



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



**FACULTAD DE INGENIERÍA EN
TECNOLOGÍA DE LA MADERA**

**“Determinación de condiciones experimentales en la
fase de purificación de oleoresina de pino, para la
producción de brea con calidad comercial”**

Que para obtener el grado de
Ingeniero en Tecnología de la Madera

PRESENTA:

RICHARD CLARCK MARTÍNEZ OLVERA

DIRECTORA DE TESIS

Maestra en Ciencias Abril Munro Rojas

Morelia, Michoacan. Julio del 2017

DEDICATORIA

A MI MADRE

Por su amor, comprensión y paciencia y por apoyarme sobre todas las cosas, estar conmigo en todo momento, por tantos años de sacrificio para poder otorgarme una educación profesional, ya que sin ella esto no hubiera sido posible.

A MIS HERMANOS

Carolina y Juan, les agradezco de todo corazón su apoyo incondicional el estar conmigo apoyándome y toda esa paciencia y consejos que me brindan.

A MIS ABUELOS

Eustolia y Juan por todo su amor y que a pesar de la distancia y las circunstancias siempre han estado conmigo alentándome, aconsejándome y ayudándome en todos los aspectos de mi vida.

A MIS TIOS

Mario, Javier y Patricia, por su cariño y apoyo incondicional hacia mí y hacia toda mi familia gracias por estar ahí.

A MIS PRIMOS

Edith, Monzerrat, Icker y Samuel por llenarme de felicidad y cariño incondicional ya que siempre es una alegría verlos.

A MIS AMIGOS

Alex, Abraham, Freddy, Varela, Guicha, Béjar, Tucky, Toñito, Mayo, Román, Lizbeth, Annaid, Marcela, Eunice, David, Michelle, Christian y Carlos Flores por estar conmigo y ser tan sinceros y tan grandes personas.

AGRADECIMIENTOS

Primeramente, agradezco a la UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLAS DE HIDALGO y a la FACULTAD DE INGENIERIA EN TECNOLOGIA DE LA MADERA

Por la oportunidad de mi desarrollo profesional.

A PROCESADORA DE RESINAS LA SOLEDAD, S.A. DE C.V. en especial a los presidentes de la empresa el Sr. Ranulfo Gómez y a la Sra. Liliana Velázquez por la confianza que me han dado y por la oportunidad que me brindaron de ser parte de su equipo.

A la M.C. ABRIL MUNRO ROJAS, por su profesionalismo, su empeño, su dedicación y por toda la confianza y el apoyo que me brindó ya que sin ella no hubiera sido posible la realización de este trabajo.

Al DR. JULIO CESAR ORANTES AVALOS, por todo su apoyo, por compartir su vasta experiencia y por el asesoramiento en la realización de este trabajo

A todo el personal docente de FITECMA en especial a la M. María Eugenia Urquiza, al Ing. Ciro, al Ing. Nicolás, a la M. Nancy, a la M. Fabiola, al Dr. Gildardo Cruz, al Dr. José Rutiaga, al M. Leal, a la M. Isabel Guridí, al Ing. Donaciano, al M. Tejeda, al Ing. Sergio, al M. Peñaloza, al M. Muñiz, a todos ellos por compartir plenamente sus conocimientos y por la paciencia de tantos años GRACIAS!

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. MARCO TEÓRICO.....	3
2.1. Resinas vegetales	3
2.2. Oleorresina de <i>pinus</i> sp.....	4
2.3. Brea o colofonia	8
2.4. Factores en planta que influyen en la calidad de la brea.....	19
3. JUSTIFICACIÓN.....	25
4. OBJETIVOS	26
4.1. Objetivo general.....	26
4.2. Objetivos específicos.....	26
5. HIPOTESIS DEL TRABAJO	26
6. MATERIALES Y MÉTODOS.....	27
6.1. Materiales y equipos.....	27
6.2. Reactivos	28
6.3. Metodología.....	28
6.4. Manejo experimental.....	32
7. RESULTADOS	42
7.1. Fase de purificación.....	42
7.2. Fase de reposo	50
7.3. Fase de destilación	52
7.4. Caracterización.....	54
8. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	58
8.1. Oleorresina de baja acidez	58
8.2. Oleorresina de alta acidez.....	63
8.3. Comparación de la brea experimental con breas de mercados nacional e internacional	64
9. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	65
9.1. Sobre la fase de preparación.....	65
9.2. Sobre el resto del proceso y la operación en planta	66
10. BIBLIOGRAFÍA.....	67
11. APÉNDICES	70
Apéndice A. Procesamiento y resultados de lodos o colas.....	70

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Principales países productores de brea y sus porcentajes de producción	2
Figura 2. Oleorresina de pino	4
Figura 3. Bloque esquemático de madera de conífera.....	4
Figura 4 Canales resiníferos axiales de célula epitelial delgada (P. banksiana).....	5
Figura 5. Extracción de resina a árbol en pie.	6
Figura 6. Resina de tocón.....	7
Figura 7. Tall oil.....	7
Figura 8. Brea o colofonia.....	9
Figura 9. Estructuras químicas tipo abiético. (<i>Zinkel y Russell 1989</i>).....	10
Figura 10. Estructuras químicas tipo pimárico. (<i>Zinkel y Russell 1989</i>).....	10
Figura 11. Cacharros de barro y polietileno	11
Figura 12. Tanque con agitación manual	12
Figura 13. Tanque con agitación mecánica	12
Figura 14. Tanque de reposo	12
Figura 15. Equipo destilador o alambique.....	13
Figura 16. Etapas del proceso de obtención de brea	14
Figura 17. Consumo mundial de brea por aplicación (<i>Forest Chemical Review, 2007</i>)	18
Figura 18. Contaminantes naturales de la oleorresina.....	19
Figura 19. Comparación de oleorresinas contaminadas contra libre oxidación	19
Figura 20. Breas obtenidas en planta, a) color gardner 6 y b) Color gardner 8.....	20
Figura 21. Oleorresina almacenada en tambos metálicos.....	21
Figura 22. Llenado de tanques de preparación.....	22
Figura 23. Tanques de preparación	22
Figura 24. Preparación con buena separación.	33
Figura 25. Evolución lenta de precipitación de impurezas.....	33
Figura 26. Preparaciones con buena separación.....	34
Figura 27. Contaminantes naturales	34
Figura 28. Equipo para destilación en el laboratorio.....	35
Figura 29. Brea solidificada	36
Figura 30. Brea en estado líquido.....	36
Figura 31. Brea en polvo	36
Figura 32. Brea en piedra	36
Figura 33. Muestras de oleorresina de baja acidez a) cruda y b) preparada.	45
Figura 34. Muestras de oleorresina de alta acidez a) cruda y b) preparada.....	49
Figura 35. Muestras de brea preparadas a partir de oleorresina de baja acidez.....	55
Figura 36. Muestras de brea preparadas a partir de oleorresina de baja acidez.....	57
Figura 37. Gráficas normales de los efectos para el procesamiento de oleorresina de baja acidez.....	58
Figura 38. Gráficas de efectos principales para el procesamiento de oleorresina de baja acidez.....	59

Figura 39. Gráfica de interacción ácido-oxálico aguarrás para la variable Tiempo de reposo de oleorresina de baja acidez	60
Figura 40. Gráfica de cubo con las variables aguarrás, metabisulfito de sodio y ácido oxálico para la variable de respuesta Tiempo de reposo para oleorresina de baja acidez	61
Figura 41. Gráficas normales de los efectos para el procesamiento de oleorresina de alta acidez.....	63
Figura A 1. Separación oleorresina-tierra de la fracción de lodos o colas	70
Figura A 2. Comparación de preparaciones de lodos.....	70
Figura A 3. Brea obtenida a partir de lodos o colas	72

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Secuencia de preparación comúnmente empleada en planta.....	23
Tabla 2. Porcentajes máximos y mínimos de solventes	28
Tabla 3. Porcentajes máximos y mínimos de reactantes	29
Tabla 4. Clasificación por acideces de muestras empleada en <i>PRORESOL S.A. de C. V.</i>	30
Tabla 5. Mezclas y proporciones oleorresina, solventes, reactantes	31
Tabla 6. Calendario de producción de julio de 2016.....	31
Tabla 7. Secuencia de purificación de oleorresina de baja acidez.....	42
Tabla 8. Secuencia de purificación de oleorresina de alta acidez	46
Tabla 9. Reposo de oleorresina de baja acidez.....	50
Tabla 10. Reposo de oleorresina de alta acidez.....	51
Tabla 11. Condiciones y rendimientos de la destilación de oleorresina de baja acidez	52
Tabla 12. Condiciones y rendimientos de la destilación de oleorresina de alta acidez	53
Tabla 13. Resultados de los parámetros de calidad de la brea obtenida a partir de oleorresina de baja acidez	54
Tabla 14. Resultados de los parámetros de calidad de la brea obtenida a partir de oleorresina de alta acidez	56
Tabla 15. Comparación de las mejores muestras obtenidas con muestras de importación del mercado actual*	64
Tabla 16. Comparación de las mejores muestras obtenidas con muestras nacionales del mercado actual*	64
Tabla A 1. Secuencia de purificación de oleorresina de baja acidez de lodos o colas	71
Tabla A 2. Reposo de lodos o colas	71
Tabla A 3. Condiciones y rendimientos de la destilación de lodos o colas.....	72
Tabla A 4. Resultados de los parámetros de calidad de la brea obtenida a partir de lodos colas	72

INDICE DE CUADROS

Cuadro 1. Producción mundial de brea de acuerdo a su método de obtención	8
--	---

RESUMEN.

La industria química de la resina de pino en México muestra un rezago en cuanto a conocimientos, procedimientos y equipos, imposibilitándola para competir contra productos de importación que le han restado mercado al producto nacional. Es necesario investigar y desarrollar nuevos procesamientos que nos permitan obtener productos competitivos, evaluándolos contra los productos importados, así como, con los productos de competencia nacional inmediata. Este trabajo se desarrolló en colaboración con una procesadora de resina local. Se lograron establecer las condiciones necesarias para obtener muestras de brea con calidad comercial, teniendo como variables de respuesta, los tres parámetros principales: número de ácido, color Gardner y punto de ablandamiento. El trabajo se desarrolló en la parte de purificación de oleoresina, antes del proceso de destilación, por lo que se incluyó como variable respuesta al tiempo de reposo. Se experimentó variando la cantidad de solvente –agua/aguarrás- y la cantidad de reactivos antioxidantes –ácido oxálico/metabisulfito de sodio-. Obteniéndose brea cuya calidad supera a muestras nacionales y se mantiene competitiva, comparándola con muestras internacionales.

Palabras clave: calidad, brea, destilación, purificación, tiempo de reposo.

ABSTRACT

The chemical industry of pine resin in Mexico shows a lag in terms of knowledge, procedures and equipment, making it impossible to compete against imported products that have depleted the domestic product market. It is necessary to investigate and develop new processes that allow us to obtain a competitive product, evaluating it against imported products, as well as products with immediate national competence. This work was developed in collaboration with a local pine resin processing industry. It was possible to establish the necessary conditions to obtain samples of gum rosin with commercial quality, having as response variables, the three main parameters: acid number, Gardner color and softening point. The work was developed in the part of purification of oleoresin, before the distillation process, reason why it was included as variable response to the time of rest. It was experimented by varying the amount of solvent - water / turpentine - and the amount of antioxidant reagents - oxalic acid / sodium metabisulfite. It is obtained gum rosin which exceeds national samples and remains competitive, comparing it with international samples.

Key words: quality, gum rosin, distillation, purification, time of rest

1. INTRODUCCIÓN

Este proyecto se desarrolló en colaboración con la industria procesadora de resinas “La Soledad” (PRORESOL) S.A. de C.V., La cual está situada en el estado de Michoacán y es productora de aguarrás, brea y sus derivados (Brea Modificada, Esteres de brea: Resinas Gliceromaleicas, Pentamaleicas, Pentaéster, Gliceroester, Fumaricas). En la industria del sector resinero del estado de Michoacán, el principal problema es la calidad con la que se obtiene la brea, debido principalmente al inadecuado procesamiento empleado para su producción. Dicho procesamiento comienza con la preparación o purificación que es la limpieza de la miera o trementina, antes de ser sometida a la destilación.

En el proceso de destilación se encuentra muy marcada una oxidación y degradación de la materia prima básica, durante su separación: Sólido (brea) – Líquido (aguarrás y agua), a las temperaturas que, para este proceso, normalmente oscilan entre los 155 - 165 °C.

La degradación de la brea se refleja drásticamente en sus propiedades físico-químicas, principalmente en sus parámetros de mayor exigencia comercial tales como índice de acidez, punto de reblandecimiento o ring and ball (r&b), y color.

Esta inconstancia en el procesamiento ha ocasionado una gran disminución en la producción tanto Estatal como Nacional, mientras que continua en ascenso la demanda de esta materia prima básica para diversas industrias químicas.

En los últimos años esta demanda ha colocado a la República Popular China como el mayor productor mundial con 400 000 t en 1999 lo que representó el 36% de la producción global que ascendió a 1 100 000 t (De Souza, 1999).

La producción mundial en 1999 fue de 1 100 000 t y de este total la República Popular China produjo 400 000 t (36.36 %), en segundo lugar, Estados Unidos con 288 000 t (26 %). Otros países con producciones importantes han sido Rusia con 90 000 t, Escandinavia con 75 000 t y en América Latina, Brasil y México con 40 000 t y 27 000 t, respectivamente (De Souza, 1999).

Para el año 2013 a nivel mundial se estima que se producen 1'300,000 toneladas de resina de pino que se utiliza para la producción de resina colofonia y trementina, producción que se concentra básicamente en tres países: China, Brasil e Indonesia y juntos producen más del 90% del total, como se muestra en la *figura 1*. Por su parte, México aporta a la producción mundial aproximadamente 20,000 toneladas por año (CONAFOR, 2013).

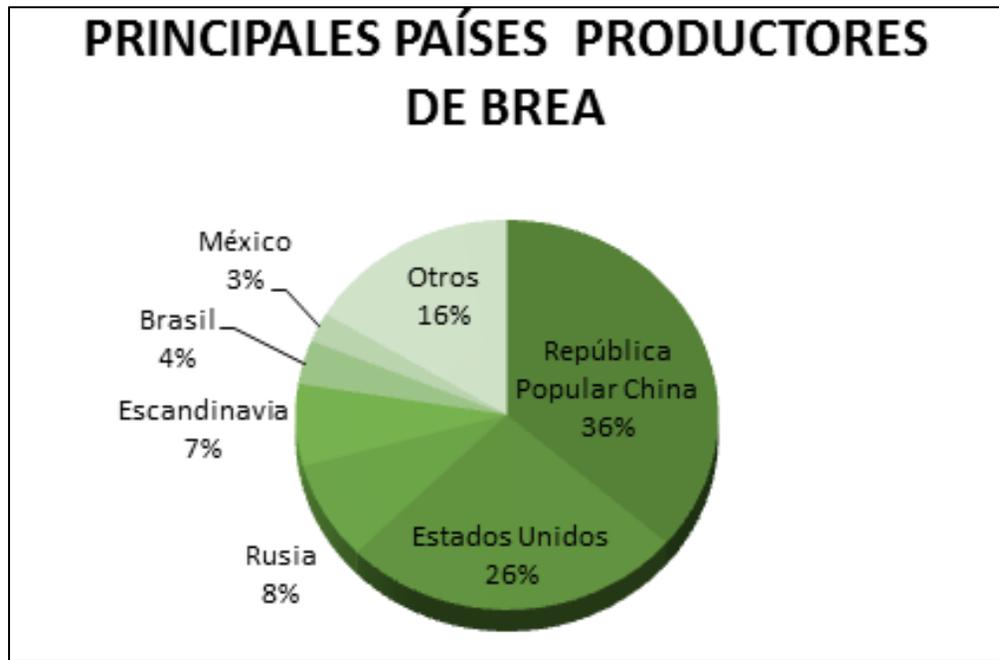


Figura 1. Principales países productores de brea y sus porcentajes de producción (De Souza, 1999)

La creciente demanda en cantidad, calidad y oportunidad de estos productos por parte de la industria químico-farmacéutica, cosmética, textil y de artículos de limpieza, entre otras, ofrece opciones viables para un mayor desarrollo y expansión de las plantas destiladoras. Para el futuro se busca generar más empleos, invertir nuevos recursos económicos para ampliar la capacidad de producir más y mejores derivados de la brea y el aguarrás, procurando dar un mayor valor agregado que pueda reflejarse en mejores precios de los productos obtenidos y en una mejor retribución a los resineros (Arias y Chávez, 2006).

La industria resinera en México representa una forma de vida importante para la economía regional, así como para la nacional. Su importancia radica en el hecho de que 15 000 trabajadores que viven en las áreas rurales cercanas a los bosques, participan directa o indirectamente en esta industria. Algunas veces esta industria es la única fuente de ingreso para ellos (Bello, 1967).

La resina se produce fundamentalmente en la región central del país, en los estados de Michoacán, Jalisco, México y Oaxaca; destaca la producción de Michoacán, que representa poco más de 90% de la producción nacional (Coppén y Hone, 1995).

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Resinas vegetales

Definición

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

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

2.1.1 Clasificación de las resinas vegetales

González (1994) clasifica las resinas vegetales y las divide como sigue:

A) Oleorresinas

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

B) Dammar

Resina utilizada en toda clase de barnices y en lacas celulósicas, obtenida del género *Dypterecarpus* (*D. hopping* y *D. shorea*), nombre de puerto de comercio en sur-este asiático: Batavia y Singapur. Resinas de las Indias Orientales, semifosilizadas, por ejemplo: Batu, Black, Claro Singapur, Claro Macasar. Tiene las siguientes propiedades: punto de fusión 65-75°C, índice de acidez 25-35, índice de Saponificación 36-39.

C) Copales

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

2.2 Oleorresina de *Pinus* sp.

Definición.

La oleorresina del género *Pinus* es un sólido, frágil, friable y aromático, cuyo principal componente es el ácido abiético (algunos componentes ácidos y resinosos contenidos en la trementina), el cual se presenta en cristales laminares, solubles en alcohol y éter, también se le llama ácido sílvico (Bárceñas, 1991).

Las oleorresinas están constituidas por ácidos resínicos disueltos en una mezcla de hidrocarburos terpénicos (monoterpenos, diterpenos, sesquiterpenos, politerpenos, etc.), insolubles en agua y solubles en solventes orgánicos medianamente polares como el alcohol etílico, y polares como benceno, tolueno, etc. (Quinde, 1984)

Las resinas son secreciones vegetales derivadas de las actividades fisiológicas de los árboles, las que se encuentran almacenadas en los canales resinosos de la raíz, tronco y ramas. En la *Figura 3* se muestra la posición de los canales resiníferos dentro de la estructura anatómica del árbol (Bárceñas, 1991).



Figura 2. Oleorresina de pino

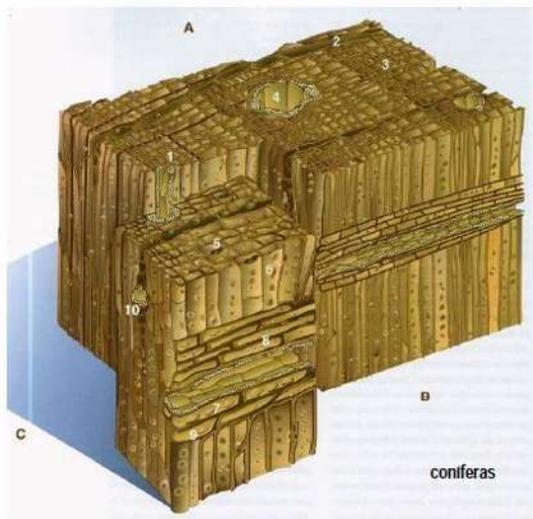


Figura 3. Bloque esquemático de madera de conífera.

A: Sección transversal. B: Sección radial. C: Sección Tangencial. 1: *Canal resinífero longitudinal*, 2: Radio leñoso, 3: Traqueidas longitudinales, 4: Células epiteliales resinógenas, 5: Sección de punteadura areolada, 6: Punteadura areolada en traqueidas longitudinales, 7: Punteaduras en campos de cruce, 8: Traqueidas radiales, 9: Celulas del parénquima radial, 10: *Canal resinífero transversal*. (García *et al*, 2003)

Los canales resinosos se localizan dentro de las colonias de células vivas del tejido parenquimático. Estas colonias y rayos de parénquima se distribuyen a lo largo y en sentido transversal en la madera, encontrándose a presión en el interior de los canales resinosos, por lo que cualquier corte o herida en la corteza que penetre hasta la madera, expone los rayos de parénquima o canales resiníferos permitiendo que fluya la resina contenida en el interior del canal.

En la *Figura 4* se muestra la ubicación del conducto resinífero dentro del parénquima de la madera. El flujo o escurrimiento de resina se considera como parte de la reacción fisiológica de las células vivas cumpliendo una función defensiva contra organismos patógenos y de cicatrización contra una pérdida excesiva de savia a través del corte en la madera (Bárcenas, 1991).

Las especies de pinos de mayor producción de resina son: *Pinus oocarpa*, *P. leiophylla*, *P. lawsoni*, *P. teocote*, *P. herrerae*, *P. tenuifolia*, *P. montezumae*, *P. ponderosa* y *P. pringlei* (Coppen y Hone, 1995).

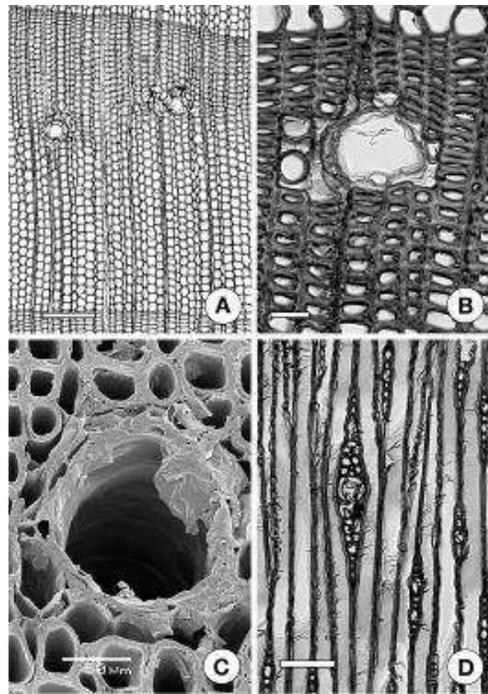


Figura 4. A.- Canales resiníferos axiales de célula epitelial delgada (*P. banksiana*). B.- Tejido subsidiario de canales resiníferos axiales (*P. banksiana*). C.- SEM. Células epiteliales delgadas de canal axial (*P. virginiana*). D.- Canal resinífero transversal (*P. clausa*). Escala de regla A. 250 μ m; B. 50 μ m; D. 100 μ m (Conde García et-al. 2013).

2.2.1 Fuentes de obtención de oleorresina

La resina se denomina como tal mientras permanece en el árbol, pero cuando es extraída mediante exudaciones en su estado bruto se denomina oleorresina (Tejedor y Martínez, 1994).

Para la obtención de este producto existen tres métodos:

1. Resinación de árboles en pie (GUM ROSIN):

Se extrae la oleorresina aplicando un sistema de sangría (*Figura 5*), en la zona de albura al árbol vivo. Este método es el más antiguo y el más generalizado. Existen varios Sistemas o Tecnologías, siendo la más extensiva la denominada Pica de Corteza con estimulante químico, practicada en sus inicios en Francia, España y Portugal, y posteriormente extendida a Centroamérica.



Figura 5. Extracción de resina a árbol en pie.

2. Destilación de madera impregnada, astillada y tratada con tolueno (WOOD ROSIN):

Se utilizan los residuos de los árboles de pinos (*Figura 6*), y los derivados de la industria forestal, los cuales son picados y luego sometidos a un sistema de extracción con solventes orgánicos, principalmente el tolueno o el xileno.



Figura 6. Resina de tocón

3. Tall-oil (TALL OIL ROSIN):

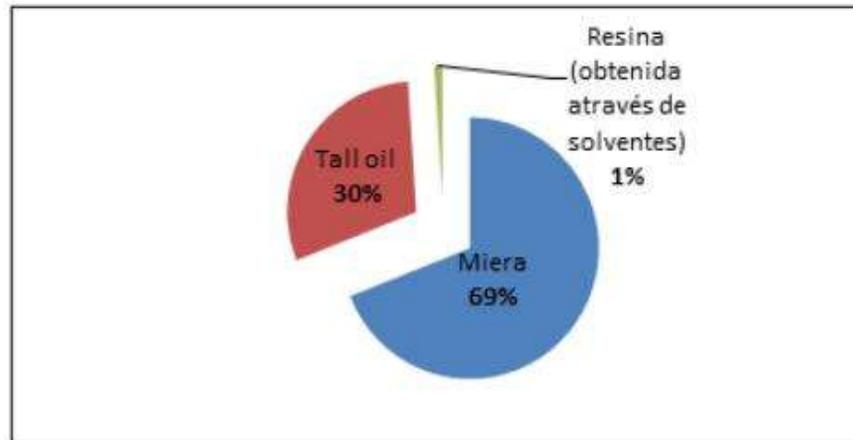
Subproducto de la transformación de maderas de pino en celulosa por el proceso sulfatado (kraft) *Figura 7*, obteniéndose en conjunto con los vapores de alivio, luego condensados y separados. Esta industria está liderada por los Estados Unidos de Norteamérica (E.U.A), mayor productor de ésta resina en el mundo (Tejedor y Martínez. 1994)



Figura 7. Tall oil

En el cuadro 1, se muestra la distribución porcentual de producción de brea, de acuerdo con los tres métodos de obtención antes descritos.

Cuadro 1. Producción mundial de brea de acuerdo a su método de obtención



FUENTE: Baumassy,2012

De los tres métodos de obtención, la resinación de árboles en pie que ocupa el 64% de la producción total, proporciona el proceso de extracción con gastos más bajos, debido a que sólo se considera la mano de obra disponible para recolección, así como instrumentos sencillos de trabajo, mientras que en los demás, intervienen productos químicos y maquinaria especializada.

2.3 Brea o colofonia

La colofonia también conocida como pez griega es la fracción resinosa ácida de la oleoresina (*Figura 8*), está constituida hasta en un 90%, por ácidos resínicos, los más importantes son el abiético ($C_{20}H_{30}O_2$) y pimárico. La parte neutra de la colofonia que representa un 10%, está constituida por esterres, ácidos resínicos y grasos (Romahn, 1992).

La colofonia, es una sustancia dura y quebradiza a temperatura ambiente, pero es blanda y pegajosa al calentarla, de aspecto vítreo y fragmentos angulosos, translucidos, casi inodora e insípida. Su peso específico es de 1.07 – 1.08, se ablanda a temperaturas de 70-80 °C. Es insoluble en agua y libremente soluble en alcohol, benceno, éter, ácido acético glacial, aceites, disulfuro de carbono, soluciones diluidas de hidróxidos alcalinos fijos. Combustible, poco tóxica y desprende gases inflamables al calentarla (Romahn, 1992).

El color de la colofonia varía desde amarillo pálido (ámbar) al café rojizo casi negro, pasando por todos los tonos del ámbar. Su color depende de la procedencia de la resina, la naturaleza del

instrumento metálico que se empleó, del método de limpieza y manufactura, del tiempo que estuvo expuesta la cara del árbol, la cantidad de materias extrañas arrastradas por la resina, etc.



Figura 8. Brea o colofonia.

Los matices más claros son de mejor calidad, tienen los mejores precios, ya que el color de la colofonia tiene importancia en los usos industriales, de tal manera que la clasificación de que ella se hace toma en cuenta estas características (Romahn, 1992).

2.3.1 Características principales de la brea

De acuerdo a Betancourt y Villalba, 2000:

- Densidad, variable con el color, entre $1.07 - 1.12 \text{ g/cm}^3$, aumentando con el color, desde amarillo pálido al café rojizo, casi negro.
- Insoluble en agua y soluble en alcohol, benceno, éter, y otras sustancias orgánicas.
- Frágil.
- Punto de reblandecimiento entre 70 y 80°C .
- Por la acción del aire se oxida su superficie, a la luz y el calor se isomeriza, polimeriza o condensa gran parte de los compuestos que la forman.

2.3.2 Descripción química de la brea

La brea o colofonia es una resina que se obtiene de la trementina (Miera) del árbol en pie, de la madera de los tocones y a partir del tall oíl. Su color varía de amarillo pálido a rojo más o menos oscuro, según

la fuente y el método de recogerla y tratarla. Es traslúcida, frágil a temperaturas ordinarias y tiene ligero olor y sabor parecidos a los de la trementina. Es insoluble en agua, pero se disuelve bien en la mayoría de las grasas y disolventes orgánicos, entre ellos los alcoholes, éter, benceno y disulfuro de carbono.

Los diferentes tipos de colofonia varían algo en su composición según la especie de pino de la cual provengan, pero todos son una mezcla compleja de ácidos orgánicos y materiales neutros. Los ácidos resínicos son ácidos monocarboxílicos hidrogenantánicos alcoholados. La mayor parte de los ácidos resínicos presentan una doble insaturación y tienen como fórmulas empíricas $C_{19}H_{29}COOH$. Hay dos tipos de ácidos resínicos: el tipo constituido por el ácido abiético (Figura 9) y el correspondiente al pimárico (Figura 10). El Ácido Abiético se caracteriza por la presencia de un grupo isopropílico en la posición 7, mientras que el tipo pimárico tiene grupos vinilo y metilo en la posición 7. El ácido abiético tiene dobles enlaces conjugados en las posiciones 7-8 y 8-9 (Zinkel y Russell, 1989).

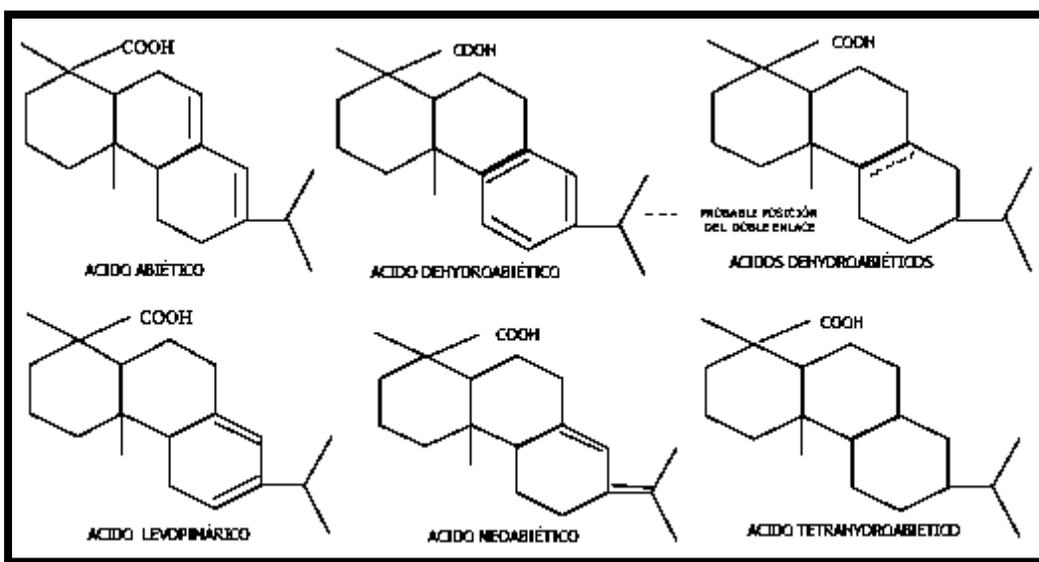


Figura 9. Estructuras químicas tipo abiético (Zinkel y Russell 1989).

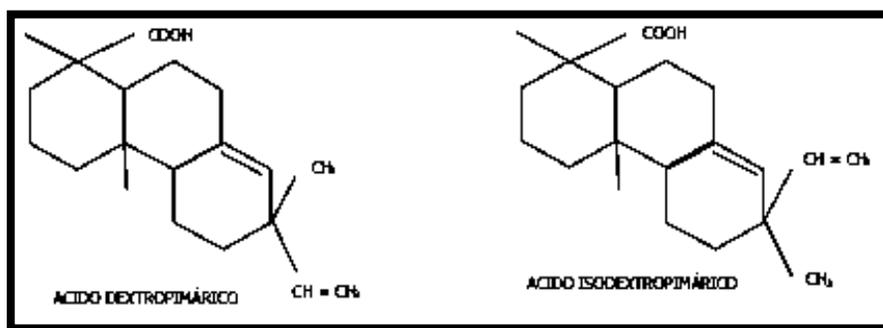


Figura 10. Estructuras químicas tipo pimárico (Zinkel y Russell 1989).

2.3.3 Proceso de producción de la brea

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

En estas industrias la materia prima básica es la resina de goma, es decir la resina que se extrae de los pinos en pie, el proceso se inicia desde la extracción de la resina en el campo haciendo con un corte transversal que se realiza en la superficie de la corteza del pino; después de la incisión, el flujo de resina es muy grande en las primeras doce horas, gradualmente baja y cesa en pocos días.

La resina es recogida en cacharros de polietileno o barro (*Figura 11*) que llegan a pesar 300 o 400 gramos a su capacidad máxima, luego, para facilitar el transporte hacia la planta, son recogidas en tambores de plástico y fierro principalmente, ambos con capacidad de 200 kilogramos aquí en este punto se marca una oxidación y cambio de las características de la oleoresina problema actual de esta resinera además la contaminación del tambor ya sea por una inadecuada limpieza ya que al ser tambos de reuso llegan a contener residuos de lo que almacenaban anteriormente (aceites, grasas, pinturas, etc.).



Figura 11. Cacharros de barro y polietileno

Una vez en la planta de destilación los tambos de oleorresina se vacían en los tanques de preparación los cuales cuentan con agitación con motor (mecánica) *Figura 13*, este tanque posee un sistema de calentamiento por vapor (aprox. 95 °C MAX), la funde y la homogeniza. Para diluir la muestra se utiliza esencia de trementina o aguarrás (del mismo que se produce en esta industria que es recirculado por medio de bombeo). Esta fase o proceso es conocido como “cocción”, aquí se lleva a cabo una reacción de precipitación de impurezas en donde también se realiza una separación de agua y resina por diferencia de densidades mediante la adición de reactivos químicos y solventes.



Figura 12. Tanque con agitación manual



Figura 13. Tanque con agitación mecánica

La resina es filtrada y bombeada hacia el tanque de reposo (*Figura 14*), que es el recipiente en el cual la resina se mantiene estáticamente por un lapso de 24 horas para que se complete la reacción de precipitación y separación, después del tiempo definido la resina es sometida nuevamente a calentamiento para posteriormente ser transportada por medio de bombeo a un tanque de almacenamiento que mantiene la temperatura con el fin de evitar la solidificación de la mezcla.



Figura 14. Tanque de reposo

Luego se bombea a un equipo destilador (*Figura 15*) y se comienza el proceso final, en el que la mezcla pasa por un proceso de destilación por arrastre de vapor para separar a este compuesto en sus diversos productos primarios que lo componen; brea (sólido), aguarrás y agua (líquidos). El equipo está dotado de un serpentín en su interior, y unas boquillas de vapor directo que aumentan la temperatura a 165 °CMax.



Figura 15. Equipo destilador o alambique

La brea es descargada a charolas para que se enfríe y al día siguiente se tritura manualmente para posteriormente ser envasada en costales (sacos de 30 kg), o también puede ser descargada en bolsas de papel kraft presentación conocida como “Marqueta” y cilindros del mismo papel llamados “Cuñetes” ambos con un peso aproximado de 45 a 50 kg, los cuales se dejan en reposo alrededor de 48 horas, después de las cuales se pueden manipular y almacenar.

En la Figura 16, se muestra el diagrama de las etapas del proceso de obtención de colofonia:

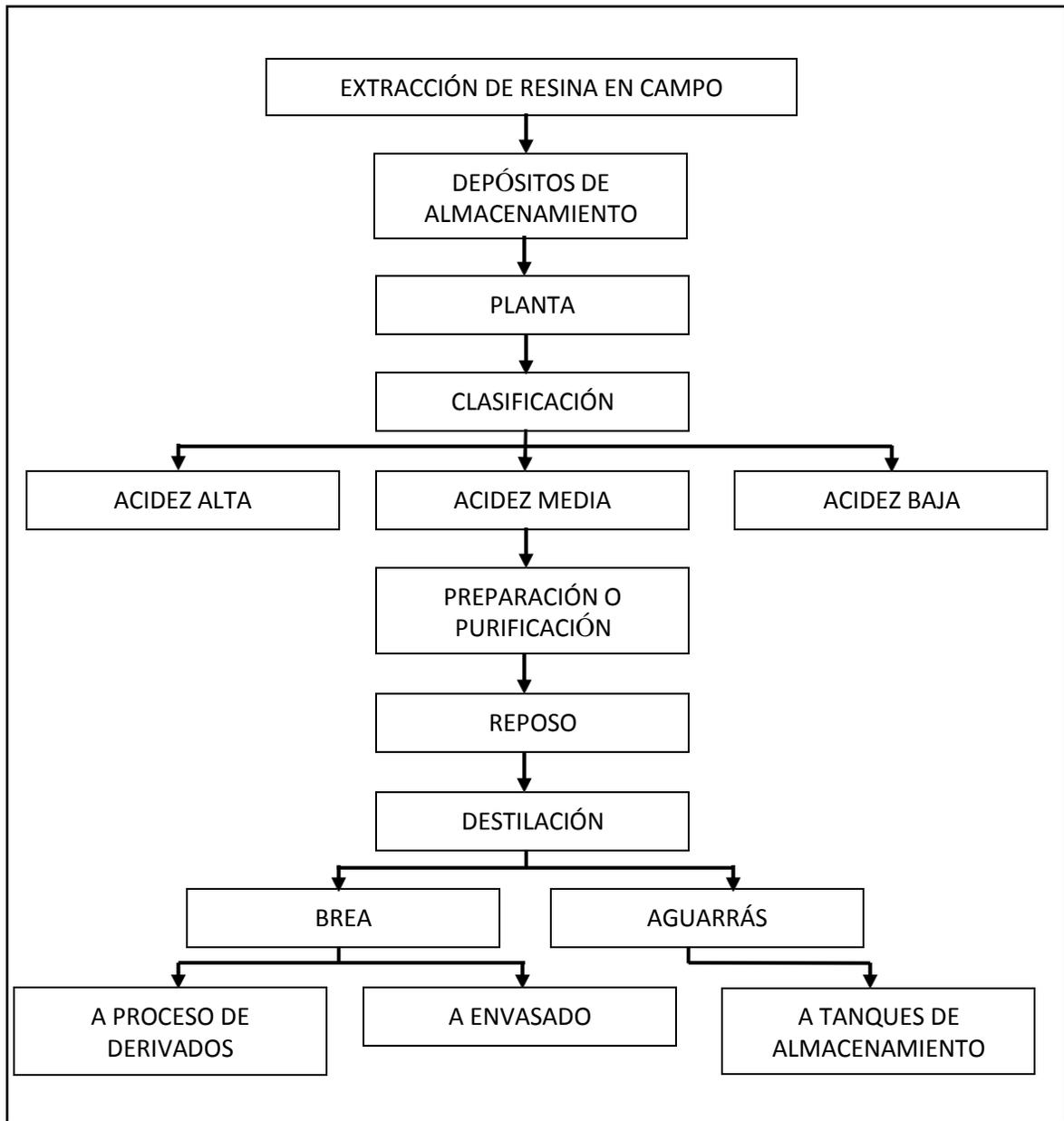


Figura 16. Etapas del proceso de obtención de brea

2.3.4 Destilación

La destilación es una operación unitaria que consiste en la separación de los componentes de una mezcla líquida (en la que todos los compuestos son más o menos volátiles) por evaporación y condensación sucesivas. La separación se basa en la diferencia de volatilidades absolutas de los componentes, lo que tiene como consecuencia la formación de un vapor de composición diferente a la del líquido del que procede.

Normalmente, cuanto mayor sea la diferencia de volatilidades mayor será la separación que se puede conseguir. Para el cálculo de la composición del vapor que se desprende se supondrá que éste se encuentra en equilibrio con la fase líquida presente en cada instante.

2.3.5 Tipos de destilación

Los distintos métodos empleados en la destilación se pueden clasificar del siguiente modo:

a) Destilación simple:

Abierta

Intermitente o diferencial.

Continua.

Cerrada o de equilibrio.

b) Destilación con enriquecimiento de vapor:

Repetida.

Condensación parcial.

Rectificación

Continua

Intermitente.

c) Destilación con arrastre de vapor.

Muchos materiales de procesos químicos, así como sustancias biológicas, se presentan como mezclas de diferentes componentes en fase gaseosa, líquida o sólida. Para separar o extraer uno o más de los componentes de la mezcla original, dicho componente se debe poner en contacto con otra fase. Las dos fases se llevan en contacto más o menos íntimo, de manera que el soluto o los solutos puedan difundirse unos en otros. Por lo general las dos fases consideradas son parcialmente miscibles entre sí. Durante el contacto los componentes de la mezcla original se redistribuyen entre ambas fases. Después de esto, las fases se separan por cualquier método físico simple. Seleccionando las condiciones y fases apropiadas, una fase se enriquece mientras que la otra se empobrece en uno o más componentes. En el proceso de destilación aparecen una fase de vapor volátil y una fase líquida que se vaporiza.

La separación, una vez condensado el vapor, es muy sencilla puesto que, al tratarse de mezclas inmiscibles, bastará una simple decantación.

2.3.6 Destilación por arrastre de vapor

Los líquidos con alto punto de ebullición no se pueden purificar por destilación a presión atmosférica, puesto que los componentes de la mezcla líquida podrían descomponerse a las temperaturas elevadas que se requieren. Con frecuencia, las sustancias de alto punto de ebullición son casi insolubles en agua;

Entonces, se logra una separación a temperatura más baja por medio de una destilación simple con arrastre de vapor, método que se usa con bastante frecuencia para separar un componente de alto punto de ebullición de cantidades pequeñas de impurezas no volátiles.

En la destilación con arrastre de vapor, mientras haya agua líquida presente; el componente *B* de alto punto de ebullición se vaporizará a temperatura muy inferior a su punto de ebullición normal sin usar vacío. Los vapores de agua (*A*) y el componente (*B*) de alto punto de ebullición se suelen recolectar en un condensador y las dos fases líquidas inmiscibles resultantes se separan. Este método tiene la desventaja de requerir grandes cantidades de calor para evaporar simultáneamente el agua y el compuesto de alto punto de ebullición (Geankoplis, 1998).

En los procesos de destilación, la separación de una mezcla de materiales para obtener uno o más productos deseados se consigue seleccionando la temperatura y la presión de tal manera que coexistan al menos una fase líquida y un vapor con concentraciones relativas diferentes. La máxima diferencia relativa entre las concentraciones se consigue precisamente cuando se alcanza el equilibrio; por lo tanto, será deseable aproximarse a él y, de hecho, muchos métodos de diseño utilizan el equilibrio como una de las condiciones límite.

Por todo esto es interesante disponer de los datos de equilibrio. Estos datos se pueden sacar de la bibliografía, se pueden determinar experimentalmente, o se pueden predecir a partir de las propiedades físicas de los compuestos puros y de las mezclas (Gomis, 1998).

2.3.7 Rendimiento teórico del proceso de destilación.

La resina o trementina de los pinos fluye en forma líquida, obteniéndose de ella mediante procesos de destilación, dos productos primarios, uno sólido de aspecto ambarino y translucido llamado “colofonia” que representa más del 70 %, y otro líquido o semigaseoso llamado “aguarrás” que constituye el 20% y el resto corresponde a impurezas (Ting, W; Wei, Ch, 1979).

2.3.8 Reactividad de la colofonia.

Debido a que la colofonia tiene un grupo carboxílico y enlaces dobles, es una Sustancia reactiva que puede usarse para fabricar jabones, sales, ésteres, aminas, amidas, nitrilos y aductos de Diels-Alder, también puede isomerizarse, desproporcionarse, hidrogenizarse, dimerizarse y polimerizarse (Zinkel, 1989).

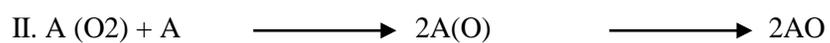
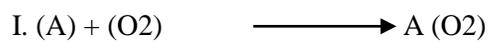
La colofonia se utiliza a veces tal como se extrae y entonces se denomina colofonia sin modificar. Generalmente, recibe tratamiento químico, como hidrogenación, desproporciónación, polimerización, etc., para aumentar la estabilidad y mejorar sus propiedades físicas. Estos tratamientos modifican la configuración de la colofonia y los productos se llaman colofonias modificadas. Las colofonias sin modificar y modificadas se pueden considerar como derivados de ácidos carboxílicos. Los derivados de colofonia y las colofonias modificadas tienen en la actualidad mayor importancia industrial que la colofonia sin modificar (Escobar,2000).

2.3.9 Oxidación

La colofonia en trozos no se oxida, ha de estar pulverizada, y si se calienta a elevadas temperaturas por encima de temperatura de operación (260-280°C), la oxidación es muy rápida, así como al hallarse en forma de sales.

La oxidación afecta tanto la colofonia como el éster, causando principalmente el oscurecimiento del color, y en segundo lugar la pérdida de ácidos resínicos, lo cual afecta la calidad del producto, influyendo así en la utilización de éste en los diferentes procesos.

La marcha general de una oxidación comprende dos fases:



En el caso del ácido abiético, el óxido intermedio A (O) funciona como catalizador.

En la oxidación del ácido abiético hay isomerización de un radical libre y descarboxilación oxidativa.

La composición de los productos oxidados es difícil de fijar por tratarse de una mezcla (Tomeo, 1939).

2.3.10 Aplicaciones industriales de la brea o colofonia.

Los productos comercializables derivados de la resina son el aguarrás o esencia de trementina que se utiliza principalmente como disolvente de pinturas y barnices, y la colofonia cuyos derivados se emplean en la industria farmacéutica, aditivos para papel, adhesivos, tintas de impresión, jabones, barnices, fungicidas, lacas, caucho sintético, etc. (Figura 17). (Álvarez Cabrero, 2010).

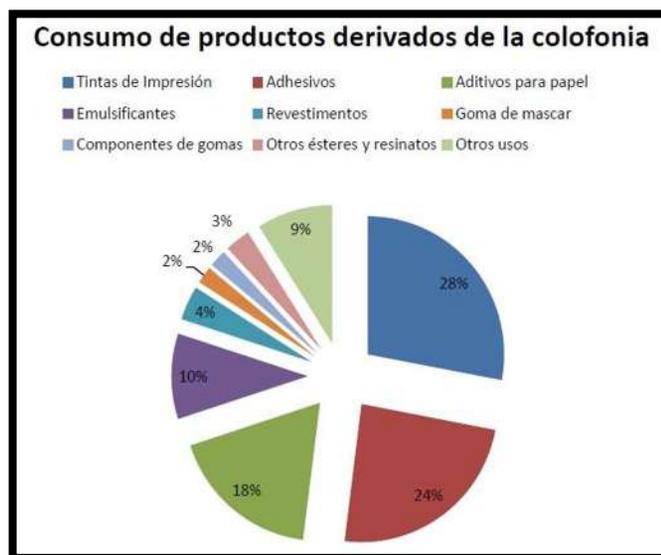


Figura 17. Consumo mundial de brea por aplicación (Forest Chemical Review, 2007)

2.4 Factores en planta que influyen en la calidad de la brea

Un factor clave en la calidad de la brea es el color, ya que este determinara la pureza, los colores más claros son los más demandados y para obtener estos colores, son determinantes factores como la manera en que ha sido recolectada y tratada, así como la forma en que ha sido procesada la oleorresina, que es el compuesto del que se deriva la colofonia.

Los factores contaminantes principales son los naturales o aquellos que entran en contacto con la oleorresina al momento de la extracción tales como tierra, piedras pequeñas, corteza y hojas del mismo pino (Figura 18), también un factor muy importante en esta fase es el aire (oxidación) debido al intemperismo en que es realizada esta tarea, es por eso que se considera inevitable todos estos factores.

Una vez recolectada la oleorresina es almacenada en tambos metálicos para poder ser trasladada a la

planta de procesamiento, es en estos recipientes de almacenamiento en donde se genera un punto crítico de contaminación de la materia prima, ya que estos tambos son de reusó muchos de estos almacenaban originalmente aceite para motores y pinturas entre otros, y muchas de las veces por no limpiar el recipiente antes de depositar la oleoresina podrían presentarse los problemas captados a continuación.



Figura 18. Contaminantes naturales de la oleoresina



Oleoresina
contaminada por
tambos de rehusó de
pintura.



Oleoresina
contaminada por
tambos de rehusó de
aceite y en fase de
oxidación.



Oleoresina libre de
contaminación.



Figura 19. Comparación de oleorresinas contaminadas contra libre oxidación

La Figura 19 muestra casos aislados de una problemática determinada pero en la práctica diaria pueden presentarse las diversas problemáticas en conjunto las cuales nos complicaran la purificación de la oleoresina, el control de calidad se debe implementar desde la extracción en campo, pero en este caso inicia el trabajo una vez que el producto ingresa a las instalaciones para observar la calidad en que llega este, tomar decisiones y hacer la clasificación con base en las acideces.

Una vez clasificada la oleoresina se procede a la preparación o purificación de la misma, se deja en reposo y se somete a destilación.

La variabilidad en colores obtenidos de breas es uno de los problemas principales en la industria productora, ya que es muy inconstante el proceso de elaboración, obteniendo variablemente colores Gardner desde 6 hasta 8.

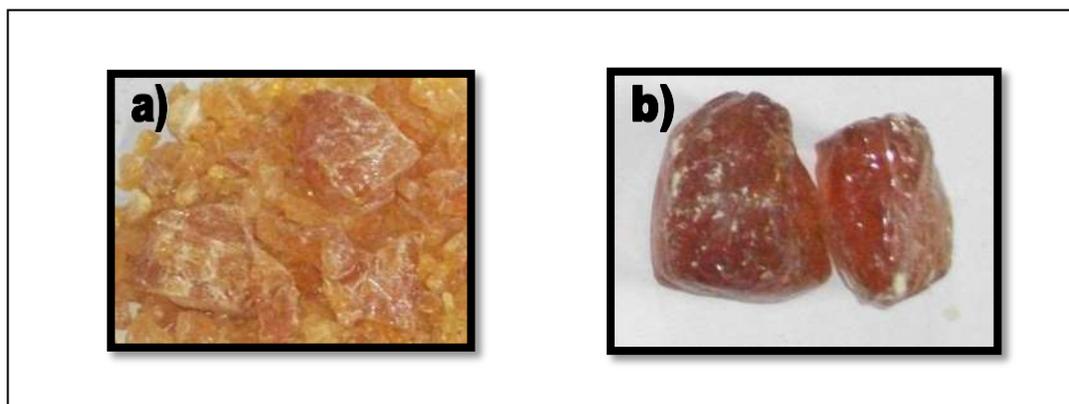


Figura 20. Brea obtenida en planta, a) color gardner 6 y b) Color gardner 8

Como se muestra en la *Figura 20a*, este era el color más claro que se había logrado obtener y en la *Figura 20b*, se observa el color más alto que resultaba, ambas imágenes nos muestran una breas con bajo brillo e inclusive con cierta opacidad, es decir, difícilmente se podía observar a través de la piedra.

Al estar realizando los ensayos de color también se encontraron algunas muestras que al contacto con el solvente se oscurecían, es decir, una muestra que visualmente tenían un color claro, por ejemplo, un Gardner 5, al agregarle el disolvente esta cambiaba drásticamente y se oscurecía, al revisarlo en el colorímetro nos resultaba un color 7.

En el mercado directo de esta planta la exigencia es que el color de la breas sea estable tanto en piedra (estado sólido) como en contacto con solvente (en solución), siendo esta última la que realmente determine su calidad.

2.4.1 Preparación o Purificación.

Como su nombre lo dice, esta fase comprende la “Purificación de la oleorresina”, es decir, se busca neutralizar o eliminar por completo cualquier contaminante presente en la materia prima básica, hipotéticamente es la fase principal que nos brindará dicha calidad a nuestro producto ya que se cree que al eliminar lo mayor posible sus impurezas obtendremos con exactitud sus valores: Índice de acidez y punto de reblandecimiento (R&B), así como colores claros, pero además de mejorar la apariencia y funcionalidad del producto terminado se cree que se acortará el tiempo en la fase de reposo.

Principalmente la oleorresina presenta en planta contaminantes naturales provenientes de la fase de extracción o recolección tales como tierra, piedras, corteza. Pero también se han encontrado contaminantes provenientes de los recipientes en que se deposita está a la hora de su extracción o en su almacenamiento principalmente causados por la oxidación. Muchas de las veces este contaminante se incorpora de forma natural al momento de estar haciendo el trabajo de recolección o por contaminación del medio inmediato, como por ejemplo si es un lugar de muchas lluvias, la oleorresina llega con mucha agua o tierra, como se muestra en la *Figura 21*. En otros casos estos contaminantes e inclusive otros mencionados con anterioridad son revueltos con la oleorresina para favorecerles el peso de carga que venden a la industria.



Figura 21. Oleorresina almacenada en tambos metálicos

La fase de preparación consiste generalmente en mezclar la oleorresina a diferentes temperaturas con solventes e incorporar reactivos para activar la precipitación de impurezas presentes en la misma.

Previo a la investigación se procedió a revisar la metodología de producción empleada en la planta para poder contribuir con la modificación de esta y obtener los resultados esperados.

2.4.2 Preparación en la industria química:

1ª Fase. Una vez clasificados los tambos de resina provenientes de los diferentes depósitos son vaciados al tanque de preparación. (Figura 22)



Figura 22. Llenado de tanques de preparación

2ª Fase. Una vez llenados los tanques de preparación se inicia el calentamiento.

3ª Fase. Ya que la resina ha sido calentada un poco para su maleabilidad, se procede a poner en agitación los tanques.

4ª Fase. Posteriormente se diluye con aguarrás, y se agrega el ácido oxálico.



Figura 23. Tanques de preparación

5ª Fase. Se agrega el metabisulfito y el agua. Se da por terminada la preparación.

Al comenzar el proceso en el tanque manual era notable la falta de agitación, ya que como se puede ver en la *Figura 23*, el proceso era muy rústico y se hacía con unos remos, por lo tanto, la agitación era muy inconstante, motivo por el cual esta industria ha estado en constante innovación, renovando y mejorando equipos.

En el segundo tanque, aunque la agitación ya se hacía mediante un motor, se observó para ambos casos que los reactantes eran agregados en tiempos ampliamente variables y no eran bien disueltos ya que se encontraron residuos asentados una vez que el tanque fue vaciado. El tiempo en cada proceso de preparación también era muy variable siendo en ocasiones muy amplio y en otras muy corto.

En pocas palabras, era muy inconstante el proceso de preparación, todas las preparaciones eran realizadas bajo diferentes “Metodologías”, siendo la más común la antes descrita; no se manejaban tiempos definidos, no se manejaban cantidades exactas, es decir, se realizaba con base en las observaciones o criterios de los operadores. En la *Tabla 1* se muestra la forma de preparación más empleada, que se documentó:

Tabla 1. Secuencia de preparación comúnmente empleada en planta

MUESTRA	HORA	TEMPERATURA	ADICIONES	PROCESAMIENTO	OBSERVACIONES
X	09:50 a.m.	24 °C	Aguarrás	Inicio de calentamiento Y agitación	La oleorresina presenta al iniciar un color claro
	13:50 p.m.	75 °C	Ácido Oxálico		Es muy notable el aumento de color mientras transcurre el tiempo y aumenta la temperatura.
	14:20 p.m.	85 °C	Metabisulfito	Paro de calentamiento	
	15:20 p.m.	90 °C	H2O	Paro de agitación	Se percibe una atmosfera de vapor concentrado irritante.

2.4.3 Reposo.

Al hablar de calidad en nuestro producto (brea) obtenido, estamos hablando de enfatizar las características propias del mismo, es decir, obtener una muestra comercial que no contenga impurezas ni alteraciones en color, que mantenga un aspecto vítreo estable tanto en piedra como en solución; ya que como se sabe la riqueza forestal en Michoacán es muy alta, se tiene una gran diversidad forestal, cada especie de pino produce su miera característica, es decir las especificaciones conocidas de breas tanto de baja como de alta acidez vienen dadas por la ubicación geográfica, clima y especie arbórea.

2.4.4 Reposo y Filtración.

Esta fase principalmente consta de dejar estáticamente o como su nombre lo dice en “Reposo” la oleorresina ya purificada, se busca que se precipiten las impurezas que no se separaron durante la fase de preparación, actualmente se tiene un tiempo estimado de 24 a 36 h., tiempo en el cual la resina se separa completamente en tres fases características: Oleorresina, Tierra o lodos y Agua, relativamente parte superior a parte inferior del recipiente.

Una vez completada esta separación, y para asegurar que la oleorresina está libre de contaminantes es calentada nuevamente para su manipulación y filtrada por medio de bombeo hacia el “alambique” o equipo destilador.

2.4.5 Destilación.

Esta fase comprende la separación Sólido (Brea)-Solvente (Aguarrás), por medio de la evaporación de este último, aplicando un arrastre de vapor que facilita la separación de los aceites esenciales como son también llamados el aguarrás y el aceite de pino.

3. JUSTIFICACIÓN

La industria resinera en el estado no está muy desarrollada, hace falta más investigación y desarrollo hacia este tipo de industria de química básica, para mejorar las características del producto o productos a obtener, en este caso principalmente la brea.

La calidad de los productos sigue siendo un factor clave en la negociación de la brea, sin embargo, México tiene posibilidades de competir sobre esta base, particularmente si lleva a la práctica un mejor control de calidad (Valenzuela, 1990).

La industria resinera en México, aunque pequeña, tiene el potencial de crecer como una fuente generadora de empleos y de desarrollo económico en algunas regiones del país (Pacheco, 1986).

Michoacán es un estado altamente resinero, desafortunadamente el aumento de importación de la brea que se consume, está perjudicando a todo el sistema productivo, desde el dueño de los bosques, la industria química especializada, así como las personas que se benefician de esta actividad indirectamente;

Tan solo en estas industrias son beneficiadas aproximadamente 1,200 personas que trabajan en la recolección de la oleoresina o resina cruda en los diferentes depósitos de donde se abastece la planta.

El desarrollo de investigaciones para las fases de procesamiento de la colofonia, buscando aumentar su calidad abre una oportunidad a la cadena de la industria resinera para competir en el mercado actual.

4. OBJETIVOS

4.1 Objetivo general

Determinar experimentalmente en laboratorio, para la implementación en planta, la metodología de procesamiento inicial (purificación) óptima que permita obtener una calidad constante de Brea (Colofonia), cubriendo la demanda existente de una muestra comercial que cumpla con los requerimientos de calidad; número ácido, punto de ablandamiento y color.

4.2 Objetivos específicos

- Determinar la concentración adecuada de reactivos y solventes para la fase de preparación, o purificación de la resina cruda o miera.
- Determinar la concentración adecuada de reactivos y solventes en la fase de preparación que permitan disminuir el tiempo de reposo.
- Evaluar el producto de acuerdo a los requerimientos comerciales: número ácido, punto de ablandamiento y color establecidos ante la actual demanda de breas exportadas, haciendo también una comparación con algunas de estas.

5. HIPOTESIS DEL TRABAJO

La metodología empleada para la preparación o purificación de la resina de pino es esencial para abatir el tiempo de reposo antes de procesar la oleoresina y para mejorar la calidad final del producto (brea), ya que repercute directamente en sus propiedades físico-químicas.

6. MATERIALES Y MÉTODOS

La muestra de resina de pino (oleorresina) se obtiene directamente del abastecimiento de la planta industrial, la cual es proporcionada por municipios circundantes a la capital, así como de los estados de Guerrero, Guadalajara y Estado de México, principalmente.

La oleorresina se prepara con las impurezas con que llega a la planta principalmente tierra, piedras y corteza, ya que para fines industriales los experimentos deben apegarse lo máximo posible a las condiciones reales, por lo que se toman las muestras directamente del tanque de preparación una vez homogenizada la carga.

Para determinar los parámetros de control de calidad de la brea se utilizan las Normas Internacionales ASTM, siguientes:

Índice de acidez: ASTM D-465

Punto de reblandecimiento (R&B): ASTM-E28

Color: ASTM-D1544

6.1 Materiales y equipos.

- Vasos de precipitado de 30 y 1000 mL marca KIMAX
- Matraz Earlenmayer 250 mL marca KIMAX
- Pipeta de 10 x 10/1 mL marca PYREX
- Bureta semiautomática de 50 x 1/10 mL, marca BRAND
- Probeta graduada 500 mL marca PYREX
- Placa de calentamiento con agitación, (marca BARNSTEAD, modelo SP131325, 120 v, rango de 0-540 °C, 0-1200 rpm.)
- Agitadores Magnéticos
- Bascula electrónica de precisión 0.001 g., (marca PIONEER OHAUS, 310 g. Max)
- Bascula electrónica
- R&B APARATUS; (Modelo H1570, marca HUMBOLT) Aparato para determinación de punto de reblandecimiento.
- Colorímetro GARDNER-HELLIGE, marca DAYLITE
- Horno eléctrico (marca RIOSSA, 120 v, 50/60 Hz, 50-220 °C)
- Termómetros ASTM 1C-99, rango de -5 a 150 °C
- Mantilla de calentamiento

- Codo de 45° para destilación
- Condensador largo.
- Matraz de 3 bocas, 2 X 24/40, 1 45/50

6.2 Reactivos.

- Metabisulfito de sodio
- Fenolftaleína
- Ácido oxálico
- Hidróxido de potasio
- Biftalato de potasio
- Aguarrás o esencia de trementina
- Xilol
- Metanol
- Etanol
- Acetona
- Glicerol
- Agua destilada

6.3 Metodología.

Para los ensayos en laboratorio se realizarón las siguientes mezclas con los parámetros máximos y mínimos de solventes y reactantes (*Tabla 2*), empleados en esta planta, los porcentajes utilizados se basan en el peso total de materia prima utilizada (oleorresina):

Tabla 2. Porcentajes máximos y mínimos de solventes

Resina (MI)	Aguarrás (ml)	%	Agua (ml)	%
700	112	16	105	15
	91	13	84	12
	112	16	84	12
	91	13	105	15

Dónde:

 Porcentaje máximo de solvente

 Porcentaje mínimo de solvente

En las mezclas de solventes, se utilizan porcentajes máximos y mínimos para poder observar cualquier variación en la concentración de estos en producto final. Obteniéndose cuatro mezclas Resina – Solventes.

De la misma forma para los reactivos químicos se mezclan máximos y mínimos dándonos como resultado cuatro diferentes concentraciones de estos, como se muestra en el *Tabla 3*.

Tabla 3. Porcentajes máximos y mínimos de reactantes

Ácido Oxálico (g)	%	Metabisulfito de sodio (g)	%
0.56	0.08	1.4	0.2
0.42	0.06	0.84	0.12
0.56	0.08	0.84	0.12
0.42	0.06	1.4	0.2

 *Porcentaje máximo de reactivos*

Dónde

 *Porcentaje mínimo de reactivos*

Las cuatro diferentes concentraciones obtenidas de reactantes se realizan por cada una de las cuatro mezclas de solventes dándonos como resultado 16 preparaciones diferentes, como se muestra en la *Tabla 5*.

Para lograr una visión más amplia del efecto de la concentración de los solventes y reactantes en la preparación de la resina en su acidez máxima y mínima, se realizan por partes iguales 16 ensayos para oleoresina de “acidez alta” y 16 ensayos para oleoresina de “acidez baja” y adicionalmente una preparación de lodos o “colas” con las mezclas Resina-Solventes-Reactantes que mejores resultados arroja. Las denominaciones “alta” y “baja” acidez están referidas más que a un análisis de los ácidos resínicos, a la región geográfica de donde proviene la resina, información que se reserva la planta.

La acidez característica de las muestras de brea natural o colofonia viene dada por la zona de recolección, así como de las especies de pinos resiníferos predominantes en la misma, la planta *PRORESOL S.A. de C.V.* cuenta con sus propios depósitos de abastecimiento ubicados plenamente y se tienen identificadas las especies resiníferas predominantes de la zona.

La acidez, así como la clasificación con que cuenta la planta se observan en la *Tabla 4*.

Tabla 4. Clasificación por acidez de muestras empleada en *PRORESOL S.A. de C.V.*

Parámetros de calidad	Acidez BAJA	Acidez MEDIA	Acidez ALTA
Índice de acidez	144-153	154-158	159-168
Ring and Ball	63-67	68-70	71-75
Color Gardner	4 a 6	4+ a 7	5 a 9

La exigencia en cuanto a la acidez de la brea dependerá del uso que el cliente vaya a destinarle, ya que la acidez nos indica:

- Como la fórmula lo menciona, el grado de concentración y la cantidad de solución potasa necesaria para neutralizar un gramo de muestra de brea.
- La pureza o concentración de los ácidos resínicos de los cuales está compuesta la brea y que por ende nos dará su grado de reactividad, así pues, mientras mayor número ácido tenga la muestra mayor será su reactividad.

En la *Tabla 6* se muestra el calendario de producción al cual se apegaron los ensayos, por lo regular en la planta se producen 33 tanques mensuales en total, de los cuales uno es de “lodos o colas”.

Para analizar estadísticamente los efectos de los factores y sus efectos combinados se utilizará el programa minitab 17.3.1.0 *academic setup*.

Tabla 5. Mezclas y proporciones oleorresina, solventes, reactantes

RESINA	AGUARRÁS	AGUA	A. OXÁLICO	METABISULFITO
(ml)	(ml)	(ml)	(g)	(g)
700	112	105	0.56	1.4
			0.42	0.84
			0.56	0.84
			0.42	1.4
	91	84	0.56	1.4
			0.42	0.84
			0.56	0.84
			0.42	1.4
	112	84	0.56	1.4
			0.42	0.84
			0.56	0.84
			0.42	1.4
	91	105	0.56	1.4
			0.42	0.84
			0.56	0.84
			0.42	1.4

Tabla 6. Calendario de producción de julio de 2016

LUN	MAR	MIE	JUE	VIE	SAB
			1	2	3
			● ●	●	● ●
5	6	7	8	9	10
●	●	●	●	● ●	●
12	13	14	15	16	17
●	●	●	●	●	●
19	20	21	22	23	24
●	●	●	●	●	● ●
26	27	28	29	30	31
● ●	●	●	●	● ●	●

Dónde:

 Resina Acidez Alta	 Resina Acidez Baja
 Lodos o Colas	 Tanques a preparar

6.4 Manejo experimental.

A continuación, se describen los procedimientos para desarrollar los ensayos pertinentes a cada fase.

6.4.1 Destilación de oleoresina

- I. Preparación o Purificación
- II. Reposo y Filtración
- III. Destilación
- IV. Caracterización

I. Preparación o Purificación

- Se colocó en un vaso de precipitado de 1000 ml, la muestra de miera homogenizada de 700 ml.
- La muestra se sometió a calentamiento en la placa, una vez que esta llegó a una temperatura de 30-35 °C se inició agitación auxiliándose con un agitador magnético.
- Posteriormente se agregó la cantidad determinada de aguarrás para la dilución de la muestra y se continuó con el calentamiento hasta los 50-55 °C.
- Al llegar a la temperatura mencionada se inició la adición del ácido oxálico y este se dejó reaccionar continuando el calentamiento hasta los 90 °C (MAX), es importante que haya una agitación constante para la incorporación eficaz de los reactivos y solventes.
- Al llegar hasta la temperatura mencionada se agregó el agua y posteriormente el metabisulfito de sodio que se dejó reaccionar de 15 a 20 min, después de este tiempo es necesario cesar la agitación.

II. Reposo y Filtración

Una vez purificada cada una de las muestras de oleoresina se procedió a dejar estáticamente el lapso de tiempo correspondiente para que la muestra precipitara por completo cualquier impureza, como tierra y piedras principalmente, la corteza más conocida como “cachaza” saldrá a flote. En esta fase se maneja un tiempo en planta de 20 a 24 horas. En las pruebas realizadas se procedió directamente a la observación, para determinar el mejor tiempo para esta fase.



Figura 24. Preparación con buena separación.

Al inicio se observó una completa homogeneidad en la mezcla por la agitación empleada, pero mientras transcurrió el tiempo se comenzó a observar la separación en sus tres fases características Oleorresina-Tierra o Lodos-Agua de la parte superior a inferior respectivamente (*Figura 24*), el tiempo más conveniente será por lo tanto cuando se observe que haya habido una completa separación de las fases características.

Las muestras que más tardaron en completar su separación presentan el siguiente comportamiento.

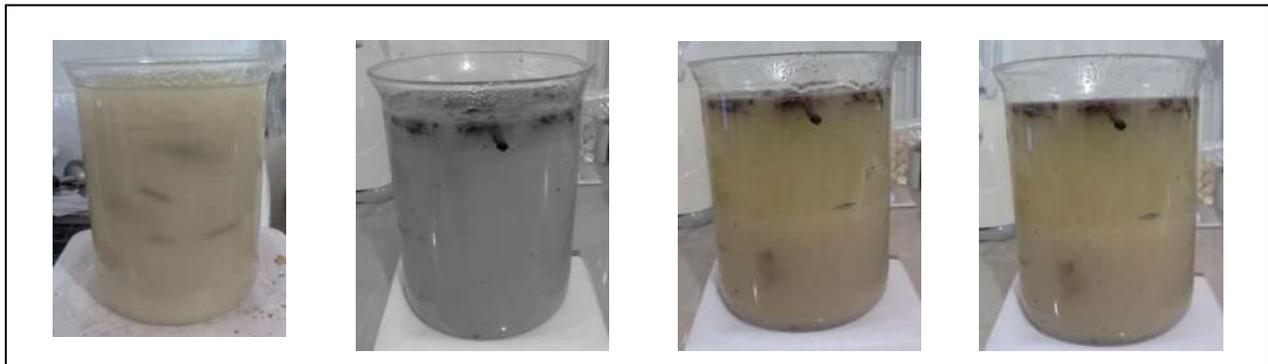


Figura 25. Evolución lenta de precipitación de impurezas

Aunque algunas presentaron un color blanquicco un tanto lechoso como se muestra en la *Figura 25*, otras por su parte conservaron su color característico, pero tardaron más tiempo en separar la mezcla y cuando al fin lo hicieron solo presentaron dos de las tres fases características.

Se observó y determinó que este comportamiento disminuye considerablemente la cantidad de oleorresina purificada obtenida ya que se genera una emulsión Oleorresina-Lodos-Agua, que, aunque se

dejase por más tiempo en fase de reposo no mostraría cambios significativos, sólo la clarificación y la paulatina separación del agua en la emulsión (*Figura 25*).



Figura 26. Preparaciones con buena separación

Por lo que para fines prácticos se descarta aumentar tiempos de reposo, el tiempo que se reportará en las tablas, será el óptimo para estas condiciones de preparación y volumen de masa.

Una vez realizada la separación, la cual se busco sea con el mayor rendimiento posible (*Figura 26*), se comenzo la filtración para eliminar por completo partículas aun presentes, por lo regular fueron contaminantes naturales como la cachaza (corteza) y hojas del pino, posteriormente, procederemos a llenar el matraz destilador decantando con cuidado solo la oleoresina purificada para poder ser pesada para cálculos de rendimientos en la fase de destilación.

Se debe tomar en cuenta para los rendimientos que influenciara en estos la cantidad de contaminantes presentes en la oleoresina, que son principalmente naturales como la corteza y hojas del pino, (*Figura 27*), así como agua.



Figura 27. Contaminantes naturales

III. Destilación

- Una vez cargado el matraz, se pesó la masa de oleoresina a destilar para saber exactamente el rendimiento de nuestro proceso en ensayo de laboratorio.
- Posteriormente se procedió a armar el equipo como en la *Figura 28*.
- Una vez armado adecuadamente el equipo se reguló la temperatura en la mantilla cuidando que el incremento en la temperatura sea gradual.
- Al llegar a 154 °C (que es la temperatura de evaporación del aguarrás) se realizó la inyección de vapor constante para ayudar a separar el aguarrás y otros componentes de la brea.
- Es importante la inyección de vapor ya que nos ayuda a acelerar nuestro proceso de destilación, solo que este debe ser un vapor de calidad para evitar oscurecimientos en nuestro producto final. Al igual que en la destilación a nivel industrial, se incorporó una línea de vapor vivo para simular la destilación en alambique obviamente los resultados variarían de equipo a equipo.
- Se debe tener cuidado con el manejo de las temperaturas ya que en este caso tuvimos 2 fuentes (la mantilla eléctrica y el vapor directo), lo que acelera el aumento de esta y se podría provocar una oxidación térmica a la brea.
- Al llegar a los 160-165 °C se concluyó la destilación.



Figura 28. Equipo para destilación en el laboratorio

IV.- Preparación de la muestra para determinación de las propiedades fisico-químicas

Una vez lista la destilación se tiene que desmontar el equipo con precaución, para después descargar la brea lo cual se puede realizar en charolas de papel kraft grueso, en este caso debido a la disponibilidad se hizo en una charola de acero inoxidable como se muestra en las *Figuras 29 y 30*.



Figura 29. Brea en estado líquido



Figura 30. Brea solidificada

Al vaciar la brea líquida a la charola se notó una concentrada atmósfera de vapor, que poco a poco fue desapareciendo, se dejó que la muestra enfriara por completo, lo cual sucedió en 6 o 7 horas. Para después proceder a triturarla y realizarle los análisis de calidad correspondientes. Como se puede ver en la *Figura 31* se trituró hasta obtener un polvo fino (*Figura 32*).



Figura 31. Brea en piedra



Figura 32. Brea en polvo

V. Caracterización

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

La calidad de la breá se evalúa sometiéndola a diversas pruebas físico-químicas, las cuales están basadas en las normas internacionales ASTM, siendo las de mayor importancia comercial:

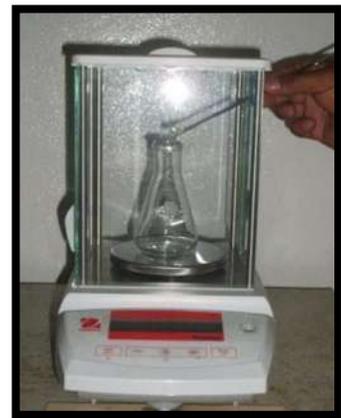
- Índice de acidez o número de ácido
- Punto de reblandecimiento o Ring and Ball (r&b)
- Color
- Apariencia visual.

a) Índice de acidez (IA) o número ácido

ASTM D465-92: Acid Number Of Naval Stores



La muestra a analizar, fue triturada hasta dejarla en polvo fino.



Una vez triturada la muestra se procedio a pesar de 0.5 a 1.0 g, en la báscula de precisión.



Después se diluyo la muestra en solvente Xilol-Metanol estandarizado de 50 a 100 mL.



Por último, se titulo la muestra con solución KOH 0.100 N, con fenolftaleína al 1% como indicador hasta vire rosa.

b) Punto de reblandecimiento o ring and ball (R&B)

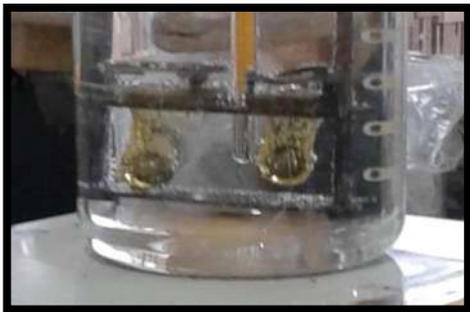
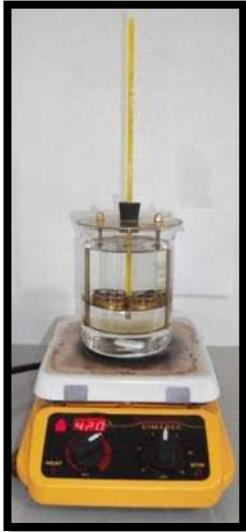
ASTM E-28: Softening Point



Si no se tiene una muestra líquida de brea, la piedra debe fundirse sin calentar en exceso. Para este caso se fundió la piedra a baja temperatura



Ya que la muestra es maleable, se procedió a llenar los anillos. Una vez que solidifico la brea y enfrió por completo 30 min aprox. Se retiraron excesos de brea en anillos (dimensionar) y se monto en el quipo.



Se inicio el calentamiento cronometrando un incremento de temperatura de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, la prueba concluyo cuando el balín traspaso la muestra de brea y toco la parte inferior de la base, es ahí cuando se tomo la lectura final en el termómetro.

c) Color

ASTM D-1544: Color determination



La muestra de brea sólida debe estar completamente atemperada, se pulverizo hasta obtener un polvo fino.

Posteriormente se pesaron de 5 a 10 g. y se diluyo la muestra 1:1, en Xilol.



Una vez diluida por completo la muestra se paso al tubo Gardner y se comienzo la comparación de color.

Se inicio colocando el tubo Gardner en el colorímetro, el cual cuenta con 2 discos de rangos de colores; del 0-9 o disco 1 contiene los colores más claros, del 9-18 o disco 2 contiene los colores más oscuros.



Al colocar la muestra se prendio el colorímetro el cual, hace pasar un haz de luz a través de la muestra, por una parte, se observa la muestra a analizar y por la otra se muestran los colores del disco los cuales solo se deben de comparar y reportar el número del más cercano.

d) Apariencia visual



Se tomaron muestras de brea en piedra, de preferencia piedra grande ya que nos dan una visión más amplia sobre el lote a analizar.

Se analizó la muestra con base en la observación detallada tratando de encontrar cualquier contaminante suspendido en la muestra



De preferencia se deben examinar las muestras a contra luz ya sea natural o artificial buscando pasar el haz a través de esta.

Esta prueba de revisión nos dará una amplia visión de la limpieza con la que se está desarrollando el procesamiento, así como otras fallas del mismo, se reporta:

Sólido Cristalino, turbio, con partículas suspendidas de acuerdo a lo que se detecte.



7. RESULTADOS

7.1 Fase de purificación

Tabla 7. Secuencia de purificación de oleorresina de baja acidez

MUESTRA	HORA	T(°C)	ADICIONES	PROCESAMIENTO	OBSERVACIONES
1	09:05 a.m.	23	Aguarrás	Inicio de calentamiento Y agitación	Oleorresina levemente oxidada, que durante el proceso no mostraba cambios significativos, si no hasta finalizar se pudo observar un color más claro.
	10:50 a.m.	60	Ácido Oxálico		
	11:55 a.m.	80	H ₂ O	Paro de calentamiento	
	12:10 p.m.	85	Metabisulfito	Paro de agitación	
2	13:30 p.m.	23	Aguarrás	Inicio de calentamiento Y agitación	Muestra un poco oxidada pero muy sucia, aunque respondió excelente al momento de la adición de a. oxálico ya que pronto se comenzó a observar un color amarillo.
	15:10 p.m.	60	Ácido Oxálico		
	16:15 p.m.	80	H ₂ O	Paro de calentamiento	
	16:35 p.m.	85	Metabisulfito	Paro de agitación	
3	09:00 a.m.	22	Aguarrás	Inicio de calentamiento Y agitación	Muestra clara que presenta poca oxidación, presenta mejora inmediata con el a. oxálico, pero una vez que se agregó el metabisulfito se comenzó a observar que no separaba la tierra.
	10:35 a.m.	60	Ácido Oxálico		
	11:40 a.m.	80	H ₂ O	Paro de calentamiento	
	12:00 p.m.	85	Metabisulfito	Paro de agitación	
4	09:00 a.m.	23	Aguarrás	Inicio de calentamiento Y agitación	Muestra clara que presenta poca oxidación, mientras transcurre el tiempo y se eleva la poco a poco la temperatura se comienza a ver efecto visual en la reacción.
	10:30 a.m.	60	Ácido Oxálico		
	11:40 a.m.	80	H ₂ O	Paro de calentamiento	
	12:00 p.m.	85	Metabisulfito	Paro de agitación	
5	13:05 p.m.	24	Aguarrás	Inicio de calentamiento Y agitación	Oleorresina limpia tanto de contaminantes, como libre de oxidación, que al agregar el a. oxálico muestra un amarillo pálido llegándose a notar una solución lechosa.
	14:30 p.m.	60	Ácido Oxálico		
	15:35 p.m.	80	H ₂ O	Paro de calentamiento	
	15:55 p.m.	85	Metabisulfito	Paro de agitación	

Tabla 7. Secuencia de purificación de oleorresina de baja acidez. CONTINUA.

MUESTRA	HORA	T(°C)	ADICIONES	PROCESAMIENTO	OBSERVACIONES
6	10:00 a.m.	23	Aguarrás	Inicio de calentamiento Y agitación	Muestra levemente oxidada y sucia que al agregar el a. oxálico no presento cambio significativo, aunque al agregar el metabisulfito mejoro un poco, prevaleció un color obscuro.
	11:30 a.m.	60	Ácido Oxálico		
	12:40 p.m.	80	H ₂ O	Paro de calentamiento	
	13:00 p.m.	85	Metabisulfito	Paro de agitación	
7	09:05 a.m.	23	Aguarrás	Inicio de calentamiento Y agitación	Muestra levemente oxidada y un poco sucia que al agregar el a. oxálico e incrementando la temperatura comenzó a reaccionar aclarando y aún más mientras se agregaba el metabisulfito.
	10:30 a.m.	60	Ácido Oxálico		
	11:40 a.m.	80	H ₂ O	Paro de calentamiento	
	11:55 a.m.	85	Metabisulfito	Paro de agitación	
8	13:05 p.m.	24	Aguarrás	Inicio de calentamiento Y agitación	Muestra libre de oxidación con poca contaminación, se observa un buen comportamiento hasta un tiempo después de la adición del metabisulfito, se ve la tierra en suspensión.
	14:40 p.m.	60	Ácido Oxálico		
	15:50 p.m.	80	H ₂ O	Paro de calentamiento	
	16:05 p.m.	85	Metabisulfito	Paro de agitación	
9	09:30 a.m.	24	Aguarrás	Inicio de calentamiento Y agitación	Muestra sucia que visiblemente aclara con el a. oxálico en esta fase se observa una buena separación, es hasta cuando se agrega el metabisulfito, que aunque ayuda a aclarar aún más se ve entorpecida la separación.
	10:50 a.m.	60	Ácido Oxálico		
	12:00 p.m.	80	H ₂ O	Paro de calentamiento	
	12:20 p.m.	85	Metabisulfito	Paro de agitación	
10	09:00 a.m.	23	Aguarrás	Inicio de calentamiento Y agitación	Muestra clara que durante el proceso aclaro un poco más y mantuvo su apariencia durante todo el tiempo sin alteraciones.
	10:35 a.m.	60	Ácido Oxálico		
	11:40 a.m.	80	H ₂ O	Paro de calentamiento	
	12:00 p.m.	85	Metabisulfito	Paro de agitación	

Tabla 7. Secuencia de purificación de oleorresina de baja acidez. CONTINUA.

MUESTRA	HORA	T(°C)	ADICIONES	PROCESAMIENTO	OBSERVACIONES
11	09:15 a.m.	23	Aguarrás	Inicio de calentamiento Y agitación	Muestra visiblemente clara pero presenta mucha tierra suspendida, aunque se observó un buen comportamiento en la reacción con el a. oxálico.
	10:50 a.m.	60	Ácido Oxálico		
	12:00 p.m.	80	H ₂ O	Paro de calentamiento	
	12:15 p.m.	85	Meta bisulfito	Paro de agitación	
12	09:05 a.m.	23	Aguarrás	Inicio de calentamiento Y agitación	Muestra café claro que visualmente parece libre de contaminantes pero que una vez adicionándose el aguarrás comienza a notarse la tierra, Aunque no mostro complicación en el proceso.
	10:30 a.m.	60	Ácido Oxálico		
	11:40 a.m.	80	H ₂ O	Paro de calentamiento	
	12:00 p.m.	85	Metabisulfito	Paro de agitación	
13	09:25 a.m.	23	Aguarrás	Inicio de calentamiento Y agitación	Muestra con color café claro, que al adicionar el aguarrás muestra mucha tierra en suspensión, y que al adicionar el a. oxálico presenta un color blanquizo.
	11:00 a.m.	60	Ácido Oxálico		
	12:05 p.m.	80	H ₂ O	Paro de calentamiento	
	12:20 p.m.	85	Metabisulfito	Paro de agitación	
14	09:00 a.m.	24	Aguarrás	Inicio de calentamiento Y agitación	Muestra color café (oxidada) sin Presencia de tierra, que al tiempo de calentamiento presenta leve obscurecimiento y que no mejora durante todo el proceso.
	10:30 p.m.	60	Ácido Oxálico		
	11:40 p.m.	80	H ₂ O	Paro de calentamiento	
	12:00 p.m.	85	Metabisulfito	Paro de agitación	
15	09:00 a.m.	23	Aguarrás	Inicio de calentamiento Y agitación	Muestra color café (oxidada) con poca tierra que al momento de calentamiento y una vez adicionado el a. oxálico mejora su color y aclara un poco más al adicionar el metabisulfito.
	10:30 a.m.	60	Ácido Oxálico		
	11:40 a.m.	80	H ₂ O	Paro de calentamiento	
	11:55 a.m.	85	Metabisulfito	Paro de agitación	
16	13:25 p.m.	23	Aguarrás	Inicio de calentamiento Y agitación	Muestra clara que presenta un buen comportamiento en proceso pero que al agregar el metabisulfito comienza la emulsión.
	15:00 p.m.	60	Ácido Oxálico		
	16:00 p.m.	80	H ₂ O	Paro de calentamiento	
	16:20 p.m.	85	Metabisulfito	Paro de agitación	

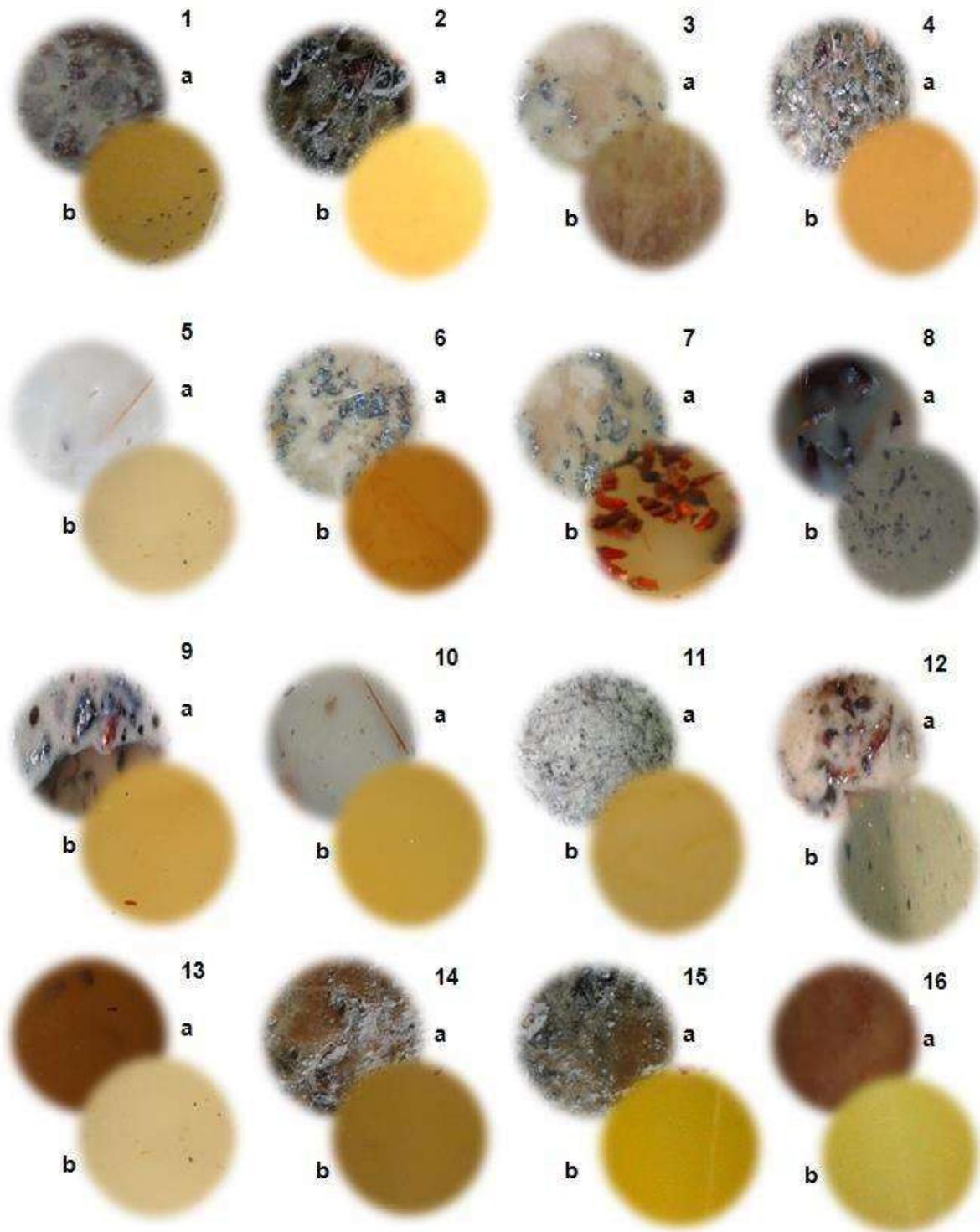


Figura 33. Muestras de oleorresina de baja acidez **a)** cruda y **b)** preparada.

Donde se puede apreciar la diferencia física en cuanto a color de una olorresina natural con su respectivo procesamiento que en planta es muy importante saber distinguir.

Tabla 8. Secuencia de purificación de oleoresina de alta acidez

MUESTRA	HORA	T(°C)	ADICIONES	PROCESAMIENTO	OBSERVACIONES
1	09:45 a.m.	23	Aguarrás	Inicio de calentamiento	Muestra clara que presenta sólo contaminantes naturales como cachaza, tierra y hojas. Presenta un buen color durante el procesamiento.
	11:20 a.m.	50	Ácido Oxálico	y agitación	
	12:25 p.m.	80	H ₂ O +	Paro de calentamiento	
	12:45 p.m.	85	Metabisulfito	Paro de agitación	
2	09:05 a.m.	23	Aguarrás	Inicio de calentamiento	Muestra café clara que presenta solo contaminantes naturales, pero presenta un color amarillo fuerte durante todo el proceso.
	10:30 a.m.	50	Ácido Oxálico	y agitación	
	11:40 a.m.	80	H ₂ O +	Paro de calentamiento	
	12:00 p.m.	85	Metabisulfito	Paro de agitación	
3	09:00 a.m.	24	Aguarrás	Inicio de calentamiento	Muestra café clara pero que una vez adicionado el a. oxálico y mientras se incrementa la temperatura comienza a mostrar un color amarillo claro.
	10:40 a.m.	50	Ácido Oxálico	y agitación	
	11:45 a.m.	80	H ₂ O +	Paro de calentamiento	
	12:05 p.m.	85	Metabisulfito	Paro de agitación	
4	09:10 a.m.	23	Aguarrás	Inicio de calentamiento	Muestra limpia con presencia de contaminantes naturales que comienzan a precipitar una vez con el a. oxálico pero que con el metabisulfito se anula prácticamente.
	10:45 a.m.	50	Ácido Oxálico	y agitación	
	11:50 a.m.	80	H ₂ O +	Paro de calentamiento	
	12:05 p.m.	85	Metabisulfito	Paro de agitación	
5	09:00 a.m.	23	Aguarrás	Inicio de calentamiento y	Muestra oxidada y un poco sucia que al agregar el a. oxálico presenta un color amarillo, al agregar el metabisulfito el color pasa a amarillo pálido.
	10:30 a.m.	50	Ácido Oxálico	agitación	
	11:40 a.m.	80	H ₂ O +	Paro de calentamiento	
	12:00 p.m.	85	Metabisulfito	Paro de agitación	
6	09:05 a.m.	24	Aguarrás	Inicio de calentamiento	Muestra oxidada que presentó un color amarillo fuerte durante el proceso y a medida que incrementaba la temperatura se oscurecía
	10:40 a.m.	50	Ácido Oxálico	y agitación	
	11:40 a.m.	80	H ₂ O +	Paro de calentamiento	
	12:00 p.m.	85	Metabisulfito	Paro de agitación	

Tabla 8. Secuencia de purificación de oleorresina de alta acidez CONTINUA

MUESTRA	HORA	T(°C)	ADICIONES	PROCESAMIENTO	OBSERVACIONES
7	09:35 a.m.	23	Aguarrás	Inicio de calentamiento	Muestra limpia color café claro que durante todo el procesamiento presenta colores pálidos.
	11:10 a.m.	50	Ácido Oxálico	y agitación	
	12:15 p.m.	80	H ₂ O +	Paro de calentamiento	
	13:30 p.m.	85	Metabisulfito	Paro de agitación	
8	09:15 a.m.	23	Aguarrás	Inicio de calentamiento	Muestra café claro que presento durante el proceso un color amarillo oscuro que visualmente aclaró con el metabisulfito.
	10:50 a.m.	50	Ácido Oxálico	y agitación	
	11:55 a.m.	80	H ₂ O +	Paro de calentamiento	
	12:15 p.m.	85	Metabisulfito	Paro de agitación	
9	09:00 a.m.	24	Aguarrás	Inicio de calentamiento	Muestra café clara que parecía no había hecho ninguna reacción el a. oxálico, sino hasta que se agregó el metabisulfito mejoro su color.
	10:35 a.m.	50	Ácido Oxálico	y agitación	
	11:40 a.m.	80	H ₂ O +	Paro de calentamiento	
	11:55 a.m.	85	Metabisulfito	Paro de agitación	
10	10:45 a.m.	23	Aguarrás	Inicio de calentamiento	Muestra oscura que durante el procesamiento aunque mostraba un color amarillo este era oscuro y se veía mucha tierra en suspensión.
	11:50 a.m.	50	Ácido Oxálico	y agitación	
	12:05 p.m.	80	H ₂ O +	Paro de calentamiento	
	12:05 p.m.	85	Metabisulfito	Paro de agitación	
11	14:00 p.m.	25	Aguarrás	Inicio de calentamiento y	Muestra poco contaminada que presenta colores muy claros durante el proceso de preparación.
	15:40 p.m.	50	Ácido Oxálico	agitación	
	16:40 p.m.	80	H ₂ O +	Paro de calentamiento	
	17:00 p.m.	85	Metabisulfito	Paro de agitación	
12	09:05 a.m.	23	Aguarrás	Inicio de calentamiento	Muestra con mucha contaminación que mejora continuamente mientras transcurre el proceso y se eleva la temperatura.
	10:45 a.m.	50	Ácido Oxálico	y agitación	
	12:45 p.m.	80	H ₂ O +	Paro de calentamiento	
	13:00 p.m.	85	Metabisulfito	Paro de agitación	

Tabla 8. Secuencia de purificación de oleoresina de alta acidez CONTINUA

MUESTRA	HORA	T (°C)	ADICIONES	PROCESAMIENTO	OBSERVACIONES
13	09:35 a.m.	23	Aguarrás	Inicio de calentamiento	Muestra oxidada , muy sucia que mejora drásticamente al agregar el ácido oxálico.
	11:10 a.m.	50	Ácido Oxálico	y agitación	
	12:15 p.m.	80	H ₂ O +	Paro de calentamiento	
	12:35 p.m.	85	Metabisulfito	Paro de agitación	
14	09:00 a.m.	23	Aguarrás	Inicio de calentamiento	Muestra libre de oxidación pero con muchos contaminantes naturales que presenta buen comportamiento en proceso.
	10:30 a.m.	50	Ácido Oxálico	y agitación	
	11:35 a.m.	80	H ₂ O +	Paro de calentamiento	
	11:55 a.m.	85	Metabisulfito	Paro de agitación	
15	09:00 a.m.	23	Aguarrás	Inicio de calentamiento	Muestra libre de oxidación que a grandes rasgos no mostró contaminantes y que mantuvo colores claros durante la preparación.
	10:35 a.m.	50	Ácido Oxálico	y agitación	
	11:40 a.m.	80	H ₂ O +	Paro de calentamiento	
	12:00 p.m.	85	Metabisulfito	Paro de agitación	
16	14:05 p.m.	25	Aguarrás	Inicio de calentamiento	Muestra contaminada con presencia de mucha tierra, que presentó color oscuro durante el proceso y no mejoró.
	15:40 p.m.	50	Ácido Oxálico	y agitación	
	16:40 p.m.	80	H ₂ O +	Paro de calentamiento	
	17:00 p.m.	85	Metabisulfito	Paro de agitación	

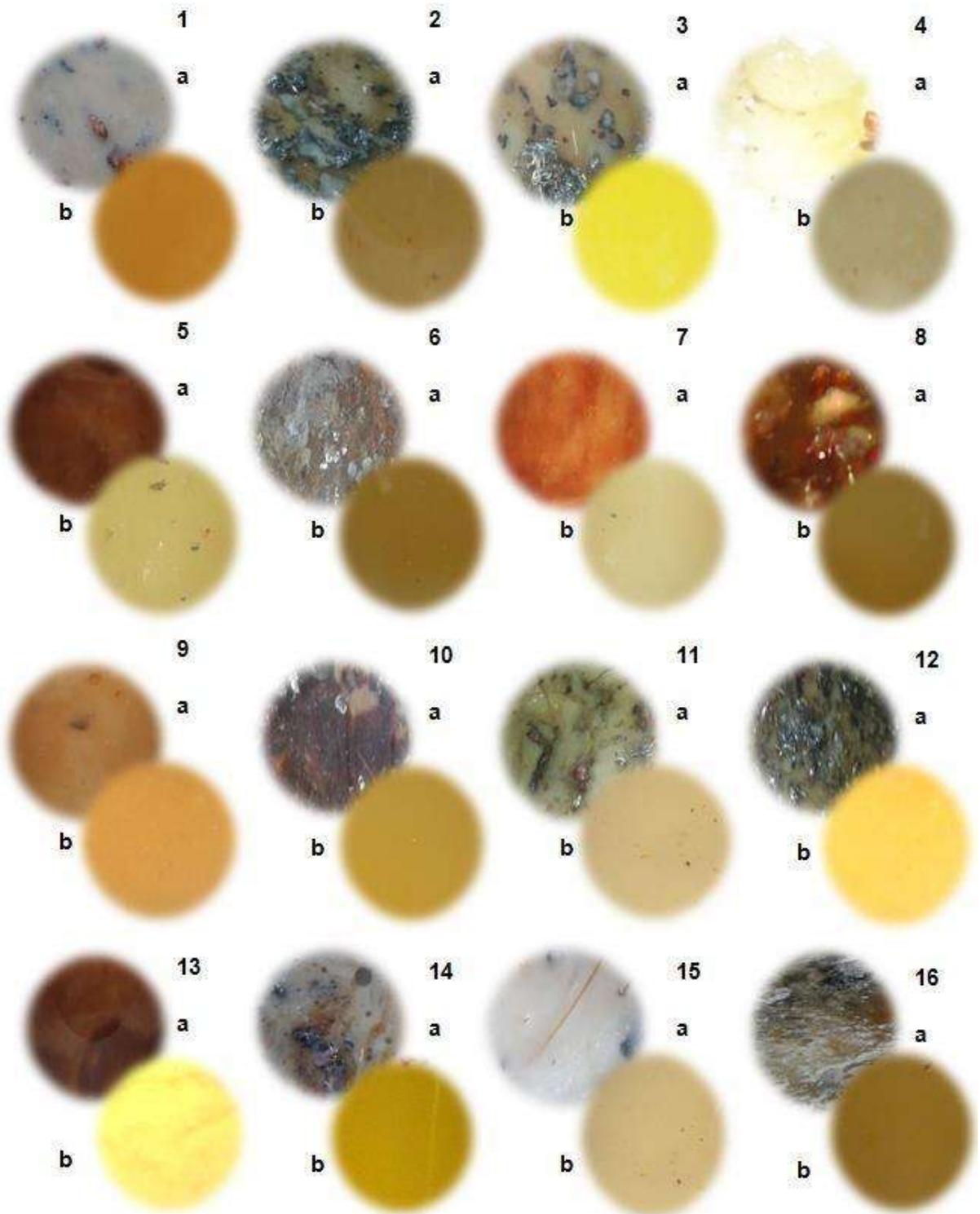


Figura 34. Muestras de oleorresina de alta acidez a) cruda y b) preparada

7.2 Fase de reposo

Tabla 9. Reposo de oleorresina de baja acidez

ENSAYOS	TIEMPO DE REPOSO (h)	OBSERVACIONES
1	12	Aunque la muestra presentaba un color muy claro (amarillo- lechoso) La precipitación de impurezas era muy lenta (Emulsión).
2	5	Muestra con color amarillo claro que una vez dejada en reposo comienza a precipitar constantemente.
3	10	Al igual que la primera muestra color amarillo lechoso que una precipitación muy lenta (Emulsión).
4	9	La muestra presenta un color amarillo que poco a poco se va mostrando mientras desciende la tierra.
5	12	Muestra blanca-lechosa que muestra muchas partículas en suspensión y que por momentos parece no precipita.
6	7	Muestra que al ir precipitando muestra un color amarillo oscuro tendiendo a ámbar.
7	6	Muestra que una vez dejada en reposo comienza de inmediato a precipitar.
8	10	Aunque la muestra presenta un color amarillo, se ve que difícilmente está separando la tierra.
9	12	De igual manera aunque presenta un buen color la preparación la separación es muy lenta y presenta emulsión.
10	5	Muestra que inmediatamente que se deja en estática comienza a precipitar.
11	11	Muestra que presenta color claro, y una separación lenta se observa que falta compactación de tierra.
12	10	Muestra también con un color claro pero que muestra una separación muy lenta.
13	11	Preparación que presenta un color amarillo pálido mientras precipita de manera muy lenta la tierra.
14	8	Muestra que aunque presenta una buena precipitación tiene un color café claro.
15	6	Se observa que inmediatamente que se deja en reposo la tierra precipita constantemente mostrando un color claro.
16	11	Muestra amarilla que separa la tierra muy despacio.

Tabla 10. Reposo de oleorresina de alta acidez

ENSAYOS	TIEMPO DE REPOSO (h)	OBSERVACIONES
1	8	Muestra con color claro que presenta una buena separación.
2	8	Preparación con un tono de amarillo alto aunque su precipitación es rápida.
3	6	Muestra con color claro que una vez dejada en reposo comienza a precipitar.
4	11	Muestra con color claro que poco a poco se va mostrando ya que la precipitación es muy lenta.
5	5	Aunque esta muestra presenta mucho contaminante, inmediatamente que se deja en reposo comienza a precipitar.
6	7	Preparación con tono oscuro, aunque muestra una separación rápida.
7	9	Muestra amarilla un poco blanquizca que tiene una precipitación muy lenta.
8	8	Aunque se apreció una precipitación rápida, presenta un tono oscuro.
9	10	Muestra amarillo claro que muestra una separación en corto tiempo.
10	8	Muestra con un color amarillo un tanto oscuro, buena precipitación de tierra.
11	9	Preparación con color muy claro, pero que se observa una precipitación algo lenta.
12	5	La muestra presenta muy buen color y separación rápida.
13	6	Aunque es muy notoria la contaminación presente en esta preparación, una vez dejada estáticamente separa la tierra.
14	7	Aunque se tuvo una separación rápida, la muestra presenta un tono de amarillo fuerte.
15	8	Esta muestra presenta color pálido ya que no se ve mucha contaminación.
16	7	Aunque en la adición de metabisulfito mejoró el color, sigue mostrando un tono oscuro.

7.3 Fase de destilación

Tabla 11. Condiciones y rendimientos de la destilación de oleorresina de baja acidez

MUESTRA	T _{MAX} (°C)	PRESIÓN(Kg/cm ²)	TIEMPO (min)	RENDIMIENTO	
				BREA	AGUARRÁS
1	163	6.8	90	65	15
2	165	6.9	87	70	19
3	166	7	85	67	17
4	165	6.9	86	66	17
5	164	6.8	90	65	15
6	165	6.9	87	68	19
7	166	7	85	69	20
8	164	6.8	88	67	17
9	166	7	85	66	15
10	166	7	86	70	20
11	165	6.9	88	68	18
12	163	6.8	90	69	20
13	165	6.9	86	65	16
14	166	7	85	68	19
15	164	6.8	88	71	19
16	163	6.8	91	66	17

Tabla 12. Condiciones y rendimientos de la destilación de oleoresina de alta acidez

MUESTRA	T _{MAX} (°C)	PRESIÓN(Kg/cm ²)	TIEMPO (min)	% RENDIMIENTO	
				BREA	AGUARRÁS
1	163	6.8	91	66	16
2	165	7	85	67	18
3	165	6.9	85	70	20
4	164	6.9	86	67	17
5	163	6.8	89	69	20
6	165	7	86	68	17
7	166	7	85	71	20
8	164	6.9	87	67	18
9	165	7	85	69	19
10	164	6.9	87	68	19
11	165	7	86	68	18
12	163	6.8	90	70	20
13	165	7	85	71	20
14	164	6.9	86	70	19
15	165	6.9	85	67	18
16	164	6.9	87	68	19

7.4 Caracterización

Tabla 13. Resultados de los parámetros de calidad de la brea obtenida a partir de oleoresina de baja acidez

ENSAYO	IA (ml KOH/g muestra)	R&B (°C)	COLOR (Escala Gardner)	APARIENCIA
1	150.2	66	4	Sólido Vítreo
2	151.1	67	4	Sólido Vítreo
3	150.9	66.5	4	Sólido Vítreo
4	149.5	66	4	Sólido Vítreo
5	150	67	3+	Sólido Vítreo
6	151.1	67	6	Sólido Vítreo
7	152.2	67.5	4	Sólido Vítreo
8	150.8	66	4	Sólido Vítreo
9	151.9	67	3+	Sólido Vítreo
10	151.8	67	3+	Sólido Vítreo
11	151.7	67.5	4	Sólido Vítreo
12	152	67	5	Sólido Vítreo
13	150.8	66.5	3+	Sólido Vítreo
14	151.1	67.5	6	Sólido Vítreo
15	152.3	67.5	4	Sólido Vítreo
16	150.2	66	4+	Sólido Vítreo

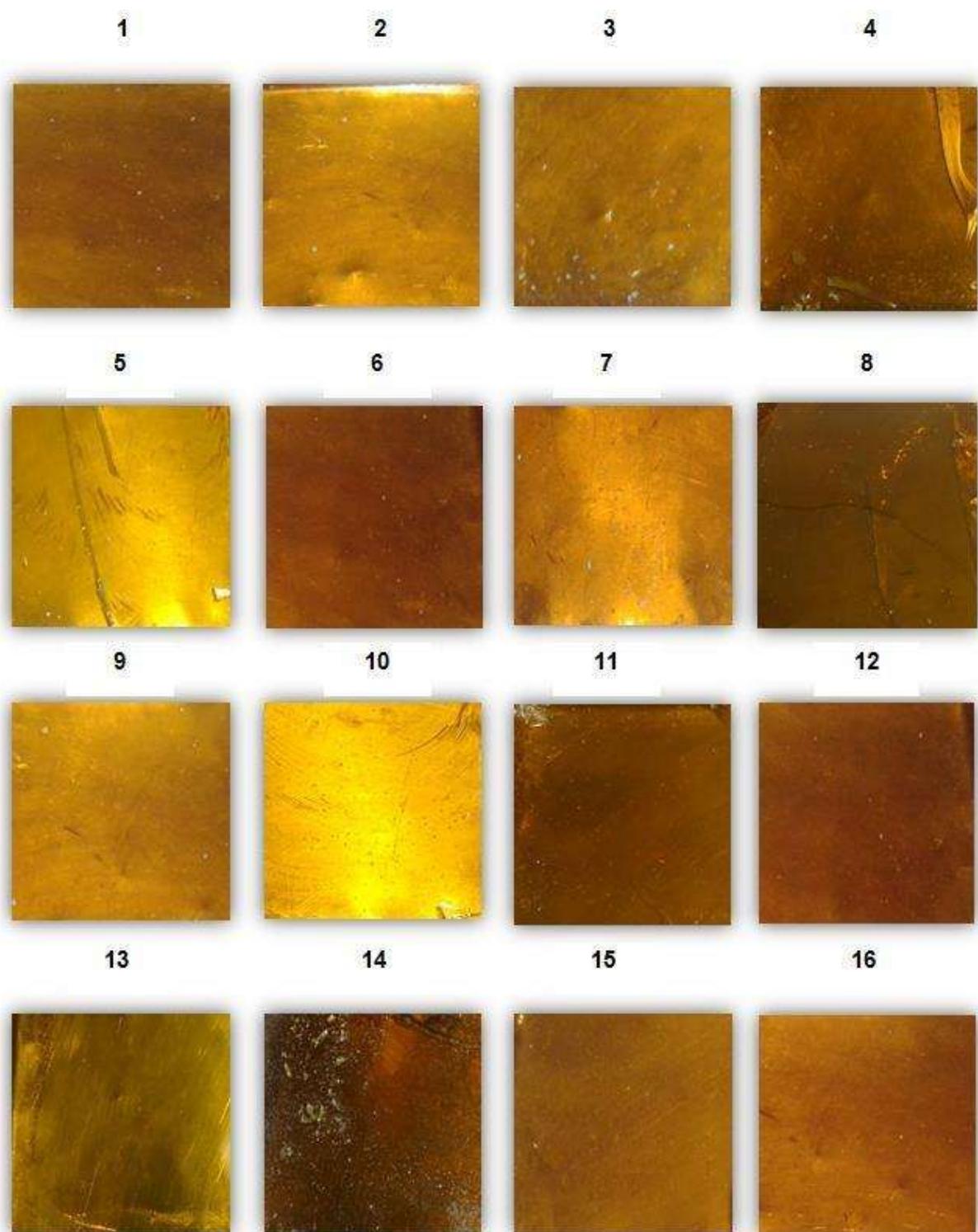


Figura 35. Muestras de brea preparadas a partir de oleoresina de baja acidez

Tabla 14. Resultados de los parámetros de calidad de la brea obtenida a partir de oleoresina de alta acidez

ENSAYO	IA (ml KOH/g muestra)	R&B (°C)	COLOR (Escala Gardner)	APARIENCIA
1	164.8	73	3+	Sólido Vítreo
2	164.3	73	5+	Sólido Vítreo
3	165.1	73.5	4	Sólido Vítreo
4	164.2	72.5	4	Sólido Vítreo
5	164.9	72.5	4	Sólido Vítreo
6	163.7	72	6	Sólido Vítreo
7	164.6	73	4	Sólido Vítreo
8	163.5	72	5	Sólido Vítreo
9	165.2	73	5	Sólido Vítreo
10	163.9	72	7	Sólido Vítreo
11	163.5	72	4	Sólido Vítreo
12	164	73	4	Sólido Vítreo
13	164.7	73.5	4+	Sólido Vítreo
14	165.1	73.5	4+	Sólido Vítreo
15	164.9	73	3+	Sólido Vítreo
16	165.3	73	6	Sólido Vítreo

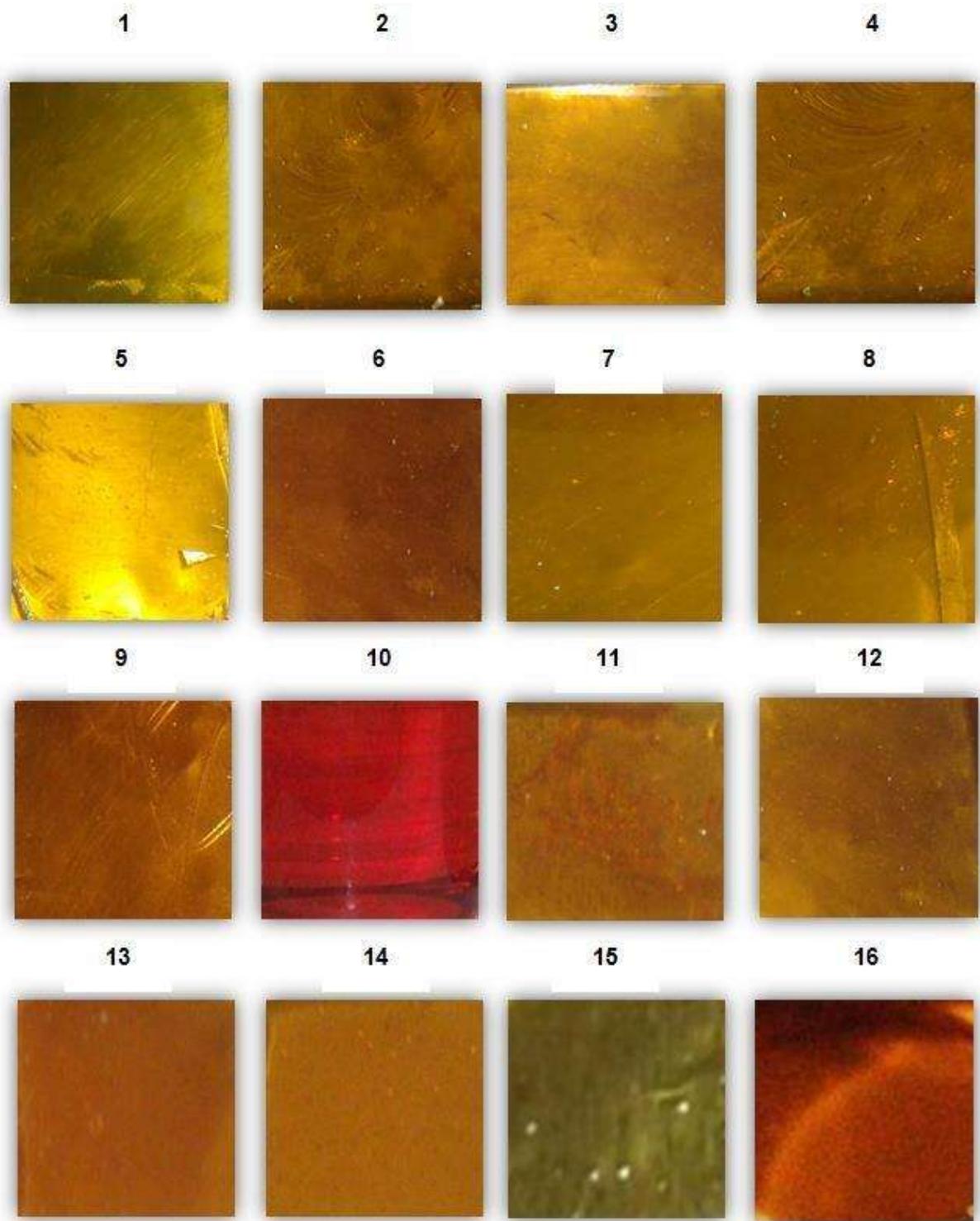


Figura 36. Muestras de brea preparadas a partir de oleoresina de baja acidez

8. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

8.1 Oleorresina de baja acidez

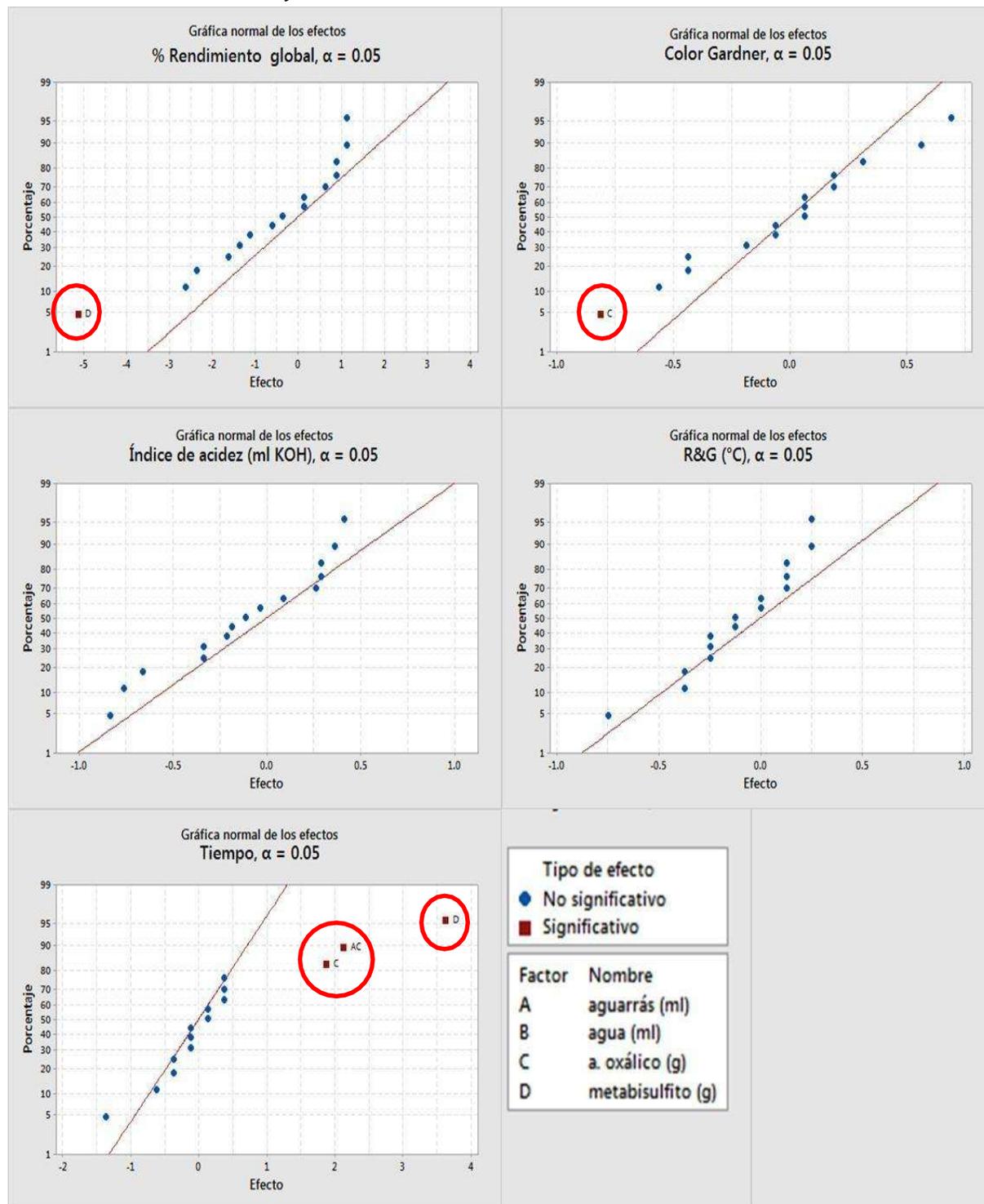


Figura 37. Gráficas normales de los efectos para el procesamiento de oleorresina de baja acidez

En la *Figura 37*, se observa que sólo hay efectos significativos en el rendimiento global, debido al contenido de metabisulfito de sodio y en el color Gardner debido al ácido oxálico. En el tiempo de reposo, existen varios efectos significativos, uno debido al metabisulfito de sodio y otro combinado debido a la combinación de aguarrás y ácido oxálico por tal motivo, se reproducen en la *Figura 38*, las gráficas de efectos principales para el tiempo de reposo, el color Gardner y el rendimiento global.

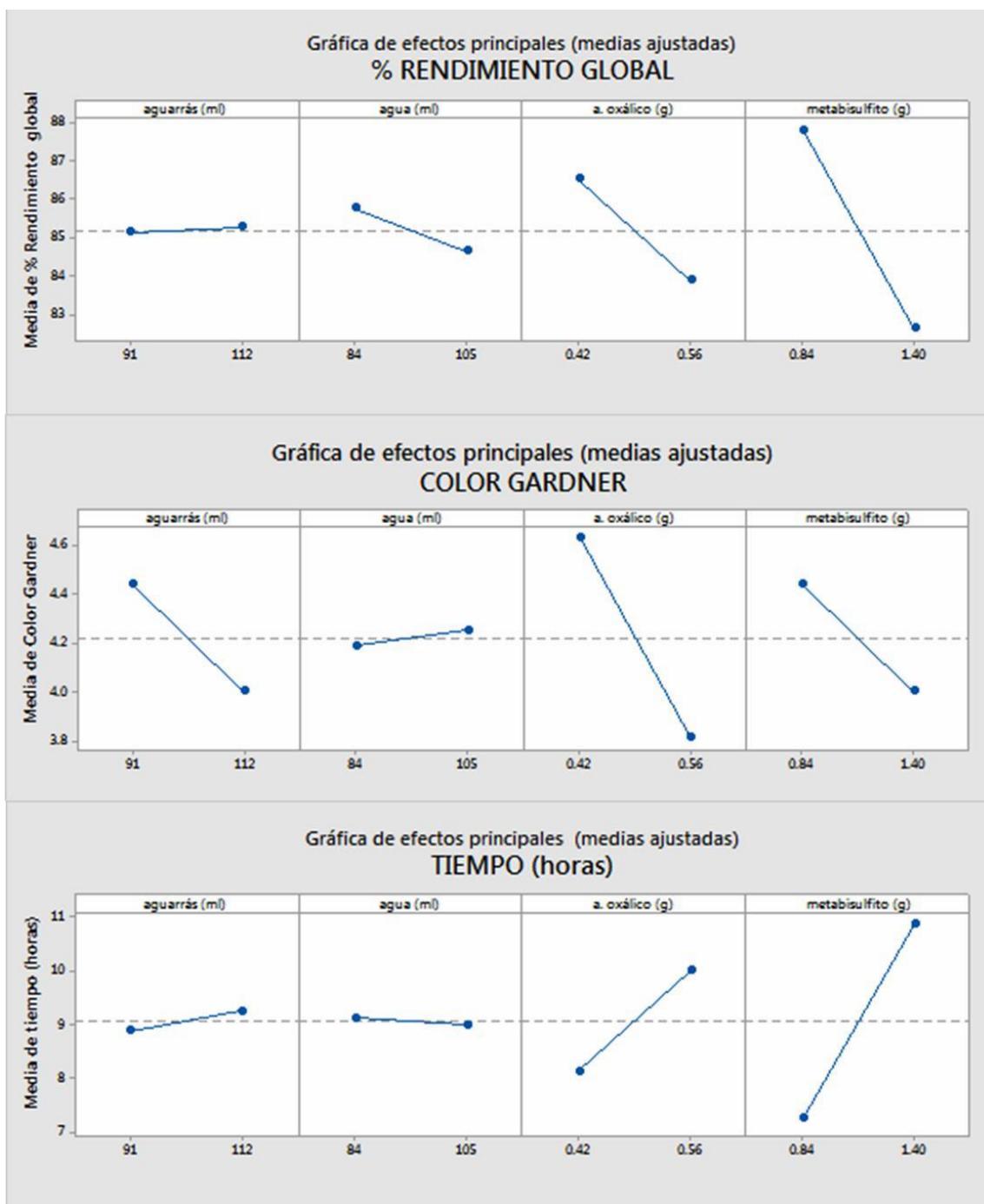


Figura 38. Gráficas de efectos principales para el procesamiento de oleoresina de baja acidez

Como existe un efecto combinado de aguarrás y ácido oxálico para la respuesta del tiempo de reposo, en la *Figura 39*, podemos ver la interacción de los factores mencionados

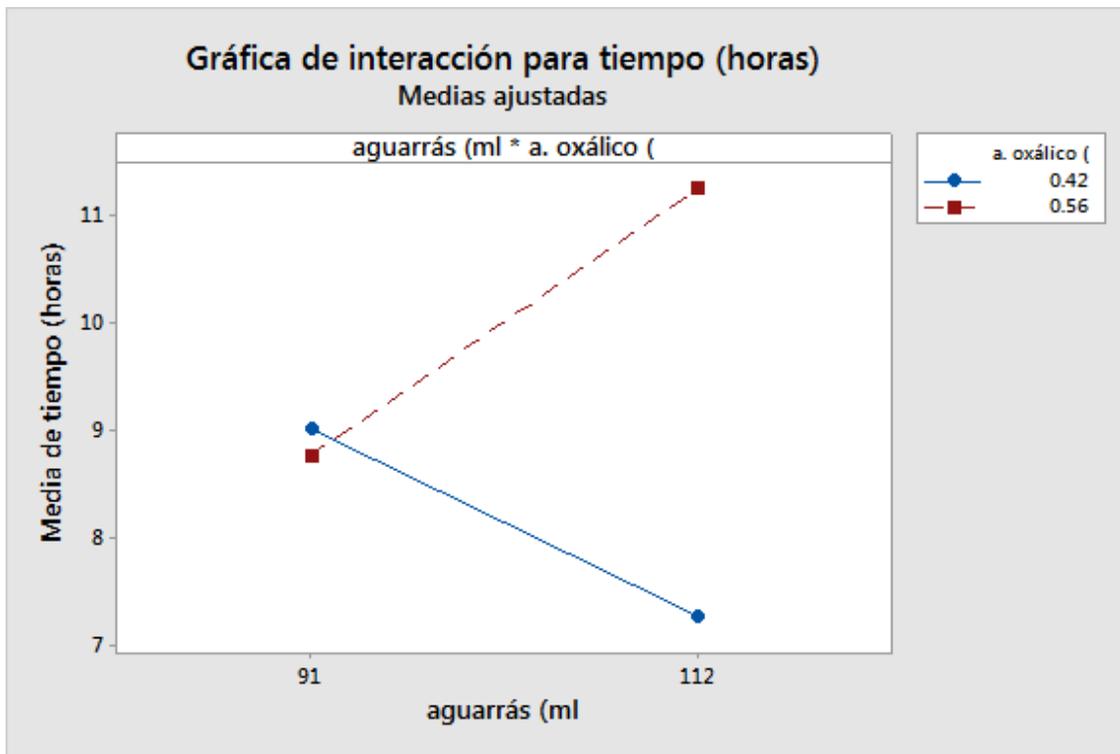


Figura 39. Gráfica de interacción ácido-oxálico aguarrás para la variable Tiempo de reposo de oleorresina de baja acidez

De las gráficas mostradas en las *Figuras 38* y *39* podemos inferir que:

- 1.- El nivel alto de metabisulfito de sodio disminuye el porcentaje de rendimiento global.
- 2.- El nivel alto de ácido oxálico disminuye el color Gardner lo cual es deseable.
- 3.-El nivel alto de metabisulfito de sodio incrementa el tiempo de reposo.
- 4.-Los efectos combinados de un nivel bajo de ácido oxálico y un nivel alto de aguarrás provocan una disminución de hasta cuatro horas en tiempo de reposo.

Los puntos 3 y 4 se pueden apreciar gráficamente en la *Figura 40*, en la que aparece una representación de cubo de estos efectos y se ve que el mejor tiempo se alcanza con niveles bajos de metabisulfito de sodio y ácido oxálico, así como un nivel alto de aguarrás.

Gráfica de cubos (medias ajustadas) de tiempo (horas)

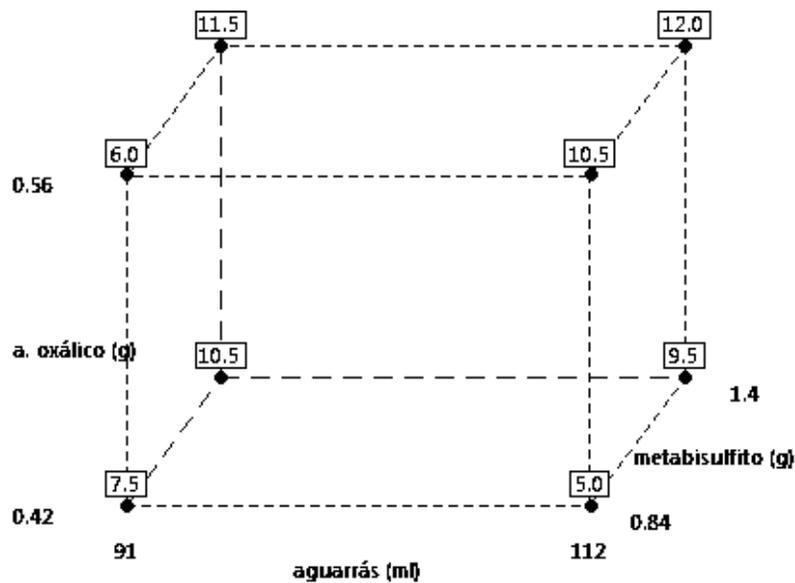


Figura 40. Gráfica de cubo con las variables aguarrás, metabisulfito de sodio y ácido oxálico para la variable de respuesta Tiempo de reposo para oleorresina de baja acidez

La grafica de la *Figura 38* , parte baja muestra que mientras aumenta la concentración de metabisulfito de sodio, el tiempo de reposo es mayor, tal y como se mencionó en la columna de observaciones de la *Tabla 7*, al adicionarse este reactante en la preparación de algunas muestras en específico, las muestras que se detectaron como las menos contaminadas, la tierra que empezaba a precipitar con el ácido oxálico, al adicionar el metabisulfito de sodio se detenía este proceso de precipitación, lo que hacía que una vez dejada en reposo la muestra tardaba demasiado en mostrar separación.

La oleorresina de acidez baja es muy susceptible a la emulsificación, como se muestra en la *Figura 38* parte alta, con base en los rendimientos, los cuales tenderán a ser bajos. Y según lo demuestra el gráfico, el factor o reactante que estará ocasionando esto es el metabisulfito de sodio.

Se muestra en la *Figura 38*, parte media, para acidez baja; que el color está con base en la concentración de ácido oxálico que se emplee, mientras más ácido oxálico se utilice obtendremos una muestra final más clara, es importante mencionar que el utilizar en exceso el ácido oxálico también puede tener consecuencias negativas tales como bajos rendimientos, como se muestra en la *Figura 38*, parte alta. En las combinaciones de:

Ácido oxálico (Max)-Metabisulfito (min), en muestras de oleorresina limpia, a pesar de dar colores muy claros en el producto final como se muestra en la *Figura 35*, estas muestras tendían a dar rendimientos bajos.

La *Figura 39*, muestra un comportamiento favorable para el tiempo de reposo abatiéndolo considerablemente en las combinaciones de preparación: Aguarrás (Max)-Ácido oxálico (min).

La oleorresina de alta acidez es más susceptible a la oxidación térmica, ya que se observó incrementaba más su color al calentar y como se muestra en los resultados finales de las muestras obtenidas *Figura 36*, los tonos y colores obtenidos fueron estables y no muy claros a excepción de algunas muestras que presentaban una tonalidad roja.

De la *Figura 41* se deriva que no existen efectos significativos para la oleorresina de alta acidez.

8.2 Oleorresina de alta acidez

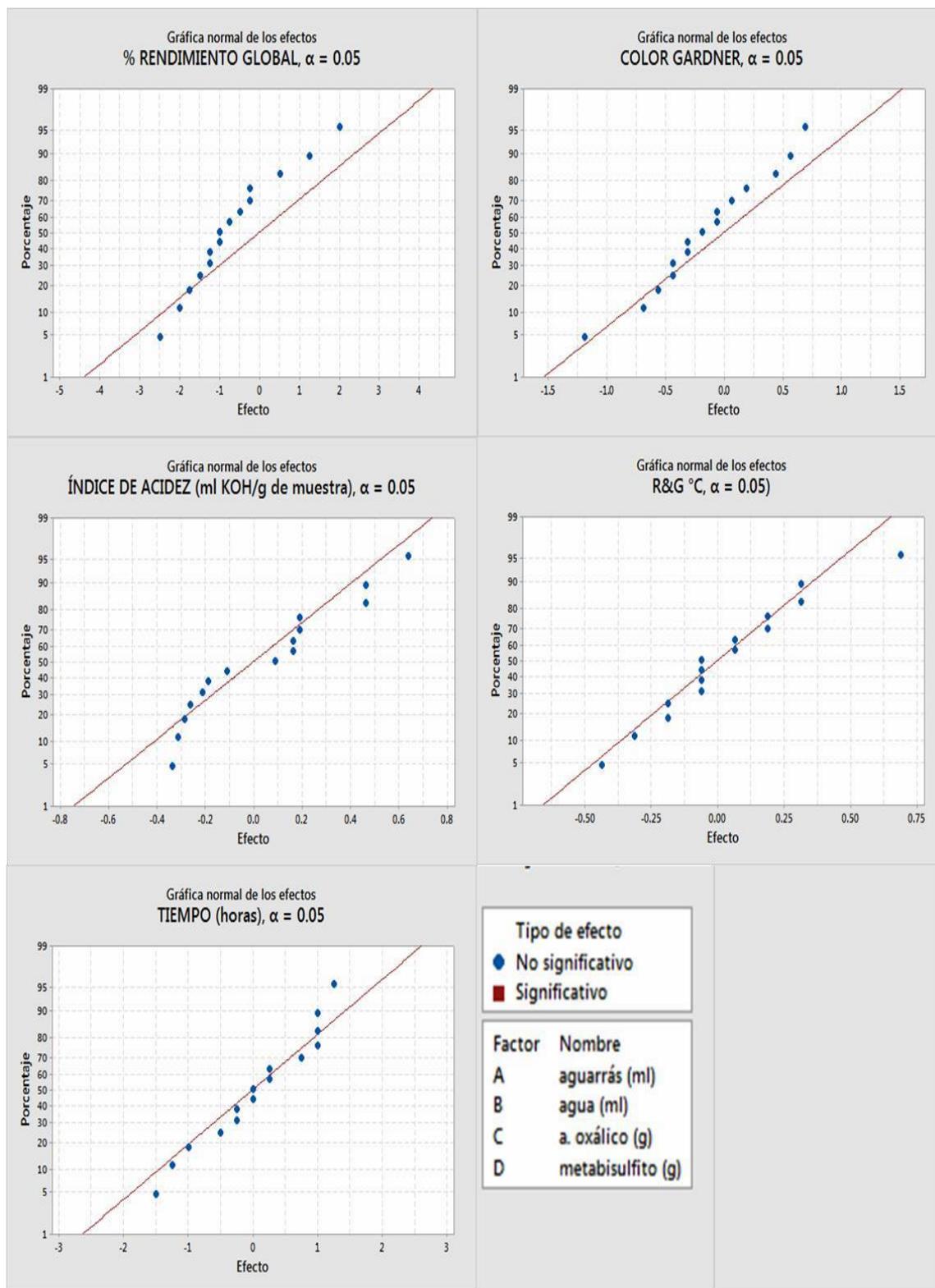


Figura 41. Gráficas normales de los efectos para el procesamiento de oleorresina de alta acidez

8.3 Comparación de la brea experimental con breas de mercados nacional e internacional

Principalmente basados en datos y muestras proporcionados por clientes directos de la empresa tenemos las siguientes breas que se importan cabe mencionar que los datos son meramente informativos:

Tabla 15. Comparación de las mejores muestras obtenidas con muestras de importación del mercado actual*

	ARIZONA	CUBA	CHINA	PRORESOL
IA (ml KOH/g de muestra)	168.7	172.1	175.8	165.1
R&B (°C)	73	75	83	73.5
COLOR (Escala Gardner)	5	3+	5+	4
APARIENCIA	Sólido vítreo	Sólido vítreo	Sólido vítreo	Sólido vítreo

Como se mencionó con anterioridad las propiedades físico-químicas de la brea vendrán dadas por la zona, especie arbórea, así como el método de extraer y tratar la oleoresina, como se muestra en la *Tabla 15*, las breas importadas poseen principalmente índices de acidez y puntos de reblandecimiento muy elevados.

También es muy importante la comparación con producto nacional, para darnos una idea de lo que se está ofertando en el mercado inmediato.

Tabla 16. Comparación de las mejores muestras obtenidas con muestras nacionales del mercado actual*

	URUAPAN	CD. HIDALGO	OAXACA	GUADALAJARA	PRORESOL
IA (ml KOH/g de muestra)	159.75	160.3	145.8	163.8	165.1
R&B (°C)	71.5	71.5	64	72	73.5
COLOR (Escala Gardner)	5	5+	5	4+	4
APARIENCIA	Sólido vítreo	Sólido vítreo	Sólido vítreo	Sólido vítreo	Sólido vítreo

* En ambas tablas se compararon los valores obtenidos de acideces altas

9. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

9.1 Sobre la fase de preparación

- De acuerdo con los ensayos realizados, aunque al ácido oxálico y el metabisulfito de sodio le otorgan a las muestras un visible aclaramiento, tienen un efecto negativo cuando se utilizan en concentraciones máximas, notándose principalmente en tiempos de reposo amplios y bajos rendimientos, se observó este comportamiento principalmente en las muestras de oleoresina con menor contaminación.
- El abatimiento del tiempo de reposo en condiciones de agurrás máximo y ácido oxálico mínimo, se pueden explicar de la siguiente manera: la saturación del aguarrás facilita la precipitación de las impurezas disminuyendo la densidad de la preparación y ayudando considerablemente al trabajo del ácido oxálico.
- Ahora bien, para la alta acidez no se encontraron efectos significativos tal vez porque se observó una mayor aceptación o mayor tendencia a soportar los reactivos y solventes, es decir, la oleoresina de acidez alta tiene menos tendencia a la emulsificación lo que repercute directamente en homogeneidad o poca variabilidad en tiempos de reposo, aunque en resultados finales si hubo variaciones en rendimientos, en la mayoría de los casos la variabilidad fue determinada como mínima, es importante decir que en la industria siempre se buscara: el máximo rendimiento y acortar los tiempos de sus procesos ya sea en la preparación, el reposo o la destilación.
- En la caracterización y comparación de la mejor muestra obtenida, aunque sus valores como acidez y ring and ball están por debajo de las breas de importación, se logró mejorar considerablemente sus parámetros de calidad, logrando un color claro y un rendimiento competitivo, y lo más importante debido a los resultados obtenidos, se busca seguir una estandarización en el procesamiento con base en investigaciones de este tipo, para lograr un producto con calidad estable.
- Es importante hacer referencia a la importancia que tiene un buen tratamiento de la oleoresina desde el inicio, es decir, desde la extracción, ya que, como se demostró en este trabajo, desde la recolección de ésta en campo, abundan los contaminantes que nos pueden dificultar la limpieza de la misma y darnos resultados no deseados, así mismo, se debe tener en cuenta que una resina mientras más limpia esté, además de darnos un producto con características comerciales, nos brindara tiempos cortos de preparación así como un ligero ahorro en reactivos para buscar la separación de tierra y por ende disminuirá el tiempo de reposo.
- Con base en los resultados obtenidos se demuestra que una preparación bien efectuada tendera a separar los contaminantes en tiempos cortos lo que minimiza el tiempo de reposo.

- La cantidad del ácido oxálico puede incrementar si la oleorresina presenta muchos contaminantes, es decir, la fórmula de preparación se puede modificar incrementándolo para obtener un producto final claro.
- Así mismo, se puede disminuir la cantidad de metabisulfito de sodio, señalada en la fórmula general, ya que esto nos ayudará a obtener un tiempo de reposo corto y por ende un mayor rendimiento.

9.2 Sobre el resto del proceso y la operación en planta

- Aunque se tiene una gran diversidad forestal que predomina en los depósitos de donde se abastece la planta química, se puede estandarizar una metodología general para buscar obtener una calidad constante, como se demostró en esta investigación, dependerá en gran parte del estado que se encuentre la oleorresina cruda, así como de la capacitación y observación de quien realice la preparación.
- La concentración de reactivos estará en función de la pureza de la oleorresina, para lo que hay que ser muy observadores, ya sea en la recepción de ésta, o en el llenado de tanques para poder identificar los posibles contaminantes presentes y aplicar la formulación correspondiente, en todo caso si se ve algo fuera de lo normal en la oleorresina a preparar, es recomendable antes de realizar cualquier acción, tomar una pequeña muestra y realizarla en laboratorio para evitar complicaciones.
- El calentamiento que se efectúa tanto en la preparación, como en la destilación, debe incrementarse lentamente, no calentar rápidamente ya que la oleorresina es muy susceptible a la oxidación térmica.
- Para la destilación se debe mantenerse una presión de vapor de calidad constante lo que se verá reflejado en altas temperaturas y tiempos cortos de proceso.
- Es importante brindar una capacitación adecuada en específico a operadores tanto de preparación como de destilación ya que en gran medida se realizará el proceso con base en la observación inicialmente para la limpieza de la oleorresina, para distinguir los contaminantes y así realizar una buena preparación, por otra parte, en la destilación, no toda la oleorresina se puede tratar igual, debido a que como se mencionó anteriormente, la riqueza forestal de México es muy amplia, variarán los porcentajes para brea y aguarrás, se debe buscar una estandarización del proceso que más se apegue a las necesidades diarias.

10. BIBLIOGRAFÍA

- Álvarez Cabrero, J.C. (2010). *Las resinas naturales: solución eficaz al cambio Climático y a la crisis económica*. Segovia: Comunidad de villa y tierra de Coca.
- Arias Toledo, A.A., A. Chávez López (2006). *Resina: entre la madera y el desarrollo comunitario integral*. CONABIO. Biodiversitas 65:1-7
- Bárcenas, A. (1991). *Técnica de resinación: Sistema Americano de copa y canal (Cup and gutter)*. Siguatepeque, HN, Escuela Nacional de Ciencias Forestales. 45p
- Baumassy, M. 2012. China gum rosin trade conference: Resin market outlook. Presentación Power Point proporcionada por el autor.
- Bello, M.D. y García, M.R. (1967). *Aprovechamientos combinados de madera y resina en México*.
- Betancourt F. Ynocente; Villalba F. Josefa. (2000). *Aprovechamiento de resina de pino*. Folleto informativo. Universidad de Pinar del Río. Fac. Forestal, Dpto. Forestal, Pinar del Río. Cuba.
- CONAFOR, Comisión Nacional Forestal, Gerencia de Desarrollo de Plantaciones Forestales Comerciales, Periférico Poniente 5360, Col. San Juan de Ocotán, Zapopan, C.P. 45019 Jalisco. México. Año 2013.
- Conde García M., De Palacios De Palacios P., García Fernández F., Simón García C. Y García Esteban L. (2013). *Anatomía de la madera del género Pinus. Sección Trifoliae. Subsección Contortae*. (6º Congreso Forestal Español). Vitoria-Gasteiz, España: Sociedad Española de Ciencias Forestales.
- Coppen J. J. y Hone G. A. (1995). *Gum naval stores: Turpentine and rosin from pine resin*. En: *Non - Wood Forest Products 2*. Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación, Roma.
- De Souza, P. (1999). *Origen, Desarrollo y Perspectivas de la Goma de resina para Brasil*. ARTIGO Técnico.
- Escobar Borbons J.L... (2000). "Aprovechamiento de las resinas de los montes españoles". Instituto de la Ingeniería de España.

Ferreira, J. (2002). *Análise de Cadeia Produtiva e Estrutura de Custos do Setor Brasileiro de Produtos Resinosos*. Piracicaba. Estado de Sao Paulo. Brasil.

Forest Chemicals Review, (2007) *International Yearbook*. Kriet Enterprise, Ltd. New Orleans, Louisiana. USA.

García Esteban L., Guindeo Casassus A., Peraza Oramas C., De Palacios De Palacios P. (2003). *La madera y su anatomía: anomalías y defectos*. Madrid, España: Mundi-Prensa.

Geankoplis, C. J. (1998). *Procesos de transporte y operaciones unitarias*. México: Compañía Editorial Continental, S.A. DE C.V.

Gomis, A. M. (1998). *Introducción a las Operaciones de Separación, Cálculo por etapas de equilibrio*. Alicante, España: Publicaciones Universidad de Alicante.

González, M. H, Córdova Q R. (1994). *Resinación en Plantaciones de Pinus sp. En la zona de Cajamarca*. Informe Final.

Gracia A. Carlos. (2008) *Ecología Forestal: Estructura, Funcionamiento y Producción de las Masas Forestales*. Dpto. de Ecología Universidad de Barcelona, España.

Pacheco, L.G. (1986). *Derived demand for production factors in the Mexican pulp and paper industry*. Master of Science. Thesis. Colorado State University U.S.A.

Pound, F.V. (1979). *The changing rosin market*. Naval Stores Review, Vol. 59, 5 (1979). 11 p. U.S.A

Quinde, A. (1984). *Fundamentos de Química de la Madera*. Facultad de Ciencias, Departamento de Química. Editorial UNALM. Lima. Perú.

Romahn, C.F. (1992) *Principales productos forestales no maderables de México*. José Manuel Rodríguez Sánchez, México, Universidad Autónoma de Chapingo p 25-124.

Stauffer, D.F. (1985). *The cyclical nature of the naval stores industry*. 12th International Stores Meeting. Pulp Chemical Association. Atlanta, Georgia

Tejedor M. Carlos y Martínez Z. Pablo. (1994). “*Nuevas Técnicas de Resinación*”. Universidad de Valladolid. Departamento de Producción Vegetal y Silvopascicultura. Palencia – España. 24 p.

Ting, W; Wei CH, (1979) *Método de resinación descendente usado en la república popular de china*. Ciencia Forestal (México) 4 (19). 15-24

Tomeo, Mario. (1939). *Las Resinas*. Buenos Aires: Salvat Editores S.A. Pág. 220

Valenzuela, R. Reynaldo (1990) Rev. Ciencia Forestal en México (1990). Vol. 15.Núm. 68. Julio-diciembre de 1990.

Zinkel, D. Russell, J. (1989), Naval Stores. *Production, Chemistry and Utilization*. New York. 1989. Pág. 265.

APÉNDICES

Apéndice A. Procesamiento y resultados de lodos o colas

Se le llama así a la parte de la oleorresina que por motivos de diseño del tanque no puede ser bombeada al ser la parte donde se inicia la separación de la oleorresina con la tierra, motivo por el cual es recogida manualmente en recipientes y reprocesada, obviamente al ya ser un material de reproceso, presenta colores más elevados.



Figura A 1. Separación oleorresina-tierra de la fracción de lodos o colas

Como se muestra en la Tabla 5 de ensayos la concentración de los reactivos estará en función de la acidez, así como de los contaminantes presentes en la oleorresina, los “lodos” por su parte al ser reproceso no se cuenta con una separación por clasificación si no que se va almacenando hasta tener la cantidad suficiente para reprocesar, aproximadamente cada tanque a preparar nos genera $\frac{3}{4}$ de tambor lo que es aproximadamente 150 kg. Una vez que se tiene la cantidad para completar el tanque a preparar, este es cargado con todo lo disponible, es decir se revuelven reproceso de acidez baja contra acidez alta tendiendo a darnos una acidez mediada. Aunado a esta mezcla de acideces se debe tener en cuenta que la oleorresina a preparar ya ha sido tratada antes por lo que podría presentar problemas por saturación de reactivos y solventes.

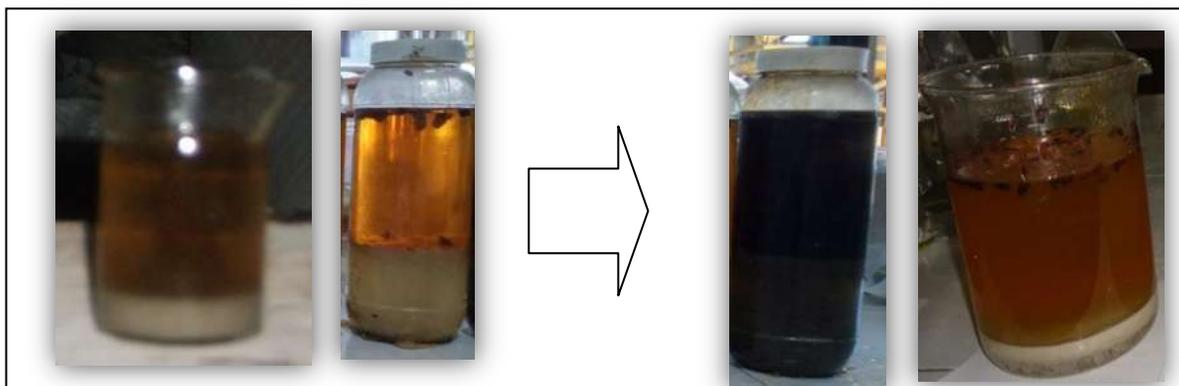


Figura A 2. Comparación de preparaciones de lodos

Debido a los distintos comportamientos de las muestras preparadas se propone el siguiente método de preparación ya que se observó los detalles que puede generar los excesos de reactivos.

Se utilizará la fórmula para acidez baja que mejor funciona y se recomienda al ser un material de reproceso no tratarla como oleorresina virgen ya que se podría decir que este material está ya pre limpiado para lo que se debe tener en cuenta que solo se busca la reactivación de precipitación de impurezas en exceso, por lo que se realizara la preparación con la fórmula al 50 %.

Tabla A 1. Secuencia de purificación de oleorresina de baja acidez de lodos o colas

MUESTRA	HORA	T (°C)	ADICIONES	PROCESAMIENTO	OBSERVACIONES
1	09:50 a.m.	24	Aguarrás	Inicio de calentamiento	La oleorresina presenta ya una tonalidad amarilla debido a que ya ha sido procesada, pero presenta demasiada tierra en suspensión. Aunque se nota la precipitación de impurezas, el color comienza a elevarse.
	11:00 p.m.	75	Ácido Oxálico	y agitación.	
	11:50 p.m.	80	Metabisulfito	Paro de calentamiento	
	12:10 p.m.	80	H2O	Paro de agitación	

Se realizó el procesamiento conforme a la Tabla A1. Así como fue importante el tener en cuenta solventes y reactivos también se debe de tomar en cuenta que esta oleorresina ya ha sido puesta en calentamiento para lo que hay que acelerar el proceso de preparación es decir no alargarlo.

Es muy visible una vez lista la preparación y deteniendo la agitación la mezcla homogénea, que a diferencia de las otras preparaciones se observa incrementos en lapsos de separación ya que muy lentamente va dejando ver en la superficie la oleorresina limpia. Se nota también una vez que separa por completo en 2 fases.

Tabla A 2. Reposo de lodos o colas

ENSAYOS	TIEMPO DE REPOSO (h)	OBSERVACIONES
1	13	Muestra que por un largo lapso no muestra separación en la mezcla homogénea, baja obtención de oleorresina

Una vez que separo la mayor parte de oleorresina se filtra al igual que las demás muestras y se carga el matraz destilador.

Tabla A 3. Condiciones y rendimientos de la destilación de lodos o colas

DESTILACIÓN	T (°C) MAX	PRESIÓN	TIEMPO	RENDIMIENTO %		
				BREA	AGUARRÁS	TOTAL
X	164	6.8	100	51	12	63

Aunque el rendimiento fue bajo, se manejó el mismo tiempo de destilación para esa masa de oleoresina ya que se observó la saturación de solvente en específico el aguarrás nos complicaba la destilación. Aunque se obtuvo un color claro de preparación para este reproceso, tendió a aumentar el color en la destilación.

Tabla A 4. Resultados de los parámetros de calidad de la brea obtenida a partir de lodos colas

ENSAYO	la	R&B	COLOR	APARIENCIA
1	156.5	70	7+	Sólido Vítreo



Figura A 3. Brea obtenida a partir de lodos o colas