos entregados (trabajos del estudiante)

Marcas de integridad

N.º de alertas de integridad para revisión

No se han detectado manipulaciones de texto sospechosas.

Los algoritmos de nuestro sistema analizan un documento en profundidad para buscar inconsistencias que permitirían distinguirlo de una entrega normal. Si advertimos algo extraño, lo marcamos como una alerta para que pueda revisarlo.

Una marca de alerta no es necesariamente un indicador de problemas. Sin embargo, recomendamos que preste atención y la revise.

RESUMEN

La oleorresina de pino es un producto forestal no maderable de gran relevancia industrial, es segregada de manera natural por el árbol como respuesta ante una herida y actúa como mecanismo de defensa. Debido a su amplia aplicabilidad es aprovechada y extraída mediante distintos métodos de resinación, incluso con ayuda de sustancias químicas utilizadas como estimulantes para incrementar la producción. Sin embargo, la mayoría de las sustancias que se utilizan para este fin están formuladas a base de ácido sulfúrico, lo cual es controversial por la toxicidad que este pueda causar. En este estudio se analizó la presencia de compuestos de azufre derivados del ácido sulfúrico utilizado como estimulante en concentraciones del 20, 40 y 60% v/v, en la oleorresina y sus subproductos. El análisis de la oleorresina se realizó mediante espectrofotometría, mientras que para el aguarrás y la brea se empleó la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas y la espectroscopía infrarroja respectivamente. Los resultados demostraron que a mayor concentración del estimulante, se detectó una mayor presencia de compuestos de azufre en la oleorresina cruda, con una concentración residual por encima de 700 ppm para la concentración más alta del estimulante. Asimismo, se registró una disminución considerable en los componentes mayoritarios del aguarrás, como el alfa y beta pineno.

Palabras clave: oleorresina, estimulante, azufre, detección, brea, aguarrás.

ABSTRACT

Pine oleoresin is a non-timber forest product of great industrial importance. It is naturally secreted by the tree in response to injury and acts as a defense mechanism. Due to its wide range of applications, it is harvested and extracted using various resin tapping methods, including the use of chemical stimulants to increase production. However, most of the substances used for this purpose are sulfuric acid-based, which is controversial due to its potential toxicity. This study analyzed the presence of sulfur compounds derived from sulfuric acid used as a stimulant at concentrations of 20, 40, and 60% v/v in the oleoresin and its byproducts. The oleoresin was analyzed using spectrophotometry, while gas chromatography-mass spectrometry and infrared spectroscopy were used for the turpentine and pitch, respectively. The results showed that higher concentrations of the stimulant were associated with a greater presence of sulfur compounds in the crude oleoresin, with a residual concentration exceeding 700 ppm at the highest stimulant concentration. A considerable decrease in the major components of turpentine, such as alpha and beta pinene, was also observed.

Keywords: oleoresin, stimulant, sulfur, detection, pitch, turpentine.

ÍNDICE GENERAL

INTRODUCCIÓN	1
ANTECEDENTES	3
MARCO TEÓRICO.....	6
GENERALIDADES.....	6
ESPECIES RESINERAS.....	7
IMPORTANCIA DEL GÉNERO <i>PINUS</i>	7
DESCRIPCIÓN DE <i>PINUS PSEUDOSTROBUS</i>	8
MÉTODOS DE RESINACIÓN.....	9
USO DE ESTIMULANTES QUÍMICOS EN LA RESINACIÓN.....	10
INDUSTRIA RESINERA	11
ESPECTROFOTOMETRÍA	12
CURVA DE CALIBRACIÓN	12
JUSTIFICACIÓN	13
OBJETIVOS	14
OBJETIVO GENERAL.....	14
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
HIPÓTESIS.....	14
METODOLOGÍA	15
OBTENCIÓN DE MUESTRAS.....	15
CURVA DE CALIBRACIÓN	17
DETECCIÓN DE COMPUESTOS DE AZUFRE EN MADERA	18
DETECCIÓN DE COMPUESTOS DE AZUFRE EN OLEORRESINA.....	19
DESTILACIÓN POR ARRASTRE DE VAPOR.....	20
IMPREGNACIÓN DE OLEORRESINA PARA DESTILACIÓN.....	20
PRUEBAS DE CALIDAD	21
ÍNDICE DE ACIDEZ	21
ÍNDICE DE SAPONIFICACIÓN.....	22
PUNTO DE ABLANDAMIENTO	23
COLOR GARDNER.....	23
ÍNDICE DE REFRACCIÓN.....	24
DENSIDAD	24
CROMATOGRAFÍA DE GASES (GC-MS).....	25
ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	25
RESULTADOS.....	26
OBTENCIÓN Y RENDIMIENTOS DE OLEORRESINA DE PINO.....	26

CURVA DE CALIBRACIÓN PARA RASTREO DE COMPUESTOS DE AZUFRE	27
RESULTADOS EN PPM DE COMPUESTOS DE AZUFRE EN LAS MUESTRAS DE OLEORRESINA	28
DETECCIÓN DE COMPUESTOS DE AZUFRE EN MADERA	29
COMPOSICIÓN DE LA OLEORRESINA.....	31
PRUEBAS DE CALIDAD	32
COLOR GARDNER.....	32
ÍNDICE DE ACIDEZ EN OLEORRESINA	33
ÍNDICE DE ACIDEZ DE LA BREA	34
PUNTO DE ABLANDAMIENTO (RING AND BALL).....	34
ÍNDICE DE REFRACCIÓN.....	35
DENSIDAD	35
CROMATOGRAFÍA DE GASES (GC-MS).....	37
ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) DE LA BREA.....	40
DISCUSIÓN DE RESULTADOS	43
RENDIMIENTOS EN LA OBTENCIÓN DE OLEORRESINA	43
COMPOSICIÓN DE LA OLEORRESINA.....	44
PARAMETROS DE CALIDAD DE LA BREA Y EL AGUARRÁS	45
CROMATOGRAFIA DE GASES (GC-MS).....	48
ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	49
CONCLUSIONES	50
RECOMENDACIONES.....	51
REFERENCIAS.....	52
ANEXOS	58
CROMATOGRAFÍA DE GASES ACOPLADO A MASAS.....	58

ÍNDICE DE IMÁGENES

FIGURA 1. PRINCIPALES COMPONENTES DE LA BREA TOMADOS DE (TALAPATRA & TALAPATRA, 2015, P. 489,490).	6
FIGURA 2. PRINCIPALES COMPONENTES DEL AGUARRÁS TOMADOS DE (TALAPATRA & TALAPATRA, 2015).	7
FIGURA 3. IZQUIERDA: ÁRBOL ADULTO (PROPIA); DERECHA: CONOS Y ACÍCULAS (CONIFERS.ORG) DE PINUS PSEUDOSTROBUS.	8
FIGURA 4. IZQUIERDA: DISTRIBUCIÓN GEOGRÁFICA DE PINUS PSEUDOSTROBUS (CONIFERS.ORG); DERECHA: DISTRIBUCIÓN EN MÉXICO (SÁNCHEZ-GONZÁLEZ, 2008).	9
FIGURA 5. MÉTODOS DE RESINACIÓN (RODRIGUES-CORREA ET AL., 2013).	9
FIGURA 6. IZQUIERDA: SITIO DE RESINACIÓN; DERECHA: LOCALIZACIÓN DE LOS ÁRBOLES RESINADOS.	15
FIGURA 7. OBTENCIÓN DE OLEORRESINA: A) APERTURA DE CARA, B) COLOCACIÓN DE VISERA, C) COLOCACIÓN DE CACHARRO, D) NUEVA PICA.	16
FIGURA 8. DILUCIONES CON AGENTE PRECIPITANTE.	17
FIGURA 9. METODOLOGÍA PARA EL ANÁLISIS DE MUESTRAS DE MADERA: A) MUESTRA DE MADERA TRITURADA, B) AGITACIÓN DE LA MUESTRA CON TOLUENO, C) ADICIÓN DE AGUA, D) FILTRADO.	18
FIGURA 10. PREPARACIÓN DE PLACAS PARA ANALIZAR: A) FRACCIÓN ACUOSA DE LA MUESTRA, B) MONTADO DE MUESTRAS EN MICROPLACA, D) LECTURA EN ESPECTROFOTÓMETRO.	18
FIGURA 11. METODOLOGÍA PARA LA DETECCIÓN DE COMPUESTOS DE AZUFRE EN LA OLEORRESINA: A) HOMOGENIZADO DE OLEORRESINA, B) AGITACIÓN DE MUESTRAS CON TOLUENO, C) ADICIÓN DE AGUA DESTILADA, D) FILTRADO, E) FRACCIÓN ACUOSA DE LA MUESTRA CON AGENTE PRECIPITANTE, F) PREPARACIÓN DE MICROPLACA.	19
FIGURA 12. SISTEMA DE DESTILACIÓN POR ARRASTRE DE VAPOR.	20
FIGURA 13. TITULACIÓN PARA ÍNDICE DE ACIDEZ.	21
FIGURA 14. PROCEDIMIENTO PARA PRUEBA DE SAPONIFICACIÓN, A) MUESTRAS DE BREA TRITURADA, B) REFLUJO DE LA MUESTRA CON LA SOLUCIÓN ALCALINA, C) MUESTRA CON INDICADOR DE COLOR, D) MUESTRA TITULADA.	22

FIGURA 15. PROCEDIMIENTO DEL PUNTO DE ABLANDAMIENTO, A) LLENADO DE ANILLOS, B) MONTAJE DEL INSTRUMENTO, C) DESCENSO DEL BALÍN (PUNTO DE ABLANDAMIENTO).	23
FIGURA 16. PRUEBA DE COLOR GARDNER.	23
FIGURA 17. EQUIPO DE MEDICIÓN DEL ÍNDICE DE REFRACCIÓN.	24
FIGURA 18. PICNÓMETRO EN BALANZA ANALÍTICA.	24
FIGURA 19. CROMATÓGRAFO DE GASES ACOPLADO A ESPECTRÓMETRO DE MASAS.	25
FIGURA 20. GRÁFICA DE RENDIMIENTOS PROMEDIO TOTALES DE OLEORRESINA. (E: CARA CON ESTIMULANTE; C: CARA SIN ESTIMULANTE).	26
FIGURA 21. CURVA DE CALIBRACIÓN (ABSORBANCIA A 490 NM).	27
FIGURA 22. GRÁFICA DE LÍNEA DE TENDENCIA.	28
FIGURA 23. GRÁFICA DE LOS RESULTADOS DE ABSORBANCIAS DE OLEORRESINA. (E: CARA CON ESTIMULANTE; C: CARA SIN ESTIMULANTE).	28
FIGURA 24. GRÁFICA DE ABSORBANCIAS PARA LAS MUESTRAS DE MADERA.	30
FIGURA 25. GRÁFICAS DE CAJAS DE LOS RENDIMIENTOS DE LA DESTILACIÓN. (IZQUIERDA: BREA; DERECHA: AGUARRÁS).	31
FIGURA 26. A) MUESTRA CONTROL, B) MUESTRA CON ESTIMULANTE AL 20%, C) MUESTRA CON ESTIMULANTE AL 40%, D) MUESTRA CON ESTIMULANTE AL 60%.	33
FIGURA 27. GRÁFICA DE RESULTADOS DEL ÍNDICE DE ACIDEZ EN OLEORRESINA. (E: CARA CON ESTIMULANTE; C: CARA SIN ESTIMULANTE).	33
FIGURA 28. GRÁFICA DE RESULTADOS DEL ÍNDICE DE ACIDEZ DE LA BREA. (C: GRUPO CONTROL; E: CARA CON ESTIMULANTE; C: CARA SIN ESTIMULANTE). ..	34
FIGURA 29. GRÁFICA DE RESULTADOS DEL PUNTO DE ABLANDAMIENTO. (C: GRUPO CONTROL; E: CARA CON ESTIMULANTE; C: CARA SIN ESTIMULANTE).	35
FIGURA 30. GRÁFICA DEL ÍNDICE DE REFRACCIÓN. (C: GRUPO CONTROL; E: CARA CON ESTIMULANTE; C: CARA SIN ESTIMULANTE).	36
FIGURA 31. GRÁFICA DE LA DENSIDAD DEL AGUARRÁS. (C: GRUPO CONTROL; E: CARA CON ESTIMULANTE; C: CARA SIN ESTIMULANTE).	36
FIGURA 32. ESPECTROS DE FT-IR DE MUESTRAS CONTROL Y DE LA CARA A LA QUE SE LES APLICÓ ESTIMULANTE CON LAS DISTINTAS CONCENTRACIONES.	40
FIGURA 33. ESPECTROS DE FT-IR DE MUESTRA CONTROL Y MUESTRAS A LAS QUE SE LES AGREGÓ ÁCIDO SULFÚRICO.	41

FIGURA 34. ESPECTRO DE FT-IR DE BREA SEGÚN ARREOLA (2019) Y ROJAS (2019).	49
FIGURA 35. ESPECTROS DE FT-IR DE MUESTRAS CONTROL Y TRATAMIENTOS CON ESTIMULANTE.	49
FIGURA 36. ESPECTRO DE AGUARRÁS CONTROL.	58
FIGURA 37. ESPECTRO DE AGUARRÁS DEL TRATAMIENTO CON ESTIMULANTE AL 20%.	58
FIGURA 38. ESPECTRO DE AGUARRÁS DEL TRATAMIENTO CON ESTIMULANTE AL 40%.	59
FIGURA 39. ESPECTRO DE AGUARRÁS DEL TRATAMIENTO CON ESTIMULANTE AL 60%.	59

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1. MÉTODO DE ACCIÓN Y EFECTO DE LOS ESTIMULANTES UTILIZADOS PARA AUMENTAR LA PRODUCCIÓN DE OLEORRESINA (RODRIGUES-CORREA ET AL., 2013).....	11
TABLA 2. NÚMERO DE CARAS MÁXIMAS POR ÁRBOL SEGÚN SU DIÁMETRO.....	15
TABLA 3. DIÁMETROS Y NÚMEROS DE CARAS POR ÁRBOL.	16
TABLA 4. PRODUCCIÓN PROMEDIO DE OLEORRESINA DE LOS DIFERENTES TRATAMIENTOS.....	26
TABLA 5. COMPUESTOS DE AZUFRE EN PPM EN MUESTRAS DE OLEORRESINA.....	29
TABLA 6. COMPUESTOS DE AZUFRE PARA LAS MUESTRAS DE MADERA.	30
TABLA 7. RENDIMIENTOS DE BREA Y AGUARRÁS RESULTANTES DE DESTILACIÓN DE LA OLEORRESINA.	31
TABLA 8. CARACTERIZACIÓN DE PRODUCTOS DE DESTILACIÓN (BREA Y AGUARRÁS).....	32
TABLA 9. PARÁMETROS DE CALIDAD DE LA BREA (MARTÍNEZ, 2017).	32
TABLA 10. PARÁMETRO DE CALIDAD DEL AGUARRÁS (ROSNINET, 2005).....	32
TABLA 11. COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS PRINCIPALES COMPONENTES DEL AGUARRÁS REPRESENTADA EN PORCENTAJE.	37
TABLA 12. COMPUESTOS DEL AGUARRÁS CON H ₂ SO ₄	38
TABLA 13. COMPUESTOS DE LAS MUESTRAS CONTROLES DEL AGUARRÁS.	39
TABLA 14. FRECUENCIAS DE LOS GRUPOS ORGÁNICOS	42
TABLA 15. INCREMENTO DE LA PRODUCCIÓN DE OLEORRESINA CON ESTIMULACIÓN QUÍMICA.	43
TABLA 16. RENDIMIENTOS DE LA DESTILACIÓN POR ARRASTRE DE VAPOR.	44
TABLA 17. PARÁMETROS DE CALIDAD DE LA BREA.....	45
TABLA 18. PARÁMETROS DE CALIDAD DEL AGUARRÁS.....	47
TABLA 19. PORCENTAJE DE LOS PRINCIPALES COMPONENTES DEL AGUARRÁS.	48

INTRODUCCIÓN

La oleorresina o resina de pino es un producto forestal no maderable (PFNM), destacando entre ellos por ser el principal producto de importancia debido a la cantidad de su aprovechamiento. La resina fluye de forma natural o por incisión del fuste de algunas especies principalmente del género *pinus* (Gallo Corredor & Sarria Villa, 2013).

La oleorresina es una sustancia viscosa y pegajosa, también conocida como trementina natural (ADEMA, 2013). Se encuentra de manera constitutiva en el fuste del árbol, que a su vez se produce en los canales resiníferos por medio de células especializadas llamadas células epiteliales. Esta también puede sintetizarse y secretarse como una respuesta de defensa ante una herida en el árbol (Turner et al., 2018). La función de la oleorresina es la cicatrización y preservación o protección de agentes externos (Trujillo, S.J., 1992). Se le conoce como oleorresina al compuesto extraído de los árboles, principalmente de las especies de *Pinus spp* y *Copaifera officinalis* y su composición principal es una resina disuelta en un aceite esencial (Romahn de la Vega, 1992).

Está compuesta por una mezcla compleja de terpenos, ácidos resínicos y neutros, en proporciones de 60 a 75% de brea, 10 a 15% de aguarrás y de 5 a 10% de sustancias neutras. La brea y el aguarrás son los principales compuestos de la oleorresina y son de gran interés industrial, se obtienen por medio de un proceso de destilación (CONAFOR, 2012).

Este producto vegetal es de alta demanda comercial por su aplicabilidad en múltiples industrias incluidas la química, farmacéutica, agroquímica, alimenticia y bioenergética. Su composición química le confiere una amplia gama de propiedades que la hacen útil en numerosos procesos industriales (Neis et al., 2018).

La obtención de oleorresina también conocida como “resinación” es una actividad forestal que tiene como propósito extraer la oleorresina que fluye de los pinos durante un periodo de tiempo. Esto se realiza mediante picas periódicas en el tronco de los árboles seleccionados (Sarria-Villa et al., 2021).

Existen diferentes métodos de resinación, siendo cuatro los que destacan a nivel mundial: el “método chino” aplicable en China y en otros países del Sudeste de Asia. El “método americano” se utiliza en América del Sur y Europa. El “método Hughes o francés” utilizado en Indonesia y México. Y el “método mazek o rill” utilizado principalmente en la India. Estos dos últimos se consideran técnicas antiguas, y en algunos de los anteriores se emplean estimulantes químicos, con concentraciones que varían desde el 18% hasta el 50% en su

formulación, siendo ácido sulfúrico (H_2SO_4) el ingrediente activo principal (Cunningham, 2009; Cunningham, 2012).

El uso de estimulantes químicos tiene como objetivo aumentar la cantidad de flujo de resina y la duración (Fusatto et al., 2013). Esta práctica se inició principalmente para incrementar la producción de oleorresina debido a la alta demanda durante el siglo XX (Meza-Izquierdo, 1998). Sin embargo, el uso de ácido sulfúrico es controvertido por distintas razones, entre ellas la seguridad para los trabajadores, corrosión y daño a los árboles y porque deja un residuo en la resina que es problemático para la industria química (Michavila et al., 2020).

En México no es una práctica común el uso de dichas sustancias debido a la poca información que se tiene al respecto, por lo que se cree que al obtener la oleorresina con ayuda de estimulantes como el ácido sulfúrico, la oleorresina presenta cantidades considerables de azufre, lo cual provoca inconvenientes en los procesos de producción.

En el presente trabajo se utilizó ácido sulfúrico como estimulante a concentraciones del 20%, 40% y 60% v/v en la obtención de oleorresina de *Pinus pseudostrobus*, para posteriormente realizar una serie de análisis con la finalidad de detectar la presencia de compuestos de azufre en la oleorresina, brea y aguarrás; además de realizar las pruebas de calidad más importantes en la industria resinera.

ANTECEDENTES

La obtención de oleorresina de pino se ha realizado desde sus inicios por medio de distintos procedimientos, a partir del siglo XX y a causa del incremento en la demanda de oleorresina por su industrialización, se vio la necesidad de buscar nuevas alternativas como el uso de sustancias químicas para la resinación y se comenzaron a realizar investigaciones para mejorar las técnicas de obtención, así como analizar la calidad y si dichas sustancias afectan la composición o características de los productos obtenidos de la oleorresina (López Rodríguez et al., 2022).

Constancia de ello son los trabajos mencionados en los cuales analizaron métodos de resinación con la implementación de nuevos productos químicos para acelerar la producción de oleorresina. Uno de ellos es el que realizaron Rodríguez y Largo (1973), con la finalidad de mejorar las técnicas de la resinación, en el cual se implementó el uso de dos estimulantes: ácido sulfúrico en solución y una mezcla de ácido sulfúrico, cloruro de calcio y caolín en forma de pasta para incrementar la exudación de resina de los árboles.

Otra investigación es la que realizó López (1996) en la cual analizó dos métodos de resinación: espina de pescado descendente y copa y canal. En tres especies de árboles, con el uso de distintos estimulantes: extracto de levadura y ácido sulfúrico en pasta, para determinar cuál es el mejor y así favorecer el rendimiento y mejorar las condiciones del árbol, evitando la resinación a muerte.

Tadesse *et al.*, (2001), presentaron un trabajo sobre un análisis de eficacia en la mini resinación en árboles injertados y se estimó la heredabilidad de la producción de resina, seleccionando y clonando a los árboles de mayor producción. El método de resinación se llevó a cabo con uso de ácido sulfúrico en pasta y sin estimulante. Donde obtuvieron mejores resultados en la producción de resina a partir de resinación con estimulantes.

En (2011) Silva Rodriguez et al., también realizaron un trabajo donde analizaron a los árboles individualmente para determinar el rendimiento de la oleorresina utilizando el método de rayado de corteza con estimulantes químicos, los cuales fueron: sulfato de cobre, sulfato de manganeso, sulfato de hierro y sulfato de potasio.

Posteriormente en (2016) Osorio Pérez et al., realizaron una evaluación de calidad de la resina obtenida de *Pinus caribaea* var. *hondurensis* de 22 años. Mediante el método a vida con el sistema de pica de corteza ascendente con ácido sulfúrico. Se evaluó el rendimiento, la densidad, el contenido de humedad, cenizas, índice de acidez, índice de refracción y el índice de saponificación.

En 2020 García Méjome et al., realizaron un análisis de la producción y rendimientos del sistema de resinación pica de corteza con estimulación química de doble cara ancha en *Pinus pinaster* Ait, los estimulantes utilizados fueron ácido sulfúrico y ácido salicílico. Uno de los más recientes estudios demuestra los rendimientos de oleorresina ante distintos métodos de resinación con el uso de Ethephon y ASACIF como estimulantes (López Alvarez et al., 2023).

El ácido actúa reduciendo la firmeza de las células epiteliales del canal resinífero, lo que ocasiona que aumente su tamaño, liberando la oleorresina fácilmente. Además, provoca la síntesis de proteínas que actúan como defensa frente a patógenos y a consecuencia de su capacidad oxidativa, al hacer contacto con el tejido vegetal se generan especies reactivas que contienen oxígeno lo que genera un mayor daño y por lo tanto la prolongación del flujo de oleorresina (McReynolds & Kossuth, 1984; Silverman, *et al.*, 2005). Los estimulantes en forma de pastas suelen contener H_2SO_4 que funciona como acelerante en el flujo de oleorresina y reduce la cristalización (Rodrigues-Corrêa *et al.*, 2012).

Existen distintas técnicas y metodologías para conocer el impacto que tienen los estimulantes en la composición y calidad de la oleorresina, además de la detección sustancias no deseadas, como compuestos de azufre, esta sustancia es un problema en toda industria química debido a que es corrosivo y acorta la vida útil de los catalizadores (Pazo et al., 2018).

Para realizar la detección de azufre, se puede utilizar la cromatografía de gases SCD por sus siglas en inglés (*Sulfur Chromatographic detection*) la cual es simple, rápida, precisa y libre de interferencias en la mayoría de las matrices de muestra (Eduard, Y, *et al.*, 2016). La cromatografía líquida tiene una repetibilidad superior al 3% y es aplicable para determinar el contenido de azufre elemental (Richard, *et al.*, 1997). Otro método para la detección de azufre en plantas es mediante colorimetría por la reacción de formaldehído y una solución acetil-acetona que produce 3,5-diacetil-1-1,4-dihidrolutidina que forma un color amarillo (Wang, *et al.*, 2007), también se emplea la espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente con digestión por microondas (Soon., *et al.*, 1996).

Los métodos para detectar azufre en productos naturales incluyen métodos láser, cromatografía de gases con detector de quimioluminiscencia de azufre (SCD), cromatografía líquida e hiperpolarización NMR-SABRE. Los métodos láser ofrecen ventajas como medición *in situ*, respuesta rápida, amplio alcance de aplicación, alta precisión, alta confiabilidad y bajo mantenimiento (Qin, *et al.*, 2013).

Para determinar el contenido de azufre en la resina existen varios métodos. Uno de estos métodos consiste en convertir el azufre en sulfato de sodio (Na_2SO_4) para después ponerlo en contacto con la resina e hidróxido de sodio (NaOH). Seguido de esto, se calienta a temperaturas altas para generar combustión, para posteriormente cuantificar este elemento a través de cromatografía iónica (Lu, Dongyue, *et al.*, 2015).

En algunos artículos se realizó la determinación de contenido de azufre en fibras poliméricas y en resina con la técnica de espectrofotometría de emisión de plasma acoplado inductivamente (ICP) (Samuel J, 2012). Para determinar el contenido de azufre en circuitos eléctricos se implementó una solución de ácido clorhídrico (HCl) y cloruro de bario (BaCl_2), formando un precipitado negro de sulfato de bario (BaSO_4) (Bustamante, 2002).

MARCO TEÓRICO

Generalidades

La oleorresina de pino es una sustancia compleja compuesta por terpenos volátiles (aguarrás) y compuestos no volátiles como la brea (Martínez, 2016). Los terpenos constituyen el grupo más grande de metabolitos secundarios, con más de 40,000 productos diferentes (Rodríguez-Correa, 2013).

Es de aspecto lechoso, de sabor quemante amargo y aromática, su color varía del amarillento pálido a café amarillento cuando se encuentra fundida y al enfriarse se vuelve turbia, es soluble en la mayoría de los solventes orgánicos como alcohol, éter, cloroformo, ácido acético glacial, etc. (Romahn de la Vega, 1992). Es una mezcla compleja de terpenos, ácidos resínicos y neutros; dichos compuestos conforman la brea y el aguarrás que son los principales productos de interés, estos compuestos se obtienen mediante un proceso de destilación (CONAFOR, 2012).

La brea es la fracción resinosa ácida de la oleorresina, está constituida hasta un noventa por ciento por ácidos resínicos como son el abiético y el pimárico en la figura 1 se pueden apreciar sus estructuras, el resto de la composición en su mayoría son ésteres y ácidos grasos (Betancourt y Villalba, 2000).

Es un sólido vidrioso, cristalino y frágil. Es insoluble en agua pero soluble en la mayoría de los solventes orgánicos. Sus usos más importantes están enfocados a la manufactura de adhesivos, tinta para imprenta, materiales aislantes para la industria electrónica, goma sintética, goma de mascar, jabones y detergentes (Gallo Corredor & Sarria Villa, 2013).

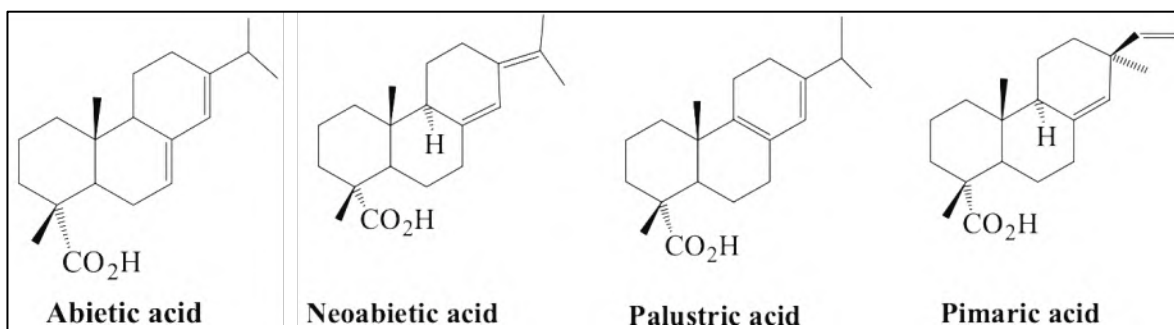


Figura 1. Principales componentes de la brea tomados de (Talapatra & Talapatra, 2015, p. 489,490).

El aguarrás es la parte volátil de la oleorresina, sus principales componentes son los hidrocarburos terpénicos monocíclicos como el dipenteno, terpineno, terpinoleno y cimeno;

hidrocarburos terpénicos bicíclicos como el alfa y beta pineno y terpenos oxigenados (Betancourt y Villalba, 2000).

Es un líquido claro, inflamable, con olor picante y agrio al gusto. Es inmisible en agua y tiene un punto de ebullición por encima de 150° C. La composición del aguarrás es abundante en alfa y beta pineno, dichos compuestos son ampliamente usados en fragancias y vitaminas. El principal derivado del aguarrás es el aceite de pino sintético, usado para la elaboración de desinfectantes y productos de limpieza con olor a pino (Gallo Corredor & Sarria Villa, 2013). En la figura 2 se muestran las principales moléculas de los componentes del aguarrás.

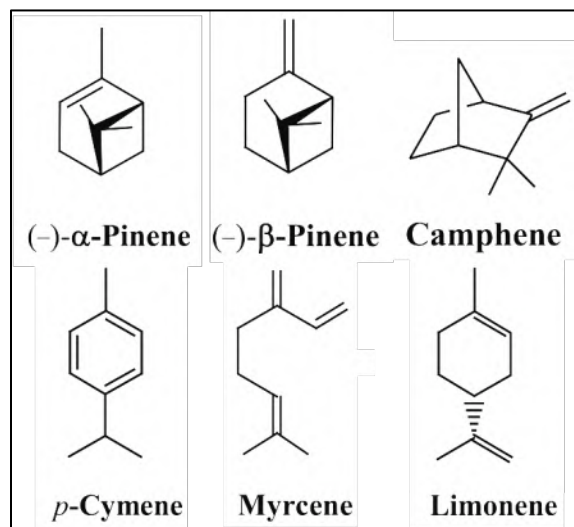


Figura 2. Principales componentes del aguarrás tomados de (Talapatra & Talapatra, 2015).

Especies resineras

Entre las especies que producen cantidades considerables de resina se encuentra la familia *pinaceae*, los pinos (*Pinus spp*) pertenecen a dicha familia, una de las más importantes del reino vegetal (Romhan de la Vega, 1992). México es considerado como uno de los países con mayor cantidad de especies de pinos, posee 46 especies y 3 subespecies y 22 variedades, que representan el 42% del total de las estudiadas a nivel mundial (Sánchez-González, 2008).

Las especies que producen una mayor cantidad de oleorresina en este país, ordenadas de mayor a menor producción son: *Pinus oocarpa*, *p. leiophylla*, *p. lawsoni*, *p. teocote*, *p. herrerae*, *p. tenuifolia*, *p. montezumae*, *p. ponderosa* y *p. pringlei*. (Ávila-Calderón, 2012).

Importancia del género *pinus*

En México los pinos tienen una gran importancia ecológica, económica y social. Forman parte de procesos funcionales para el ecosistema como son los ciclos biogeoquímicos,

hidrológicos, además promueven el hábitat y alimento para la fauna silvestre. Su alto valor económico se deriva de todos los productos que se obtienen tales como madera, leña, pulpa celulósica y papel, resina, semillas comestibles, etc. Ofrecen servicios ambientales importantes como oxígeno, agua, recreación, ornamento, erosión del suelo, captura de carbono e influencia en el clima regional (García y González, 2003; Ramírez-Herrera et al., 2005).

Descripción de *Pinus pseudostrobus*

Esta especie es una conífera, de hoja perenne con alturas de 20 a 40 m y diámetros hasta de 100 cm, de copa ancha con acículas largas en fascículos de cinco, sus conos son grandes y las escamas y semillas son variables entre las diferentes variedades (figura 3). La corteza en árboles jóvenes es lisa, de rojiza a grisácea; en ejemplares viejos se vuelve gruesa, escamosa y se divide en placas alargadas separadas por fisuras longitudinales profundas. Los conos subterminales, generalmente solitarios o en pares sobre pedúnculos cortos; tamaño típico en conos maduros: 7–16 × 6–13 cm. Semillas de 5–7 × 3–4.5 mm y alas de 20–25 × 7–10 mm en promedio. Escamas de semillas aproximadamente 140-190, separadas para liberar las semillas, excepto las escamas infértiles, generalmente gruesas, rectas o ligeramente curvadas, de color marrón rojizo a marrón oscuro (conifers.org).



Figura 3. Izquierda: árbol adulto (propia); derecha: conos y acículas (conifers.org) de *Pinus pseudostrobus*.

La especie *pseudostrobus* se extiende en territorio del continente americano, es típica y abundante en lugares de hábitat montañoso, principalmente en zonas de clima templado frío a templado cálido, en temperaturas que oscilan entre -9 y 40 °C. Su distribución geográfica se encuentra en México, Guatemala, El Salvador y Honduras. Su rango altitudinal varía poco a lo largo del territorio en un rango de 850-1900 y 2400-3250 msnm. (Farjon y Styles 1997).

La distribución del *pinus pseudostrobus* en México se encuentra en las regiones II, III, IV y V como se muestra en el mapa de la figura 4 (Sánchez-González, 2008).

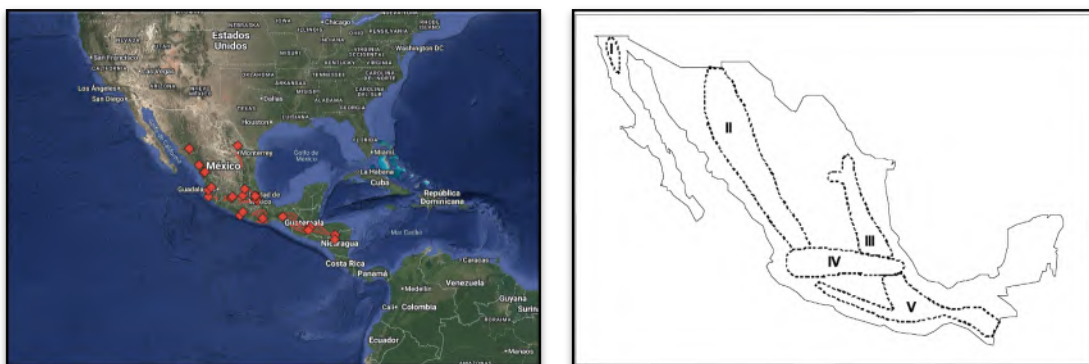


Figura 4. Izquierda: distribución geográfica de *Pinus pseudostrobus* (Conifers.org); derecha: distribución en México (Sánchez-González, 2008).

Métodos de resinación

Existen diversos métodos para llevar a cabo la extracción de oleoresina de pino, con el paso de los años han ido evolucionando, con el fin de mejorar las condiciones del árbol, la calidad y la cantidad de la oleoresina (Romahn de la Vega, 1992). Además de las influencias genéticas y ambientales, la producción de oleoresina puede ajustarse fisiológicamente, al menos en parte, mediante heridas mecánicas, métodos de extracción, frecuencia en picas de corteza y el uso de estimulantes químicos (Rodrigues-Correa et al., 2013).

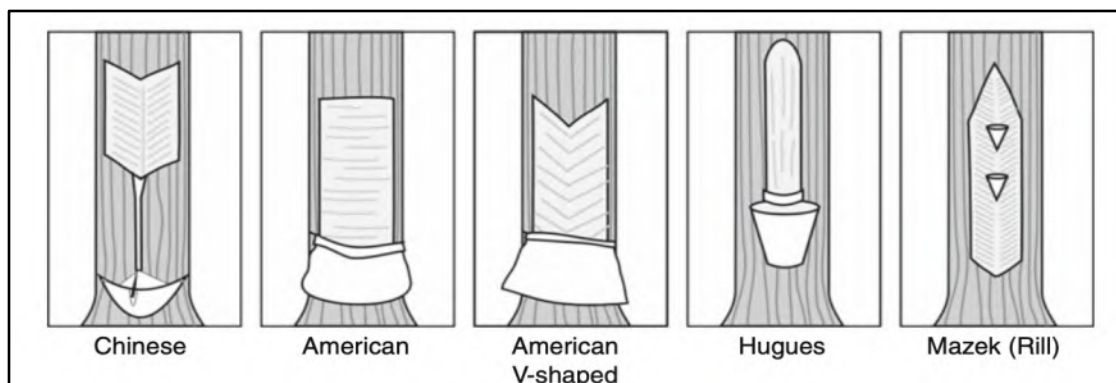


Figura 5. Métodos de resinación (Rodrigues-Correa et al., 2013).

- **El método francés** fue la primera técnica con estimulación desarrollada por Pierre Hugues en 1844, se popularizó alrededor de 1860. Consiste en hacer caras verticales alargadas (en forma de canalillo) de 10 cm de ancho aprox. lo suficientemente

profundas para alcanzar el xilema secundario del fuste. Este es el principal método utilizado en Indonesia y México.

- **En el método chino** se realizan diariamente estrías en forma de v y son cortadas en sentido descendente, de profundidad alcanzan el xilema secundario. La primera estría es cortada a una altura aproximadamente de 1.20 m y las siguientes en forma descendente. Las estrías cubren el 50% de la circunferencia del árbol y no se aplica estimulante.
- **El método conocido como "Mazek o Rill"** es utilizado actualmente en India. En este sistema se cortan estrías en forma de V de 2 a 3 mm de ancho cada 3 a 7 días en dirección ascendente, con aplicación de estimulante en forma de aerosol (50% H₂SO₄ más 50% HCl).
- **En el método americano** se realiza una cara o estría horizontal cada 15 a 18 días. Las caras se realizan en forma ascendente, cortando la primera a 20 cm del suelo y removiendo solo la corteza y el floema. La cara resinada cubre 1/3 de la circunferencia del árbol y se aplica estimulante en forma de pasta (H₂SO₄ en formulaciones de 18 a 24%).

(Cunningham, 2012; Rodrigues-Correa et al., 2013).

En México el método que se utiliza para la obtención de oleorresina de pino principalmente es el sistema de resinación francés o Hugues modificado para México, con los criterios que marca la Norma Oficial Mexicana **NOM-026-SEMARNAT-2005**.

Uso de estimulantes químicos en la resinación

El uso de estimulantes químicos en la resinación es una práctica que se implementó desde hace mucho tiempo con el fin de aumentar y prolongar la exudación de la resina en las heridas del árbol. La mayoría de los estimulantes tienen como principio activo ácidos corrosivos, como el ácido sulfúrico (Silva Rodrigues et al. 2011; Michavila et al. 2020).

Con el paso del tiempo se ha modificado el método de aplicación pasando de pulverizar en aerosol a implementar la aplicación en pasta, también bajando la proporción del ácido, debido a los riesgos que estos químicos implican en la salud de los trabajadores que están en contacto directo con dichas sustancias.

Existen otros tipos de estimulantes con componentes activos menos corrosivos, por ejemplo: auxina, etileno, paraquat, tratamientos fúngicos, cofactores metálicos de terpeno sintasas, etc.

Estos se han probado recientemente y se han realizado estudios acerca de su eficacia en la resinación (Silva Rodrigues et al. 2011; Rodrigues y Fett-Neto 2009).

Por otro lado, se han implementado otros estimulantes basados en fitohormonas como ácido cítrico, salicílico y jasmonato de metilo los cuales han demostrado un aumento en la producción de oleorresina (Michavila et al. 2020; Vázquez-González et al., 2022).

Tabla 1. Método de acción y efecto de los estimulantes utilizados para aumentar la producción de oleorresina (Rodrigues-Correa et al., 2013).

Estimulante	Modo de acción y efecto
Ácido sulfúrico	Generador potencial de radicales libres, aumenta y prolonga el rendimiento de la resina, maximiza el efecto de la herida en la cara.
Ethephon, CEPA o Ethrel	Precursores del etileno, molécula de señalización implicada en respuestas inducidas por estrés; aumenta la biosíntesis de mono y diterpenos, induce el crecimiento radial y altera el patrón anatómico de las traqueidas.
Paraquat	Aumenta la síntesis de etileno.
Auxina	Estimula la actividad cambial y la formación de RD, y promueve la transcripción del gen ACC-sintasa (enzima involucrada en la biosíntesis de etileno).
Ácido salicílico	Mediador en respuestas asociadas a patógenos, actúa para mejorar el desempeño de defensa de las plantas contra sus depredadores.
Ácido benzoico	Precursor del ácido salicílico.
Extracto de levadura	Simula el ataque de patógenos.
Jasmonato de metilo	Induce respuestas de defensa en coníferas, induce la transcripción del gen ACC oxidasa involucrado en la biosíntesis de etileno; aumenta la biosíntesis de monoterpenos y diterpenos en acículas y madera, induce la producción de etileno.

Industria resinera

La industria de la oleorresina de pino, denominada también "industria resinera", ha desempeñado un papel muy importante en la historia de la humanidad, ya que proporciona una amplia gama de productos esenciales en la vida cotidiana ha impulsado el crecimiento económico en diversas regiones del mundo (Neis et al., 2018).

La producción de oleorresina se concentra principalmente en unos cuantos países, los cuales son los líderes debido a su manejo y aprovechamiento forestal. Se estima que en el año 2012 a nivel mundial se producían 1, 300,000 toneladas de oleorresina de pino y entre los países de mayor producción se encontraban: China, Indonesia y Brasil. En conjunto concentraron más del 90% de la producción total. México aportó a la producción mundial aproximadamente 20,000 toneladas de oleorresina por año, lo que representó el 1.5% (Cunningam, 2012).

Por otro lado, en México, Michoacán ha tenido una destacada participación como productor de oleorresina, posicionándose en primer lugar desde la década de 1930 con un volumen de 70,000 toneladas (COFOM, 2007). En el año 2016, Michoacán producía 22,408 toneladas anuales, que equivalen al 82.7% del total nacional (SEMARNAT, 2016).

Espectrofotometría

El termino espectrofotometría hace referencia a la medición de la cantidad de energía radiante que absorbe un sistema químico en función de la longitud de onda de la radiación (R. A. Day, 1989). La espectrofotometría, es la medición de la absorbancia o transmitancia de la luz a través de una muestra, es una técnica analítica de suma importancia y es empleada en diversas disciplinas científicas (Porcu, 2018).

Esta técnica, utilizada en el rango ultravioleta-visible, ofrece una amplia gama de aplicaciones, desde la caracterización de productos alimenticios hasta la detección de compuestos de baja concentración en distintas muestras (Shidiq et al., 2020). La espectrofotometría abarca las regiones del espectro ultravioleta de 185-400 nm, visible de 400-760 nm, e infrarrojo por arriba de 760 nm. La medición se lleva a cabo en un espectrofotómetro el cual está conformado por dos partes: un espectrómetro y un fotómetro.

Curva de calibración

Las mediciones analíticas son la parte central de la investigación científica, proporcionan datos cuantitativos que sustentan la comprensión del mundo que nos rodea. Una curva de calibración es una herramienta fundamental en química analítica, es una representación gráfica de la relación entre la respuesta de un instrumento analítico y la concentración del analito de interés (Dadamos et al., 2019). Sin embargo, el uso y la interpretación de las curvas de calibración no siempre son sencillas. Se deben considerar cuidadosamente factores como la incertidumbre de la medición, la precisión y las limitaciones (Delgado, 2022).

JUSTIFICACIÓN

Un desafío crítico para la industria resinera nacional es la presencia de partículas de compuestos de azufre en la oleorresina de pino, un problema directamente atribuible al uso de estimulantes químicos a base de ácido sulfúrico durante la resinación.

La presencia de estos compuestos de azufre representa un serio inconveniente industrial, ya que pueden inhibir catalizadores esenciales en diversos procesos de transformación de derivados de la oleorresina. Esta interferencia genera pérdidas económicas significativas, lo que lleva a los industriales locales a rechazar materia prima obtenida mediante métodos no convencionales o que involucren el uso de estimulantes químicos. Esta situación, a su vez, impacta negativamente en la viabilidad económica de los productores resineros.

Ante esta problemática, resulta fundamental realizar un análisis exhaustivo en la oleorresina obtenida con estimulantes a diferentes concentraciones de H_2SO_4 , con el objetivo de rastrear y cuantificar la presencia de compuestos de azufre, así como determinar su persistencia en los distintos productos de destilación.

OBJETIVOS

Objetivo general

Rastrear la presencia de compuestos de azufre en oleorresina de *Pinus pseudostrobus* obtenida con estimulantes químicos, así como en los productos de destilación.

Objetivos específicos

- Evaluar el rendimiento de la oleorresina que se extrajo con estimulante al 20, 40 y 60% de H_2SO_4 y control (sin estimulante).
- Analizar la oleorresina de pino producida con y sin estimulante para rastrear compuestos de azufre, mediante espectrofotometría.
- Determinar la presencia de compuestos de azufre en la madera generada de las caras con y sin estimulante.
- Realizar destilación por arrastre de vapor para la obtención de los principales productos de la oleorresina.
- Caracterizar la brea y el aguarrás (índice de acidez, color, punto de ablandamiento, índice de refracción, índice de saponificación y densidad).
- Rastrear compuestos de azufre en los productos de destilación de la oleorresina mediante técnicas espectrométricas (FTIR, GC-MS).

HIPÓTESIS

La aplicación de estimulantes químicos a base de ácido sulfúrico para llevar a cabo la resinación y mejorar los rendimientos de oleorresina de pino, provoca la presencia de compuestos de azufre en la oleorresina y sus derivados.

METODOLOGÍA

Obtención de muestras

El aprovechamiento de oleorresina de pino consiste en realizar una o más incisiones en forma de canalillo (cara de resinación), en el fuste del árbol, con un espacio entre caras. El número de caras está determinado por el diámetro del árbol, como se muestra en la tabla 1. En el cual se debe medir a una altura de 1.30 m como lo estipula la **NOM-026-SEMARNAT-2005**.

Tabla 2. Número de caras máximas por árbol según su diámetro.

Diámetro en centímetros	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

La obtención de oleorresina de *Pinus pseudostrobus* se realizó en el municipio de Cherán, estado de Michoacán, México, en las coordenadas siguientes: Latitud: N 19°40'35.91830" Longitud: W 101°56'21.30360". En la figura 6 se puede observar donde se localiza el sitio de resinación.

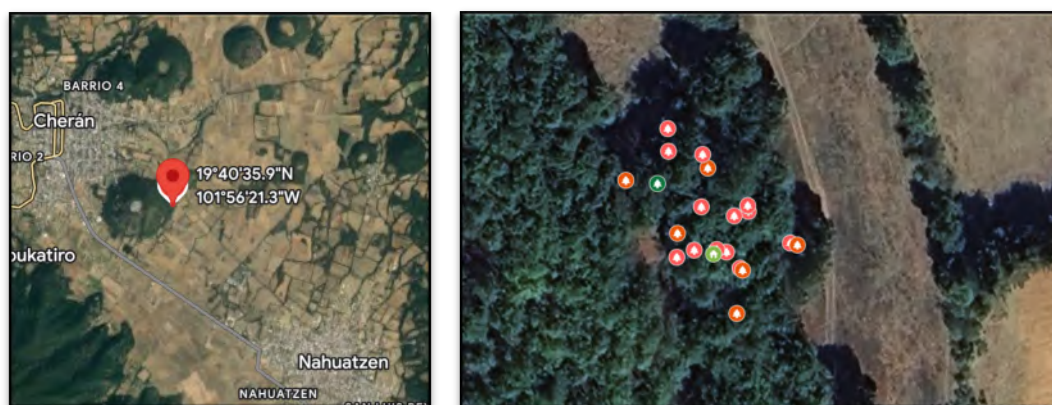


Figura 6. Izquierda: sitio de resinación; derecha: localización de los árboles resinados.

El proceso de resinación se realizó mediante el método tradicional francés modificado para México como se muestra en la figura 7. Se seleccionaron 20 árboles con una edad promedio de 22.5 ± 2 años, de la especie *Pinus pseudostrobus*, a los cuales se les aplicó un tratamiento diferente como se muestra en la tabla 3.



Figura 7. Obtención de oleorresina: a) apertura de cara, b) colocación de visera, c) colocación de cacharro, d) nueva pica.

Tabla 3. Diámetros y números de caras por árbol.

Árbol	Diámetro en centímetros	Número de caras vivas	Concentración de estimulante
1	42.02	2	20%
2	46.15	2	20%
3	44.88	2	20%
4	50.93	2	20%
5	70.98	2	20%
6	39.15	2	40%
7	45.52	2	40%
8	43.93	2	40%
9	46.47	2	40%
10	41.06	2	40%
11	38.52	2	60%
12	39.79	2	60%
13	43.93	2	60%
14	41.70	2	60%
15	43.61	2	60%
16	31.83	1	Sin estimulante
17	35.01	1	Sin estimulante
18	31.83	1	Sin estimulante
19	44.56	1	Sin estimulante
20	46.47	1	Sin estimulante

De los 20 individuos que se seleccionaron cinco se tomaron como grupo control sin estimulante y con una sola cara. Al resto se les realizaron dos caras en orientación norte-sur, en una de ellas se les aplicó un estimulante y a la otra no. Se tomaron cinco árboles y en una

de las caras se les aplicó H_2SO_4 al 20%, a otros cinco se les aplicó H_2SO_4 al 40% y a los cinco restantes se les aplicó H_2SO_4 al 60%. Se les aplicaron aproximadamente 1.5 ml de ácido sulfúrico en medio acuoso concentración v/v como estimulante con ayuda de un gotero. En cada pica se realizó el mismo procedimiento. Las picas se realizaron cada ocho días durante nueve semanas, en los meses de abril a junio. Se recolectaron los pedazos de madera resultantes de cada pica, para realizarles también análisis de detección de compuestos de azufre.

Curva de calibración

Una curva de calibración es una herramienta que se utiliza en química analítica para representar por medio de una gráfica la respuesta instrumental (absorbancia) en función de una concentración conocida de un analito (Harris, 2003).

Se desarrolló una curva de calibración con H_2SO_4 concentrado, agua destilada y tolueno; para tomarla como referencia y correlacionar los resultados de la absorbancia de las muestras de oleorresina y así estimar la concentración de dichas muestras. Se llevó a cabo realizando lo siguiente:

1. Se inició preparando una solución madre de 10 ml a una concentración de 9.3M. En un vial se agregaron 4 ml de agua destilada y se puso en agitación en una placa, posteriormente se agregaron gota a gota 5 ml de H_2SO_4 concentrado, seguido se agregó 1 ml de tolueno y se dejó en agitación durante 15 minutos.
2. A partir de la muestra madre se comenzaron a hacer las diluciones 1:1; se tomó 1ml de la muestra madre, se agregaron 0.8 ml de agua destilada y 0.2 ml de tolueno, se agitó y se repitió el procedimiento; se tomó 1 ml de la primera dilución se agregaron 0.8 ml de agua destilada y 0.2 ml de tolueno, se agitó, y se repitió 18 veces.
3. Todas las muestras fueron de 1 ml, por lo que se continuó agregando 1 ml de hidróxido de bario ($\text{Ba}(\text{OH})_2$) al 0.23 M como agente precipitante (figura 8), para posteriormente preparar la microplaca colocando 120 μl por pocillo y repitiendo ocho veces por dilución. La lectura de la microplaca se realizó a una longitud de onda de 490 nm, en un espectrofotómetro uv-visible Epoch de la marca Bio Tek, en el Instituto de investigaciones Químico-Biológicas (edificio B3) de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.



Figura 8. Diluciones con agente precipitante.

Detección de compuestos de azufre en madera

El análisis en la madera para la detección de compuestos de azufre fue por medio de turbidimetría en un espectrofotómetro de microplacas (Huerta, 2024). La parte experimental para la detección de compuestos de azufre se realizó siguiendo la metodología descrita a continuación:

1. Se pesaron 2 g de madera y se trituraron en partículas pequeñas. Posteriormente se pasó la muestra a un vaso de precipitado y se agregaron 10 ml de tolueno, se tapó el vaso y se dejó en agitación en una placa durante 24 horas.
2. Al día siguiente se agregaron 15 ml de agua destilada y se dejó en agitación por 24 horas más. Pasado el tiempo de agitación se retiró y se filtró con algodón la muestra para obtener la parte acuosa limpia (figura 9).

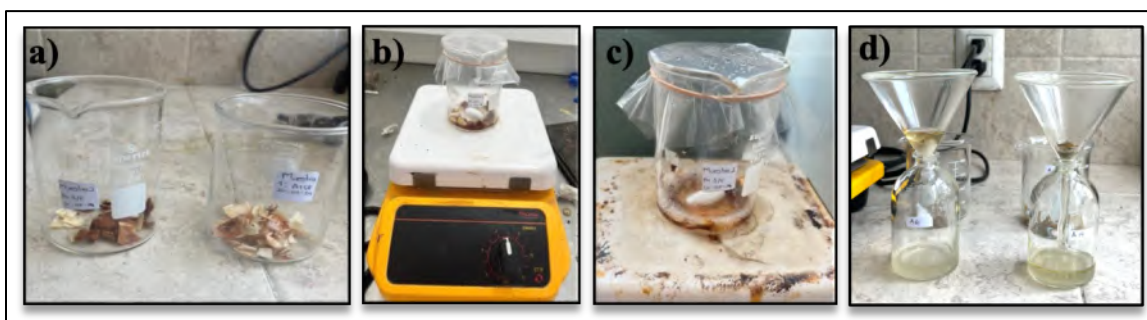


Figura 9. Metodología para el análisis de muestras de madera: a) muestra de madera triturada, b) agitación de la muestra con tolueno, c) adición de agua, d) filtrado.

3. Posteriormente se preparó la muestra con agente precipitante para llevarla a analizar al espectrofotómetro. Se tomó 1 ml de la muestra acuosa y se le agregó 1 ml de $\text{Ba}(\text{OH})_2$.
4. Una vez preparada la muestra se colocó en la microplaca agregando 120 μl por pocillo y repitiendo ocho veces por muestra, figura 10. Se metió la microplaca al espectrofotómetro y se realizó la lectura a 490 nm en el espectrofotómetro, anteriormente descrito.

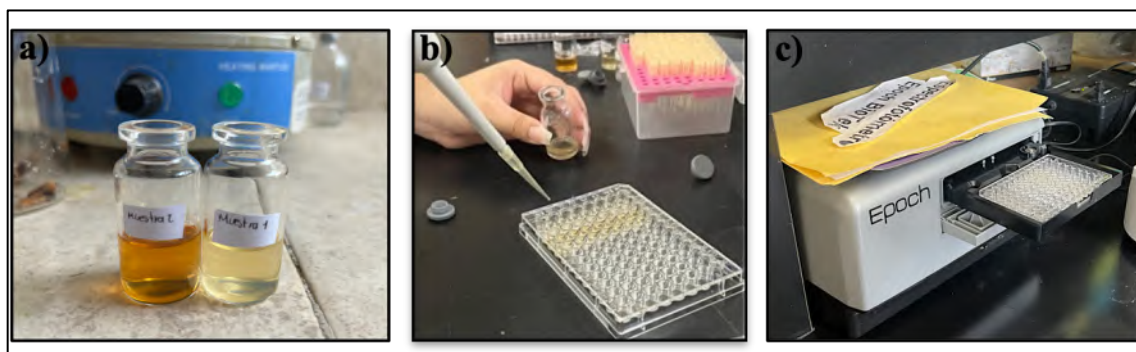


Figura 10. Preparación de placas para analizar: a) fracción acuosa de la muestra, b) montaje de muestras en microplaca, d) lectura en espectrofotómetro.

Detección de compuestos de azufre en oleorresina

El análisis que se realizó para el rastreo de compuestos de azufre en muestras de oleorresina de pino, al igual que en las muestras de madera fue por medio de turbidimetría en un espectrofotómetro de microplacas (Huerta, 2024). Se llevó a cabo la metodología descrita a continuación:

1. Se inició tomando una cantidad representativa de las muestras de oleorresinas obtenidas de la resinación de todas las semanas y se prosiguió a homogenizarlas.
2. Para homogenizar primero se calentó la oleorresina a una temperatura aproximada de 40° C para que pudiera ser fácilmente manipulada, posteriormente se filtró en un vaso de precipitado con una tela fina para retirar la mayor cantidad de impurezas.
3. Se pesaron 10 g de oleorresina en un vaso de precipitados y se inició la agitación en una placa.
4. Se adicionaron 10 ml de tolueno, se tapó el vaso y se dejó en agitación durante 24 horas.
5. Pasado el tiempo se agregaron 40 ml de agua destilada, se tapó y se dejó en agitación 24 horas más.
6. Se prosiguió a parar la agitación y lo siguiente que se realizó fue un filtrado con algodón para obtener solo la parte acuosa.
7. Una vez obtenida la solución acuosa se tomó 1 ml de esta y se le adiciono 1 ml de Ba (OH)₂ como agente precipitante y se agitó vigorosamente.
8. Por último se preparó la microplaca llenando 120 µl por pocillo, y repitiendo ocho veces por muestra figura 10. La placa se corrió en el espectrofotómetro a una longitud de onda de 490 nm figura 11.

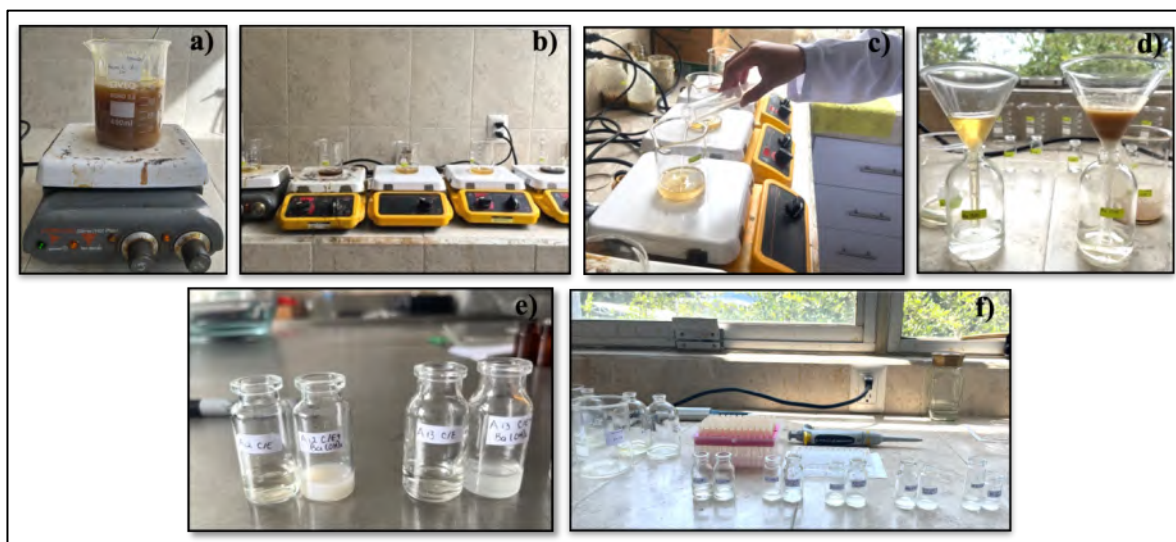


Figura 11. Metodología para la detección de compuestos de azufre en la oleorresina: a) homogenizado de oleorresina, b) agitación de muestras con tolueno, c) adición de agua destilada, d) filtrado, e) fracción acuosa de la muestra con agente precipitante, f) preparación de microplaca.

Destilación por arrastre de vapor

Procedimiento de preparación y destilación de oleorresina

- Las muestras recolectadas semanalmente fueron mezcladas por tratamientos y sometidas a un ligero calentamiento ($40-45^{\circ}\text{C}$) para facilitar su manipulación.
- Posteriormente, se filtraron con tela para eliminar impurezas sólidas.
- Una vez filtrada la muestra se homogenizó en un vaso de precipitados de 500 ml mediante agitación constante.

Preparación del sistema de destilación:

- Se pesaron $100.0 \pm 1\text{g}$ de oleorresina en un matraz de balón de tres bocas de 250 ml.
- El sistema de destilación se montó como se muestra en la figura 12, que incluye:
- Alimentación de vapor
- Condensador con circulación de agua refrigerante
- Termómetro en la boca central
- Mantilla calefactora con control de temperatura.



Figura 12. Sistema de destilación por arrastre de vapor.

Se inició la inyección de vapor y se comenzó a calentar la oleorresina, cuidando que el aumento de temperatura fuera gradual. Al llegar a una temperatura de $170^{\circ}\text{C} \pm 5$ se concluyó la destilación. El tiempo de destilación fue de $42 \text{ minutos} \pm 5$. Se realizaron destilaciones por triplicado para cada muestra.

Impregnación de oleorresina para destilación

Para establecer un parámetro comparativo en el análisis de compuestos de azufre, se realizaron destilaciones control negativo utilizando oleorresina mezclada con H_2SO_4 . Se

prepararon muestras de 100 g de oleorresina, a las cuales se adicionaron 1.8 ml de solución de H_2SO_4 en concentraciones del 20%, 40% y 60% V/V. Cada muestra fue sometida a destilación siguiendo la metodología previamente descrita.

Pruebas de calidad

Un factor importante en la industria resinera son los parámetros de calidad, los cuales determinan las características que poseen los productos derivados de la oleorresina, así como la misma. Dichas pruebas de caracterización se realizaron mediante los siguientes análisis de índice de acidez (**ASTM D-465**), índice de saponificación (**ASTM D-464**), punto de ablandamiento (**ASTM E28**), color Gardner (**ASTM D-1544**), índice de refracción (**NMX-F-807-SCFI-2018**) y densidad.

Índice de acidez

La determinación del número de ácido se efectuó conforme a lo establecido en la norma ASTM D-465, aplicable a breas y oleorresinas. Inicialmente, la muestra de brea fue triturada y se pesaron 0.5 g. Posteriormente, se agregaron 25 ml de una mezcla de Xilol-Metanol para lograr una disolución completa. Como indicador, se adicionaron cinco gotas de fenolftaleína, y la titulación se realizó con una solución de hidróxido de potasio (KOH) 0.1 N hasta observar un cambio tenue en la coloración (ver figura 13). El número de ácido se calculó mediante la fórmula:

$$No. de \acute{a}cido = NV \frac{56.1}{W}$$

Donde:

- V = ml de KOH requeridos en la titulación
- N = normalidad de la solución alcalina
- W = peso de la muestra.



Figura 13. Titulación para índice de acidez.

Índice de saponificación

Este procedimiento se le realizó a la brea bajo las condiciones de la norma ASTM D464-15, se inició pesando una muestra brea pulverizada y se agregó a un matraz de juntas esmeriladas, posteriormente se adicionaron 50 ml de solución alcalina (KOH al 0.5 N), se conectó a un condensador y se dejó en reflujo por 30 minutos. Después se transfirió a un matraz Erlenmeyer y se agregaron 100 ml de metanol, posterior a esto se adicionó 1 ml de azul de timol como indicador, finalmente la solución se tituló con ácido sulfúrico 0.5 N hasta que viró de azul a amarillo. Se realizó una determinación en blanco utilizando 50 ml de solución alcalina sin muestra, siguiendo el mismo procedimiento. El índice de saponificación se determinó con la siguiente formula:

$$\text{No. de saponificación} = \frac{(B - V)(N)(56.1)}{W}$$

Donde:

- B = ml de ácido empleado en la titulación en blanco
- V = ml de ácido utilizado en la titulación con la muestra
- N = normalidad del ácido
- W = peso de la muestra.



Figura 14. Procedimiento para prueba de saponificación, a) muestras de brea triturada, b) reflujo de la muestra con la solución alcalina, c) muestra con indicador de color, d) muestra titulada.

Punto de ablandamiento

Esta prueba se realizó bajo los lineamientos de la norma ASTM E28, aplicable a resinas sólidas, incluyendo breas y materiales afines. El procedimiento inició con el calentamiento de aproximadamente 10 g de brea para llenar los anillos del equipo como se aprecia en la figura 14. Posteriormente, se montó el instrumento de bola y anillo (Ring & Ball, R&B). En un vaso de precipitados de 1 L se agregaron 800 ml de agua destilada, el cual se colocó sobre una placa para iniciar el calentamiento. Durante el proceso, se aseguró un incremento gradual de la temperatura, registrándose el punto de ablandamiento como la temperatura a la cual el balón de acero descendió a través de la muestra.

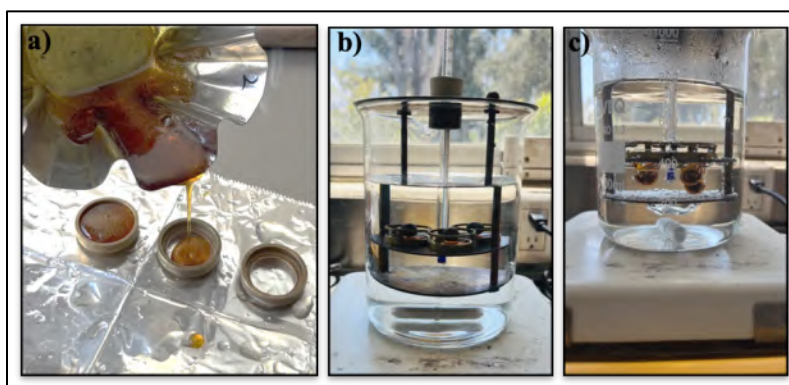


Figura 15. Procedimiento del punto de ablandamiento, a) llenado de anillos, b) montaje del instrumento, c) descenso del balón (punto de ablandamiento).

Color Gardner

La prueba de color Gardner se efectuó conforme a lo establecido en la norma ASTM D-1544. El procedimiento inició con la pulverización de la brea para homogenizar la muestra. Posteriormente, se pesaron 5 g de brea y una cantidad equivalente de xilol, se mezclaron ambos componentes hasta lograr una disolución completa. Finalmente, la muestra preparada se transfirió a una celda Gardner y se introdujo en el colorímetro Orbeco-Hellige para llevar a cabo la comparación del color según los estándares de referencia, figura 15.

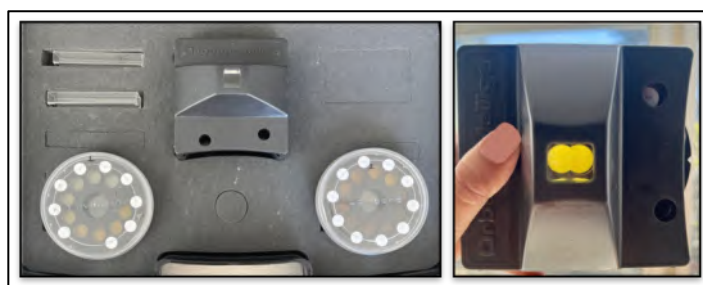


Figura 16. Prueba de color Gardner.

Índice de refracción

La prueba del índice de refracción se llevó a cabo utilizando un refractómetro marca ATAGO, modelo Pocket PAL-BX/IR. Inicialmente, se tomó una muestra de agua destilada y se colocó en el porta muestras del equipo con el fin de calibrarlo. Una vez realizada la calibración, se procedió a limpiar cuidadosamente el lente del refractómetro. Posteriormente, se analizaron las muestras de aguarrás, depositando de dos a tres gotas por muestra para realizar las lecturas correspondientes, figura 17.

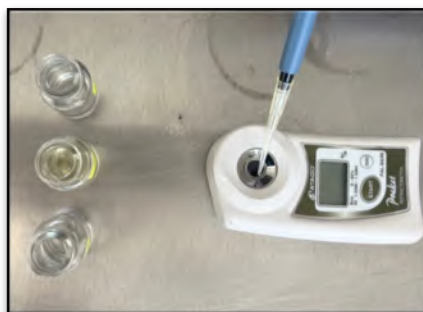


Figura 17. Equipo de medición del índice de refracción.

Densidad

Para realizar la determinación de la densidad del aguarrás se utilizó el método picnométrico. Este ensayo se realizó utilizando un picnómetro calibrado, inicialmente, se registró el peso del picnómetro vacío con su tapa en una balanza analítica. A continuación, se retiró el picnómetro de la balanza y se llenó con la muestra de aguarrás, evitando la formación de burbujas de aire. Una vez lleno, se colocó la tapa y se registró el peso del picnómetro con la muestra, figura 18. La densidad (ρ) se calculó mediante la siguiente fórmula:

$$\rho = \frac{(P2 - P1)}{V}$$

Donde:

- P1= Peso del picnómetro vacío (g)
- P2 = Peso del picnómetro + aguarrás (g)
- V= Volumen calibrado del picnómetro (ml)

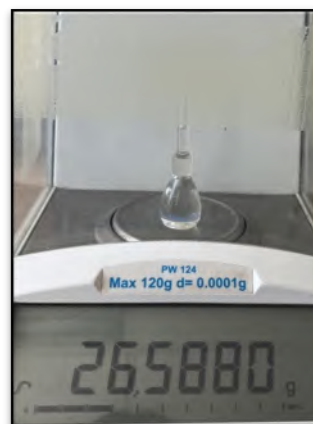


Figura 18. Picnómetro en balanza analítica.

Cromatografía de gases (GC-MS)

Las muestras de aguarrás que se obtuvieron de las destilaciones por arrastre de vapor se acondicionaron para realizarles una caracterización por medio de cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas, esta prueba se realizó en el Instituto de Investigaciones Químico-Biológicas de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, en un cromatógrafo de gases marca Thermo scientific GC TRACE 1310 EM ISQ LT en modo de ionización por impacto electrónico (70 eV), con inyector Split/splitless a 250° C y en columna capilar TG-SQC de Thermo Scientific [15m x 0.25mm (i.d.), grosor de película: 0.25 μm] la temperatura del horno se programó de 50°C (5 min) pasando a 250°C con una rampa de calentamiento de 20° por minuto (Rojas-Rodriguez et al., 2025).



Figura 19. Cromatógrafo de gases acoplado a espectrómetro de masas.

Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Las pruebas de FT-IR se realizaron en el Instituto de Investigaciones Químico-Biológicas de la Universidad Michoacana de san Nicolás de Hidalgo, las muestras de brea fueron previamente trituradas hasta obtener un polvo fino, el equipo que se utilizó fue un espectrofotómetro Thermo Scientific modelo Nicolet iS10 por medio de la técnica ATR. En un rango de número de onda de 500 a 4000 cm^{-1} .

RESULTADOS

Obtención y rendimientos de oleorresina de pino

El uso de ácido sulfúrico como estimulante químico, aumentó significativamente la producción de oleorresina en la cara estimulada en comparación a la cara que no se estimuló. En la tabla 4 y figura 20 se muestran los rendimientos promedio totales, donde se puede observar que el tratamiento del cual se obtuvo una mayor cantidad de oleorresina fue con el estimulante al 60% de concentración, incrementando más del doble con respecto al control. Sin embargo, se observa un resultado llamativo, la producción de los árboles controles a los que solo se les realizó una cara produjeron una mayor cantidad de resina, incluso por encima del tratamiento al que se le aplicó el estimulante al 20% de concentración.

Tabla 4. Producción promedio de oleorresina de los diferentes tratamientos.

Tratamiento		Promedio total de oleorresina en g	Error estándar
Control		266.9	±22
H₂SO₄	Cara con estimulante	204.8	±37
20%	Cara sin estimulante	143.7	±21
H₂SO₄	Cara con estimulante	437.8	±25
40%	Cara sin estimulante	254.7	±11
H₂SO₄	Cara con estimulante	592.5	±31
60%	Cara sin estimulante	195.4	±23

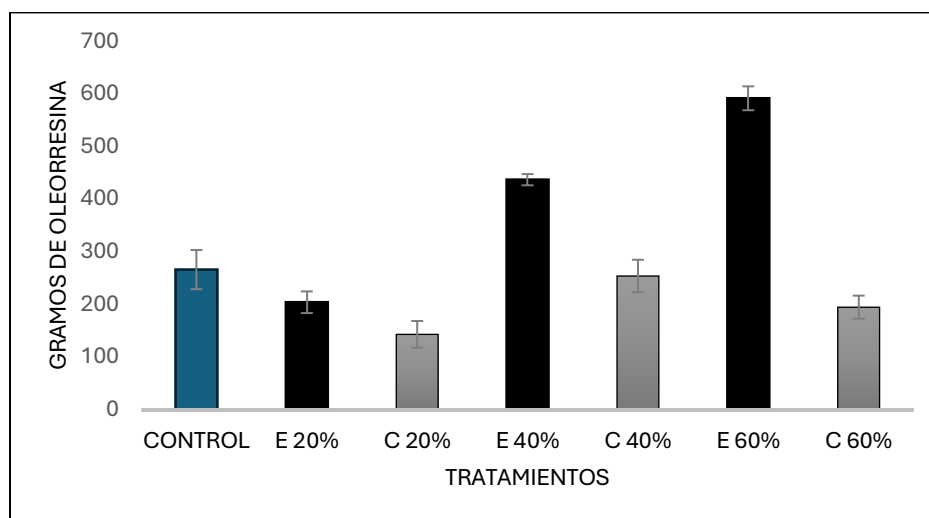


Figura 20. Gráfica de rendimientos promedio totales de oleorresina. (E: cara con estimulante; C: cara sin estimulante).

Curva de calibración para rastreo de compuestos de azufre

A continuación, se muestran los resultados expresados en unidades de absorbancia y concentración en partes por millón (ppm) de la curva de calibración que se tomó como referencia para determinar las concentraciones de las muestras de oleorresina, analizadas por espectrofotometría.

Para las dieciocho diluciones que se realizaron con ácido sulfúrico, agua destilada y tolueno, la concentración inicial fue de 456,072 ppm o mg/l correspondiente a 2.03 unidades de absorbancia (A.U.). Y la última concentración fue de 3.48 ppm para 0.061 A.U. Sin embargo, se acortó la curva y solo se tomaron en cuenta los valores de la figura 21, debido a que los valores obtenidos por encima de 2.0 A.U. no son fiables por la sensibilidad del equipo y por debajo de 0.2 A.U. se considera transmitancia (Huerta, 2024).

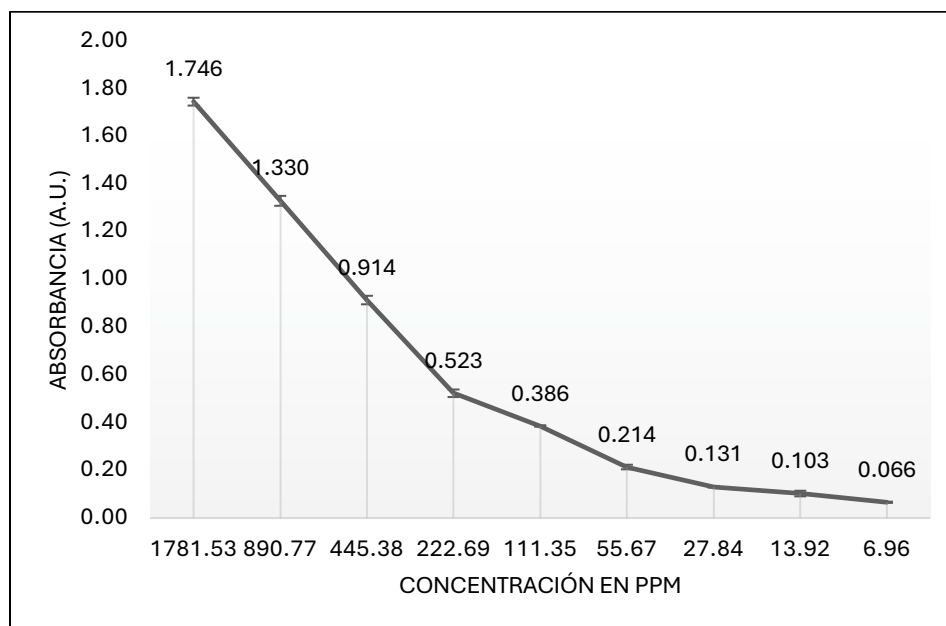


Figura 21. Curva de calibración (absorbancia a 490 nm).

Además, los resultados de absorbancia que se obtuvieron de las muestras de oleorresina se encuentran dentro del rango de los valores de absorbancia de la curva (figura 21). A partir de estos resultados se realizó un gráfico de línea de tendencia, el cual se presenta en la figura 22 y por medio de la ecuación de la recta se calcularon las concentraciones de compuestos de azufre para las muestras de oleorresina y madera.

$$y = mx + b$$

Donde:

- y = absorbancia
- x = concentración
- m = la pendiente
- b = ordenada de origen

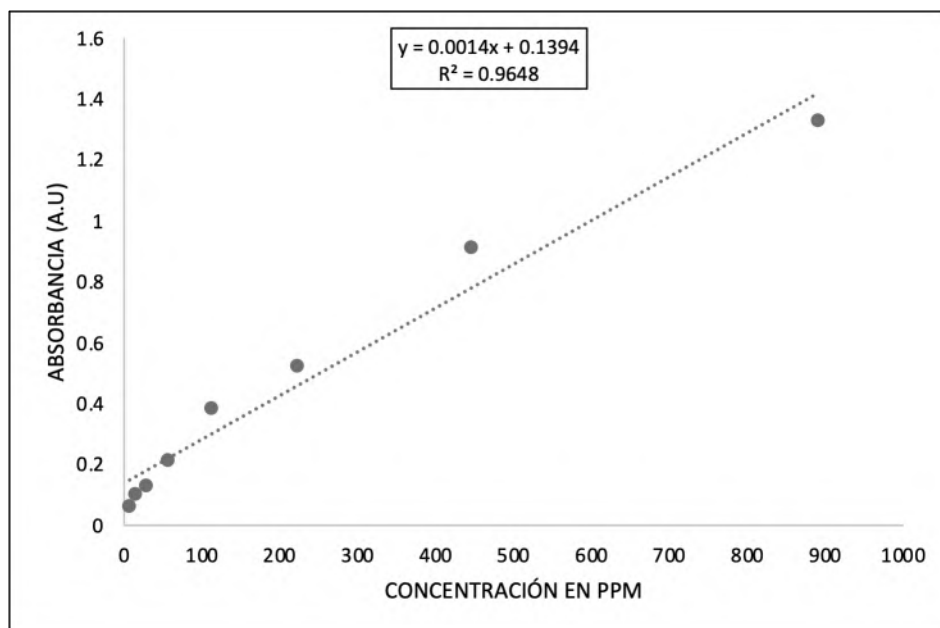


Figura 22. Gráfica de línea de tendencia.

Resultados en ppm de compuestos de azufre en las muestras de oleorresina

En la figura 23 se muestran los valores de absorbancia correspondientes a las muestras de oleorresina tratadas con estimulante, sin estimulante y del grupo control. Donde se puede ver que a mayor concentración del estimulante fue mayor la detección de compuestos de azufre.

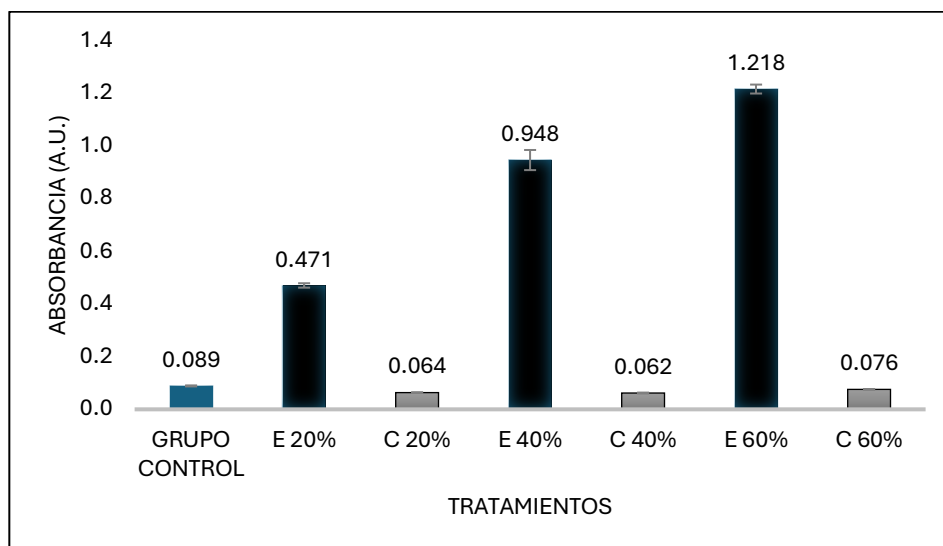


Figura 23. Gráfica de los resultados de absorbancias de oleorresina. (E: cara con estimulante; C: cara sin estimulante).

Tal como se observa, el grupo control presentó una absorbancia promedio de 0.089, con una desviación estándar de 0.0019. En cuanto a las muestras tratadas con estimulante al 20%, se registró una absorbancia media de 0.471 y una desviación estándar de 0.0084. Las muestras con el tratamiento del 40% alcanzaron una absorbancia promedio de 0.948, con una desviación estándar de 0.0383. Finalmente, el tratamiento con estimulante al 60% presentó una absorbancia promedio de 1.218, con una desviación estándar de 0.0170.

Por otro lado, las muestras que no fueron tratadas con estimulante presentaron absorbancias por debajo de 0.1 lo cual indica la ausencia de compuestos de azufre.

A partir de la curva de calibración y las absorbancias obtenidas del espectrofotómetro, se determinaron las concentraciones de compuestos de azufre (en ppm) para las muestras de oleorresina. Los resultados se presentan en la Tabla 5.

Tabla 5. Compuestos de azufre en ppm en muestras de oleorresina.

Muestra de oleorresina		Absorbancia	Concentración en ppm
Grupo control		0.089	-
H₂SO₄ 20%	Con estimulante	0.471	236.86
	Sin estimulante	0.064	-
H₂SO₄ 40%	Con estimulante	0.948	577.57
	Sin estimulante	0.062	-
H₂SO₄ 60%	Con estimulante	1.218	770.43
	Sin estimulante	0.076	-

Detección de compuestos de azufre en madera

En la Figura 24 se presentan los valores de absorbancia promedio obtenidos para las muestras de madera que corresponden a todos los tratamientos, donde se puede apreciar que no hay diferencia significativa entre los tres tratamientos con estimulante.

Como se observa las muestras tratadas con estimulante al 60 % presentaron una absorbancia promedio de 0.526, con una desviación estándar de 0.0082. Las muestras tratadas al 40 % registraron una absorbancia promedio de 0.525, con una desviación estándar de 0.0139, mientras que aquellas con estimulante al 20 % presentaron una absorbancia media de 0.473 y una desviación estándar de 0.0138. Por su parte, las muestras del grupo control mostraron una absorbancia promedio considerablemente menor, de 0.107, con una desviación estándar de 0.0026.

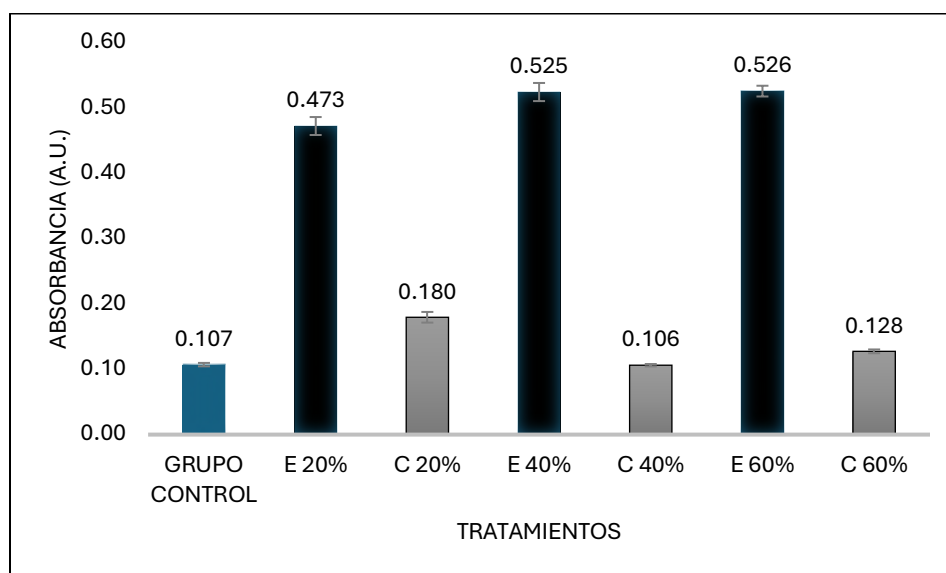


Figura 24. Gráfica de absorbancias para las muestras de madera.

Las muestras a las que no se les aplicó estimulante al igual que el grupo control, no presentaron incidencia en la detección de compuestos de azufre, como se muestra en la tabla número 6.

Tabla 6. Compuestos de azufre para las muestras de madera.

Muestra de madera		Absorbancia	Concentración en ppm
Grupo control		0.107	-
H₂SO₄ 20%	Con estimulante	0.473	238.29
	Sin estimulante	0.180	-
H₂SO₄ 40%	Con estimulante	0.525	275.43
	Sin estimulante	0.106	-
H₂SO₄ 60%	Con estimulante	0.526	276.14
	Sin estimulante	0.128	-

Composición de la oleorresina

De las destilaciones que se realizaron a partir de 100 g de oleorresina se obtuvieron los resultados que se presentan en la tabla 7, se sacó un promedio de las muestras con los distintos tratamientos (estimulante al 20, 40 y 60%) y a las que no se les aplicó nada, para comparar únicamente con y sin estimulante respecto al grupo control. Y así determinar en qué porcentaje de brea y aguarrás se constituye la oleorresina de *pinus pseudostrobus*.

Cabe mencionar que la oleorresina no tuvo ningún tratamiento (purificación) previo a la destilación para no interferir con los análisis posteriores.

Tabla 7. Rendimientos de brea y aguarrás resultantes de destilación de la oleorresina.

Muestras	Brea %	Desv. Est.	Aguarrás %	Desv. Est.	Agua %
Grupo control	92.2	1.620	2.9	0.813	4.9
Con estimulante	88.4	1.245	3.3	0.627	8.3
Sin estimulante	90.6	1.236	3.9	1.185	5.5

Los rendimientos de la brea mostraron variaciones entre los distintos tratamientos. Tal como se observa en la figura 25, sin embargo, no hay diferencias significativas.

El mismo caso es para el aguarrás, en la gráfica de cajas se presentan los resultados, en los cuales se pueden visualizar las variaciones entre los diferentes tratamientos lo que nos indica que no hay diferencia significativa, figura 25.

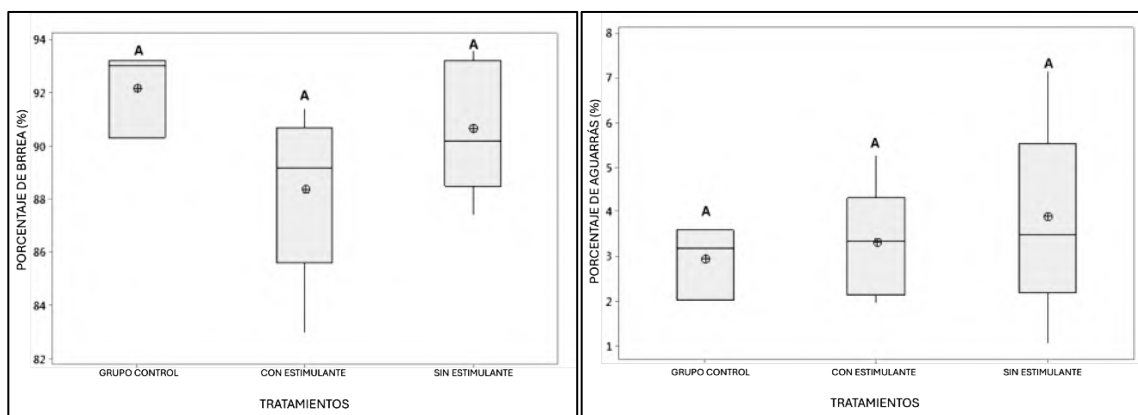


Figura 25. Gráficas de cajas de los rendimientos de la destilación. (Izquierda: brea; derecha: aguarrás).

Pruebas de calidad

En la tabla 8, se muestran los resultados de las principales pruebas de calidad para la brea y el aguarrás obtenidos de la destilación por arrastre de vapor de las muestras de oleorresina con los distintos tratamientos.

Tabla 8. Caracterización de productos de destilación (brea y aguarrás).

Brea	Grupo control	H₂SO₄ 20%		H₂SO₄ 40%		H₂SO₄ 60%	
		E	C	E	C	E	C
Índice de acidez	188	185	186	191	189	192	187
No. de saponificación	152	164	139	172	151	172	147
Color	11+	14	11	18+	12-	15	10
Ablandamiento	79.9	79	78.7	83	81.7	77.7	76.3
Aguarrás							
Índice de refracción	1.4695	1.4702	1.4657	1.476	1.4756	1.475	1.4651
Densidad	0.895	0.873	0.8935	0.884	0.904	0.922	0.895

E: muestras de cara con estimulante; C: muestras de cara sin estimulante.

En las tablas 9 y 10 se presentan los parámetros de calidad como referencia más importantes para la brea y el aguarrás los cuales son el índice de acidez y refracción respectivamente.

Tabla 9. Parámetros de calidad de la brea (Martínez, 2017).

Parámetro	Acidez baja	Acidez media	Acidez alta
Índice de acidez	144-153	154-158	159-168

Tabla 10. Parámetro de calidad del aguarrás (Rosninet, 2005).

Parámetro	Super grado	Primer grado	Pesado grado
Índice de refracción	1.4670-1.4710	1.4710-1.5100	1.5100

Color Gardner

En la figura 26 se muestran los resultados de color Gardner. En esta prueba se observó un considerable aumento de color para la brea obtenida de la oleorresina que se extrajo mediante estimulación al 40 y 60% de concentración, con un color de 18(+) y 15 respectivamente, de acuerdo con la tabla 8.

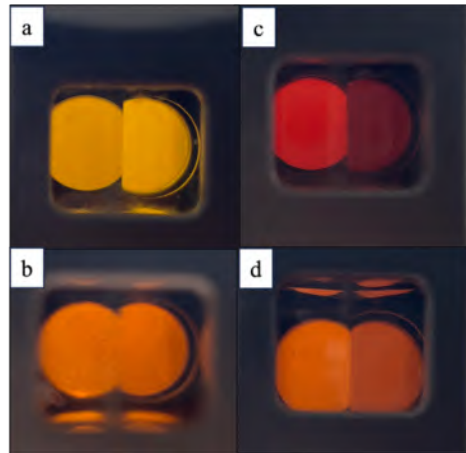


Figura 26. a) muestra control, b) muestra con estimulante al 20%, c) muestra con estimulante al 40%, d) muestra con estimulante al 60%.

Índice de acidez en oleorresina

Los resultados del índice de acidez para las muestras de oleorresina se muestran en la figura 27, donde se puede apreciar que el grupo control presento la mayor acidez, con un promedio de 179, las muestras con estimulante al 20% presentaron un promedio de 162 siendo la acidez más baja. Por otra parte, las muestras con estimulante al 40% y 60% presentaron una acidez de 171, los promedios para las muestras controles al 20%, 40% y 60% fueron de 169, 175 y 165 respectivamente.

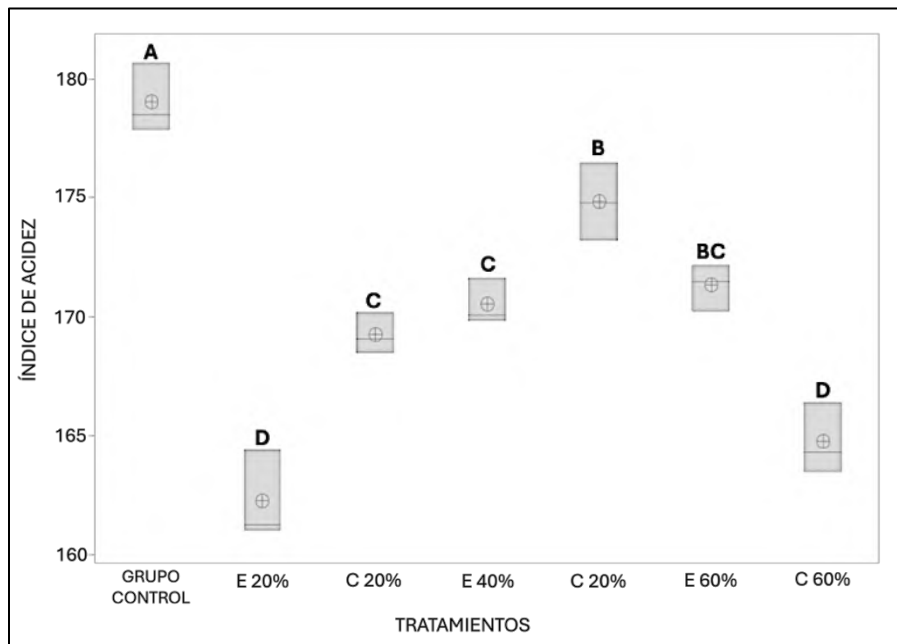


Figura 27. Gráfica de resultados del índice de acidez en oleorresina. (E: cara con estimulante; C: cara sin estimulante).

Como se puede observar los tratamientos que presentan una diferencia significativa son las muestras con estimulante al 20% y las muestras control 60% con respecto al grupo control. Lo cual se puede interpretar en que el uso de estimulantes no presento afectaciones significativas en este análisis.

Índice de acidez de la brea

En la figura 28, se muestran los resultados para el índice de acidez de la brea con los diferentes tratamientos, además se incluyen los resultados de la brea que se obtuvo de la oleoresina que se mezcló con ácido sulfúrico. Como se puede observar en la gráfica, el grupo control presento una acidez de 188, mientras que incremento para el tratamiento con estimulante al 40% y 60% a 191 y 192 respectivamente. Por otro lado, la muestra con H_2SO_4 60% presentó la mayor acidez con 196. De acuerdo con los parámetros de acidez, los resultados presentados están por arriba de la acidez alta (Martínez, 2017).

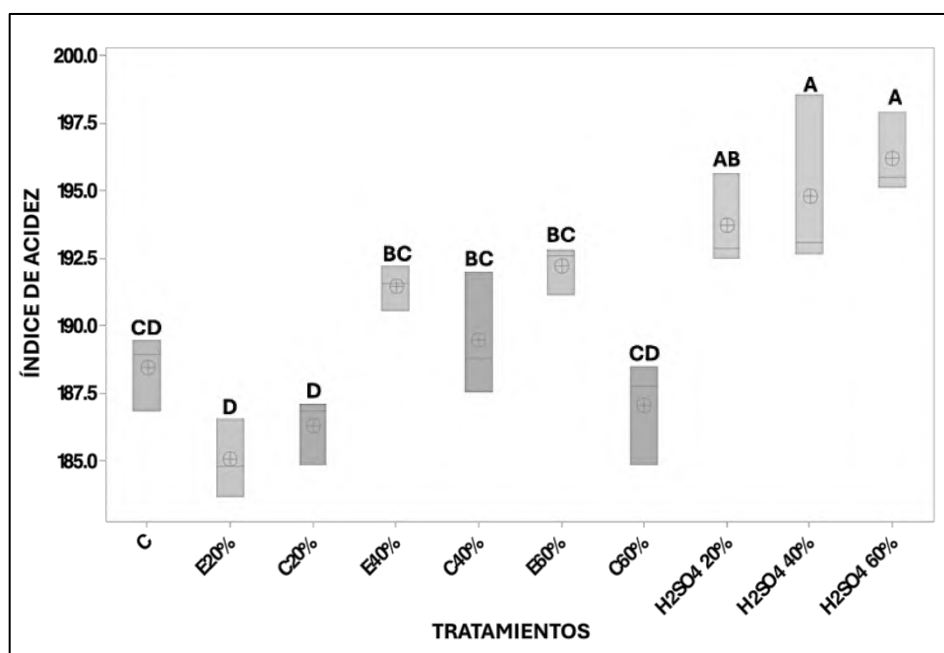


Figura 28. Gráfica de resultados del índice de acidez de la brea. (C: grupo control; E: cara con estimulante; C: cara sin estimulante).

Punto de ablandamiento (ring and ball)

En la figura 29, se muestran los resultados del punto de ablandamiento en donde se puede ver que la mayor temperatura registrada fue de 83°C para el tratamiento con estimulante al 40% y la menor temperatura fue de 76.3°C para las muestras control 60%. Las muestras con

H₂SO₄ presentaron un comportamiento similar con una temperatura promedio de 82.3°C. El incremento en la temperatura para todas las pruebas fue gradual en promedio de 1.4°C por minuto.

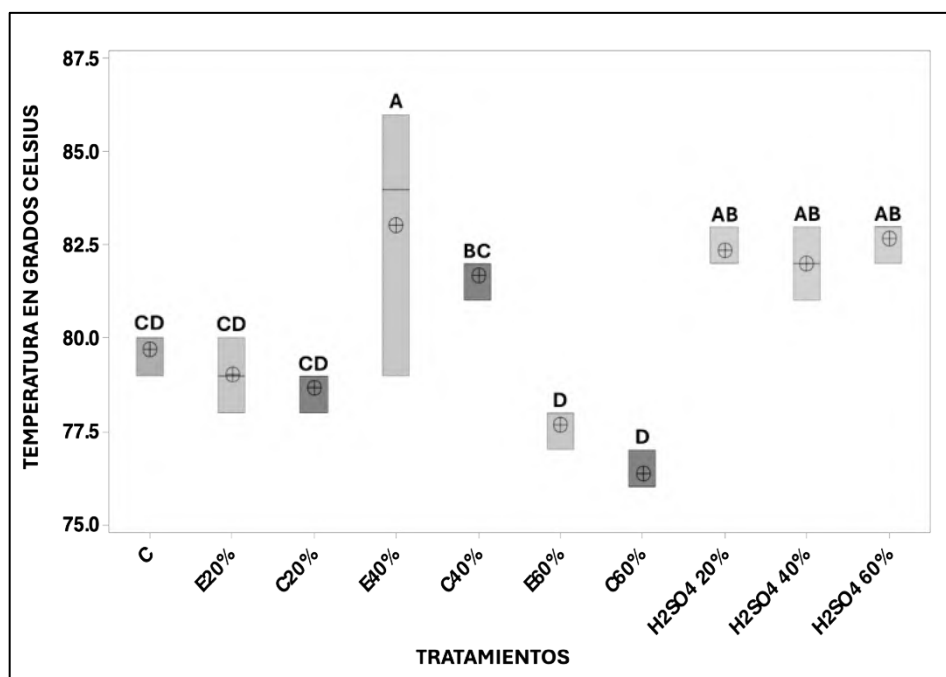


Figura 29. Gráfica de resultados del punto de ablandamiento. (C: grupo control; E: cara con estimulante; C: cara sin estimulante).

Índice de refracción

Los resultados para el índice de refracción del aguarrás se muestran en la figura 30. Obteniendo un índice de refracción de 1.4695 para el grupo control, mientras que el valor menor fue de 1.4651 para la muestra C 60% y el mayor fue de 1.4942 para la muestra con H₂SO₄ 40%. Para esta prueba el ácido sulfúrico interfirió en la calidad del aguarrás. Según los índices de calidad, los resultados recaen en super grado y primer grado (Rosninet, 2005).

Densidad

Los resultados para la densidad del aguarrás se presentan en la figura 31. La densidad promedio para las muestras control fue de 0.895 g/ml, la menor fue de 0.833 g/ml para las muestras con estimulante al 20% y la mayor fue de 0.922 g/ml para el tratamiento con estimulante al 60%. Los presentes resultados muestran una densidad mayor con respecto a la densidad reportada del aguarrás comercial.

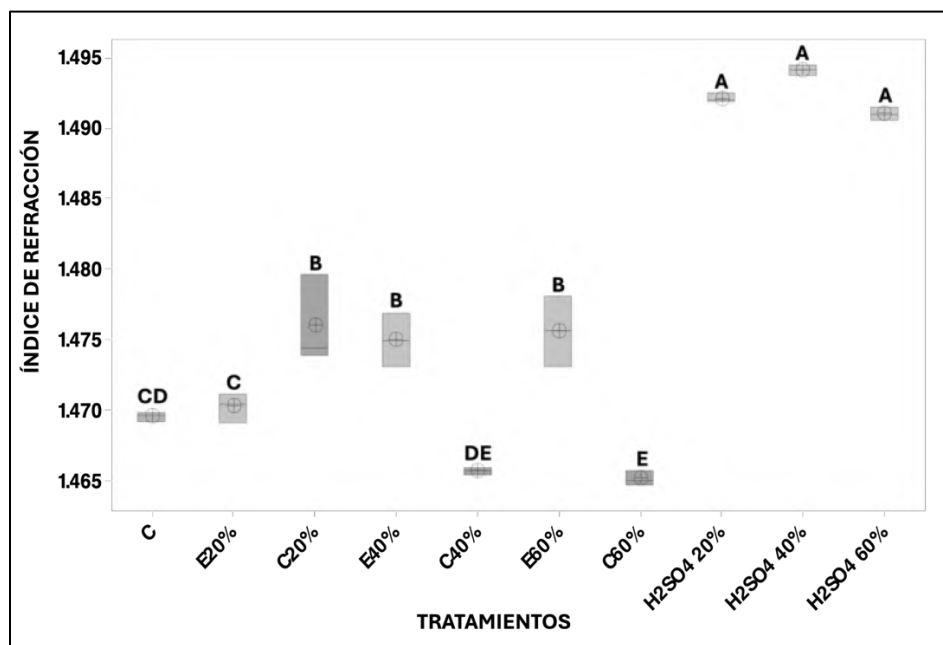


Figura 30. Gráfica del índice de refracción. (C: grupo control; E: cara con estimulante; C: cara sin estimulante).

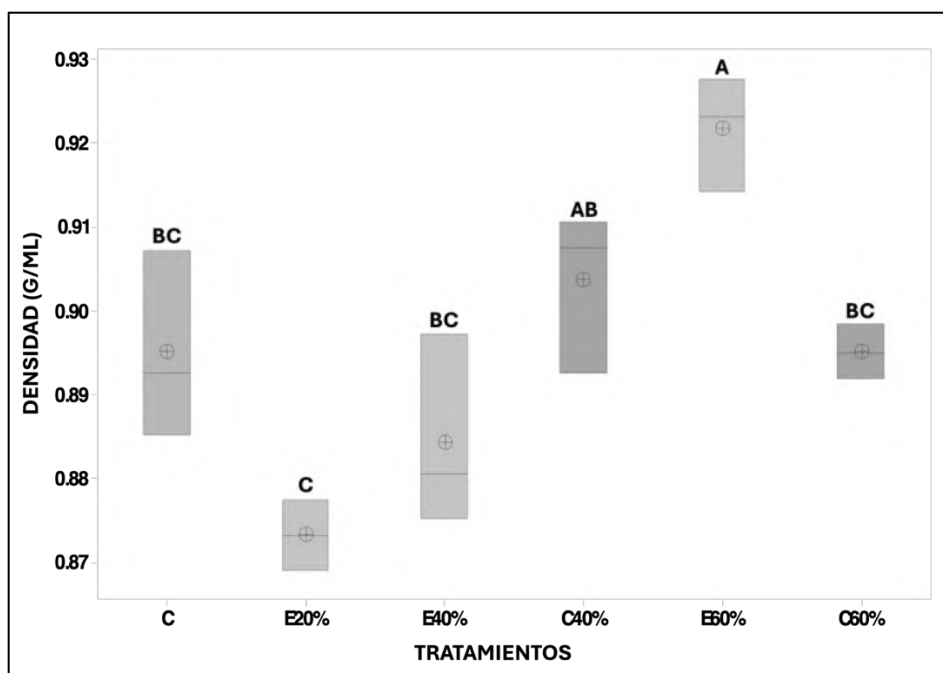


Figura 31. Gráfica de la densidad del aguarrás. (C: grupo control; E: cara con estimulante; C: cara sin estimulante).

Cromatografía de gases (GC-MS)

Las muestras de aguarrás obtenidas de la destilación de oleorresina de *Pinus pseudostrobus* se llevaron a cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas para analizar su composición química. En la tabla 11, se presentan los principales componentes del aguarrás representados en porcentaje para todos los tratamientos. Además de las muestras a las que se les agregó ácido sulfúrico antes de la destilación. La diferencia más notable entre las muestra control y los tratamientos con estimulante es la disminución en el contenido de alfa y beta pineno, los cuales son los compuestos mayoritarios.

Tabla 11. Composición química de los principales componentes del aguarrás representada en porcentaje.

Compuesto	Aguarrás control	Tratamiento al 20%		Tratamiento al 40%		Tratamiento al 60%		H ₂ SO ₄ 20%	H ₂ SO ₄ 40%	H ₂ SO ₄ 60%	IK	IK Literatura
		C	E	C	E	C	E					
α pineno	19.43	42.13	12.01	16.88	3.23	22.43	1.85	0	0	0	942	924-951
β pineno	29.45	20.23	2.32	15.76	0.83	7.36	0.44	0	0	0	981	962-987
Limoneno	9.18	7.41	11.98	16.00	14.81	3.71	6.57	0	0	0	1036	1012-1038
3-Careno	4.67	3.02	0.58	1.40	0	9.23	0	0	0	0	1012	997-1027
Metil chavicol	11.19	3.56	1.91	7.06	4.29	7.14	1.71	5.32	4.21	5.14	1187	1169-1190
Longifoleno	1.03	2.00	0.23	0	0	0.87	0	0	0	0	1413	1387-1433
Linalol	5.00	2.21	0	6.26	0	2.45	0	0	0	0	1097	1074-1098
Pinocarvona	4.08	0.18	0	1.66	0	4.32	0	0	0	0	1156	1121-1158
Pinocarveol, trans	3.73	1.47	0	3.57	0	3.38	0	0	0	0	1134	1106-1143
Canfeno	0	0	4.65	0	4.29	0	1.38	0	0.54	0	955	936-965
Terpinoleno	0	2.91	14.45	0.92	14.28	0	0	0	0	0	1087	1064-1091
Mirceno	0	2.50	0	0.57	0.35	0	0	0	0	0	988	975-991

C: cara control, a la que no se le aplicó nada; E: cara a la que se le aplicó estimulante;
H₂SO₄ al 20%: muestras de oleorresina a las que se les agregó ácido sulfúrico a concentración del 20, 40 y 60% respectivamente; IK: índice de Kovats.

De los principales compuestos del aguarrás para la especie *pinus pseudostrobus* el mayoritario fue el **beta pineno** en este estudio, sin embargo, hubo una disminución de beta pineno en todos los tratamientos con el estimulante. El contenido del alfa pineno para las muestras control representa el 19.43% y se puede observar una disminución del compuesto conforme aumentó la concentración del estimulante, ocurrió el mismo efecto para beta pineno obteniendo un 29.45% en el control y 0.44% para el tratamiento al 60% de concentración. Para el limoneno ocurrió un efecto distinto, el control presento 9.18% e incremento para los

tratamientos con estimulante al 20% y 40% a 11.98 y 14.81% respectivamente, sin embargo, hubo un decremento significativo para el tratamiento con estimulante al 60% a 6.57.

Las muestras a las que se les adicionó ácido sulfúrico antes de la destilación presentaron un comportamiento singular, no reportaron los compuestos principales del aguarrás como son el alfa y beta pineno, limoneno, etc. Los únicos compuestos que se registraron fue el metil chavicol y el canfeno en la muestra con el H₂SO₄ al 40%. Sin embargo se reportaron otros compuestos que se muestra en la tabla 12.

Tabla 12. Compuestos del aguarrás con H₂SO₄.

Compuesto	H ₂ SO ₄ al 20%	H ₂ SO ₄ al 40%	H ₂ SO ₄ al 60%	E al 20%	E al 40%	E al 60%
o-Cimeno	8.36	18.83	14.49	0	0	3.31
p-Cimeneno	0	2.15	1.22	0	0	2.44
Fenchol	9.67	7.01	8.71	7.2	7.21	9.09
Isoborneol	10.18	0	1.39	0.92	1.29	3.09
Borneol	0	6.01	8.02	8.26	6.21	11.96
Formiato de bornilo	3.39	3.2	3.21	0.21	1.1	0
Pulegona	3.77	2.17	6.93	0	0	0.42
Metil eugenol	3.63	2.18	3.02	0	0.74	0.77
Cariofileno	0	0	0	0.34	0	0.6
5-isopropenil-2-metil-7-oxabicyclo(4,1,0)heptan-2-ol	3.52	1.75	3.34	0	0.18	6.97
(2,6,6-trimetilciclohex-1-enilmetanosulfonyl)benzeno	6.03	4.4	2.55	0	0.7	2.06
2,6,6-trimetil-3-(feniltio)ciclohept-4-enol	2.34	2.86	4.13	0	0.25	0

H₂SO₄ al 20%: muestras de oleoresina a las que se les agregó ácido sulfúrico a concentración del 20, 40 y 60% respectivamente; E al 20%, 40% y 60%: tratamiento de la cara a la que se le aplicó el estimulante con cada concentración.

Un hallazgo importante que se puede observar en la tabla 13 es donde se hace un comparativo del grupo control con respecto a las muestras de la cara a la que no se les aplicó estimulante, es que para el control se obtuvo una mayor cantidad de beta pineno que de alfa pineno. Y para los otros tres tratamientos ocurrió lo contrario se obtuvo más alfa que beta pineno. Otro efecto interesante que ocurrió fue la presencia de compuestos que se observaron en los tratamientos con estimulantes como el terpinoleno, mirceno, p-cimeneno y cariofileno.

Cabe mencionar que se analizaron por triplicado las muestras de aguarrás y los resultados que se presentan en las tablas son los promedios obtenidos. Además, se compararon los índices de Kovats resultantes con los reportados en la literatura, los cuales coincidieron.

Tabla 13. Compuestos de las muestras controles del aguarrás.

Compuesto	Aguarrás control	Control 20%	Control 40%	Control 60%
Alfa pineno	19.43	42.13	16.88	22.43
Beta pineno	29.45	20.23	15.76	7.36
Limoneno	9.18	7.41	16.00	3.71
3-Careno	4.67	3.02	1.40	9.23
Terpinoleno	0	2.91	0.92	0
Metil chavicol	11.19	3.56	7.06	7.14
Longifoleno	1.03	2.00	0	0.87
Linalol	5.00	2.21	6.26	2.45
Pinocarvona	4.08	0.18	1.66	4.32
Pinocarveol, trans	3.73	1.47	3.57	3.38
Y-terpineno	0	0.62	0	0
Borneol	0	0	0.57	0
Alfa terpineol	0	0.48	1.91	0
Fenchol	0	0	0.76	0
Terpinen-1-ol	0	0.00	0.63	0
Mirceno	0	2.50	0.57	0
p-Cimeneno	0	0	1.15	1.26
Acetato de bornilo	0	0	0	2.60
Metil eugenol	0	0	0.85	0
Cariofileno	0	0.81	1.31	0.28

Control 20%, 40% y 60%: cara a la que no se le aplicó estimulante.

Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) de la brea

En la figura 32, se muestran los espectros de FTIR del grupo control y de los tres tratamientos con estimulante al 20, 40 y 60% de concentración. Los espectros de IR indican una similitud química entre todos los tratamientos, presentando dos señales características de la brea una de ellas en la región de 2900 a 3000 cm^{-1} correspondiente a la vibración de tensión del grupo C-H y la otra en 1694 correspondiente al grupo C=O (Arreola, 2019).

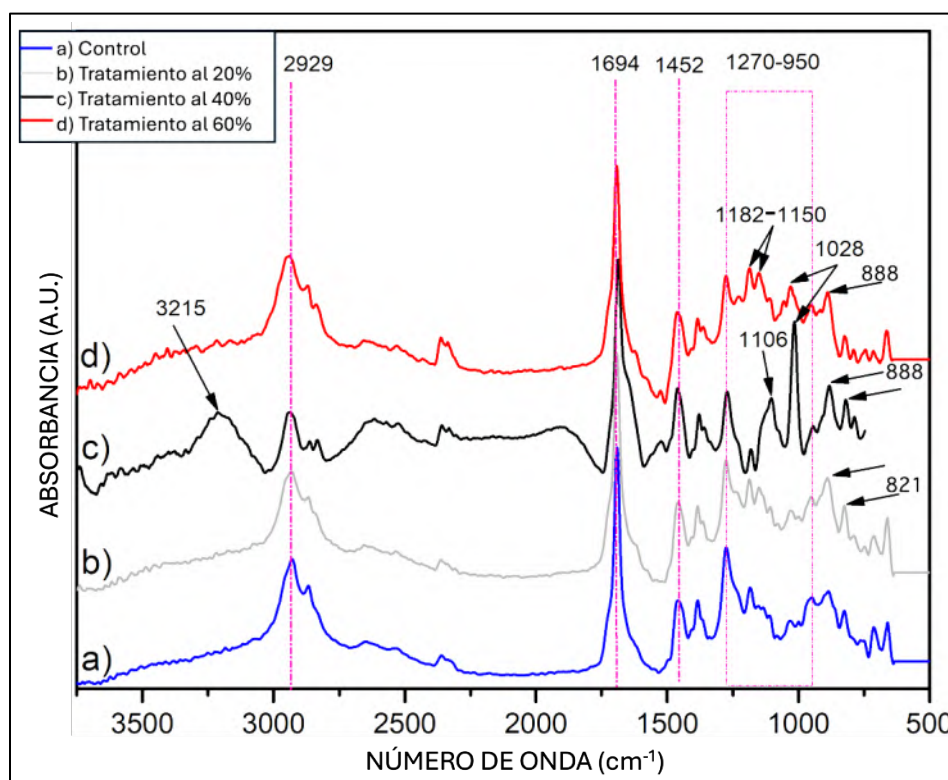


Figura 32. Espectros de FT-IR de muestras control y de la cara a la que se le aplicó estimulante con las distintas concentraciones.

Otra señal de intensidad media se aprecia en 1452 cm^{-1} la cual se encuentra en la zona de vibración simétrica característica del grupo $\text{CH}_2 + \text{CH}_3$. En la región 1270-950 cm^{-1} se observan varias bandas de intensidad variable de vibración y deformación en el plano de anillos aromáticos (Torres, 2015).

Sin embargo, se puede apreciar una señal de banda ancha en 3215 cm^{-1} para el tratamiento con estimulante al 40% de concentración, atribuida a grupos hidroxilos O-H. En los tratamientos del 60% y 40% se aprecian señales de estiramiento simétrico a 1182-1150 cm^{-1} atribuidas a sulfonas y en 1106 y 1028 cm^{-1} con estiramiento asimétrico que indican sulfóxidos. Otras señales que se detectan en 888 y 821 cm^{-1} con bandas de deformación poco

específicas se pueden atribuir a tioles. Estas señales pueden ser típicas de procesos de oxidación de algunos compuestos sulfurados (Shukla et al.,2023).

En la figura 33, se muestran los espectros de los resultados para la oleoresina que se mezcló con H_2SO_4 (antes de ser destilada) comparada con muestras control, en la cual se pueden apreciar los picos característicos de la brea en 1931 cm^{-1} correspondiente a la vibración de tensión del grupo C-H, en 1693 cm^{-1} para el grupo C=O y en 1456 cm^{-1} . También se puede apreciar una mayor intensidad en los picos $1185\text{--}1147\text{ cm}^{-1}$ y $1185\text{--}1146\text{ cm}^{-1}$ para las muestras con ácido sulfúrico a concentraciones del 40 y 60% respectivamente correspondientes a los grupos S=O y SO_2 , otras señales que presentan en los picos $888\text{--}821\text{ cm}^{-1}$ corresponden a tioles, atribuidos a la oxidación del H_2SO_4 .

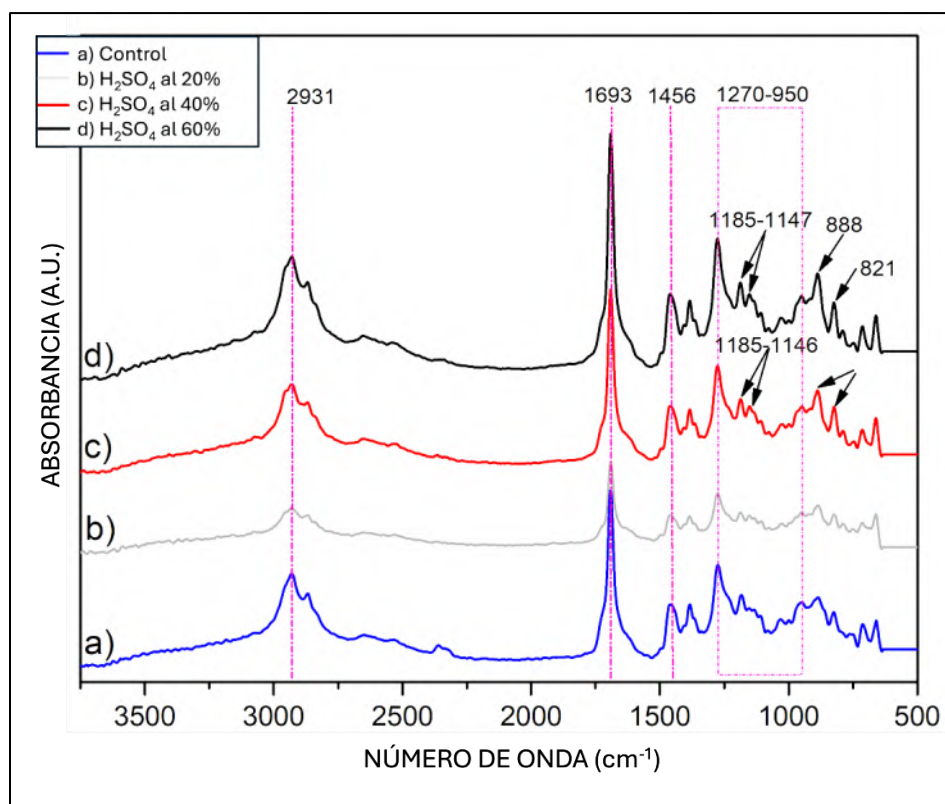


Figura 33. Espectros de FT-IR de muestra control y muestras a las que se les agregó ácido sulfúrico.

Tabla 14. Frecuencias de los grupos orgánicos

Enlace	Tipo de compuesto	Intervalo de frecuencia	Intensidad
O-H	Alcoholes con puentes de hidrogeno	3200 - 3600 1050 - 1300	Variable Fuerte
-	Ácidos carboxílicos	3500 - 3650	Media
-	Ácidos carboxílicos con puentes de hidrogeno	2500 - 2700	Ancha
C-O	Alcoholes, ácidos carboxílicos	1050 - 1300	Fuerte
C=O	Ácidos carboxílicos	1690 - 1760	Fuerte
CH₃	Grupo metilo	1390 - 1460	Media
S=O	Sulfóxido	1030 - 1070	Fuerte
-	Sulfona	1140 - 1310	Fuerte

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Rendimientos en la obtención de oleorresina

A continuación en la tabla 15 se muestran los resultados que se obtuvieron comparados con otros trabajos realizados sobre rendimientos de oleorresina extraída con estimulantes químicos.

Tabla 15. Incremento de la producción de oleorresina con estimulación química.

Referencia	Especie	Estimulante	Tiempo de resinación	Incremento en %
Tadesse et al., 2001	<i>Pinus pinaster</i>	Acido sulfúrico en pasta	3 meses	71
Fusatto et al., 2013	<i>P. elliottii</i> var. <i>elliottii</i>	Ácido benzoico y sulfato de potasio	3 meses	31
Ruíz, 2020	<i>P. pseudostrobus</i>	Ácido sulfúrico al 20%	1 mes	77
Rojas-Rodríguez et al., 2025	<i>P. devoniana</i> var. <i>cornuta</i>	Ácido benzoico y ácido sulfúrico 20%	3 meses	0
	<i>P. pseudostrobus</i>	Ácido sulfúrico al 20%	2 meses	0
Este trabajo	<i>P. pseudostrobus</i>	Ácido sulfúrico al 40%	2 meses	64
	<i>P. pseudostrobus</i>	Ácido sulfúrico al 60%	2 meses	122

Cuando se aplica un estimulante químico en la herida del árbol, este induce la producción de más oleorresina y se extiende el periodo en la producción, debido a que estas sustancias causan efectos como la formación de nuevos canales resiníferos, y actúan como agentes patógenos (Cunningham, 2009).

En el presente trabajo, la aplicación de ácido sulfúrico como estimulante permitió incrementar la producción de oleorresina en un 122% con la concentración más alta, en comparación con el control. Con la concentración del 40%, el aumento fue del 64%, valor cercano a lo reportado por Tadesse et al. (2001) y Ruíz (2020).

Por otro lado, con la concentración del 20% no se observó un incremento en la producción. Este resultado coincide con lo reportado por Rojas-Rodríguez et al. (2025), quienes también reportaron un mayor rendimiento en las muestras control en comparación con el tratamiento con estimulante, en un periodo de resinación similar al de este estudio.

Composición de la oleorresina

En la tabla 16 se muestran los resultados del porcentaje de brea y aguarrás que se obtuvieron de las destilaciones de 100 g de oleorresina en comparación de otros trabajos.

Tabla 16. Rendimientos de la destilación por arrastre de vapor.

Referencia	Especie	Estimulante	Porcentaje de brea	Porcentaje de aguarrás
Pastor-Bustamante, 2001	<i>Pinus caribaea</i> var. <i>caribaea</i>	Sin estimulante	64 - 70	16 - 20
Fusatto et al., 2013	<i>P. elliottii</i> var. <i>elliottii</i>	Ácido benzoico y sulfato de potasio	73.87	13.22
Rojas, 2019	<i>P. pringlei shaw</i>	Sulfato de potasio	73.2	14.8
Ruiz, 2020	<i>P. pseudostrobus</i>	Ácido sulfúrico al 20%	57.81	30
Sarria-Villa et al., 2021	<i>P. patula</i>	Sin estimulante	74.55	14.55
	<i>P. oocarpa</i>	Sin estimulante	75	14.4
	<i>P. pseudostrobus</i>	Sin estimulante	92.2	2.9
	<i>P. pseudostrobus</i>	Ácido sulfúrico al 20%	84.73	4.17
Este trabajo	<i>P. pseudostrobus</i>	Ácido sulfúrico al 40%	90.93	2.08
	<i>P. pseudostrobus</i>	Ácido sulfúrico al 60%	89.47	3.68

Como se observa en la Tabla 16, en este trabajo la composición de la oleorresina de *Pinus pseudostrobus* presentó un porcentaje de brea notablemente superior, con un promedio del 89%, mientras que el aguarrás mostró un valor inferior, con un promedio del 3%, en comparación con lo reportado en otros estudios. Ruiz (2020), por ejemplo, registró el menor porcentaje de brea con 57.81% y el mayor de aguarrás de 30% para la misma especie. Cabe señalar que, en este trabajo se realizó purificación en la oleorresina, lo cual pudo haber influido en la composición final, ya que durante este procedimiento se adicionan aguarrás y otros compuestos. Por otra parte, autores como Pastor-Bustamante (2001), Fusatto et al. (2013), Rojas (2019) y Sarria-Villa et al. (2021) reportan porcentajes de brea entre 64% y 75%, y de aguarrás entre 13.22% y 20%, valores intermedios entre los de este estudio y los de Ruiz (2020).

Parámetros de calidad de la brea y el aguarrás

En la siguientes tablas (17 y 18) se presentan los resultados de la caracterización para la brea y el aguarrás comparados con trabajos afines.

Tabla 17. Parámetros de calidad de la brea.

Referencia	Especie	Estimulante	I.A.	R&B	Color	I.S.
Pastor-Bustamante, 2001	<i>Pinus caribaea</i> var. <i>caribaea</i>	Sin estimulante	165-168	77-79	7-8	168-170
Fusatto et al., 2013	<i>P. elliottii</i> var. <i>elliottii</i>	Ácido benzoico y sulfato de potasio	175	-	-	-
Gallo Corredor & Sarria Villa, 2013	<i>P. patula</i>	Sin estimulante	155-158	76.7-78	10-12	153.7-160
Osorio et al., 2016	<i>P. caribaea</i> var. <i>hondurensis</i>	Ácido sulfúrico	223	-	7-9	217.9
Rojas, 2019	<i>P. pringlei shaw</i>	Sulfato de potasio	152	68	4-7	-
Ruíz, 2020	<i>P. pseudostrobus</i>	Ácido sulfúrico al 20%	153	71.2	6	-
Sarria-Villa et al., 2021	<i>P. patula</i>	Sin estimulante	155-158	76.7-78	12	153.7-160
	<i>P. oocarpa</i>	Sin estimulante	155-158	76.5-78	11	158-160
Este trabajo	<i>P. pseudostrobus</i>	Sin estimulante	188	79.7	11+	152.2
	<i>P. pseudostrobus</i>	Ácido sulfúrico al 20%	185	79	14	164.3
	<i>P. pseudostrobus</i>	Ácido sulfúrico al 40%	191	83	18	171.9
	<i>P. pseudostrobus</i>	Ácido sulfúrico al 60%	192	77.7	15	171.7

I.A: índice de acidez; R&B: punto de ablandamiento ó Ring and Ball; I.S: índice de saponificación.

El índice de acidez promedio obtenido en este trabajo fue de 189, valor superior al reportado por la mayoría de los estudios consultados. El valor más bajo para esta prueba es de 152, según Rojas (2019), mientras que el más alto es de 223, de acuerdo con Osorio et al. (2016). Por otra parte, autores como Pastor-Bustamante (2001), Gallo Corredor & Sarria Villa (2013), Fusatto et al. (2013) y Sarria-Villa et al. (2021) reportan valores de índice de acidez que oscilan entre 155 y 175, los cuales se encuentran por debajo del valor promedio registrado en este estudio.

En cuanto al punto de ablandamiento, los resultados de este trabajo se encuentran dentro del rango reportado en los otros estudios. Cabe destacar que el tratamiento con estimulante al 40% registró el valor más alto con 83 °C, mientras que la temperatura más baja documentada corresponde a Rojas (2019) con 68 °C.

En la prueba de color Gardner, la muestra control coincidió con lo reportado por Gallo Corredor & Sarria Villa (2013) y Sarria-Villa et al. (2021). Por otro lado, los tratamientos con diferentes concentraciones de estimulante presentaron valores de color superiores a los encontrados en los trabajos comparativos, destacando el tratamiento al 40%, que alcanzó un valor de 18 en la escala Gardner.

En el caso del índice de saponificación, la muestra control presentó valores cercanos a los reportados por Corredor & Sarria Villa (2013) y Sarria-Villa et al. (2021). Las muestras tratadas con el estimulante al 20% mostraron un valor de 164.3, similar a lo documentado por Pastor-Bustamante (2001), por otra parte, las muestras con estimulante al 40% y 60% arrojaron valores también aproximados a los registrados en el mismo estudio.

Como se muestra en la Tabla 18, las pruebas de calidad realizadas para el aguarrás fueron el índice de refracción y la densidad. Para el índice de refracción, los valores obtenidos se encuentran dentro del rango reportado en los trabajos de Pastor-Bustamante (2001) y Gallo Corredor & Sarria Villa (2013).

Respecto a la densidad, los valores obtenidos en este trabajo fueron superiores a los reportados por Pastor-Bustamante (2001), Gallo Corredor & Sarria Villa (2013) y Sarria-Villa et al. (2021), pero inferiores al valor presentado por Osorio et al. (2016).

Tabla 18. Parámetros de calidad del aguarrás.

Referencia	Especie	Estimulante	Índice de reeifracción	Densidad g/ml
Pastor-Bustamante, 2001	<i>Pinus caribaea</i> var. <i>caribaea</i>	Sin estimulante	1.4680	0.8650
Gallo Corredor & Sarria Villa, 2013	<i>P. patula</i>	Sin estimulante	1.484	0.857
Osorio et al., 2016	<i>P. caribaea</i> var. <i>hondurensis</i>	Ácido sulfúrico	1.5200	0.9400
Rojas, 2019	<i>P. pringlei shaw</i>	Sulfato de potasio	1.4710	-
Ruiz, 2020	<i>P. pseudostrobus</i>	Ácido sulfúrico al 20%	1.4730	-
Sarria-Villa et al., 2021	<i>P. patula</i>	Sin estimulante	1.4840	0.8520
	<i>P. oocarpa</i>	Sin estimulante	1.5200	0.8610
	<i>P. pseudostrobus</i>	Sin estimulante	1.4695	0.8950
	<i>P. pseudostrobus</i>	Ácido sulfúrico al 20%	1.4702	0.8733
Este trabajo	<i>P. pseudostrobus</i>	Ácido sulfúrico al 40%	1.4760	0.8844
	<i>P. pseudostrobus</i>	Ácido sulfúrico al 60%	1.4750	0.9217

Cromatografía de gases (GC-MS)

A continuación, se presenta una tabla comparativa de la composición química del aguarrás obtenido en este trabajo con otros estudios similares.

Tabla 19. Porcentaje de los principales componentes del aguarrás.

Referencia	Estimulante	Compuesto				
		α pineno	β pineno	Canfeno	Limoneno	Metil chavicol
Silva	Sin estimulante	40.825	49.723	0.552	-	1.422
Rodrigues et al., 2011	CEPA y ácido sulfúrico al 20%	43.311	52.118	0.485	-	0.378
Fusatto et al., 2013	Ácido benzoico y sulfato de potasio	42.55	43.8	-	-	-
Rojas, 2019	Sulfato de potasio	76	2.4	1.2	2.2	2.7
Lai et al., 2020	Sin estimulante	27.43–28.31	13.41–15.08	0.28–0.31	-	-
Este trabajo	Sin estimulante	19.43	29.45	-	9.18	11.19
	Ácido sulfúrico al 20%	12.01	2.32	4.65	11.98	1.91
	Ácido sulfúrico al 40%	3.23	0.83	4.29	14.81	4.29
	Ácido sulfúrico al 60%	1.85	0.44	1.38	6.57	1.71

Como se observa en la tabla, los porcentajes de α -pineno en este trabajo fueron inferiores al 20%, valores notablemente más bajos en comparación con los reportados en la literatura de referencia. El contenido más alto de este compuesto fue reportado por Rojas (2019), con un 76%. En este estudio, el β -pineno resultó ser el compuesto mayoritario en el grupo control, un comportamiento también reportado por Silva Rodrigues et al. (2011) y Fusatto et al. (2013). Sin embargo, en los tratamientos con estimulantes al 20%, 40% y 60%, se observó una disminución considerable en el contenido de β -pineno, y un incremento en la proporción de α -pineno. En el caso del limoneno, Rojas (2019) reporta un contenido del 2.2%. En comparación, los resultados de este estudio fueron notablemente superiores, con un 9.18% para la muestra control. Cabe señalar que, en los tratamientos con estimulante al 40% y 60% se vio un incremento a 11.98% y 14.81%, respectivamente.

Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

En las figuras 34 y 35 se muestran espectros de FTIR reportados por otros autores comparados con los de este estudio.

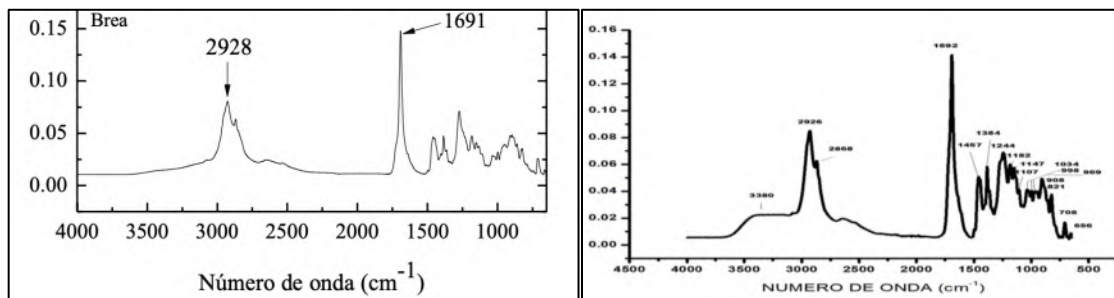


Figura 34. Espectro de FT-IR de brea según Arreola (2019) y Rojas (2019).

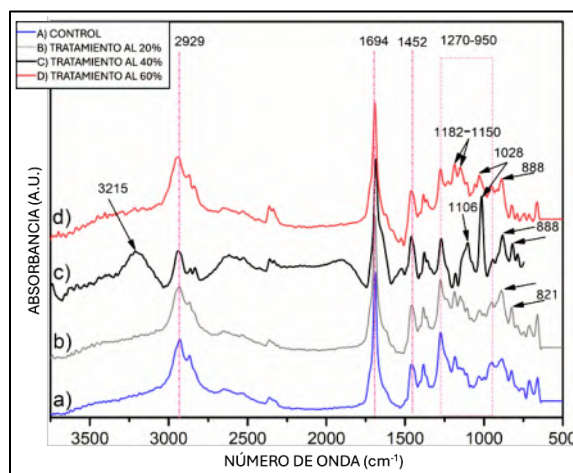


Figura 35. Espectros de FT-IR de muestras control y tratamientos con estimulante.

Como se observa en las imágenes el grupo control presentó el mismo comportamiento que lo presentado por Arreola (2019) y Rojas (2019). Sin embargo, en los tratamientos a los que se les aplicó el estimulante presentaron alteraciones en el rango de 1182 a 821 cm⁻¹ esto atribuido a compuestos derivados del ácido sulfúrico.

CONCLUSIONES

- La aplicación del estimulante químico (ácido sulfúrico) incrementó significativamente el rendimiento en la obtención de oleorresina. La concentración del 60% fue la más efectiva, duplicando la producción al alcanzar un rendimiento 2.2 veces superior al del grupo control.
- Los resultados de la detección de azufre mediante espectrofotometría mostraron una correlación directa entre la concentración del estimulante aplicado y la presencia de compuestos de azufre en las muestras, demostrado por un aumento progresivo en los valores de absorbancia. Por lo contrario, en las muestras control (sin estimulante) se registraron valores de absorbancia mínimos, lo que confirma la ausencia de compuestos de azufre derivados del estimulante y valida la efectividad del método analítico empleado.
- El análisis de detección de compuestos de azufre en las muestras de madera confirmó la presencia de estos, aunque no se observaron diferencias significativas entre los tratamientos con las diferentes concentraciones de estimulante. Sin embargo, en las muestras control (sin aplicación de estimulante) no se detectaron compuestos de azufre, lo que sugiere que la presencia de este elemento está relacionada directamente con la aplicación del estimulante, independientemente de su concentración.
- En cuanto a las pruebas de calidad: el control de la especie que se evaluó presentó un índice de acidez en brea alto, aunado a esto se reportó un aumento de este parámetro con el estimulante en concentraciones del 40% y 60%.
- En la prueba de color Gardner para la brea se observó un incremento de color en los tratamientos con estimulante al 40 y 60%.
- Para el punto de ablandamiento se incrementó significativa la temperatura en el tratamiento con estimulante al 40% de concentración.
- La estimulación con ácido sulfúrico a concentraciones del 40% y 60% produjo un aumento significativo del índice de refracción del aguarrás.
- La densidad del aguarrás del presente estudio resultó mayor que la reportada para el aguarrás comercial, sin embargo, se presentó un incremento en la densidad para el tratamiento con estimulante al 60%.

- En la composición química del aguarrás se presentaron diferencias significativas entre la muestra control y las tratadas con estimulante. En particular se observó una disminución notable en los contenidos de α -pineno, β -pineno y longifoleno para las tres muestras con estimulante.
- La caracterización por IR de la brea mostro la presencia de compuestos sulfurados. La intensidad de señal fue significativamente mayor en las muestras tratadas con estimulante al 40% y 60% de concentración.
- El ácido sulfúrico tiene efecto en la producción de oleorresina, sin embargo, puede inducir la formación de otros compuestos los cuales se ven reflejados en los productos de destilación.

RECOMENDACIONES

- A partir de los resultados obtenidos, se sugiere como línea futura de investigación un estudio fisiológico orientado a analizar la respuesta sistémica del árbol e identificar los tipos de moléculas sintetizadas tras la aplicación de los estimulantes.
- Para incrementar la producción de oleorresina y la competitividad de la industria, se recomienda emplear estimulantes químicos a concentraciones inferiores al 40%, ya que a concentraciones superiores se ven comprometidos los parámetros de calidad de la brea y el aguarrás.

REFERENCIAS

- ADEMA. (2013). Guía básica de trabajos de resinación en pinares. Resinación ADEMA. Aprovechamiento de resina de pino.
- Arreola G., E. (2019). *Obtención y caracterización de un eco-surfactante basado en colofonia/pioles*. Tesis de Maestría, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.
- ASTM internacional. (2015). Standard Test Methods for Acid Number of Pine Chemical Products Including Tall Oil and Other Related Product (ASTM D465-15).
- ASTM internacional. (2015). Standard Test Methods for Saponification Number of Pine Chemical Products Including Tall Oil and Other Related Products (ASTM D464-15).
- ASTM internacional. (2018). Standard Test Method for Color of Transparent Liquids (Gardner Color Scale) (ASTM D1544-04).
- ASTM internacional. (2018). Standard Test Methods for Softening Point of Resins Derived from Pine Chemicals and Hydrocarbons, by Ring-and-Ball Apparatus (ASTM E28-18).
- Ávila Calderón, L. E. A. (2012). Fundamentos de química de la madera. México, UMSNH.
- Betancourt, Y. F., & Villalva, J. F. (2000). Aprovechamiento de resina de pino.
- Bustamante, G. (2002). Determinación de azufre en circuitos impresos mediante precipitación con cloruro de bario. *Revista de Química Analítica*, 15(3), 45-52.
- Comisión Forestal del Estado de Michoacán (COFOM). (2007). Programa de Desarrollo Forestal Sustentable 2030 Tomo III Anexo de Información Estadística.
- CONAFOR. (2012). La producción de resina de pino en México.
- Cunnigham, A. (2012). Pine resin: biology, chemistry and applications. Research Signpost.
- Cunningham, A. P. (2009, octubre). Estado actual de la resinación en el mundo. XIII Congreso Forestal Mundial.
- Dadamos, T. R. L., Damaceno, A. J., Fertoni, F. L., & Silva, R. J. N. B. da. (2019). Standard addition method with cumulative additions: Monte Carlo uncertainty evaluation. In *Analytica Chimica Acta* (Vol. 1059, p. 28). Elsevier BV. de resina de pino (*Pinus caribaea* Morelet, P. *Tropicalis* Morelet y P. *Cubensis* Griseb). Universidad Autónoma Chapingo, Chapingo (Mexico).
- Delgado, R. (2022). Misuse of Beer–Lambert Law and other calibration curves. In *Royal Society Open Science* (Vol. 9, Issue 2). Royal Society.

- Eduard, Y., Chekmenev, R., & Shchepin, V. (2016). Methods of detecting sulfur-containing compounds in natural products. *Journal of Analytical Chemistry*, 71(8), 789-795.
- Eduard, Y., Chekmenev, Roman & V. Shchepin. (2016). Methods of detecting sulfur-containing compounds.
- Farjon, A., and B. T. Styles. 1997. *Pinus* (Pinaceae). *Flora Neotropica Monograph* 75. New York, NY: The New York Botanical Garden.
- 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.
- Gallo Corredor, J. A., Sarria Villa, R. A., (2013). Obtención De Colofonia Y Trementina A Partir De Resina De Pino De La Especie Patula Y Posterior Evaluación De Los Parámetros De Calidad. *Journal de Ciencia e Ingeniería*.
- García A., A. y M. S. González. 2003. *Pináceas de Durango*. Instituto de Ecología, A.C. Comisión Nacional Forestal. México. 187 p.
- García Méijome, A., Martínez Chamorro, E., Fernández Blanco, E., Gómez García, E. (2019). Análisis de producciones y rendimientos del sistema de resinación de pica de corteza con estimulación química de doble cara ancha en masas de *Pinus pinaster* Ait. cuyo objetivo principal es la producción de madera. *Recursos Rurais*, 16, 5-10.
- Harris, D. C. (2003). *Quantitative Chemical Analysis* (Vol. Sexta edición). California: Editorial Reverte, SA.
- Huerta López, A. N., (2024). Curva de calibración para la determinación de azufre en resina de *Pinus devoniana*.
- Lai, M., Zhang, L., Lei, L., Liu, S., Jia, T., & Yi, M. (2020). Inheritance of resin yield and main resin components in *Pinus elliottii* Engelm. *Forest Ecology and Management*, 467, 118-125.
- López Álvarez, O., Zas, R., Martínez, E., Marey Perez, M., (2023). Resin yield response to different tapping methods and stimulant pastes in *Pinus pinaster* Aid. *European Journal of Forest Research*.
- López Rodríguez, R., Rodríguez García, A., Michavila Puente-Villegas, S., Rubio Perez, F., Rodríguez Domínguez, A., & Gil Sánchez, L. (2022). Nuevos estimulantes alternativos al ácido sulfúrico en la práctica resinera. *Sociedad Española de Ciencias Forestales*.

- Lu, Dongyue. Wang Liqing. Qian Min. Song Renzheng. & Fan Hong. (2015). Method for determining total sulphur in resin.
- Martínez C., E. (2016) Revisión de las primeras experiencias de resinación en Galicia (1950-1970). *Recursos Rurais*, 12, 13-22.
- McReynolds, R. D. & Kossuth, S. v (1984). CEPA in Sulfuric Acid Paste Increases Oleoresin Yields.
- Meza-Izquierdo, M. (1998). Bioestimulantes, una oportunidad para incrementar los rendimientos
- Michavila, S., Rodríguez-García, A., Rubio, F., Gil, L., López, R., (2020). Salicylic and citric acid as promising new stimulants for resin tapping in maritime pine (*Pinus pinaster* Ait.). *Forest Systems*, 29(3).
- Neis, F. A., Costa, F. de, Araújo, A. T. de, Fett, J. P., y Fett-Neto, A. G. (2018). Multiple industrial uses of non-wood pine products. In *Crops and Industrial Products* (Vol. 130, p. 248).
- NMX-F-807-SCFI-2018
- Osorio Pérez, C. M., Cueva Gálvez, G. E., Gonzáles Mora, H. E., (2016). Caracterización de oleorresina de *Pinus caribaea* obtenido por el sistema de pica de corteza con ácido sulfúrico. *Revista Forestal de Perú*.
- 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*.
- Pazo, A., Rodríguez, E., & López, M. (2018). Efecto de compuestos de azufre en catalizadores industriales. *Revista de Ingeniería Química*, 42(2), 89-97.
- Porcu, O. M. (2018). The Importance of UV-Vis Spectroscopy: Application in Food Products Characterization. In *Scholarly Journal of Food and Nutrition* (Vol. 1, Issue 3).
- Qin, L., Quan, Z., Tu, Z., Li, J., Lan, X., Chang, H., & Xu, W. (2013). Comparison of Methods for the Sulfur Compounds and Elemental Sulfur Analysis in High-Sulfur Natural Gas. *Energy & Fuels*, 27(6), 2994-3001.
- Qin, Luo. Zhen, Quan, Tu. Zhong, Li, Ji. Xue, Lan, Xiao. Hong, Gang, Chang. Wen, Xiao & Xu. (2013). Comparison of Methods for the Sulfur Compounds and Elemental Sulfur Analysis in High-Sulfur Natural Gas.

- R. A. Day, J. A. (1989). *Química analítica cuantitativa*. Prentice-Hall.
- Ramírez-Herrera, C., J.J. Vargas- Hernández y J. López-Upton. 2005. Distribución y conservación de las poblaciones naturales de *Pinus greggii*.
- Richard, L. Benner. Donald, H. Stedman. (1997). Apparatus for the detection of sulfur.
- Rodrigues K. C. S., Fett-Neto A. G. (2009). Oleoresin yield of *Pinus elliottii* in a subtropical climate: seasonal variation and effect of auxin and salicylic acid based.
- Rodrigues-Corrêa, K. C. S., Lima, J. C., Fett-Neto, A. G. (2013). Oleoresins from Pine: Production and Industrial Uses. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Rodrigues-Corrêa, K.C.S. & Fett-Neto, A. G. (2012). Physiological control of pine resin production. Pine Resin: Biology, Chemistry and Applications.
- Rodríguez Hidalgo, J., Largo A. S., (1973). Obtención de oleorresina de pino insigne. Proyecto FE-13. Instituto Forestal.
- Rojas R., G. (2019). *Evaluación de la calidad de la oleorresina de Pinus pringlei Shaw obtenida con diferentes estimulantes*. Tesis de Maestría, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.
- Rojas-Rodriguez, G., Meza-Colín, J., Munro, A., García-Moreno, T., Morales-Hernández, F., Virgen-Ortiz, J. J., Salvador-Hernández, J. L., Rodríguez-García, G., del Río, R. E., Ramírez-Briones, E., Gómez-Hurtado, M. A. (2025). Dynamics on resin production from *Pinus pringlei* and *Pinus devoniana* var. *cornuta* using chemical-stimulation strategy. Brazilian Journal of Botany.
- Romhan de la Vega, C. F. (1992). Principales Productos Forestales no Maderables de México.
- Ruíz P., E. M. (2020) Obtención y evaluación de estimulantes orgánicos para la resinación de *Pinus pseudostrobus* en plantaciones forestales. Tesis de Maestría, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.
- Samuel, J. (2012). Determination of sulfur in polymeric fibers and resins using inductively coupled plasma spectrometry. *Journal of Applied Polymer Science*, 125(4), 2850-2855.
- Sánchez-González, A. (2008). Una visión actual de la diversidad y distribución de los pinos de México. *Madera y Bosques*, 14(1), 107-120.

- Sarria-Villa, R. A., Gallo-Corredor, J. A., Benítez-Benítez, R. (2021). Characterization and determination of the quality of rosins and turpentines extracted from *Pinus oocarpa* and *Pinus patula* resin. *Journal Heliyon*.
- Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales (Semarnat). (2016). Anuario Estadístico de la Producción Forestal 2016.
- Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. (2005). NOM-026-SEMARNAT-2005.
- Shidiq, A. S., Permanasari, A., & Hernani, H. (2020). Simple, Portable, and Inexpensive Spectrophotometers for High Schools Lab Activity. In *Proceedings of the 5th Asian Education Symposium 2020 (AES 2020)*.
- Shukla, P., Verma, R., & Kumar, S. (2023). FT-IR spectroscopic analysis of oxidized sulfur compounds in natural resins. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 285, 121-135.
- Silva Rodrigues, K. C., Apel, M. A., Henriques, A. T., Fett-Neto, A. G., (2011). Efficient oleoresin biomass production in pines using low-cost metal containing stimulant paste. *El Sevier. Biomass and Bioenergy*.
- Silverman, F. P., Petracek, P. D., & Narvaez, I. (2005). Oleoresin flow in pines: effects of chemical stimulants. *Tree Physiology*, 25(7), 879-887.
- Soon, Y. K., Abboud, S., & Arshad, M. A. (1996). Determination of sulfur in plants by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with microwave digestion. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 27(5-8), 1335-1345.
- Tadesse, W., Auñón, F. J., Pardos, J. A., Gil, L., Alía, R., (2001). Evaluación precoz de la producción de miera en *Pinus pinaster Ait.* CIFOR-INIA
- Talapatra, S. K., & Talapatra, B. (2015). *Chemistry of Plant Natural Products: Stereochemistry, Conformation, Synthesis, Biology, and Medicine*. Springer.
- The Gymnosperm Database (s.f.) https://conifers.org/pi/Pinus_pseudostrobus.php
- Torres, R. (2015). *Análisis espectroscópico de resinas naturales*. Editorial Universitaria.
- Trujillo, S. J. (1992). *Anatomía y fisiología de la producción de resina en coníferas*. Editorial Limusa.
- Turner, G. W., Parrish, A. N., Zager, J. J., Fishedick, J. T., Markus Lange, B. (2018). Assessment of flux through oleoresin biosynthesis in epithelial cells of loblolly pine resin ducts. *Journal of Experimental Botany*, 70(1), 217-230.

- Vázquez-González, C., López, R., & Rodríguez, A. (2022). Efecto del jasmonato de metilo en la producción de oleorresina en *Pinus pinaster*. *Bosque*, 43(1), 45-53.
- Wang, L., Li, Y., & Zhang, H. (2007). Colorimetric determination of sulfur in plants using formaldehyde and acetylacetone. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55(12), 4873-4877.

ANEXOS

Cromatografía de gases acoplado a masas

A continuación se muestran los espectros de las muestras de aguarrás control y con los distintos tratamientos.

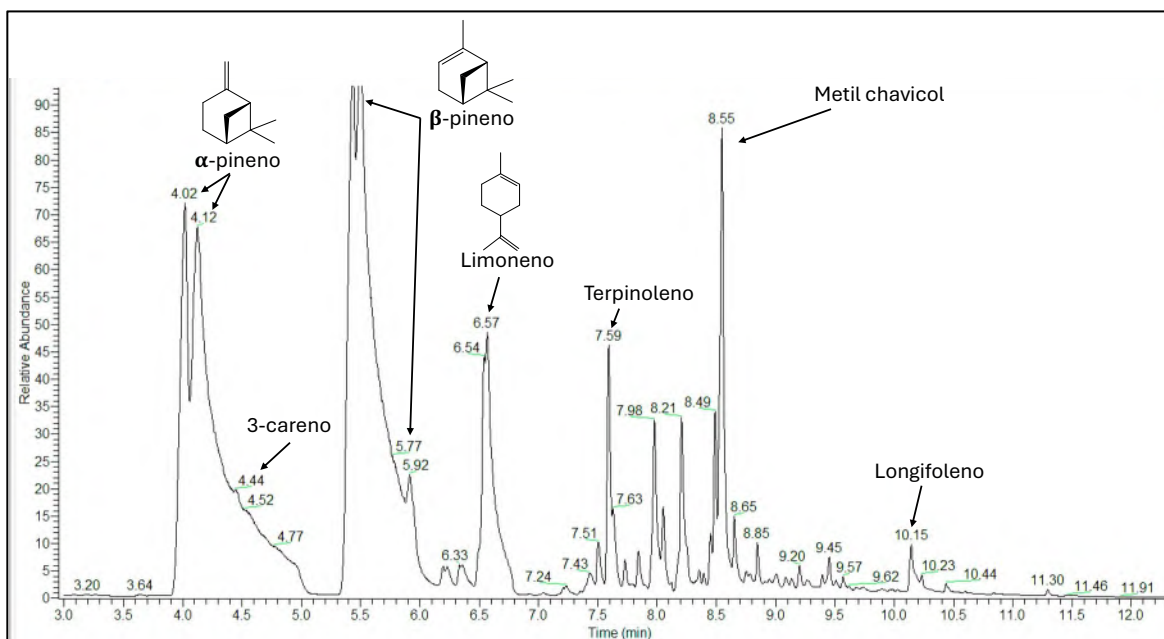


Figura 36. Espectro de aguarrás control.

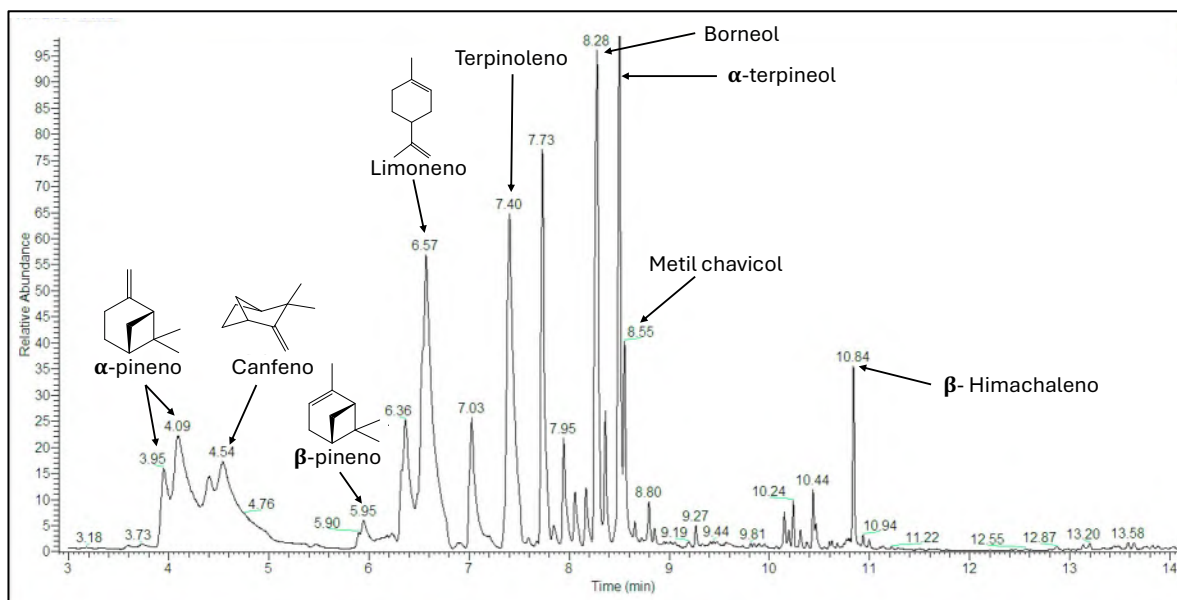


Figura 37. Espectro de aguarrás del tratamiento con estimulante al 20%.

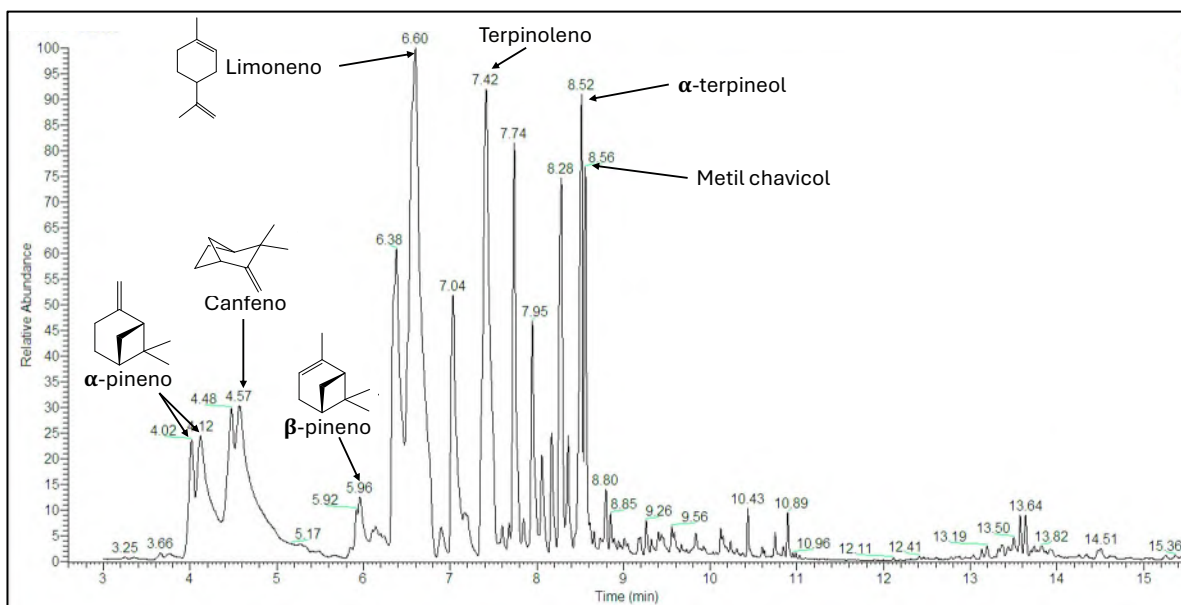


Figura 38. Espectro de aguarrás del tratamiento con estimulante al 40%.

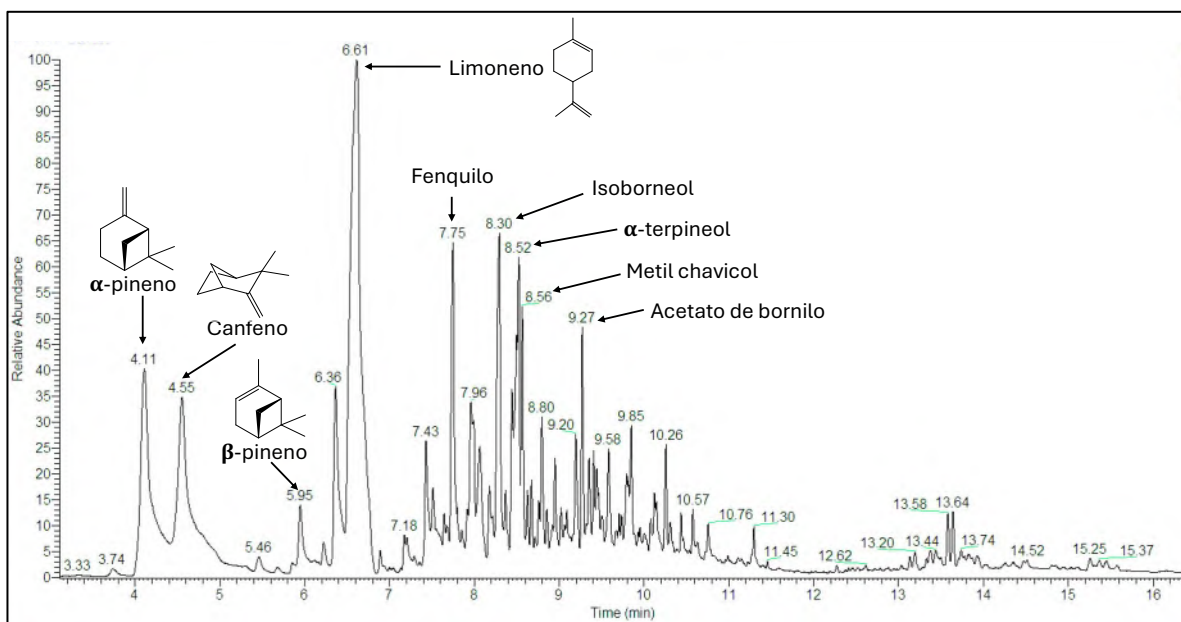


Figura 39. Espectro de aguarrás del tratamiento con estimulante al 60%.