

UNIVERSIDAD DE PINAR DEL RÍO
HERMANO SAIZ MONTES DE OCA
FACULTAD DE AGRONOMÍA Y FORESTAL
DEPARTAMENTO PRODUCCIÓN FORESTAL

**TITULO: PROCESAMIENTO DE LA RESINA DE PINUS CARIBAEA VAR
CARIBAEA Y SUS COMPONENTES PARA LA OBTENCIÓN DE
PRODUCTOS RESINOSOS.**

**TESIS PRESENTADA EN OPCIÓN AL GRADO CIENTÍFICO DE DOCTOR
EN CIENCIAS FORESTALES**

AUTOR : JUAN FRANCISCO PASTOR BUSTAMANTE

**Tutores: Dr. Ynoente Betancourt Figueras
Dra Maricela Gonzalez Perez**

**Pinar del Rio
1999**

ÍNDICE

	Pág.
INTRODUCCIÓN.	1
1. CAPITULO I. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.	4
1.1. Desarrollo de la industria resinera.	5
1.1.1. Principales países productores de oleo-resina de <i>Pinus caribaea var caribaea</i> .	8
1.1.2. Situación de la producción de resina en Cuba.	11
1.1.3. Empresas e industrias de Cuba consumidores de productos resinosos.	17
1.2. Procesamiento de la resina de <i>Pinus caribaea var caribaea</i> .	19
1.2.1. Proceso tecnológico para la destilación de resina de <i>Pinus caribaea var caribaea</i> .	23
1.2.2. Productos obtenidos en el proceso de destilación.	27
1.2.2.1. Colofonia. Composición química. Indicadores de calidad.	27
1.2.2.2. Esencia de trementina. Composición química. Indicadores de calidad.	34
1.3. Derivados de los productos obtenidos en la destilación de la oleo-resina de <i>Pinus caribaea var caribaea</i> .	37
1.3.1. Barniz electroaislante y su diluyente. Indicadores de calidad.	38
1.3.2. Tensoactivo. Emulsión. Indicadores de calidad.	42
1.3.3. Colofonias Modificadas	47
2. CAPITULO II. MATERIALES Y MÉTODOS	50
2.1 Áreas experimentales.	50

2.2. Experimentos realizados para la determinación de los indicadores de calidad de la oleorresina de <i>Pinus caribaea</i> var <i>caribaea</i> .	52
2.2.1. Determinación de los indicadores de calidad de la oleo-resina de <i>Pinus caribaea</i> var <i>caribaea</i> .	52
2.2.2. Determinación del contenido de humedad (TAPPI-T _{3m})	54
2.2.3. Destilación de oleo-resina de <i>Pinus caribaea</i> var. <i>caribaea</i> Barret y Golfar, a escala piloto e industrial.	55
2.2.3.1. Determinación de los indicadores de calidad de colofonia.	56
2.2.3.2. Determinación de los indicadores de calidad de la esencia de trementina.	59
2.2.4. Metodología para la obtención de barniz electroaislante y su diluyente.	60
2.2.4.1. Determinación del contenido de agua.	61
2.2.4.2. Determinación del contenido de cenizas.	62
2.2.4.3. Determinación del contenido de materia seca o materia fija.	62
2.2.4.4. Determinación de los contenidos de azufre y cloruros.	63
2.2.5. Tecnología para la obtención de tensoactivo.	63
2.2.5.1. Determinación de la solubilidad.	65
2.2.5.2. Determinación del tiempo de almacenamiento.	65
2.2.5.3. Determinación del contenido de humedad.	65
2.2.6 Metodología para la obtención de colofonias modificadas	66
2.2.6.1 Determinación del índice acidez	66
2.2.6.2 Determinación de la temperatura de reblandecimiento	66
3. CAPITULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	67
3.1. Discusión de resultados.	67
3.1.1. Determinación de los indicadores de calidad de la	

resina de <i>Pinus caribaea</i> var <i>caribaea</i> .	67
3.1.2. Desarrollo de tecnología para la destilación de la resina de <i>Pinus caribaea</i> var <i>caribaea</i> .	69
3.1.3. Colofonia. Composición Química. Indicadores de Calidad.	71
3.1.4. Esencia de trementina. Composición Química. Indicadores de Calidad.	75
3.1.5. Barniz electroaislante y Diluyente para barniz Indicadores de calidad.	77
3.1.6. Tensoactivo.	81
3.1.7. Colofonias Modificadas..	85
3.2.8. Valoración Económica.	91
4. Conclusiones.	93
5. Recomendaciones.	95
Bibliografía.	96
Anexos	

INTRODUCCIÓN

Las investigaciones relacionadas con la oleorresina de pino se iniciaron en Cuba de forma organizada en el quinquenio 1975-1980, obteniéndose avances considerables en este sector tan importante para la economía nacional, al establecerse una Tecnología para la Organización de la Producción de Resina. Estos resultados fueron asimilados con relativa facilidad por los obreros y técnicos vinculados a las áreas donde se comenzó a aplicar.

Las producciones de resina que en un inicio fueron pequeñas, se fueron incrementando y a partir del año 1985 se comenzó la exportación de resina cruda, paralelamente se importaban los componentes primarios de esta sustancia (colofonia y esencia de trementina) a precios que duplicaban y en ocasiones triplicaban el valor por el que se vendía la oleorresina, para satisfacer las demandas industriales del país. Lo anterior está dado por la falta de una industria nacional y cultura tecnológica para la transformación primaria y especializada de esta materia prima.

Investigaciones preliminares alrededor del problema anteriormente señalado permitieron formular la siguiente hipótesis:

- La calidad de la resina de los pinos cubanos permite obtener productos primarios y secundarios cuyos parámetros de calidad se encuentran en los estándares internacionales.
- En el país existe el potencial científico necesario para asimilar las tecnologías de destilación y modificación de la resina de pino y además generar otras nuevas con este propósito.

Con estas consideraciones, la tesis que a continuación se presenta, tiene como objetivo general:

- Elaboración de tecnologías y metodologías para la obtención de subproductos derivados de la colofonia y la esencia de trementina del *Pinus caribaea* var *caribaea*.

Además como objetivos específicos se plantea:

- Estudio, transferencia y adecuación de la tecnología para la destilación de la oleorresina de *Pinus* sp.
- Análisis y evaluación de los procesos de obtención de algunos subproductos de la colofonia y la esencia de trementina de elevada demanda en el país.

- Propuestas de tecnologías y metodologías para la obtención de barniz electroaislante y su diluyente, tensoactivo y colofonias modificadas para la fabricación de cera para el recubrimiento de cítricos.

Para cumplimentar estos objetivos el trabajo fue estructurado en tres capítulos,

CAPITULO I : REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

En este capítulo se abordan de forma general las diferentes etapas por la cuales pasó el desarrollo de la industria resinera hasta los años actuales, obsevándose las deficiencias y avances presentadas por estas. También se hace alusión a los cambios ocurridos en los procesos tecnológicos en la destilación de la oleo-resina de *Pinus* sp..

Otro aspecto importante que se detalló, debido al desconocimiento que hubo en el país sobre el trabajo con los productos resinosos, fue el estudio de las propiedades y características de la colofonia, esencia de trementina, barniz electroaislante, diluyente para barniz, tensoactivo, emulsión diesel-agua y colofonias modificadas, así como los indicadores de calidad que se utilizan internacionalmente para evaluar estos productos y en qué rango deben de estar, para poseer la calidad requerida para su comercialización.

Se dedicó un epígrafe a cuáles son los organismos e industrias que consumen los productos antes mencionados, así como los usos y aplicaciones de los mismos.

CAPITULO II : MATERIALES Y MÉTODOS.

El objetivo de este capítulo es la organización de las diferentes metodologías que se utilizaron para caracterizar y determinar los indicadores de calidad de los diferentes productos, además de las tecnologías para la destilación de la oleo-resina de *Pinus*, desde la escala de laboratorio hasta Planta Piloto, así como la tecnología para la obtención del tensoactivo que por primera vez se logró en el país.

CAPITULO III : RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con el objetivo de demostrar los resultados obtenidos en esta investigación, se organizaron y se muestran en tablas y figuras, para exponer de forma sencilla cada uno. Se hizo una valoración económica sobre el aporte que daría ésta a la provincia y el país.

La utilidad teórico práctica de esta tesis está en la:

- Asimilación y adecuación a las condiciones de Cuba, de una tecnología que permitió que se destilara por primera vez a escala de planta piloto e industrial, la oleorresina de *Pinus* sp., obteniéndose como resultado de este proceso colofonia y esencia de trementina, cuyos parámetros de calidad la sitúan en el rango de las comerciales.
- Asimilación y adecuación de una metodología para la obtención de colofonias modificadas, las cuales pueden ser utilizadas como materia prima en la fabricación de productos resinosos de alta calidad, debido a la modificación de la estructura de la colofonia natural.
- La elaboración de una metodología para la fabricación de barniz electroaislante y su diluyente, así como la caracterización y determinación de los parámetros de calidad. Ambas sustancias están en fase de patente en el registro de la Oficina de la Propiedad Industrial.
- La elaboración de una tecnología, que permite la obtención por primera vez en el país, de una sustancia con propiedades tensoactivas, cuyo principal objetivo es para ser utilizada en la emulsión diesel-agua, permitiendo ahorros considerables de combustible, en la provincia y el país, la que está en fase de patente en el registro de la Oficina de la Propiedad Industrial.
- Elaboración de una metodología para la fabricación de cera a partir de colofonias modificadas, para ser utilizadas en el recubrimiento de frutas frescas.

CAPITULO I REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

El desarrollo de la industria resinera en Cuba se ha visto afectada, fundamentalmente, por la falta de una cultura profunda en esta temática que permita un trabajo sostenido con los productos resinosos.

Estas sustancias tienen una gran importancia para un país en vía de desarrollo, por los beneficios que brinda a corto y mediano plazo en toda su magnitud: la resina que se utiliza para el calefateo de los barcos, recubrimiento de piezas náuticas y azoteas de los cuartos de explosivos. La colofonia y la esencia de trementina, obtenidas en el proceso de destilación, se utilizan independientemente, para la fabricación de pegamentos, barnices, adhesivos, para el encolado de papel y cartón, en la fabricación de jabón, pulimentos. Cuando a la colofonia se le modifica su estructura con reactivos químicos, es utilizada para la fabricación de un número considerable de productos de alta calidad, entre los que se encuentran: adhesivos, emulsionantes, ceras para el recubrimiento de frutas frescas, sustancias para el recubrimiento del chicles, bebidas refrescantes, tintas para imprentas entre otras aplicaciones. Por su parte la esencia de trementina, se aplica para diluir pinturas y barnices, para el pulimento de las superficies de granitos en las construcciones, para la obtención de betunes, pulimentos, insecticidas, entre otros usos. Por otra parte, las sustancias tensoactivas se aplican en las emulsiones dielsel-agua, como lubricante en los tornos de maquinados, para disminuir la tensión superficial del agua, lo que permite utilizarlo en todo el proceso de fabricación del textil.

En Cuba, como no existían plantas para la destilación de la resina de *Pinus sp.*, había que venderla en su forma bruta a 313.0 USD la tonelada según MAPRINTER, importando los componentes de ésta (colofonia y trementina) a precios que oscilaron entre 800-1100 USD Y 900-1300 USD la tonelada de colofonia y trementina respectivamente, para ser utilizada como materia prima en la fabricación de pegamentos, jabón, encolados de papel y cartón, betunes, algunos tipos de barnices. Otros productos tales como barnices electroaislantes, tintas para imprentas, colofonias modificadas para ser utilizadas en la fabricación de cera para el recubrimiento de frutas frescas y otros productos, se importaban directamente de España, México y otros países, para satisfacer las demandas nacionales. Todo lo anterior estaba dado por la

incapacidad y el desconocimiento de las técnicas y tecnologías de obtención de estos productos.

Teniendo en cuenta lo anterior es evidente que los objetivos de este capítulo son:

- Estudio de transferencia y adecuación de la tecnología para la destilación de la oleorresina de *Pinus sp.*
- Análisis y evaluación de los procesos de obtención de algunos subproductos de la colofonia y la esencia de trementina de elevada demanda en el país.

1.1 Desarrollo de la Industria Resinera.

Las resinas u oleorresinas son secreciones vegetales constituidas por ácidos resinosos disueltos en una mezcla de compuestos terpénicos. Se producen en células vivas del parénquima de la albura de los árboles y permanecen, en el caso de los pinos, en estructuras anatómicas especializadas como son los canales resiníferos, horizontales y verticales que recorren la albura. La misión de la resina es de reserva y de cicatrización. Normalmente permanece sometida a altas presiones en el interior de los canales. La ruptura de estos provocan que fluya al exterior. Las heridas externas provocan una mayor producción de resina e inducen la formación de nuevos canales resiníferos (patológicos) en la albura.

La resina es tal mientras permanece en el árbol. Cuando es obtenida en su estado bruto se le denomina miera. Una vez purificada recibe el nombre de oleorresina. A la oleorresina se le separan sus componentes sólido (colofonia) y líquido (aguarrás), que tienen diferentes usos en el mercado (Tejedo, 1994).

En la primera mitad de este siglo la industria de la resina solamente producía colofonia y esencia de trementina a partir de la resina obtenida por cualquiera de las tres fuentes de obtención (miera obtenida a partir de las heridas hechas al árbol vivo, la extraída a partir de las maderas de los tocones y la obtenida por el fraccionamiento del tall-oil crudo), teniendo estos productos usos muy específicos y limitados.

Extracción de resina a través de picas o heridas al árbol vivo.

La miera: La fuente más antigua y hasta hace relativamente muy pocos años, la única que era utilizada para la obtención de resina. Se trata de la materia prima conocida vulgarmente con el nombre de resina, siendo segregada y

extraída mediante diversos sistemas de resinación de numerosas especies de pino repartidos por el mundo.

La exudación de la resina está íntimamente ligada con la cantidad de calor absorbida por los troncos de los pinos resinados y con la humedad ambiental.

La zona geográfica más idónea para el aprovechamiento de la resina aparece localizada en aquellas franjas de nuestro planeta en las que reinan en climas templados con veranos prolongados, calurosos y secos, así como en los subtropicales.

De ahí que prácticamente las regiones más productoras se hallan insertas en la banda que se extiende entre el trópico de cáncer (paralelo 23,27'N) y el paralelo 45 N de Burdeos, incluidos en ella se hallan las masas resinosas más importantes de España, Portugal, Francia, Grecia, India, Rusia, China, sudeste de EE.UU., México entre otros.(Claver, 1995 y González, 1996).

Extracción de resina mediante solventes orgánicos.

En EE.UU. en el año 1909 aparece la primera fábrica de productos resinosos, utilizando como materia prima los tocones y ramas ricas en resina. Estas resinas fueron extraídas con solventes orgánicos, en la actualidad se utiliza tolueno y la materia prima previamente astillada, esta extracción se realiza hasta su agotamiento práctico en resinosos. La operación de extracción consta de varios pasos:

- Arrastre de los aceites con vapor.
- Extracción de la resina con disolvente.
- Eliminación de la humedad.
- Arrastre con vapor del disolvente residual en las astillas.

El método seleccionado es la extracción de los productos líquidos y resinosos en un solo paso a presión. Para obtener mejores resultados en la extracción de la resina por un disolvente no miscible con el agua, es importante reducir al mínimo el contenido de humedad de las astillas, también son factores importantes, para una extracción eficaz, el tiempo de contacto, tamaño de las partículas, la calidad del disolvente, la temperatura y la presión. Las sustancias resinosas extraídas son posteriormente fraccionadas en aguarrás, colofonia y otros productos típicos de la industria tales como aceite de pino, dipenteno y otros hidrocarburos monocíclicos. En la década de 1960-1970 fundamentalmente en EE.UU. estos productos fueron perdiendo

progresivamente su importancia debido a la carencia de materia prima adecuada. Se considera que la producción representa hoy un 15-20% de la producción mundial. Sin embargo, el modernísimo procedimiento de entelado rápido de la madera, mediante tratamiento con fitocidas del tipo paraquat y diquat, abre nuevas perspectivas para el futuro de esta industria que se resiste a desaparecer y que requiere para su supervivencia el tratamiento de elevado tonelaje de materia prima, una complicada tecnología y costosas instalaciones. (Bellu, 1968; Gaviña, 1970 y Solis, 1993).

Obtención de resina mediante el fraccionamiento del Tall-oil

El tall-oil. Es a partir de 1910 y a iniciativa atribuida a suecos y noruegos cuando irrumpe en el mercado, el llamado aguarrás como subproducto de fábricas de papel por dicho procedimiento, sin causar, en aquellos momentos trastornos graves en el mercado mundial. Pero el cambio es prácticamente desde 1939 cuando la industria del papel en EE.UU., de manera contundente, intervienen en el sector de la resina influyendo de modo notorio y creando a partir de ese momento una nueva situación con las consiguientes remodelaciones, que rápidamente se han de establecer en las instalaciones clásicas y existentes para poder subsistir en un mercado muy diferente del existente hasta entonces, pues muchos países industrializados tales como Suecia, Noruega, Finlandia, Alemania, Inglaterra, Canadá, por citar los más importantes, se convierten paulatinamente de compradores en productores y aún en exportadores de los mismos, mientras que las producciones de EE.UU. y Rusia, por ejemplo, aumentan por otra parte notablemente influyendo como es lógico en los stocks, en los precios y clientela. (FAO, 1982 y Spinner; .1992). En la primera mitad de este siglo la industria de la resina solamente producía colofonia y esencia de trementina a partir de la resina obtenida por cualquiera de las tres fuentes anteriormente señaladas, teniendo estos productos usos muy específicos y limitados. A partir de entonces la industria de la resina ha experimentado transformaciones tales que permiten afirmar que solo se parece aquella, en que se continúa trabajando en la obtención de colofonia y esencia de trementina.

Las transformaciones tecnológicas operadas en esta industria han ocurrido en dos direcciones principales, por una parte en el perfeccionamiento de los

procesos de obtención de los productos primarios y por otra, en el desarrollo de nuevas tecnologías para obtener productos modificados de la colofonia y de la esencia de trementina que permitan buscar nuevas aplicaciones diversificando ampliamente sus usos.

Otra innovación importante ha sido la conversión de los procesos tecnológicos discontinuos en procesos continuos a partir de la instalación de baterías de alambiques y decantadores, por lo que se alcanzan substanciales crecimientos de la producción, sin que sea necesario incrementar la fuerza de trabajo por cada turno.

Los cambios introducidos en esta industria han permitido disminuir el tiempo del proceso con el consiguiente incremento de la producción, reducir la cantidad de trabajadores industriales directo con una elevada productividad, así como productos de adecuada calidad, entre otros resultados positivos. (Solis, 1993).

Desde el punto de vista ambiental esta no es una industria altamente contaminante. Su principal emisión es el humo que puede contener escapes de alguno de los componentes, tanto de colofonia como de esencia de trementina, sin embargo a través de un sencillo procedimiento de chimeneas y filtros se pueden eliminar a bajo costo estos gases tóxicos. (González, 1996).

1.1.1 Principales países productores de oleorresina.

La producción mundial de oleorresina proveniente de las tres fuentes casi se ha estabilizado entre 1.1 y 1.2 millones de toneladas en los últimos 20 años (en la tabla 1 se muestra la producción de 5 años), sin embargo la proporción de las tres fuentes de obtención a la que haremos referencia ha cambiado, así como los países productores. (Trujillo, 1995).

La resina obtenida a partir de la extracción de los residuos y tocones de madera ha disminuido considerablemente con relación a las otras dos fuentes, lo que tiene como causas principales, la utilización de estos residuos en otras producciones económicamente más ventajosas, la carencia de materias primas adecuadas y sus costos superiores a los de la resina obtenida como subproducto en la fabricación de pulpa para papel, ya que utiliza una complicada tecnología y costosas instalaciones. El mayor productor es EE.UU. que aporta aproximadamente el 45% del total mundial.

Tabla 1. Producción mundial de resina (miles de toneladas).

Países		1990	1991	1992	1993	1994 (E)
<i>PRC</i>		<i>330</i>	<i>343</i>	<i>419</i>	<i>435(E)</i>	<i>390(E)</i>
USA	Oleoresina del árbol vivo	2	2	2	1	1
	Resina de madera	40	38	35	35	35
	Tall-oil-resina	242	239	242	260	257
	TOTAL	284	279	279	296	293
Europa	Portugal	71	59	33	29	35
	Otros países	11	5	5	4	3
	Escandinavia (tall-oil)	58	58	63	65	64
	Otros países (tall-oil)	27	27	25	27	26
	Total	167	149	126	125	128
América Latina	México	27	23	28	25	25
	Brasil	50	48	45	40	40
	Argentina	21	23	22	21	21
	Otros países	12	13	13	13	14
	Total	110	107	108	99	100
	Indonesia	41	49	54	69	70
	India	17	24	26	26	26
	Japón	20	23	21	19	20
	Otros	11	11	12	11	13
Países que forman la URSS / Polonia (E)		160	145	145	140	140
Total ex east bloc	Oleoresina	593	600	659	674	638
	Resina de la madera	40	38	35	35	35
	Tall-oil-resin	347	347	351	371	367
	Total	980	985	1045	1080	1040
Total Mundial		1140	1130	1190	1220	1180

Fuente: La unión resinera española, S.A.

La producción de Tall-oil aunque aparece por primera vez en el mercado en 1910, no es hasta finales de la década del 30 que comienza a influir y presionar de manera contundente a la industria tradicional de resina, que a partir de este momento, tiene que competir con la potentísima y expansiva industria papelera . para la que el Tall-oil es tan solo un subproducto.

Actualmente la producción de Tall-oil continúa un proceso expansivo, paralelo, aunque no proporcional a la creciente fabricación de papel KRAFF, además lucha contra serias dificultades, tales como la carencia y tamaño de sus instalaciones y sobre todo con la búsqueda de mercados a los aceites grasos que acompañan como viejos camaradas a los productos resinosos a que da lugar.(Vignote, 1996 y Pérez , 1995).

El mayor productor de este tipo de resina es EE.UU., el que aporta cerca del 70% de la producción de Tall-oil mundial, el resto proviene de Europa y Japón. En los últimos años el crecimiento de la producción mundial ha sido generado por los productores de EE.UU.. Mientras que en Europa se ha mantenido

estática, cuyo incremento depende por una parte del perfeccionamiento de la eficiencia de las tecnologías y por otra de la posibilidad de importar Tall-oil de muchos países donde todavía se quema. (Claver, 1995).

Regionalmente también se observan cambios en el volumen de resina obtenida de cada fuente, pudiendo actualmente distinguirse como mayores productores de oleoresina o miera a los países subdesarrollados, mientras que los desarrollados son los mayores productores a partir de las dos fuentes restantes.

La producción de resina extraída de árboles vivos es intensiva en necesidad de fuerza de trabajo, siendo su costo entre el 50 y 80% del costo de la producción total. Este incremento en los costos de las fuerzas de trabajo, unido a la reducción de la disponibilidad de esta en los países desarrollados primeros productores de resina, ha conducido a un decrecimiento sustancial del abastecimiento de miera a partir de esta fuente por parte de los mismos como es el caso por ejemplo, de España que de exportador se ha convertido en importador de resina para su procesamiento industrial. Trasladándose la obtención de esta materia prima a los países subdesarrollados donde la disponibilidad de fuerza de trabajo, a bajo costo, es elevada.(Rebollo, 1994) . Actualmente China es el mayor productor mundial de resina, aportando una tercera parte de la producción de colofonia y el 17% de esencia de trementina, seguido de Indonesia, Portugal, Brasil y México, los que se han convertido recientemente en grandes productores. (Solis, 1993).

Otra característica de la producción mundial y su distribución es que debido al bajo nivel de desarrollo de estos países que han surgido como fuertes productores, la producción solo llega hasta la industria de transformación primaria, es decir, la obtención de colofonia y esencia de trementina se exporta esto como materia prima para las industria de los países desarrollados, donde existen las instalaciones para obtener las colofonias modificadas, que por su elevado valor agregado se cotizan a altos precios en el mercado internacional, resultando para estos países más barato importar que producir nacionalmente la colofonia que es la materia prima básica.

En Europa Occidental por ejemplo la capacidad total instalada de derivados de colofonia es aproximadamente de 290 000 t, mientras que la producción mundial de colofonia es de 907 000 t (ver figura 3). (Tejedo, 1994).

1.1.2 Situación de la producción de resina en Cuba

Entre los principales objetivos que se perseguían con estas producciones se encontraban:

- Comenzar la creación de una cultura productiva relacionada con la organización, normalización, manipulación y comercialización de este producto entre los obreros y técnicos forestales del país.
- Iniciar la producción de un rubro que en una primera etapa podría generar ingresos en divisas por su explotación y en una segunda etapa sustituir importaciones de colofonia y esencia de trementina a partir del procesamiento industrial de la oleorresina.

La actividad de resina en Cuba no constituye hasta el momento un sector de actividad independiente, según el clasificador de actividades económicas del país.

Clasificando las actividades de campo (extracción de oleorresina) por el sector silvicultura y la producción industrial por el sector industrial, rama industrial forestal y elaboración de madera, subrama: la extracción de productos forestales.

Esta clasificación se basa en la ubicación de las empresas en dependencia de la actividad principal que en ella se desarrolla, por lo que teniendo en cuenta el carácter emergente de la producción de resina, no aparece ni siquiera como actividad importante dentro de la subrama aludida.(González , 1996)

No obstante e independientemente del lugar que dentro de las empresas forestales, agropecuarias e industriales, tenga la producción de oleorresina y sus productos tienen un mercado bien definido y diferenciable del resto de los productos de estos sectores.

Aunque se tienen antecedentes relacionados con la extracción de resina entre el 1930-1949 en la Provincia de Pinar del Río y a principios de siglo en la región de Pinares de Mayarí, así como también en la zona de Mantua, a finales del siglo pasado, no es hasta 1985 que comienza su producción organizada.

La Tecnología que se establece para esta producción es según Betancourt (1980), la denominada Tecnología o Sistema Alemán, la que fue investigada desde 1975 hasta 1980, en los pinares de Cajalbana, en *Pinus caribaea* y en Viñales, en *Pinus tropicalis*.

Esta Tecnología se fundamenta en los siguientes parámetros:

- Resinar árboles con diámetros a partir de 18 cm.
- Resinar 2/3 de la circunferencia, dejando un paso de vida 1/3.
- La dirección de las picas es descendente.
- El ancho de la pica es de 1 cm.
- La profundidad de la pica es de 5 mm.
- El ángulo de la pica con el canal central es de 60 grados.
- Intervalo entre picas es 7 días.

A partir de la Tecnología anterior cada árbol produce un promedio entre 3 y 3,5 Kg. de resina por año, lo que equivale a una producción por ha., como mínimo, de 1 t.

Con la aplicación de una organización de la producción, basada en la vinculación del obrero al área, Betancourt y Lara (1990) demostraron que es posible producir en promedio entre 15 y 18 T de resina por el período de un año.

Inicialmente la producción comenzó por la provincia de Pinar del Río, en las empresas forestales, por encontrarse en ellas el mayor potencial de pinos del país, extendiéndose paulatinamente a otras empresas. Actualmente realizan actividades de resinación un total de trece empresas, las que se señalan en la tabla 2 (MINAGRI, 1993; Mesa, 1998).

TABLA 2. Empresas que realizan actividades de resinación en el país.

Empresas	Provincia
EFI Macurije	Pinar del Río
EMA La Palma	Pinar del Río
EFI P. del Río	Pinar del Río
EMA Viñales	Pinar del Río
EMA Minas de Matahambre	Pinar del Río
EFI Isla de la Juventud	Isla de la Juventud
EFI Matanza	Matanza
EFI Cienfuegos	Cienfuegos
EFI Villa Clara	Villa Clara
EFI Camagüey	Camagüey
EFI Mayarí	Holguín
EMA Il-Frenre	Santiago de Cuba
EFI Baracoa	Guantánamo

Fuente: Mesa, M. II Congreso Forestal, 1998

Como se muestra en el tabla No 3 hasta 1989 se produjo alrededor del 50% del total producido de resina, obteniéndose incrementos de manera sostenida cada año, lo que demuestra que se estaba asimilando favorablemente esta tecnología, sin embargo, a partir 1990 se produce una caída brusca de los niveles productivos, que tiene como punto mínimo 1993, observándose en 1994 una ligera recuperación por año, llegando a ser de 610 toneladas en el año 1997, esta recuperación se debe fundamentalmente, a la atención mas directa y al apoyo Institucional con respecto a la política, estrategia y planes de producción, unido a una mejor organización de la producción, atención y estimulación a los obreros de estas áreas (Mesa, 1998).

TABLA 3. Comportamiento de la producción de resina en el periodo 1985-1997.

Año	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997
Producción	68	250	852	1143	1191	951	731	285	182	208	253	432	610.1

Fuente: Mesa, M. II Congreso Forestal 1998

Para este vertiginoso descenso observado en los primeros años de la década del 90, se señala como causa general: La falta de recursos como tanques y otros insumos, desestímulo a la producción a partir de la reforma de precios mayoristas efectuados en 1992 y bajos rendimientos por ha. resinadas, lo cual no ha permitido mantener estabilidad entre los resineros.(Betancourt , 1994)

Según plantea el MINAGRI, en el Programa de Desarrollo Económico Forestal hasta el año 2015, a partir de los pinares existentes y explotando todas las áreas a talar con cinco años de antelación, se estima que la producción de resina tendrá el comportamiento siguiente:

TABLA 4 Estimado de la producción de resina hasta el año 2015

Periodo	Superficie anual (Mha.)		Rendimiento Ton/ha	Potencial de Prod. (Ton.)
	A. talar	A. resinar		
97-2000	1250	6000	0,6	3600,0
2001-05	1700	8500	0,7	6000,0
2006-10	2200	11000	0,9	10000,0
2011-15	3400	17000	0,9	15000,0

Fuente:MINAGRI, Programa de Desarrollo Económico hasta el año 2015

El potencial de producción anual de resina estimado hasta el año 2015, muestra que existe superficie de masa boscosa en el país como para acometer ambiciosos planes, tanto de extracción como de inversión en la industria de transformación primaria, para hacer frente a la demanda nacional de estos productos. tabla 4 (MINAGRI, 1997).

Teniendo en cuenta lo anterior la producción de resina para suplir las necesidades de sus derivados, estaría dada por los niveles de consumo per cápita de colofonia. Estos niveles para la década del 80 fue en Cuba de 0,5 Kg/ per cápita. En la década del 90 bajó de forma brusca y aún se encuentra en niveles muy bajos, que no cubren las necesidades Nacionales de los productos consumidores de derivados de la resina. Existe un nivel de importación de colofonia muy bajo que no satisface las necesidades en productos de primera necesidad .

Teniendo como base la década del 80, así como el incremento de la población y la variante de un nuevo nivel posible, según el desarrollo esperado a partir del año 2000, se valora las necesidades para un 0,75 Kg/per cápita, resaltando la estimación de la demanda de colofonia y las necesidades de la producción de resina para 0,5 Kg per cápita. Ver tabla 4a.

Tabla 4a Estimado del consumo de colofonia per cápita hasta el año 2010

Año	Colofonia		Resina de Pinus 0,5 Kg /per cápita
	0,5 Kg / per cápita	0,75 Kg / per cápita	
2 000	5 764	8 647	7 685,33
2 001	5 779	8 699	7 732,00
2 002	5 827	8 741	7 769,33
2 003	5 863	8 795	7 817,33
2 004	5 892	8 838	7 856,00
2 005	8 879	8 879	7 893,33
2 006	5 948	8 922	7 930,67
2 007	5 977	8 966	7 969,33
2 008	6 006	9 009	8 008,00
2 009	6 034	9 095	8 045,33
2 010	6 063	9 095	8 084,00

Fuente: Mesa, M 1998 II Congreso Forestal

Por lo tanto en nuestro país, la tarea principal sería: estudiar, organizar y orientar la fabricación de productos resinosos y de acuerdo con su demanda en mercados nacionales e internacionales que sean factibles, producir con las materias primas nacionales, mediante la instalación de plantas que reúnan todos los elementos necesarios para su buen funcionamiento.

Esto implica estudios de posibilidades de mercados, procesos industriales, selección de materias primas, equipamientos, tipo de financiamiento, determinación de la capacidad que se debe instalar y puesta en marcha de las mismas.

La gran demanda de colofonia y aguarrás como materias primas y productos derivados de estos, abre buenas perspectivas a este tipo de industria que vendrá a contribuir con sus instalaciones, al desarrollo económico de la provincia (Betancourt, 1993)

Situación de la industria resinera en Cuba.

Hasta el año 1993 la resina extraída de los árboles vivos, no recibía ningún procesamiento industrial, de ahí que fuera comercializada en su forma natural.

En 1992 como parte de las medidas para estimular la producción y satisfacer en alguna medida las necesidades de colofonia, el MINAGRI inició un plan de inversiones en las empresas de las provincia de P. del Río, dirigido a construir cuatro pequeñas plantas artesanales para la destilación de la resina y poder obtener los productos primarios de esta.

Estas plantas fueron construidas en la empresas La Palma, Viñales, Minas de Matahambre y Macurije, a un costo que osciló entre \$2500 y \$3000 cada una, con una capacidad de 80 toneladas anuales de resina, para una producción de 36 toneladas de colofonia y 7,2 toneladas de esencia de trementina aproximadamente.

Estas plantas artesanales se basan en el sistema más antiguo de destilación, que se conoce como sistema a fuego directo. Estas plantas presentaron una serie de dificultades en la práctica, que no fue posible estabilizar la producción. Al no existir ningún tipo de sistema para la regulación de los parámetros (presión y temperatura), así como tampoco se realizaba el filtrado, la colofonia obtenida era de muy baja calidad, presentando un alto porcentaje de impurezas. Influyó además:

- Falta de recursos materiales, como llaves de vapor, manómetros y otros accesorios necesarios para el funcionamiento de las plantas.
- Inexperiencia y falta de conocimientos en este tipo de producción por parte de los obreros y dirigentes.
- Falta de las condiciones de seguridad adecuada, considerando que este es un producto inflamable, lo que motivó que todas estas plantas combustionaron y salieron de circulación.

Como resultado de las investigaciones con la resina de pino, en la UPR se elaboró una tecnología y se montó una Planta Piloto, para la destilación de la oleoresina, utilizando la destilación con arrastre de vapor de agua.

Haciendo uso de esta tecnología, en los predios de la empresa de Fertilizantes, ubicada en la Zona de Siete Matas, en la capital de la provincia de P del Río, se instaló la primera planta industrial de destilación de resina. La capacidad potencial promedio anual se estima en 1000 toneladas de resina cruda a procesar, lo que equivale a 750 toneladas de colofonia y 150 toneladas de esencia de trementina.

El costo total de la inversión de esta planta fue de 264,1 mp con un 82% de componentes en divisa . La planta estuvo funcionando alrededor de un año, presentando una serie de dificultades en el proceso, debido a una serie de violaciones tecnológicas de proceso original.

Entre los principales problemas tecnológicos que se señalan se encuentran:

- Los condensadores no tienen el tamaño adecuado para condensar el volumen de esencia de trementina y vapor de agua que se genera en el proceso.
- La temperatura del tanque procesador es inferior a la que se necesita en el mismo.
- No se logra estabilidad en el parámetro de presión de vapor directo dentro del tanque procesador.
- El sistema de filtrado instalado permite el paso de impurezas.
- Ausencia de un sistema de control de la calidad en todas las fases del proceso.

Todas estas dificultades en el proceso, trajeron como consecuencia que la colofonia obtenida fuera de mala calidad y la producción no fuera costeable, pues un proceso que debe terminar entre 2-3 horas duraba 8 horas.

Por todo lo anterior fue necesario parar la planta y hacer una inversión para mejorar todas estas deficiencias que presentaba la misma, después de hacer los arreglos pertinentes, la fábrica se encuentra en producción, pero aun no se ha resuelto el problema de los costos de producción.

Estas producciones se están destinando, fundamentalmente, para la industria del fósforo y la propia fábrica la utiliza también en la producción de barniz.

1.1.3 Empresas e Industrias en Cuba consumidoras de productos resinosos.

En el comercio internacional de productos resinosos el porcentaje de oleorresina es prácticamente insignificante, ya que la mayoría de los países productores la procesan a partir de la industria de transformación primaria, cuya tecnología es poco compleja, logrando un significativo incremento del valor agregado y por consiguiente un precio de venta económicamente ventajoso, tanto para la colofonia como para la esencia de trementina.

Los niveles de producción de olerresina no han permitido convertir a Cuba en un exportador de la misma, no superándose las 500 t anuales como promedio. La inestabilidad con relación a las entregas, debido a los incumplimientos de los niveles de producción, por parte de las empresas, en cuanto a plazos, cantidades y calidad ha impedido ocupar un lugar importante, en los segmentos de consumidores donde potencialmente se daban las condiciones para ello.

Por otro lado esta situación ha impedido crear y consolidar una imagen favorable sobre Cuba como exportador de resina cruda, que puede tener repercusión negativa en el futuro, aún cuando se establezca la producción internamente y se esté en condiciones de cumplir con las entregas.

El mercado interno de productos resinosos hasta el año 1959 era abastecido casi totalmente por los EE.UU.

A partir de esta fecha y al igual que todo nuestro comercio exterior fue abastecido de la antigua Unión Soviética, completada con pequeñas cantidades provenientes de China, México y otros países. En total se estima que las importaciones anuales se movían entre 2000-3000 t de las cuales existía un convenio con la Unión Soviética renovable cada quinquenio para la entrega de 2200 toneladas anuales.

Con el inicio del período especial se produce una brusca contracción de las importaciones, así como una diversificación de los proveedores.

La esencia de trementina por su parte no sobrepasaba las 100 t anuales, cayendo a niveles inferiores a 40 t a partir de 1989.

Como se conoce la producción de todas estas industrias se redujo significativamente a partir de esta fecha, debido a la carencia de materias primas y recursos financieros para adquirirlas en otros mercados. (MINAGRI 1993, MAPRINTER).

Entre los principales consumidores nacionales de los productos resinosos se encuentran:

- Suchel: esta industria utiliza la colofonia y la esencia de trementina en la fabricación de jabón, betunes, pulimentos, entre otros.
- Fábrica de pinturas: para la fabricación de diferentes pinturas y barnices.

- Fábrica de papel: Se utiliza como adhesivo, es un consumidor importante, desde 1986 consumían casi toda la resina cruda que se destinaba al mercado nacional en sustitución de colofonias importadas. A partir de 1994 esta industria no emplea ni resina cruda ni colofonia natural, sino una colofonia modificada llamada Collodin que se importa de España para la producción de papel de primera calidad, absorbiendo solo pequeñas cantidades de colofonia natural para el resto de su producción.
- Fábrica de fósforo: es un alto consumidor de colofonia para sus producciones especializadas.
- Fábrica de pegamento: utiliza colofonia en más de un 30-40% de los tipos de pegamentos que fabrican.
- MICONS: es un consumidor de esencia de trementina para el pulimento de granito en superficies de calidad, tiene grandes talleres de enrollado de motores eléctricos, consumiendo significativas cantidades de barniz electroaislante para el barnizado de los enrollados, además de ser un alto consumidor de diluyente para barniz y de tensoactivo para la emulsión diesel agua por la cantidad de equipos de petróleo que posee.
- Fábrica de semiconductores: presenta un alto consumo de esencia de trementina para las producciones secundarias que realiza, así como del barniz electroaislante para el barnizado de las placas en los equipos electrónicos que construyen para el mercado nacional e internacional.
- MINSAP: es un consumidor medio de esencia de trementina para sus investigaciones y algunas producciones en esta rama.
- MININT: esta institución tiene una producción constante de un grupo de productos para satisfacer las necesidades crecientes de este organismo, como son las pequeñas plantas de fabricación de jabón, pulimentos, betunes, zapatos de trabajo, desinfectantes, entre otras, utilizando para estas producciones colofonia y esencia de trementina.
- FAR: Es un consumidor medio de colofonia para la fabricación de jabón, además es un alto consumidor de barniz electroaislante, para el barnizado de la gran cantidad de equipos eléctricos y automotriz que posee. También utilizan considerables volúmenes de diluentes para usarlo con el barniz y para la limpieza de la grasa de los equipos de guerra.

- MINAGRI: Es uno de los principales consumidores de barniz electroaislante y diluyente para barniz por el alto potencial de equipos eléctricos que poseen y de tensoactivo para la emulsión diesel agua pues poseen un enorme potencial de equipos de petróleo para la actividad cañera, forestal y agropecuaria.

Otros consumidores ocasionales los son las industrias del vidrio, minería, industrias locales del Poder Popular, Fábrica de Piezas de Repuesto, DATINSAC, INDER entre otros.

1.2 Procesamiento de la oleorresina de *Pinus sp.*

En el mundo se conocen principalmente tres procesos diferentes para efectuar la destilación de la resina cruda y obtener sus productos primarios, estos son:

- Sistema de fuego directo.
- Sistema al vacío.
- Sistema de arrastre con vapor de agua.

El sistema de fuego directo es el más antiguo porque fue el primero que se utilizó con este propósito, aunque se estuvo usando de manera generalizada hasta mediados de siglo. Estas instalaciones llamadas también corrientes, se caracterizan por poseer pequeñas capacidades y debido al bajo nivel de complejidad tecnológica se construyen con carácter extensivo lo más cerca posible de las áreas de bosques productores de resina. En China por ejemplo, había 400 de estas pequeñas plantas en la década del 50 y en España 70.

En esencia el proceso productivo consiste en colocar el destilador sobre una hoguera de ladrillos y calentarlo por el fondo con leña u otro tipo de combustible, de ahí su nombre. Como promedio el proceso demora alrededor de dos horas, el aceite de trementina es destilado y el residuo que queda en el depósito es la colofonia.

A partir de las décadas del 40 y el 50 y producto de la entrada en el sector de los resinosos a escala mundial de nuevos competidores, con nuevos productos, por una parte y el desarrollo de las industrias consumidoras de éstos por otra, fue necesario que se iniciara un acelerado proceso de reconversión de esta industria, amenazada con ser sacada del mercado debido a la utilización de métodos de fabricación obsoletos con los que se obtienen productos no

competitivos, así como bajo rendimientos en el aprovechamiento de la materia prima. (Clemente, 1960; Claver 1995 y Rebollo 1994).

Destilación por vacío

Este proceso se consigue, haciendo disminuir la presión que el vapor de la esencia de trementina ha de vencer.

Las presiones a las que se trabaja oscilan entre 60 mm de Hg y 100 mm de Hg. Con estas presiones a 155°C aun queda un 3.85% y un 5.22% respectivamente de esencia de trementina sin destilar.

Esto no puede quedarse así, pues se pierde rendimiento y las colofonias son de la calidad más mala, pero tampoco se puede bajar más la presión (por motivos económicos) ni aumentar la temperatura (por motivo de calidad).

La solución de este problema es inyectar un poco de vapor de agua en el momento en el que la esencia de trementina deja de evaporarse, y así agotar todo el aguarrás que quedaba en la oleorresina.

La búsqueda de nuevas tecnologías pasó por varias etapas, ya que a mediados de siglo, el sistema de destilación a fuego directo había sido descartado, el sistema *de vacío* debido a su exigencias con relación a la escala de producción y los residuos de aguarrás que quedaban en la colofonia, no era generalizable, por lo que se continúa trabajando hasta llegar al sistema con arrastre de vapor que es el de uso más generalizado.

Este a diferencia de los anteriores, permite aprovechar los efectos de las economías de escala, así como obtener la calidad que se desee en los productos finales, ya que los parámetros del proceso se pueden regular, además de un aprovechamiento de la materia prima. (Industria Resinera Española, 1995).

En esencia el proceso productivo debe contar con las siguientes etapas:

- Etapa de mezclado.
- Etapa de filtrado.
- Etapa decantado.
- Destilación
- Clasificación en función de la calidad del producto final.
- Envasado.

La etapa de mezclado tiene como objetivo homogeneizar la miera u oleorresina, fluidificarla y realizar el primer filtrado.

En esta fase preparatoria, con el propósito de lograr una mayor fluidez, homogenización y purificación de la oleorresina en su entrada al proceso se han introducido varias operaciones relacionada con el mismo.

En un tanque preparatorio limpio y vacío se vierte la masa de oleorresina para la realización del mezclado y se le añade aguarrás en una proporción de un 15-20% de la masa a preparar y un 10-15% de sulfito de sodio y cloruro de sodio, estas proporciones pueden variar en dependencia de la solidez de la materia prima. Haciendo funcionar un agitador para acelerar la dilución e incidiendo el aumento de la temperatura entre 65-75°C. (De la Vega Roman, 1982.)

Etapa de filtrado

El filtrado por su parte se ha extendido a varias etapas del proceso y su realización en todas ellas depende de la calidad de la materia prima y la calidad que se desee obtener en el producto final. En general se efectúa a la salida del tanque preparatorio, seguidamente en un filtro autoclave y después en filtro con mallas finas que pueden ser el filtro portugués o filtro sport americano.

En el caso de que la materia prima tenga una coloración determinada, esta se controla a partir de la adición de ácido oxálico.

Se hace un lavado con agua caliente para eliminar impurezas solubles en agua, (paso imprescindible si han utilizado estimulante ácidos en la extracción de resina de los árboles vivos); antes de entrar en el proceso de decantación. (Solis, 1993).

Etapa de Decantado

La solución preparada se deja en reposo por 24 horas, en los tanques de preparación, al cabo de un tiempo determinado se deposita en el fondo de éste una parte de agua (por su mayor densidad que la de la solución) e impurezas sólidas, como tierra y hojas, quedando en la parte superior del tanque, la solución de la oleorresina y el aguarrás utilizado en la preparación, las que aún tiene impurezas sólidas y agua. Durante este reposo el agua es absorbida por una bomba de aspirante. Una vez que se ha extraído de los tanques de preparación la materia prima preparada, queda en el fondo de estos una

mezcla de agua, lodos, hojas, cortezas, con algo de resina no disuelta (De la Vega Roman 1982).

Destilación

Esta fase tiene como objetivo separar el aguarrás de la colofonia a través de la destilación con arrastre de vapor de agua.

La solución de resina, aguarrás y agua es bombeada de los tanques de decantación a un alambique calentado con vapor de agua, que es el lugar donde se realiza la destilación. Los alambiques son instalaciones metálicas de acero inoxidable, de forma cilíndrica, que en su interior posee un serpentín por donde circula el vapor de agua. La capacidad de estos reactores varía de acuerdo con el modelo, desde 300 hasta 6000 Kg. Solis, 1993.

- Clasificación en función de la calidad del producto terminado.

Dentro de la actual concepción de la calidad en la producción, el control de la misma fija su atención en el control de ensayos en productos terminados.

Después de terminado el proceso de destilación, se extrae la colofonia en los moldes, de acuerdo a los colores que presenta la misma, colores claros y oscuros. Posteriormente se analizan en los laboratorios de control de la calidad, los indicadores que determinan la calidad de esta sustancia y de acuerdo a su calidad será el precio de las mismas. (Trujillo, 1995)

Envasado

Al culminar el proceso de cocción de la colofonia esta pasa por unos conductos calentados con vapor de agua, en estas condiciones la colofonia se envasa en moldes de lámina galvanizada, los que se llenan a pesos fijos, por lo general, son de 100 Kg; 235 y 242 Kg brutos, este tipo de envases se usan para la colofonia de exportación. La que se utiliza para el consumo nacional se utilizan huacales de madera y bolsas de papel Kraft

Por otra parte el aguarrás obtenido puede estar emulsionado con agua y es necesario pasarlo por unos filtros de cal viva o sal común anhidras que detiene el agua coloidal; para su comercialización o embalaje, se envasa en recipientes de 200L, en recipientes plásticos de 18 L, o bien por medio de tanques plásticos. (De la Vega Román, 1982).

Las partes del proceso donde mayores cambios se han operado han sido en la fase preparatoria, la fase de filtrado y los controles de calidad. En relación con

los controles de calidad, estos se han establecido tanto a la entrada, como a la salida y durante el proceso, con el propósito de estandarizar el mismo y obtener un nivel de calidad uniforme en los productos finales en correspondencia con el fin para el que se destine. Para esto han sido montados pequeños laboratorios, se ha automatizado totalmente las etapas de decantación y destilación así como se ha introducido el empleo de materiales en la elaboración de todo el equipamiento para que no puedan ser atacados por los ácidos resínicos de la colofonia, trabajándose con acero inoxidable y plásticos reforzados. (De la Vega Roman, 1982).

Otra innovación importante ha sido la conversión de los procesos tecnológicos discontinuos en procesos continuos a partir de la instalación de baterías de alambiques y decantadoras, con lo que se alcanzan substanciales crecimientos de la producción sin que sea necesario incrementar la fuerza de trabajo por cada turno.

Los adelantos tecnológicos introducidos en esta industria han permitido; disminuir el tiempo del proceso con el consiguiente incremento de la producción, reducir la cantidad de trabajadores industriales directos con elevada productividad, así como productos de adecuada calidad, entre otros resultados positivos. (Trujillo 1995).

1.2.1. Proceso tecnológico para la destilación de la oleorresina de *Pinus sp.*

El objetivo de la planta industrial resinera consiste en la separación por destilación, con arrastre de vapor de agua de los componentes de la oleorresina (colofonia y esencia de trementina). Ninguna de estas dos sustancias son puras, por tanto, sus puntos de ebullición no son exactos, sino que tienen un entorno; así la esencia de trementina de 156-158 °C y la colofonia de 310-315°C lo que permite, en consecuencia, separar la esencia de trementina o aguarrás en estado de vapor, la que puede condensarse en refrigerante y obtener la colofonia fundida por la parte inferior del reactor. (De la Vega Roman, 1982).

La capacidad de los tanques reactores varía de acuerdo al modelo, desde 300 Kg. hasta 6000 Kg., generalmente se encuentran recubiertos con material aislante del calor.

La oleorresina tiene aproximadamente un 64-70% de colofonia y de un 16-20% de aguarrás y para esta composición su punto de ebullición es de 180°C, pero conforme va desapareciendo el aguarrás, este punto de ebullición se eleva (Ley de Raúl), hasta el caso límite en que no haya esencia de trementina, en cuyo caso el punto de ebullición es el de la colofonia. Según la Ley de Dalton. La tensión de vapor de una mezcla miscible es la suma de tensiones parciales de los componentes de la mezcla.

Entonces si se destila con gases inertes (no se usan por ser muy costosos) o con agua (lo más usual) la tensión de vapor de la mezcla agua-esencia de trementina será la suma de las tensiones de vapor parciales (ver fig. 1). Con lo cual se destila a la temperatura $x < 100^\circ\text{C}$. (Otaño, 1996).

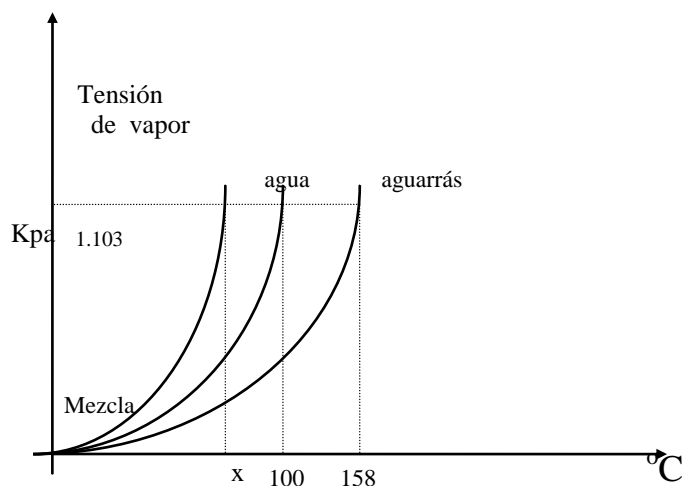


Fig. 1 Tensión de Vapor.

como $\frac{g}{g'} = \frac{M(x)f}{M(x')f'}$ siendo g: masa del aguarrás; M(x) su masa molar
f: tensión de vapor del aguarrás.

luego $g = \frac{136}{18} g' \frac{f}{f'} = 7,5 \frac{g' f}{f'}$; g': masa del agua ; M(x'): masa molar = 18.
f': tensión de vapor del agua.

como $\frac{f}{f'} < 2 \Rightarrow g < 15g' \Rightarrow$ para poco g' se obtiene un valor alto de g

Así pues, con la adición de agua se conseguirá que la destilación de la esencia de trementina este por debajo de los 100°C. Lo que en realidad se hace en las fábricas y plantas piloto, es añadir vapor de agua en lugar de agua, con el fin de no elevar demasiado la temperatura y de destilar toda la esencia de trementina existente. (Virchir, 1971).

En el proceso de destilación industrial se realiza en una serie de etapas, ver fig.2. La preparación de la resina tiene como objetivo acondicionarla para la eliminación de impurezas, para la destilación que se realiza en tanques forrados de acero inoxidable cuya sección transversal, generalmente circular, localizados en un nivel más bajo que las salidas de los tanques de almacenamiento, denominados, tanques de preparación de capacidades variables y más comúnmente de 14m^3 . En estos recipientes vacíos y limpios, se vierte aguarrás de un 20 a 30 % de la resina (1,6 a 2,5 toneladas de aguarrás para 8 toneladas de oleoresina). Antes de añadirle la resina si le adiciona 12 kg de sulfito de sodio anhidro, y 12 kg de cloruro de sodio, mezclando estas sustancias a medida que va entrando la oleoresina, posteriormente se le aplica calor a través del vapor de agua hasta alcanzar una temperatura de $65 - 75\text{ }^{\circ}\text{C}$. (esta fase requiere aproximadamente 90 minutos). Al alcanzar esta temperatura se inicia el agregado de agua fría (1000 - 2000 L) y durante el tiempo que dura la entrada de agua (3 -5 min.)

Terminada esta operación se deja en reposo la masa tratada durante 2 horas, para que las impurezas sólidas y algo de agua se depositen en el fondo del tanque, otras impurezas (cortezas, virutas, insectos etc.) flotan y son extraídos de esta superficie.

La solución constituida por resina disuelta en aguarrás, con algo de agua e impurezas es filtrada para eliminar esta última. Esta masa es bombeada a otros tanques donde está 24 horas de reposo. Una vez que se ha extraído de estos tanques, queda en el fondo hojas, agua, pedazos de corteza, lodo, etc.

La materia prima preparada anteriormente es bombeada a los alambiques, calentado con vapor de agua, que es el lugar donde se realiza la destilación. Los alambiques son instalaciones metálicas de acero inoxidable de forma cilíndrica, que en su interior poseen un serpentín, por donde circula el vapor de agua y un borboteador de vapor. La capacidad de estos recipientes varía con el modelo, desde 500 kg hasta 6000 kg

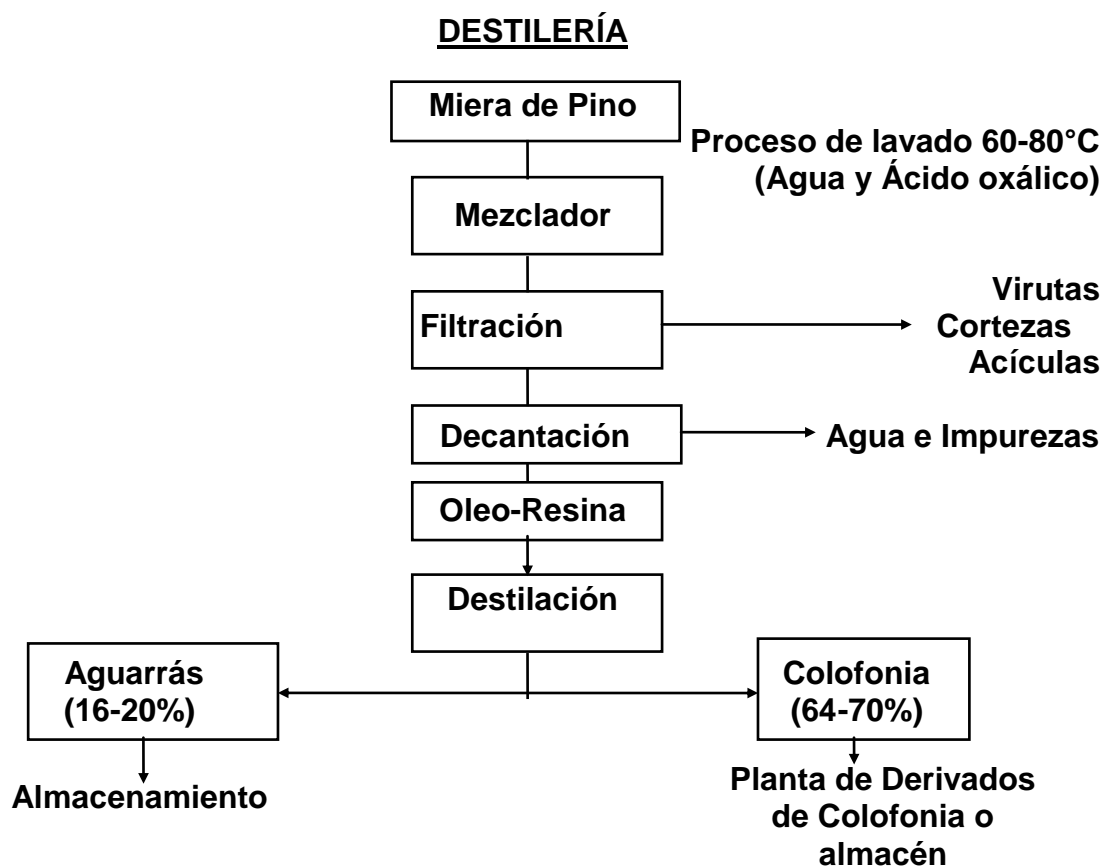
Una vez el alambique se encuentra cargado se inicia el aumento paulatino de la temperatura por medio de la inyección de vapor en el serpentín. Cuando la temperatura alcanza $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ para la cual se requiere un tiempo de 20 minutos, el aguarrás comienza a vaporizar, se borbotea con vapor de agua para hacer

que este arrastre el vapor de aguarrás hacia el conducto superior de salida, alcanzando esta fase una temperatura de 140 °C. Los vapores de aguarrás y agua son conducidos a un condensador (esta fase se cumple entre 50 y 60 minutos), posteriormente se eleva la temperatura hasta aproximadamente 160 °C, para expulsar el agua retenida en la colofonia, momento en el que termina la destilación de la resina y cocido de la colofonia. Simultáneamente a este proceso los vapores de aguarrás y agua son condensados y pasan a los florentinos donde son separadas ambas sustancias.(De la Vega Roman, 1982). El procedimiento clásico de destilación es por arrastre de vapor de agua. El proceso se realiza en un tanque reactor cilíndrico enchaquetado de un volumen de 300 L. de oleoresina, provisto de un serpentín que tiene la función de hacer llegar al vapor directo a toda la masa de resina a tratar, consta además de un agitador mecánico de propela que se mueve entre 8-15 r.p.m., para así mantener una transferencia de calor homogénea en la masa tratada. A través de la chaqueta del reactor se hace pasar el vapor hasta alcanzar una temperatura de 140 °C empezando a desprender aguarrás, simultáneamente se hace pasar vapor directo a la masa de resina hasta llegar a los 130-140 °C, concluido el tiempo necesario para separar a ambos componentes (50-60 min.) se elimina el vapor directo y se aumenta la temperatura hasta 160 °C, con el objetivo de eliminar el vapor de agua que queda remanente en el reactor, además del cocido de la colofonia.

El tiempo de cocción de la colofonia es de una hora, concluido este se recolecta en moldes adecuados para su enfriamiento y posterior almacenamiento en bolsas de papel multicapa o en sacos de nylon.

Simultáneamente al proceso en los reactores, los condensadores se encargan de la condensación de la mezcla de vapores de agua y esencia de trementina, los cuales son separados posteriormente en los florentinos, para su almacenamiento y posterior comercialización. (Pastor, 1993).

Figura 2. Diagrama de flujo en el proceso de destilación.



El sistema continuo francés y americano se basan en hacer pasar la oleorresina por unos tubos por donde se calienta hasta la temperatura de 170-180 °C. los tubos terminan en una cámara de expansión, donde la mayor parte del aguarrás se evapora pasando al condensador. El resto de la resina pasa a otra cámara de platos o de anillos Raschy, donde además de la temperatura se inyecta vapor.

Separado el aguarrás por evaporación, se le condensa por enfriamiento en un condensador a contracorriente. Condensando los vapores, debe separarse el agua en los florentinos. (Claver, 1995).

1.2.2 Productos obtenidos en el proceso de destilación.

Como se ha planteado, en el mundo se conocen principalmente tres procesos diferentes para efectuar la destilación de la oleorresina y obtener sus productos primarios, ellos son: sistema de fuego directo, sistema al vacío y sistema con arrastre de vapor de agua. Cualquiera que sea el sistema que se utilice los resultados serían la obtención de colofonia y esencia de trementina, productos

finales en este proceso, que constituyen la materia prima en la fabricación de resinosos. (Trujillo, 1995).

La calidad final de estos productos está definida, fundamentalmente, por la composición química de los elementos que la forman, que a su vez, depende de los siguientes factores:

- De la especie de la madera resinada . Este es el factor que influye más notablemente, dado que la composición química y sobre todo sus porcentajes varían muy notablemente de una especie a otra. (Solis, 1995).
- De los procedimientos utilizados en su obtención, así como el proceso que modifica la composición química o los porcentajes de los elementos constitutivos de la oleorresina, como consecuencia de la propia inestabilidad de dichos elementos. (Villalvaso, 1982).

Así, el porcentaje de ácido levopimárico decrece con el proceso de fabricación en beneficio del resto de los ácidos de tipo abiético.

1.2.2.1 Colofonia.

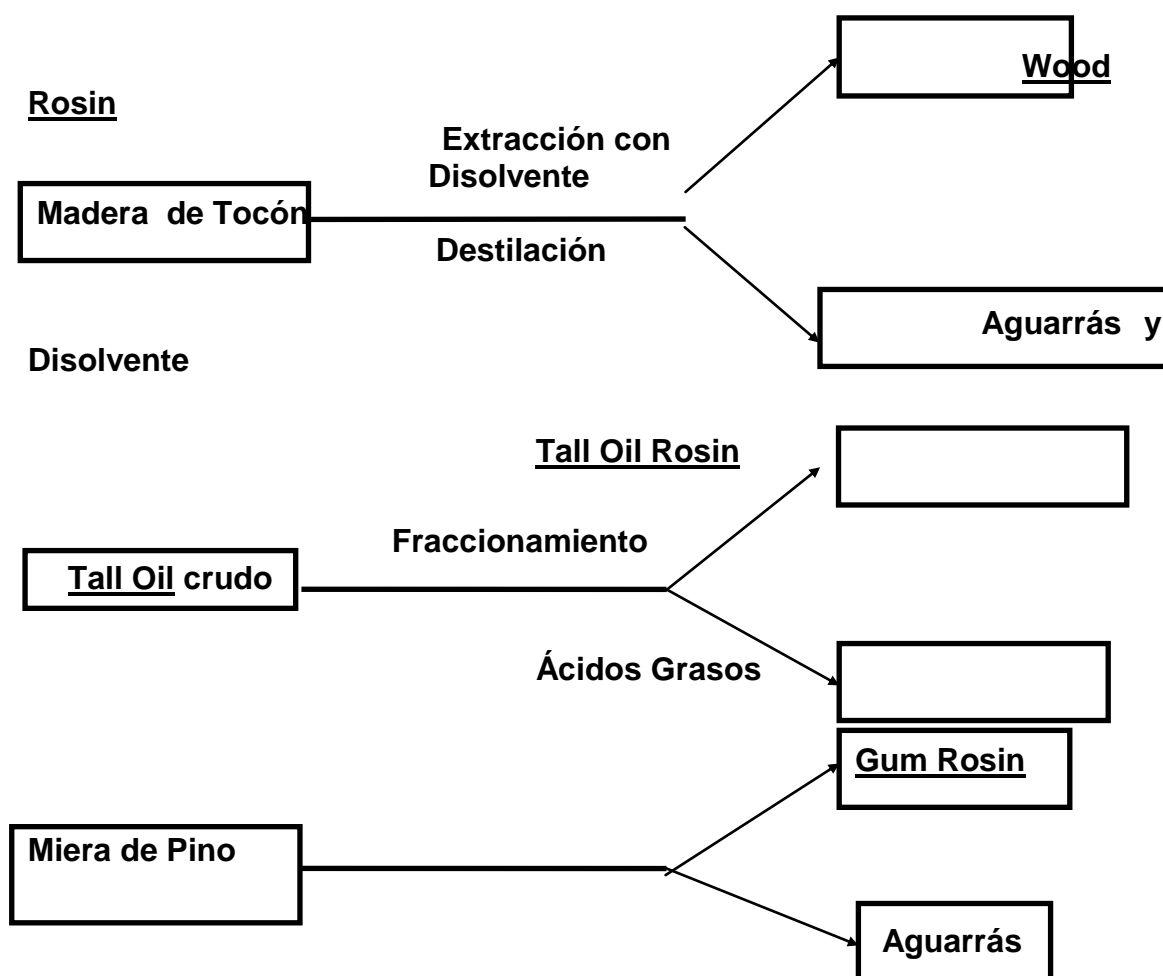
Colofonia: Es la fracción resinosa ácida de la oleorresina, constituida hasta un 90% de ácidos resínicos, cuya composición química veremos posteriormente. Es una sustancia sólida, de estructura vítrea, de coloración variable, según su calidad.

Sus características principales son las siguientes:

- Frágil.
- Densidad variable con el color, entre 1.070-1.121, aumentando con el color (desde amarillo pálido al café rojizo, casi negro)
- Punto de reblandecimiento entre los 70 y 80 °C.
- Soluble en aguarrás, benceno, alcohol, éter , acetona. Insoluble en agua.

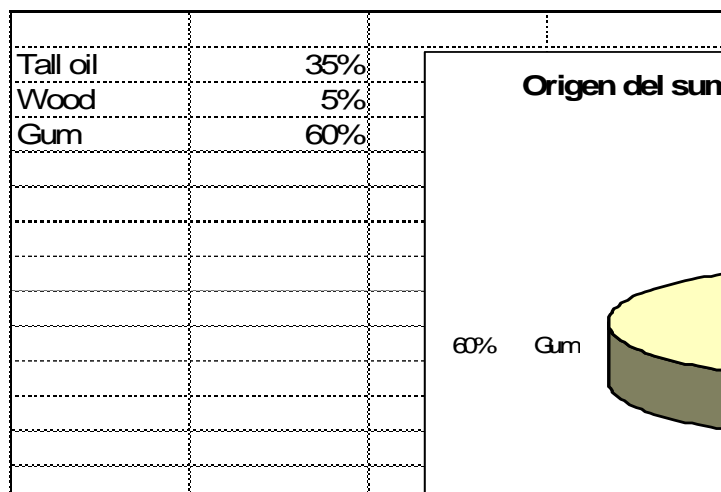
Por la acción del aire se oxida su superficie, a la luz y el calor se isomeriza, polimeriza o condensa gran parte de compuestos que la forman.

En función de su origen, podemos distinguir actualmente tres tipos de colofonia fabricadas industrialmente, como se expone a continuación:



Todavía la gum rosin (colofonia de miera) es la principal fuente de suministro en el mundo, con una participación de 60%(780 000 tm). La colofonia de tall oil que comercialmente era insignificante en la mitad de la década de los años 50 representa en este momento el 35% (414 000 tm) del total de la producción mundial, siendo la wood rosin (colofonia extraída de la madera) el 5% (93 000 tm) restante , según se muestra en la figura 3. (Claver, 1995 y Kolman, 1975).

La producción de pasta papelera se ha estancado e incluso ha retrocedido ligeramente en el último bienio y en consecuencia la disponibilidad de Tall oil bruto . sin embargo la producción de colofonia de tall oil se ha incrementado en un 2-3% anual como consecuencia de una mejora en la recuperación del mismo en las lejías negras y un aumento de rendimiento en el proceso de fraccionamiento . (Pérez, 1993).



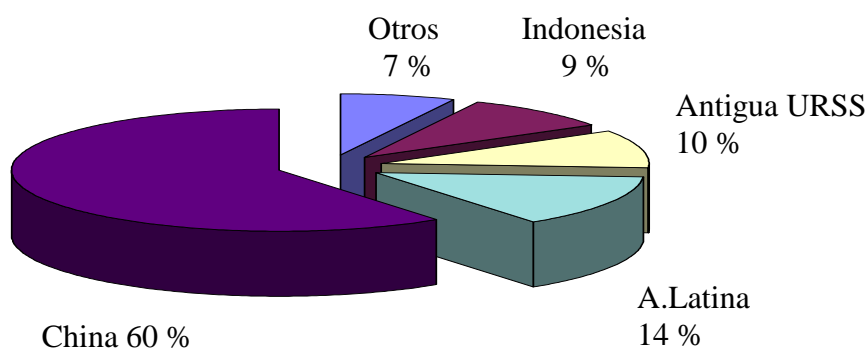
Fuente: V Seminario de la Industria Resinera Española

Fig. 3 Origen del suministro mundial de colofonia.

En cuanto a la producción de colofonia de miera, se mantiene originándose simplemente un desplazamiento geográfico de las áreas de producción, desde los países más desarrollados hacia aquellos de menos nivel de vida .

La colofonia obtenida de la resina extraída de la madera tiende a decrecer por la falta de tocones en los bosques que permitan la extracción a gran escala que este sector precisa . En el año 50 llegó a ser entre el 30 y el 35% del total de la producción mundial , en estos momentos 3-4% de la misma .

La producción de Gum Rosin (colofonia de miera) en China creció rápidamente, en los años 70, manteniéndose estable hasta 1981 y nuevamente incrementó su producción en el año 1992, pasando a ser el mayor productor de colofonia con un 60% de la producción mundial, manteniéndose esta para los próximos años (ver fig. 4). (Industria Resinera Española, 1995).



Fuente: V Seminario de la Industria Resinera Española

Fig. 4 Productores mundiales de colofonia de miera.

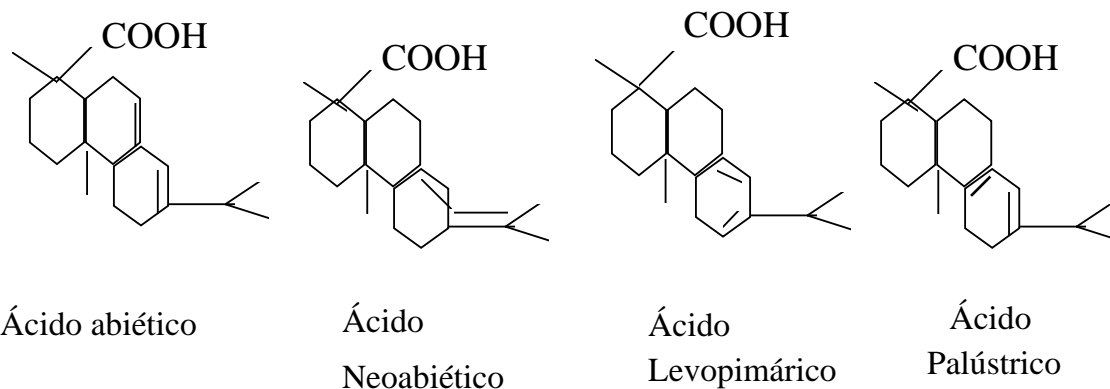
Composición química.

La colofonia como se conoce esta constituida cualquiera que sea su origen, por un 90 a 95 % de ácidos resínicos y de un 5 a 10% de insaponificables. Numerosos ácidos han podido ser aislados e identificados en la colofonia . Todos tienen una constitución similar y se les puede asociar en 3 grupos (ver fig. 5). (Claver, 1995 y Kortz, 1996)

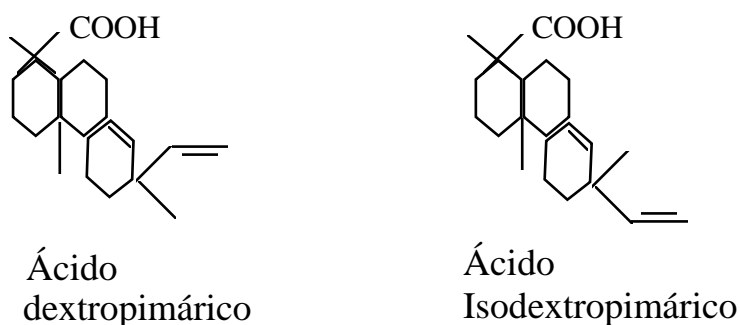
Los ácidos del tipo abiético , poseen dos dobles enlaces conjugado y son los ácidos abiéticos, neoabiético, levopimárico y palústrico .Todos ellos se isomerizan fácilmente a ácido abiético.

Fig. 5. Grupo de ácidos resínico presente en la colofonia.

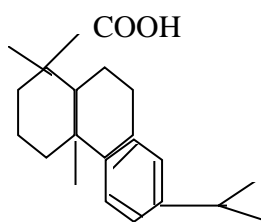
Los ácidos del tipo abiético



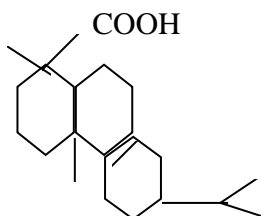
Los ácidos del grupo dextropimárico



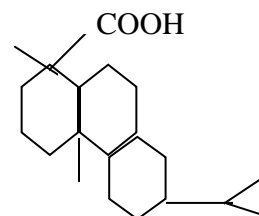
Los ácidos dehidro, dihidro y tetrahidroabiético



Ácido
dehidroabiético



Ácido
dihidroabiético



Ácido
Tetrahidroabiético

Los del grupo dextropimárico tienen dos doble enlace no conjugados: los ácidos dehidro, dihidro y tetrahidroabiético. El primero tiene un núcleo bencénico, el segundo un sólo doble enlace y el tercero no tiene ninguna insaturación. Los ácidos del primer grupo son muy sensibles a la oxidación. Los del segundo grupo son menos sensibles y los del tercero son relativamente estables a la oxidación. En una colofonia de miera hay en promedio: 60% de ácidos del grupo abiético, 20 a 25 % de ácidos del grupo dextropimárico con 5 a 10 % de ácidos del tercer grupo y 5 a 10 % de insaponificables. En el caso de la colofonia de Tall oil la distribución es sensiblemente diferente (tabla 5)

TABLA 5. Ácidos resínicos presentes en las diferentes colofonias.

Tipos de ácidos	Colofonia de miera Americana	Colofonia de madera Americana	Colofonia de Tall oil Americana
Ácido Abiético	20-30	30-40	25-35
Ácido Levopimárico	< 1	< 2	-
Ácido Neoabiético	15-20	5-15	5
Ácido Palústrico	-	5-15	5-10
Ácido Dehidroabiético	6-8	5-10	20-25
Ácido Dihidroabiético	< 2	2	5
Ácido Tetrahidroabiético	< 2	2	3-5
Ácido Dextropimárico	5	5-10	3-5
Ácido Isodextropimárico	15-20	10-15	2-6

Fuente: Rebollo, V Seminario de productos forestales no madereros

Los tres grupos de ácidos resínicos no se diferencian más que por su insaturación, y en todas las reacciones donde sólo el grupo ácido entra en juego, se comporta de igual forma. En realidad se considera la colofonia

como un compuesto que contiene 90% de ácido resínico y cuya fórmula es el ácido abiético.

El 60% de la fracción neutra está constituida por ésteres de ácidos resínicos y grasos. Los ácidos grasos son del tipo general que se encuentra en otros vegetales, predominando los del tipo C_{18} , oléico, linoléico, linolénico y esteárico. La porción alcohólica de los ésteres está aun sin identificar, aunque se sabe que son alcoholes superiores e hidrocarburos y esteroides. (Arias, 1970 y Trujillo, 1995).

Por las características de los ácidos resínicos, se nota que sus moléculas tienen dos centros de actividad química: los dobles enlaces y el grupo carboxílico.

A esta actividad química se debe las muchas modificaciones en la estructura de numerosos derivados.

Las reacciones con los dobles enlaces tienden a alterar su configuración en los ácidos del tipo abiético.

Los procesos unitarios a los que se somete la colofonia son: Isomerización, Hidrogenación, Desproporcionamiento y Polimerización.

En la isomerización los ácidos abiéticos, levopimarico y neoabiético son inestables al calor y al medio ácido, esta reacción se usa para obtener colofonias modificadas. Esta es la forma más sencilla de estabilizar la mezcla completa de que está constituida la brea o colofonia.

Existen otros métodos y estos están orientados para reacciones en forma selectiva y efectuar la estabilización por formación de un producto de adición. (Mc Murry, 1996 y Diccionario y Productos Químicos, 1975).

Indicadores de calidad.

Cualquiera que sea el origen de la colofonia está compuesta de ácidos resínicos, como puede comprobarse en la figura 5, donde reflejamos los más importantes distribuidos por familias. (Villalvazo, 1980 y Trujillo, 1995).

Existen más de 30 diferentes ensayos o controles que puedan efectuarse a la colofonia y la oleoresina, aunque como es lógico prestamos atención a los más importantes y más comunes; estos son:

- Punto de reblandecimiento: (Norma ASTM E-20), el procedimiento standard para determinar el punto de reblandecimiento de la colofonia es el aparato

denominado bola-anillo. La colofonia no tiene punto de fusión y por ello se determina su punto de reblandecimiento que es realmente un punto de fluidez flow point. Además de este sencillo aparato, hoy existe un sistema más sofisticado y preciso para determinar no sólo el punto de fusión, sino también el de gota, denominado DSC o colorimetría diferencial.

- Color: El color es un importante control en la colofonia puesto que es básico para la mayoría de las aplicaciones finales (recubrimientos, adhesivos, barnices)
- Índice de Acidez: El índice de acidez es una de las más importantes propiedades de la colofonia y es determinado de forma sencilla.

La norma (ASTM D-465), proporciona dos métodos usando indicador (volumétrica clásica) y el otro mediante el método potenciométrico usando electrodo de pH.

En ambos casos se utiliza una solución de hidróxido de potasio alcohólica para la valoración de la muestra que previamente se ha disuelto en etanol.

- Índice de saponificación: El índice de saponificación es mucho menos importante en las colofonias que el índice de acidez. La norma ASTM D-464 contiene el método potenciométrico y del indicador interno para su determinación.
- Humedad: La humedad es un parámetro importante para la aplicación de esta, pues aquella que contiene porcentaje de agua medio o alto, limita su uso en las industrias.
- Materia Insaponificable: Otros indicadores que se utilizan para determinar la calidad de la colofonia es el porcentaje de material insaponificable, el que nos indica el % de sustancia que no se saponifica en la colofonia.
- Impurezas: El porcentaje de sustancias extrañas presente, tanto en la oleorresina como en la colofonia, influye considerablemente en la calidad y la comercialización de estos productos. (Villalvazo,1980).

Existen otros indicadores que se determinan en raras ocasiones, ellos son: insolubles en tolueno; productos de oxidación, viscosidad, cenizas y determinación de hierro. A continuación reflejaremos las propiedades fisico-químicas de las colofonias de miera:

Tabla 6. Propiedades físico-químicas de las colofonias de miera.

Colofonia de miera. Características	Clases claras 2A-WW	Clases medias WG-J	Clases oscuras H-E
Punto de fusión (Bola-anillo)...	71-77°C	71-77°C	71-77°C
Materia insaponificable	4.3-5.5%	5.3-8%	7-10%
Índice de acidez	165-171	160-170	165-174
Índice de saponificación	171-177	170-176	165-174
Humedad	0.1-0.03%	0.1-0.2%	0.3-0.5%

Fuente: Industria Resinera Española

1.2.2.2 Esencia de trementina

La esencia de trementina es la parte no resinosa, volátil de la oleoresina, formada por hidrocarburos terpénicos; es un líquido incoloro, de olor penetrante, entre las características más distintivas están las siguientes:

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

Es una sustancia que se utiliza, fundamentalmente, por su característica disolvente, humectante (tensión superficial muy baja) y dispersante de pigmentos (debido a que es apolar) en pinturas y similares.

También se emplea como secante, haciendo que los cuerpos difícilmente oxidables, se oxiden cuando estén disueltos en él, dado que el aguarrás le cede el oxígeno rápidamente.(De la Vega Roman,1982).

En el estudio cualitativo y cuantitativo de esencias de trementina se determinó que el α -pineno es el componente predominante. Las sustancias más representativas en la composición se reflejan a continuación en la tabla N^o 7.

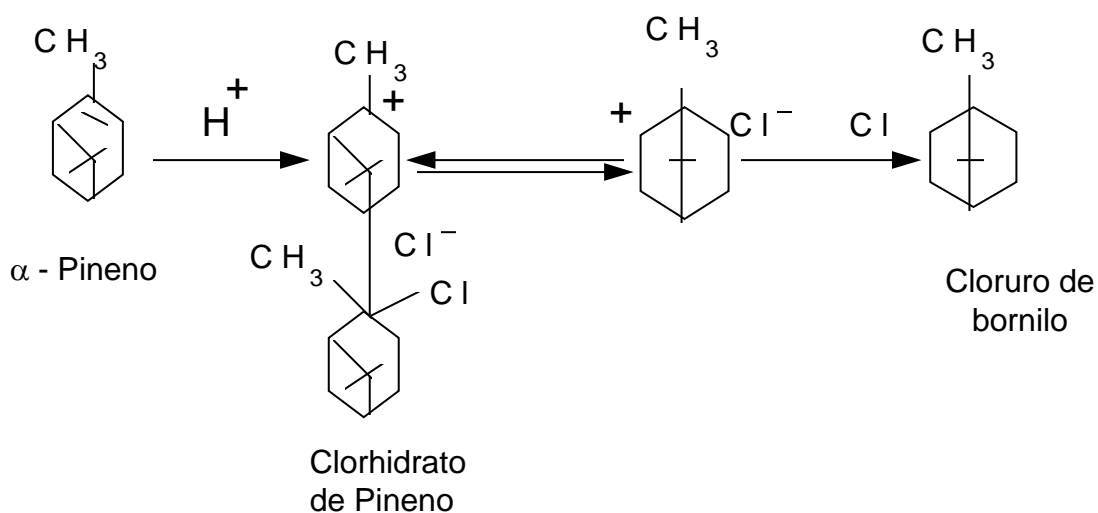
Tabla 7. Composición química de la esencia de trementina.

Especie:	α-pineno (%)	β-pineno (%)	limoneno (%)	β-fenandreno (%)	cafeño (%)
<i>Pinus caribaea</i>	69	4.2	1.7	21.2	1.2
<i>Pinus cubensis</i>	85	2.1	10.2	-	0.9
<i>Pinus maestrensis</i>	91	3.7	1.5	-	1.0
<i>Pinus tropicalis</i>	96	1.4	0.5	0.15	0.85

Fuente: Revista ciencias Química.

Por la acción del tiempo, al contacto con el aire y la exposición de la luz, la esencia de trementina experimenta alteraciones de importancia. A causa de la absorción de oxígeno se colorea paulatinamente de amarillo, pierde fluidez, adquiere reacción ácida y se altera su punto de ebullición, densidad, poder rotatorio y solubilidad. (Tapanes 1983).

Cuando se trata con ácido clorhídrico gaseoso y seco, a temperatura por debajo de cero, tanto el α como el β -pineno reaccionan normalmente y se obtiene el producto, clorhidrato de pineno. (ver figura 6)

Fig.6 Reacción del α -Pineno con ácido Clorhídrico gaseoso

Sin embargo a temperaturas más elevadas, el producto es el cloruro de bornilo, que tiene el puente de 1.4 de un cantano, en vez del puente original 1.3. (Mc Murry 1996).

Se ha desarrollado con éxito la síntesis del alcanfor a partir de la esencia de trementina.

Tanto el alfa como el beta pineno de la esencia de trementina, producen alcanfor a través de una serie de reacciones químicas. En los Estados Unidos, la fabricación del alcanfor por este método, comenzó alrededor de 1930.(Mc Murry 1996 y Fieser 1966).

Indicadores de calidad.

Para determinar y certificar la calidad de la esencia de trementina es importante tener el control del rendimiento en el proceso de destilación y el control y ensayos del producto terminado, pues este puede salir con humedad y hay que someterlo entonces a un tratamiento con hidróxido de calcio para extraerle la humedad.

Existe un grupo considerable de ensayos o controles que pueden aplicarse a la esencia de trementina, sin embargo, haremos referencia a los mas importantes y más comunes como son:

- **Índice de Acidez:** Es uno de los parámetros a tener en cuenta en la esencia de trementina y se determina por la norma cubana (UNC-0389), usando indicador en una volumetría clásica; la valoración se realiza en una solución alcohólica de hidróxido de potasio.
- **Índice de ésteres:** Este indicador es menos importante que el índice de acidez. La norma cubana UNC-0390, contiene el método de la volumetría clásica usando indicadores; para la valoración de la muestra y el blanco.
- **Índice de refracción:** Se realiza a una temperatura de 20°C en un refractómetro de ABBE, que permite la lectura del índice de refracción, con una presión + 0.0002.
- **Sólidos solubles:** Se determina a una temperatura de 20°C en un refractómetro de ABBE. (De la Vega Roman 1982 y Villalvazo 1985).

Los valores reportados por las literaturas para la esencia de trementina la reflejamos a continuación.

Tabla 8. Indicadores de calidad de la esencia de trementina.

Esencia de trementina.	INDICADORES				
Datos reportados por la literatura	Índice de acidez	Índice de ésteres	Índice de refracción	Sólidos solubles (%)	Densidad (g/mL)
	0.27-0.59	0.7	1.4627	71-73	0.861-0.894

1.3 Derivados de los productos obtenidos en la destilación de la oleorresina.

Los avances tecnológicos realizados en las primeras décadas de este siglo, en el uso de estas colofonias modificadas, se aprecia al examinar la colección de artículos sobre colofonia, publicados por la American Society for Testing Materials en 1926 y 1930. La colofonia sin modificar se uso extensamente, en las industrias de tintas topográficas, linóleo, barnices, aislamiento eléctrico, fundiciones, aceites para núcleos de vaciado, cuero, fósforo, adhesivos, construcción, fundentes y papel cazamoscas. La colofonia es el agente principal para el encolado mecánico del papel y el mejor medio para impartir al papel resistencia a la humedad. Se emplea a casi todos los tipos de papel. No se usa en los papeles absorbentes, en el papel pergamino, en el sanitario y el de seda. El periódico contiene pequeñas cantidades de colofonia. En el papel Bonn para escribir, se encuentra en cantidades considerables.

En varios casos, no era muy adecuada para estas aplicaciones por tres propiedades: la tendencia a cristalizar de los disolventes empleados, la oxidación por el xileno atmosférico a causa de la instauración y la reacción con sales de metales pesados. (Clemente 1960 y Kirk Othmer 1955).

Sin embargo, en las aplicaciones actuales se ha eliminado muchas dificultades por el desarrollo de procesos que producen colofonias modificadas y sus derivados. Estos últimos son hoy la fuente principal del consumo en gran volumen de colofonia natural en la fabricación de:

- Diferentes tipos de barnices, jabones de lavar y de baño; distintos tipos de resinatos; colas para papel y emulsiones; diferentes tipos de pegamento; obtención de papel de alta calidad; pez de cervecera; pez rubia para el uso en el beisbol e instrumentos musicales; diversos productos farmacéuticos de uso externo; betunes para calzado; tintas tipográficas; aislamientos eléctricos; fósforo; adhesivos; fundentes; papel cazamoscas; entre otros.

La colofonia se usa en muchas fórmulas de moldeo de termoplásticos, como el aglutinante para cabezas de muñecas y fichas de póker, entre otros usos, (Kirk Otmer, 1955).

Cuando se le modifica con reactivos químicos se pueden obtener alrededor de 50 productos de alta calidad que van desde los adhesivos, elastómeros,

cosméticos, pinturas, tintas, aislantes, ceras hasta goma de mascar, barnices y pegamentos de alta calidad. (Trujillo, 1995).

Como se pudo observar anteriormente se pueden obtener un número considerable de productos resinosos, sin embargo, en función de los objetivos propuestos en este trabajo, se hará referencia a algunos de ellos.

1.3.1 Barniz electroaislante.

La vida útil, rendimiento y la calidad de una máquina eléctrica depende, fundamentalmente, de la calidad de los materiales empleados en aislar los diversos circuitos de la referida máquina.

Entre los aislamientos ocupan un lugar destacado los llamados barnices electroaislantes, los cuales deben ser capaces de incrementar la resistencia de aislamiento de los equipos eléctricos, brindar segura protección contra el medio ambiente, incluso en condiciones altamente corrosivas, así como propiciar un aspecto estético al enrollado de la máquina eléctrica.

Los barnices son soluciones coloidales de diversas sustancias de estructura pelicular en solventes orgánicos, que como resultado de la evaporación, oxidación y polimerización son capaces de formar placas sólidas que se emplean para incrementar el aislamiento del bobinado o enrollado de los estatores y rotores de los motores y generadores eléctricos.(Alegría 1989).

En la fabricación de barnices, además de las resinas bases y de los solventes, se emplean algunas sustancias para proporcionarles elasticidad y flexibilidad a la película sólida formada, estas sustancias reciben el nombre de plastificantes; entre ellas se encuentra el aceite de resina y los ácidos grasos superiores.(Rodriguez 1986).

Con la intención de disminuir el tiempo de secado, es decir, para incrementar la rapidez de formación de la película, se adicionan sustancias con propiedades secantes y de fácil evaporación, en ocasiones son mezclas de varios diluentes.

Los barnices, de acuerdo con su empleo en la industria eléctrica, se clasifican en:

- ◆ Barnices de impregnación
- ◆ Barnices de pegamentos
- ◆ Barnices de recubrimiento o acabado
- ◆ Barnices de laminación.

Barnices de impregnación: Se aplican para proteger el bobinado de las máquinas eléctricas. Un óptimo barniz de impregnación debe garantizar los siguientes aspectos.

- Buen empaquetamiento del bobinado, que proteja el mismo contra los efectos vibratorios y electromagnetismo que sufren las bobinas en el interior de las ranuras de los núcleos de las máquinas eléctricas.
- Eliminación del aire de los poros e intersticios, entre los separadores y vueltas del enrollado, para lo cual se requiere una buena penetración.
- Disminuir la higroscopicidad de los materiales utilizados, a manera de aislantes.
- Incrementar la rigidez dieléctrica y la conductividad térmica de los materiales aislantes empleados así como su resistencia al calor.
- Gran rapidez en el secado lo cual asegura un óptimo incremento en la productividad de barnizado de equipos eléctricos.(Bogoroditski 1985).

Barnices de recubrimiento y acabado: Reciben en ocasiones el nombre de esmalte, ya que en su composición entran a formar parte varios óxidos metálicos. Estos óxidos proporcionan a la película formada y seca, un aspecto agradable, de gran brillo sobre una superficie bellamente coloreada. Se conocen también como barnices protectores y se aplican sobre diferentes barnices de impregnación, brindando una capa protectora adicional contra los deterioros mecánicos, la influencia de agentes químicos y las condiciones ambientales más severas. (Chatfidd 1971).

Barnices de pegamento: Se usan para pegar diferentes materiales electroaislante como hojas de mica, cerámica y otros. El principal requerimiento para estos barnices es que posean un alto grado de adherencia en relación con los materiales a pegar.

Se emplean en la producción de materiales aislantes y para cementar al aislamiento de los devanados de las máquinas eléctricas; se incluyen en este grupo los aglomerantes adhesivas para alta frecuencia y otros. (Alegría 1989).

Según el método de secado, los barnices electroaislantes se clasifican en:

- Barnices secados al aire
- Barnices secados al horno

Los barnices según una u otra clasificación general de secados, son secados al aire ya que aumenta la productividad del trabajo y evita llevar al horno en tres ocasiones a un equipo eléctrico.(Forns 1978).

Indicadores de calidad.

La selección adecuada de un barniz e incluso el proceso de barnizado siguiendo las normas antes descritas, no constituyen una garantía de que los equipos eléctricos tratados con el barniz seleccionado tengan un adecuado barnizado; es necesario que este producto empleado se encuentre dentro de las normas señaladas por los fabricantes, a través de la información técnica, por lo cual se debe establecer un control estricto sobre esta sustancia y realizar determinados ensayos químicos y físicos para comprobar y mantener el barniz dentro de sus propiedades y normas fijadas.(Alegría 1989).

A pesar del amplio desarrollo de la industria eléctrica y en específico de la producción de barnices aislantes, se consideró que el número de los que se emplearon en Cuba fue limitado.

Cuba importaba un número determinado de barnices electroaislantes, unido a los que se fabrican en la Empresa de Pintura y Barnices de La Habana, no eran suficientes para abastecer las necesidades del país, la mayoría presentaba insuficiencias similares, entre las que se pueden citar: El CP-53 (7 y 10) y CP-64 (7 y 10) fabricados en Cuba presentan dificultades con el tiempo de secado, poseen baja estabilidad química, bajos valores de rigidez dieléctrica y poca estabilidad en el almacenamiento. Además el # 12340 fabricado en España por Aismalivar S.A. requiere una temperatura mínima de secado de 135°C, para secar correctamente; es necesario un mínimo de 20 - 30 horas, tiempo excesivamente largo. Polan-400 fabricado en Venezuela presenta baja flexibilidad, poca resistencia química a los agentes externos, la capa seca es afectada por la humedad y el vapor. (Alegría 1989).

Entre los principales indicadores que acompañan a los barnices que se exponen en el mercado, además del nombre del barniz, país que lo fabricó y el nombre del fabricante, aparecen:

- Tipo de barniz.
- Color.
- Temperatura de secado.
- Diluyente que utiliza.
- Viscosidad.
- Densidad.

- Tiempo de secado.

En la tabla N^o 9 se pueden observar los indicadores de calidad de varios barnices utilizados en el país.

Tabla 9. Indicadores de calidad de varios barnices.

Indicadores de calidad	Barniz UPR	CP-53 Cuba	CP-64 Cuba	12.340 Aismalivar S.A. España	WW-250 Hitachi Japón	No-206 Inglaterra
Base	Colofonia natural o modificada	Resina fenólica modificada	Resinas fenólicas	Poliéster	Sintética modificada	Sintética modificada
Viscosidad	48 poise	18 _s - 2 _s	-	18 _s - 2 _s	1-3 poise	-
Diluyente	PS-10 u otro cualquiera	6-z-2	6-z-8	784	S-30	F-181
Tiempo de Secado	4-12 horas	6-8 horas	12-18 horas	20-30 horas	4-6 horas	6-16 horas
Temperatura de Secado	25°C	140 ± 5	20-25°C	135°C	105-120°C	105°C
Color	ámbar	ámbar oscuro	-	-	-	-

Fuente: Alegría :Libro Barnices electroaislantes

Diluyente para barniz.

Los barnices serían demasiado espesos para poder ser aplicados con brochas o pistola si sólo estuvieran compuestos de la resina base y aceite secante : A fin de darle una consistencia más adecuada para su aplicación a superficies, se mezcla con ciertos diluentes durante el proceso de fabricación.(Grigoriev 1981). Los diluentes son aquellos líquidos orgánicos volátiles destinados a disolver las sustancias peliculógenas y los plastificantes, y llevar a sus soluciones hasta la viscosidad de trabajo. (Diccionario de Química 1975).

Los líquidos que no pueden disolver independientemente la sustancia peliculógena a diferencia de los disolventes se llaman diluentes. Es un nombre convencional, puesto que los mismos líquidos pueden ser diluentes para unas sustancias peliculógenas y disolvente para otras . (Forns 1978).

Después de aplicar el barniz, la laca o la pintura, los disolventes y diluentes deben evaporarse y como resultado se forma en la superficie una película sólida de aquellos .

Los diluentes para barnices y pinturas deben poseer un alto poder disolvente respecto a las sustancias peliculógenas (resinas sintéticas, modificadas y naturales.)

De la composición dada de barnices y pinturas; se debe tener una buena capacidad de evaporación, sin conservar el olor del diluyente en película; sin toxicidad e inflamabilidad tiene que ser lo mejor posible y el costo reducido.

En su mayoría los diluentes son inflamables y explosivos a consecuencia de lo cual es preciso tratarlos con cuidado .(Boroditski 1985).

Una parte considerable de los diluentes son tóxicos y ejercen influencia en el organismo del hombre al aspirar sus vapores o al caer estos sobre su piel.

Cuando el contenido de los vapores de los diluentes en el aire es baja, estos no ejercen influencia alguna en el organismo. Por eso en los locales en que se aplica los materiales que contienen diluentes de origen orgánicos, debe existir una buena ventilación impelente y por aspiración. (Grigoriev, 1981).

Los diluentes seleccionados para diluir el barniz deben como mínimo, cumplir las siguientes especificaciones:

No deben ejercer acción sobre los alambres esmaltados , y su temperatura de ebullición debe estar comprendida en el rango de trabajo del barniz. Su evaporación a temperatura ambiente debe ser alta, para poder emplearlo en los barnices de acabado, los cuales en su mayoría, son de secado al aire.

Para que un barniz tenga la adecuada penetración, grado de impregnación y empaquetamiento, se requiere que de forma periódica se adicionen cantidades establecidas de diluentes al barniz. (Alegría 1989).

1.3.2 Tensoactivo.

Sustancias tensoactivas son sustancias que causan variación sobre la tensión superficial (aquellas fuerzas que se originan al ponerse en contacto un sólido y un líquido o un gas) o la tensión interfacial (fuerzas que mantienen separadas la superficie o que origina una unión).

Los agentes tensoactivos desde el punto de vista funcional se dividen en cuatro grupos :

- Agentes aniónicos
- Agentes catiónicos
- Agentes no iónicos
- Agentes mixtos o anfóteros.

Los tensoactivos no iónicos no forman iones en medio acuoso y la hidrosolubilidad se obtiene debido a grupos funcionales de la gran hidroafinidad . Los tensoactivos iónicos son aquellos que se disocian en disolución; serán aniónicos sí al disociarse forman iones orgánicos de carga

negativa, entre las sustancias, tensoactivas aniónicas se encuentran las sales de ácidos carboxílicos, alquibencenosulfunados, entre otros. Serán catiónicos si al disociarse forman iones orgánicos de cargas positivas, a estas sustancias pertenecen las aminas alifáticas aromáticas y sus sales. (Chern, 1995).

Las sustancias tensoactivas anfóteras son compuestos cuyas moléculas contienen ambos tipos de grupos:

Al ácido y al básico en dependencia del pH del medio, estos acusan las propiedades tanto de tensoactivos catiónicos ($\text{pH} < 4$), como aniónicos (pH entre 9-12), para valores de pH de 4-9 pueden comportarse como compuestos no ionógenos que son aquellos que son solubles tanto en medio básico como en ácido, que no se disocian en agua, Como tensoactivos anfóteros tenemos muchas sustancias naturales, incluyendo los aminoácidos y proteínas. (Schebin, 1996).

Acción de los agentes tensoactivo. Mecanismo y aplicación.

La acción de los agentes tensoactivos al situarse en la superficie del líquido matriz es de repulsión, contrarrestando las fuerza de contracción que tienen su asiento en las capas fundamentales y están potentes y es capaz de llevar el líquido hasta los rincones y superficies recónditas, de otra manera no se humectaría por el fluido.

Las sustancias tensoactivas humectantes de acción moderada a costo de la disminución de la tensión superficial del agua en el límite, o en el aire, son utilizados como agentes espumígenos particularmente para la formación de espumas poco estables, en el caso de las sustancias diversas por su naturaleza y tensoactivas en diferentes superficies de separación (sólido-líquido, líquido-líquido) que constituyen el desarrollo de nuevas interfaces en los procesos de destrucción, dispersión elaboración de los sólidos y en los de emulsificación de los líquidos por su fuerte disminución de la tensión, en el límite interfacial se conoce como agente dispersante. (Chern, 1995).

Cuando poseen la capacidad de formar estructuras semejantes a los geles, estructuras generalmente complejas con un número relativamente grande de grupos polares, se emplean como estabilizadores en sistemas dispersos. Si el sistema es altamente disperso y concentrado (pastas) pueden interactuar como plastificantes, si son capaces de formar micelas en el seno de la fase líquida y

de inducir las partículas que se atraen en los núcleos de las micelas, poseen acción detergentes. (Lin, 1982 y Delgado, 1987).

Las sustancias tensoactivas juegan un papel importante en la industria minera y transformadoras durante la extracción del petróleo; en la elaboración de los metales, lubricantes, líquidos refrigerantes. En la industria textil son utilizados prácticamente en todas las etapas de elaboración de telas; en la industria de la construcción en la fabricación de aditivos de alta eficiencia para hormigón de cementos, en la industria de materiales polímeros y recubrimiento de pinturas, en barnices, en la industria alimenticia, médico-farmacéutico, perfumería, artes gráficas, y muchas otras ramas. (Koles, 1996).

En Cuba se han utilizado en la emulsión diesel-agua los siguientes tensoactivos:

Espumillas, astillas de jabón, jugo de henequén. Las astillas de jabón tienen un costo muy alto, el más generalizado fue el jugo del henequén.

Emulsión .Indicadores.

Atendiendo a cuál de las fases es dispersa y cuál es la continua, las emulsiones se clasifican en:

- Directas : El medio de dispersión es el líquido más polar (agua)
- Indirectas: El medio de dispersión es el líquido menos polar (aceite, petróleo).
- Múltiples : El medio de dispersión se halla también parcialmente dispersa en las gotas de la fase dispersa.

La identificación rápida de una emulsión acerca de si es inversa o directa se logra observando su capacidad de mezclarse con disolventes polares o no polares .Se debe señalar que dentro de la denominación se acostumbra a nombrar al inicio de la fase dispersa .(Schebin, 1988).

En el país, debido a las dificultades crecientes que se están manifestando con el combustible ,ha sido necesario incursionar en su ahorro, en tal sentido se ha investigado por parte de los especialistas y técnicos en diversas variantes ,entre éstas están las emulsiones de combustible con agua, logrados por diversos métodos con el objetivo de establecer un consumo más racional de las reservas limitadas de combustible líquido.

Las emulsiones son utilizadas internacionalmente como una tecnología de avanzada, sin embargo, las emulsiones diesel-agua han traído dificultades en la eficiencia de la combustión y en la reducción de la afectación ambiental.

El uso de las emulsiones está limitado debido a dos problemas esenciales, ellos son:

- Dificultades tecnológicas para producir grandes volúmenes de combustible emulsionado
- Rechazo por parte de un buen número de personas, que de una forma u otra determinan con sus criterios en la utilización de las mismas. (Chala 1995).

Con relación a esta última las comprobaciones realizadas demuestran que los especialistas son los principales culpables, por no realizar las emulsiones con la calidad requerida, utilizando los tensoactivos no adecuados para el logro de una estabilidad del producto aceptable. El tensoactivo más generalizado en el país fue el jugo del henequén. (Chala 1995).

Durante la combustión de emulsiones, las gotas de agua se vaporizan causando miniexplosiones de las gotas de combustible, lo que provoca una más fina atomización, además de una mezcla más completa entre el aire y el combustible. Esto permite que la combustión sea más completa, con la utilización de reductor de aire, provocando una reducción de la producción de carbón (hollín)

Como es conocido en los procesos de combustión cuando se utiliza un menor exceso de aire conlleva, a que escape menor calor con los gases de salida. (Becher, 1972).

La estabilidad de los sistemas dispersos (emulsión) se retiene a su estabilidad colectiva, es decir, resistencia a la formación de agregados de las partículas primitivas. Todos estos sistemas son inestables colectivamente, en virtud de que tienen considerable exceso de energía superficial libre en la intersuperficie. Los procesos en que se manifiesta una disminución del área de la superficie en la interfaces se presenta más fácilmente en sistemas con fases líquidas, o sea en las emulsiones, donde ocurre la unión espontánea de las gotas.

La estabilidad colectiva en estos sistemas pueden medirse basándose en el tiempo de sus existencia, o sea en el intervalo que media desde el instante en

que se convierte en un sistema nuevo y cualitativamente diferente, de ahí que la estabilidad de una emulsión se determina por el tiempo recorrido para su separación en capas, mientras más prolongado es el tiempo de existencia, más alta es su estabilidad colectiva. (Chern,1995).

En Cuba existen actualmente más de nueve plantas emulsionadoras industriales y más de 700 semindustrial paradas, debido a que no tienen un tensoactivo que cubra las expectativas y necesidades que los profesionales que trabajan en esta línea esperan.

La utilización del jugo del henequén resultó insuficiente debido a la tendencia a atacar las piezas de los inyectores de las bombas de petróleo, dado esto por su incapacidad de mantener constante el pH, tendencia a acidificar el tensoactivo y la emulsión, además el tiempo y condiciones de almacenaje son limitados, observándose procesos de degradación en el mismo, así mismo su estado de agregación líquido requiere de recipientes especiales para su transportación y embalaje. (Chala, 1995).

TABLA 10. Comparación de los indicadores de calidad del diesel básico y el diesel emulsionado con el jugo de Henequén.

Indicadores	Comb. Básico	Comb. Emulsionado
Agua por destilación (% en volumen)	0.05 máx	0,05
Temperatura inicial de ebullición °C	150	150
50% de recobrado °C	300 máx	256
90% de recobrado °C	360	320
Temperatura final de ebullición °C	356	348
Cenizas(% en masa)	0.01	0.01
Densidad a 15 °C	0.815-0.865	0.836
# de neutralización mg KOH/100ml	5.00 máx	8.19
Residuo de carbón (% en masa)	0.10 máx	0.08
Temperatura de inflamación °C	55 min	69.20
viscosidad cinemática a 40 °C mm ² .s ⁻¹	1.6-5.3	2.86
Agua y sendimentos % volumen	0.05 máx.	0.08

Fuente de información Lab . Micons . de Pinar del Río

En la comparación se destaca 8,19 ml de KOH consumido para determinar el # de neutralización , que prácticamente duplica al combustible básico.

1.3.3 Colofonias Modificadas.

La colofonia es una sustancia que presenta un cierto número de defectos que en cierta medida limitan su empleo, entre ellos se encuentran:

- ♦ Punto de fusión bajo. La colofonia se reblandece a una temperatura relativamente baja. Es pegajosa por simple exposición al sol.
- ♦ Acidez elevada. La acidez elevada es perjudicial para numerosas aplicaciones.
- ♦ Sensibilidad a la oxidación. El ácido abiético puede absorber hasta un 10% de su masa de oxígeno. Esta absorción se produce rápidamente a temperatura ambiente, si la superficie de contacto es grande. la oxidación se acompaña de ruptura de la molécula y una destrucción de las propiedades resinosas.
- ♦ Tendencia a la cristalización: Las soluciones concentradas de colofonia en la mayoría de los disolventes cristalizan con mucha frecuencia.
- ♦ Baja viscosidad: Las soluciones de la colofonia tienen viscosidades muy bajas en la mayoría de los disolventes.
- ♦ Elevada retención de disolventes: Las soluciones de colofonia dan partículas que secan lentamente y permanecen largo tiempo pegajosas. (Kirk y Othmer 1955).

Por todas estas circunstancias es que hay que tener mucho cuidado para el empleo de la colofonia natural y por ello se le transforma en lo que genéricamente denominamos colofonias modificadas.

Las moléculas de ácido resínico tienen dos centros de actividad química: los dobles enlaces y el grupo carboxilo.

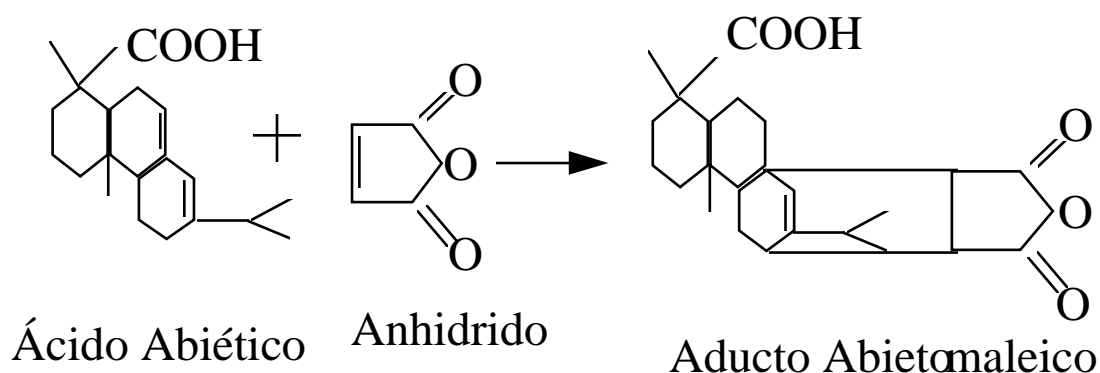
Gracias a ellos se obtienen muchas modificaciones en la estructura y numerosos derivados. Como la colofonia está compuesta por numerosos ácidos resinosos, la química de sus reacciones es compleja. Las reacciones en los dobles enlaces tienen por finalidad alterar la configuración del doble enlace de los ácidos tipo abiético.

Reacciones en el doble enlace .

Entre las reacciones más importantes que tienen lugar en la modificación de las colofonias está la Isomerización. Los tres ácidos del tipo abiético que contienen dos dobles enlaces conjugados, esto es, los ácidos abiético, neoabiético y levopimárico, son inestables al calor y en medio ácido (El ácido pimárico, que carece del sistema de dobles enlaces conjugados, no experimenta estos cambios) La isomerización tiene importancia práctica por los cambios que

ocurren en el tratamiento de la oleoresina y de los extractos de madera en la producción de colofonia y porque la reacción se usa para obtener colofonias modificadas, más estables y derivados .

El ácido levopimárico, en virtud de su configuración de doble enlace conjugado en un anillo, reacciona con anhídrido a la temperatura ordinaria en ausencia de ácido mineral, con formación de un aducto DIELS-ALDER, cristalino, con rendimiento cuantitativo (Kirk Othmer 1962 y Trujillo San José 1995).



Además de las reacciones en los doble enlaces, los ácidos resínicos experimentan las reacciones típicas del grupo carboxilo. Sales, ésteres de colofonia se fabrican en gran volumen. Otras reacciones son la reducción del grupo carboxilo a alcohol y la conversión en nitrilo, que a su vez se reduce a amina. Sin embargo en las condiciones necesarias para una de estas reacciones, se produce cierta descarboxilación. Esta última reacción es la base para la formación de los aceites de colofonia, de importancia industrial (Kollman 1975 y Mc. Murry 1996).

La obtención de derivados por acción sobre la función ácida, se encuentran también los llamados resinatos. Existe una amplia gama de resinatos, de calcio, cinc, sodio, los cuales son obtenidos por la acción de los óxidos del metal correspondiente sobre la colofonia fundida. Los resinatos difieren por su contenido en el correspondiente metal, lo que además tiene influencia sobre el índice de acidez.

Todos los resinatos son resinas muy duras que encuentran sus principales aplicaciones en la industria de pinturas , barnices, y en la fabricación de tintas de imprenta (Claver, 1995).

Todos los productos anteriores son obtenidos mediante las posibilidades de reacción de la instauración y del grupo ácido abiético. Constituyen una gama muy extendida de resinas generalmente claras y solubles según los casos en los alcoholes, cetonas, aromáticos, alifáticos y cuyos puntos de fusión llegan a alcanzar los 158°C-190°C. Estas resinas permiten en razón de la diversidad de sus características, resolver un gran número de problemas que continuamente plantean las industrias consumidoras.(Panderin 1987).

Para poder hacer más comprensible los controles de calidad que se hacen en derivados de colofonia, se agrupan por familias que en cierta medida también significa por aplicaciones y de esa forma racionalizar los ensayos que en su mayoría son comunes.

TABLA 11. Aplicaciones de colofonias modificadas.

TIPO	PRINCIPALES APLICACIONES
Colofonias modificadas	Adhesivos Emulsionantes
Éteres de colofonia	Adhesivos Recubrimiento
Éteres de colofonia modificada	Recubrimiento Tintas
Éteres alimentarios	Chicles Bebidas refrescantes
Resinatos	Tintas Huecoedicion Agentes encolantes del papel
Resinas fenólicas modificadas	Tintas Recubrimientos

Fuente: La Industria Resinera Española

CAPITULO II MATERIALES Y MÉTODOS

El trabajo con los productos resinosos requiere del estudio de las técnicas, metodologías y tecnologías de obtención de éstos, así como la determinación de los parámetros que rigen la calidad para poder hacer la comparación con sus similares que se comercializan internacionalmente.

Lo anterior se concreta con el cumplimiento de los siguientes objetivos.

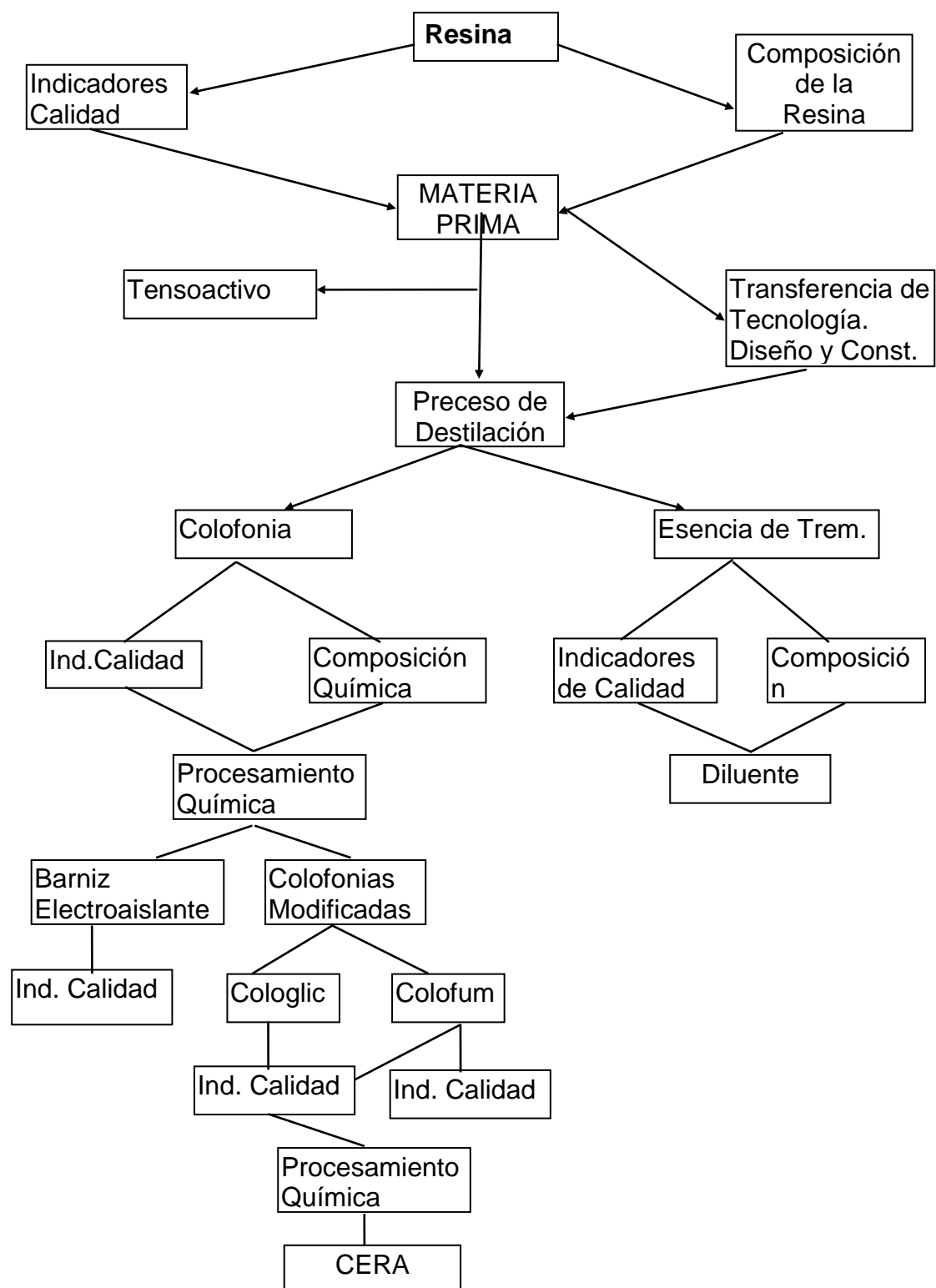
- El análisis y evaluación de los procesos de obtención de algunos subproductos de la colofonia y la esencia de trementina de elevada demanda en el país.
- Propuestas de tecnologías para la obtención de barniz electroaislante y su diluyente, tensoactivo y colofonias modificadas para la obtención de cera para el recubrimiento de cítricos

2.1 Áreas Experimentales.

Para la determinación de la calidad de la oleoresina de *Pinus caribaea var caribaea*. Se seleccionaron al azar 40 ejemplares *Pinus caribaea var caribaea*, Barret y Golfar, plantadas en la estación experimental de Viñales; con una superficie de 220 ha. En el experimento montado fue resinado, mediante picas o heridas realizadas al árbol vivo, utilizando el sistema alemán con picas descendentes. La exudación de los mismos fue recogida en potes plásticos y el volumen de resina procesado mensualmente en el laboratorio de resina del Centro de Estudios de Biomasa Forestal de la Universidad de Pinar del Río. Los pinos seleccionados se resinaron durante 50 semanas y la cantidad promedio obtenida por árbol fue de 2,5 Kg.

Además se realizaron otras determinaciones en los laboratorios del CENIC y en la Universidad de La Habana, relacionados con la composición química de la colofonia y la esencia de trementina, en equipos de espectroscopia IR, cromatografía gaseosa.

Metodología de trabajo en el desarrollo de la investigación



2.2 Experimentos realizados para la determinación de los indicadores de calidad de la oleorresina de *Pinus sp.*

2.2.1 Determinación de los indicadores de calidad para la oleo-resina de *Pinus caribaea var caribaea*.

- Determinación del índice de acidez, utilizando la Norma Internacional (ASTM-D-405).

4 gramos de la muestra de resina se pasan a un elenmeyer de 250 ml y se le agregan 100 ml de alcohol al 95%, agitando hasta su total dilución, después se le añaden 4 ó 5 gotas de fonolftaleína como indicador y se procede luego a titular o valorar con solución alcohólica 0.5 mol/L de hidróxido de sodio o potasio.

El cálculo se realiza teniendo en cuenta la expresión:

$$I.A = \frac{V_{(base)} \cdot C(x)}{g} \cdot 56,1$$

V: volumen de la base consumida en la valoración

C(x): concentración de la base.

g: masa en gramos de la muestra

- Determinación potenciométrica del Índice de Acidez.

4 gramos de la muestra se disuelven en 200 ml de etanol en un elenmeyer de 400 ml y se titulan con solución estándar de álcalis. Se utiliza electrodos de vidrio unido al potenciómetro. La adición se lleva a cabo añadiendo porciones de álcali primero 1 ml, cuando llega a la cercanía del punto final de la reacción. Las lecturas del pH de la solución se grafican contra la cantidad de álcalis consumida y el punto donde se obtiene la pendiente máxima de la curva o de la recta, se toma como punto final de la titulación.

- Determinación del Índice de saponificación ASTM-D-464 (con indicador o potenciómetro).

4 gramos de muestra de resina se disuelven en 50 ml de etanol al 95%, en un elenmeyer de 300ml de preferencia que tenga junta esmerilada. Luego se añaden 50ml de solución alcohólica de hidróxido de potasio, que se prepara disolviendo 33 gramos de hidróxido de potasio en 150 ml de agua y completar el litro con etanol. Se somete a un reflujo el contenido del elenmeyer durante una hora. Para la determinación se realiza un ensayo en blanco.

Posteriormente se deja enfriar la solución y se titula con ácido sulfúrico o clorhídrico 0.5 mol/l, utilizando como indicador fenolftaleína.

El cálculo se realiza por la ecuación siguiente:

$$I.S = \frac{(b-a) \cdot C(x) \cdot 56,1}{g}$$

a: ml utilizados en la valoración de la muestra.

b: ml utilizados en la valoración del blanco.

C(x): concentración del ácido.

g: masa de la muestra.

- Determinación de insaponificable. Norma ASTM-D-1065.

5 gramos de resina se colocan en un balón de fondo redondo de 100 ml y se añaden 15 ml de solución etanólica de hidróxido de potasio, dejándose en reflujo durante 90 min. Luego se le añaden 50 ml de agua y se pasa el contenido del balón a un embudo de separación de 250 ml. Aquí se lava el material primeramente con agua y luego con éter. Después de agitar con la adición de agua se espera unos minutos hasta que se hayan separado las dos capas y se colecta la fase acuosa en otro embudo de separación. La fase acuosa se lava con solución de éter y se vuelve a hacer la separación. Este procedimiento se realiza dos veces más.

Los extractos de éter ya limpios se tratan con agua destilada hasta que muestren una reacción neutra. Posteriormente se pasa la solución de éter a un matraz previamente tarado y se coloca en un baño María hasta que se haya evaporado todo el éter. Finalmente se pasa el matraz a una estufa durante 15 min a 105 °C y luego se pasa a una desecadora, finalmente se pesa. El contenido de insaponificables se refiere al porciento de la cantidad de resina previamente pesada.

$$M.I = \frac{A_m - A \cdot 100}{g}$$

A_m: masa del elenmeyer mas la masa de insaponificables.

A: masa del elenmeyer.

g: masa de resina.

2.2.2 Determinación del contenido de humedad (TAPPI -T_{3m})

Para la determinación del contenido de agua presente en la oleorresina, se pesan en un balón de 400 ml de junta esmerilada 100 gramos de la muestra y se le añaden 250 ml de tolueno y se conecta a una trampa Deam Star, la cual tiene una capacidad de 10 ml, luego se acopla al condensador. El calentamiento debe ser en una manta o placa calentadora y se prolonga hasta que no se colecte más agua en la trampa. Cuando el tolueno en la trampa es claro, es decir, que no hay emulsión y que el menisco de ambas fases es nítido, entonces ya no habrá más colección de agua.

El cálculo se realiza con la fórmula siguiente:

$$\% \text{ de H}_2\text{O} = \frac{M_{\text{agua}}}{M_{\text{resina}}} \cdot 100$$

- Determinación de las impurezas mecánicas.

Para determinar el contenido de impurezas mecánicas presente en una muestra de resina de *Pinus sp*, se debe pesar la masa de la muestra y hacerla pasar en forma líquida a través de una malla bien fina previamente tarada, después que se enfríe se seca la malla con impurezas y la diferencia de pesada será la masa de impurezas.

$$\text{M.I} = \frac{M_m - M}{g} \cdot 100$$

M_m: masa de la malla mas las impurezas.

M: masa de la malla.

g: masa de resina.

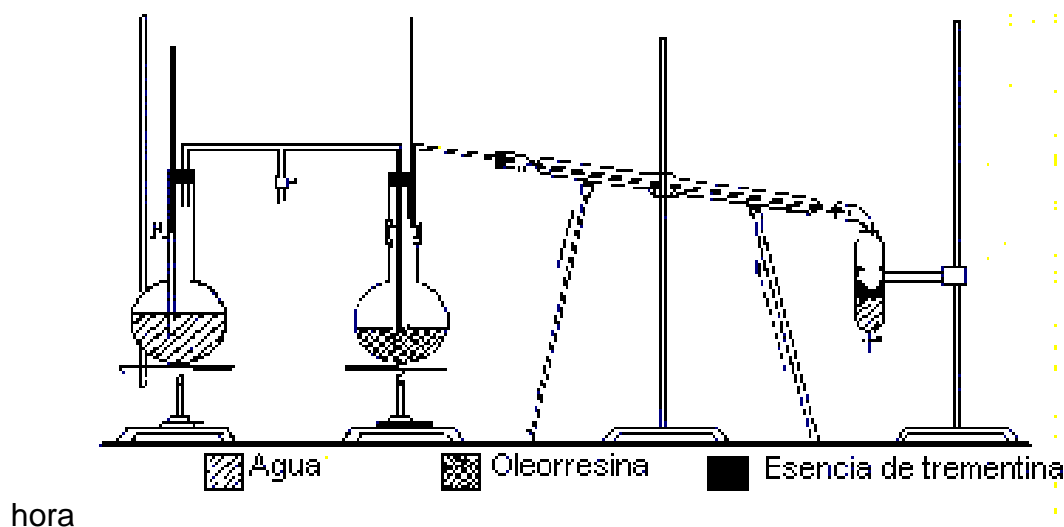
- Determinación del contenido de colofonia y esencia de trementina presente en la oleorresina del *Pinus sp*.

La destilación de la oleorresina a escala de laboratorio se realiza en un equipo similar al relacionamos a continuación.

Al primer balón se le añade la mitad o tres cuartas partes del volumen total que es un litro de agua, en el segundo balón previamente tarado se pesan 50g de resina, conectados ambos entre sí y el segundo con el condensador por tubo

de cristal como se muestra en la figura. En el primer balón se genera el vapor de agua, el cual llega al segundo balón a través de un tubo de cristal, haciendo que la muestra de resina se descomponga y la esencia de trementina conjuntamente con el vapor de agua llegan al condensador y se recolecten en un recipiente, pasando posteriormente a un embudo separador. Todo este proceso se realiza en un tiempo de una

Fig 7 Equipo para la destilación de oleorresina



2.2.3. Destilación de la oleorresina de *Pinus sp* a escala piloto e industrial.

El análisis y estudio del proceso de destilación a escala de laboratorio, llevó a diseñar dos reactores, los cuales tienen como objetivo determinar las impurezas de la materia prima y posteriormente procesarla.

La etapa de licuación de la resina se desarrolla en un recipiente cilíndrico enchaquetado, de capacidad de 300 litros, bajo condiciones de presión y temperatura. Una vez que la resina se encuentra en su interior, se le suministra vapor por la camisa para obtener valores de temperatura entre 80-90°C en el interior del reactor. El tiempo de tratamiento es alrededor de 45 min y el objetivo principal de la etapa es la eliminación de las impurezas que acompañan a la oleo-resina (acículas de pino, pedazos de corteza y madera etc.), por medio de una malla situada en la parte inferior del tanque. La segunda etapa se lleva a cabo en un tanque cilíndrico enchaquetado de

capacidad de 300 L, provisto de un serpentín que tiene como función hacer llevar el vapor directo a la masa de resina a tratar, consta además de un agitador mecánico de propela que se mueve entre 8-12 rpm, para así mantener una transferencia de calor homogénea en la masa de oleo-resina.

El vapor de agua suministrado tanto por la camisa como directo alcanza temperaturas de 140 °C. Concluido el tiempo necesario para separar la esencia de trementina de la colofonia (45 min), se elimina el vapor directo y se aumenta la temperatura del vapor de entrada a la camisa hasta 160°C, con el objetivo de eliminar el vapor de agua remanente en el reactor, además de cocer la colofonia. El tiempo de cocción de la colofonia es de 1 hora, concluido este se recolecta en moldes adecuados para su enfriamiento.

Simultáneamente al proceso en los reactores, los condensadores se encargan de la condensación de la mezcla de vapores de agua y esencia de trementina, los cuales son separados posteriormente en los florentinos.

Fig.8. Planta Piloto para la destilación de resinas.



2.2.3.1. Determinación de los indicadores de calidad de la colofonia obtenida a escala piloto e industrial.

- Índice de acidez. Norma ASTM-D 465.

Este es uno de los parámetros más importantes que se le determina a la colofonia, sin embargo aparece explicado en el epígrafe 2.2.1.

- Índice de saponificación. Norma ASTM-D-464.

En el epígrafe 2.2.1 aparece explicado la metodología para su determinación.

- Índice de saponificación. Norma ASTM-D-464.

El procedimiento utilizado para la determinación de este indicador aparece descrito en el epígrafe 2.2.1.

- Determinación del contenido de humedad. Norma TAPPI-T₃-m.

La metodología para su determinación aparece descrita en el epígrafe 2.2.1.

- Determinación de la temperatura de reblandecimiento.

El procedimiento estándar para determinar el punto de reblandecimiento de la colofonia, es el aparato denominado bola-anillo (ASTM-E-28-67).


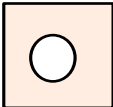

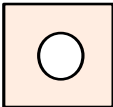

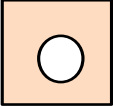

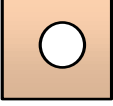

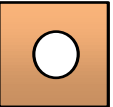



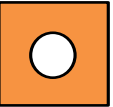



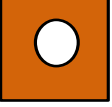
La colofonia no tiene punto de fusión y por ello se determina su punto de reblandecimiento que es realmente un punto de fluidez (flow point).

El aparato de bola-anillo se introduce en un vaso de precipitado que contenga agua destilada. la temperatura del agua no debe ser mayor de 45°C inferior de la temperatura de reblandecimiento. Después que sea colocada la colofonia en el anillo, se deja enfriar. Luego se pone el anillo dentro del aparato. Una vez que se ha llegado a la temperatura de equilibrio, se coloca el balón de acero dentro del aparato. Después de 15 min se coloca el balón de acero sobre la muestra de colofonia y se empieza a aplicar el calentamiento mediante un quemador de gas. La temperatura del baño se eleva a una velocidad de 5°C por minuto, procurando que no haya una desviación de más menos 0.5°C durante los primeros 3 min. Como la temperatura de reblandecimiento, se conocerá aquella en la que el balón pase a través de la colofonia y se deposita sobre la placa de metal horizontal que se encuentra exactamente en la parte inferior de la muestra. Para muestras de colofonia con la temperatura de reblandecimiento superior a 80°C (ésteres de colofonia, resinosos de calcio y zinc), en lugar de agua se utiliza glicerina. Para un calentamiento uniforme del baño de agua o glicerina, se utiliza un pequeño agitador mecánico dentro del mismo.

- Determinación del color.

Este es uno de los indicadores más importantes en la determinación de la calidad de la colofonia, pues es quien determina el destino que se le va a dar a la misma.

Para ello se prepara una solución al 50% en tolueno de la muestra y es comparada con la escala Gardner, a través del equipo se determina con exactitud el color; posteriormente se hace las equivalencias entre esta escala y la U. S. Rosin scale.

U.S. Oficial Rosin Standards		Gardner Color Standars	
XC			3
XB			4
XA			5
X			6
WW			7
WG			8
N			9
M			10
I			11

2.2.3.2 Determinación de los indicadores de calidad de la esencia de trementina.

- Sólidos solubles e índice de refracción. UNC-0382.

Ambos indicadores se determinan a temperatura de 20°C en un refractómetro de ABBE, que permite la lectura del índice de refracción entre 1.300 - 1.700 con una precisión +0.0002.

- Determinación del índice de acidez. UNC-0389.

Para la determinación de este indicador se pesan 2 gr de esencia de trementina en un erlenmeyer de 100 mL, y se le adiciona alcohol en un volumen igual en mL a 5 veces la masa de la muestra y 4 ó 5 gotas de indicador fenoltaleína. Se valora con una solución alcohólica de hidróxido de potasio 0.1 mol. L⁻¹, hasta la aparición del color rosado pálido resistente.

Cálculo:

$$IA = \frac{V \cdot C(x) \cdot 56,1}{g}$$

V: Volumen de hidróxido de potasio consumido.

C(x): Concentración del hidróxido.

g: Masa de la muestra.

- Determinación del índice de ésteres (UNC-0390).

La hidrólisis de los ésteres de aceites por una solución titulada debe ser después de neutralizado los ácidos libres.

Para ello se pesan 2 g de la muestra en un erlenmeyer de 100 mL, de boca esmerilada y se le añade un volumen de alcohol 5 veces la masa de la muestra, se neutralizan los ácidos presentes, y luego se añaden 10 mL de hidróxido de potasio 0.5 mol•L⁻¹, medido con una probeta. Se ajusta el condensador del reflujo al erlenmeyer, reflujiéndose por espacio de una hora. Se deben enfriar a temperatura ambiente y se procede a valorar el exceso de álcalis con la solución de HCL 0.5 mol•L⁻¹, hasta desaparecer el color rosado. Paralelamente se realiza un ensayo en blanco y se utiliza para valorar el indicador fenoltaleína.

$$I.e = \frac{(V - V') \cdot C(x) \cdot 56,1}{g}$$

V: Volumen de ácido consumido en la valoración de la muestra.

V': Volumen de ácido consumido en la valoración del blanco.

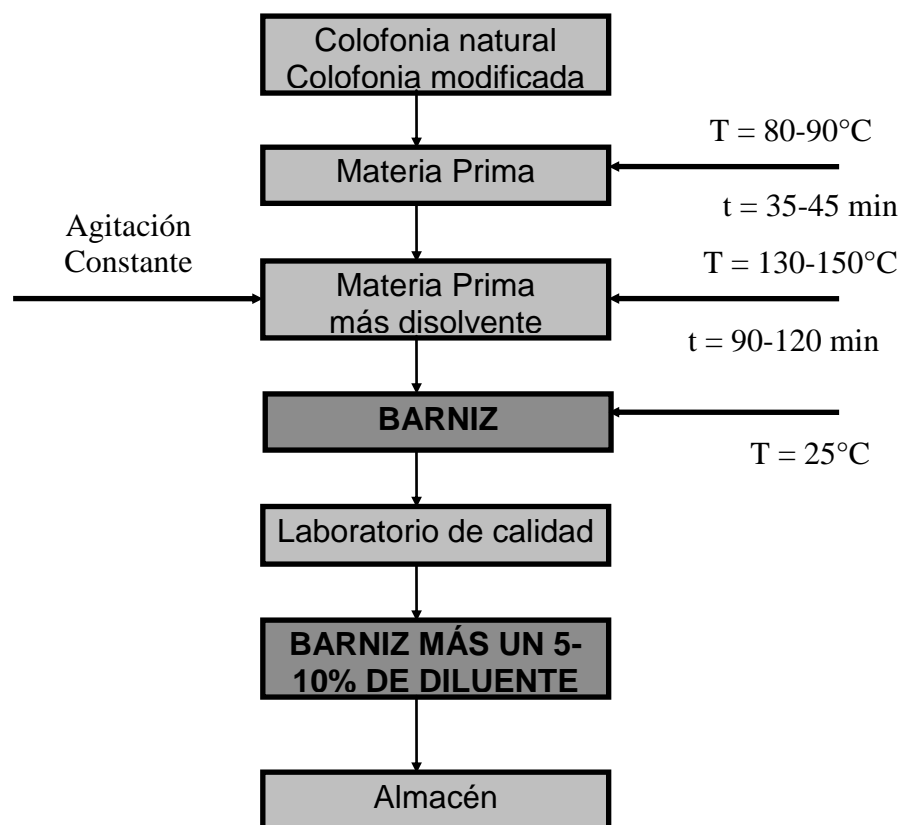
g: masa de la muestra utilizada.

- Determinación de la densidad relativa.

La densidad fue determinada en diferentes balanzas, la de Mohr y Digital a 20°C, haciendo varias determinaciones con la esencia de trementina.

2.2.4 Metodología para la Obtención de barniz electroaislante.

Diagrama de flujo.



La metodología para la obtención de barniz electroaislante tiene como base la colofonia natural o modificada, obtenida en la destilación de la oleoresina de *Pinus sp.* Una vez obtenida la colofonia esta se pasa a un balón de fondo redondo donde se produce la reacción, después de pesar la materia prima se aplica calor con un quemador de gas hasta la licuación de la colofonia, momento en el cual se comienza a añadir el disolvente, en una proporción de un 54.79% de colofonia y un 45.20% de disolvente.

Una vez que se haya añadido todo el disolvente se agita la mezcla hasta la total homogeneidad. La temperatura se eleva hasta que alcanza entre 130 y 150°C manteniéndose constante todo el tiempo de la reacción, que debe ser de dos horas. Una vez que la masa de barniz alcanza la temperatura ambiente, se le añade entre un 5-10% del diluyente para su conservación y embalaje.

- Determinación de la solubilidad.

Para determinar la solubilidad del barniz se realizaron ensayos con un gran número de disolventes orgánicos. Para ello se utilizaron muestras de 10 ml de barniz y se mezclaron en diferentes proporciones con nafta, tolueno, xileno, gasolina, aguarrás, alcohol, benceno, cetona, PS-10, entre otros y en todos los casos la dilución fue total. Después de hacer los ensayos con los diferentes diluentes, se mantienen en observación por un periodo de 6 meses. Las observaciones se realizan en intervalos de 10, 6, 4 y 2 días. El objetivo es detectar algún sedimento o precipitación.

- Determinación de la densidad.

Para la determinación de la densidad, se realizan varias pesadas de un volumen de 1 mL a una temperatura de 20°C en una balanza.

2.2.4.1. Determinación del contenido de agua.

A excepción de los barnices especiales que emplean el agua como solvente, los restantes barnices electroaislantes deben excluir el agua en su composición.

Para la determinación del contenido de agua se transfieren 100 mL de barniz a un balón que va acoplado a la trampa Deam Star y se adiciona 100 mL de xileno o tolueno.

Se instala el balón a la trampa y al condensador, posteriormente se calienta con suavidad la mezcla durante 30 min como mínimo; es necesario tener en cuenta, que la mezcla es muy inflamable y por tanto se debe emplear métodos de calefacción donde no se utilice la llama directa de un mechero.

Pasado el tiempo necesario se retira la fuente de calor y se lee en el tubo graduado de la trampa Deam Star el contenido de agua; como se señala al inicio del epígrafe debe ser mínimo.

2.2.4.2. Determinación del contenido de cenizas.

El contenido de cenizas en los barnices electroaislantes debe ser lo más bajo posible, lo cual indica la ausencia de compuestos metálicos o impurezas.

Para realizar esta determinación se pesan 10 gramos del barniz en un crisol de cuarzo o porcelana, con su tapa, los cuales serán previamente tarados.

Se combustiona solamente el barniz con ayuda de un quemador de gas y después se transfiere el crisol con su contenido y su tapa a una mufla, con temperatura de 900-1000°C, mantenga las cápsulas en su interior hasta masa constante.

Enfríe en la desecadora y pese el crisol con las cenizas.

Cálculo:

$$\% \text{ de Cenizas} = \frac{M_{CE} - M_C}{m} \cdot 100$$

M_{CE} : Masa del crisol con las cenizas.

M_C : Masa del crisol.

m: masa de la muestra.

2.2.4.3. Determinación de la materia seca o la materia fija.

Con este ensayo se determina la cantidad de materia seca que queda en el barniz, después de eliminar mediante calor los elementos volátiles.

Para la determinación de este parámetro se pesa una cápsula de porcelana o un pesa filtro en una balanza de precisión después de haber mantenido el recipiente durante dos o tres horas en una estufa a 120°C y haberlo enfriado en una desecadora durante una o dos horas.

Adicionar al recipiente tarado 5-6g de barniz a ensayar y obtenga peso exacto en una balanza analítica.

Coloque en la estufa el recipiente con el barniz a la temperatura de 120°C, hasta el peso de una masa constante (3-4 horas).

Enfríe en la desecadora y pese nuevamente el recipiente con la materia seca.

Cálculo:

$$\% \text{ Materia Seca} = \frac{M'' - M}{M'' - M} \cdot 100$$

M'': masa del recipiente + materia seca.

M': masa del recipiente + masa del barniz sin secar.

M: masa del recipiente.

2.2.4.4. Determinación del azufre y de cloruros.

Para la realización de este ensayo se pesan de 3-5g de barniz y se mezclan con carbonato de sodio y peróxido de sodio (grado reactivo). se incinera con cuidado y se disuelven las cenizas con agua destilada.

Para determinar azufre se adiciona a una parte de la alícuota o solución de 5 mL de ácido clorhídrico 0.1 mol•L⁻¹ y 5 mL de cloruro de bario 10%; si hay presencia de azufre se formará un precipitado negro de sulfato de bario.

Para la determinación de cloruros se utiliza otra parte de la solución o alícuota original, se le adicionan 5 mL de ácido nítrico 0.1 mol•L⁻¹ y 5 mL de nitrato de plata 0.1 mol•L⁻¹ ; un precipitado blanco indica la presencia de cloruros en el barniz.

- **Obtención del Diluyente**

La metodología utilizada para la obtención del diluyente para barniz, tiene como base un producto natural obtenido en la destilación de la oleo-resina del *pinus* sp. Este diluyente se forma cuando se mezcla en un recipiente adecuado (cristal, plástico o acero inoxidable) a temperatura ambiente un 60% de esencia de trementina y 40% de xileno agitando continuamente durante el proceso de mezcla.

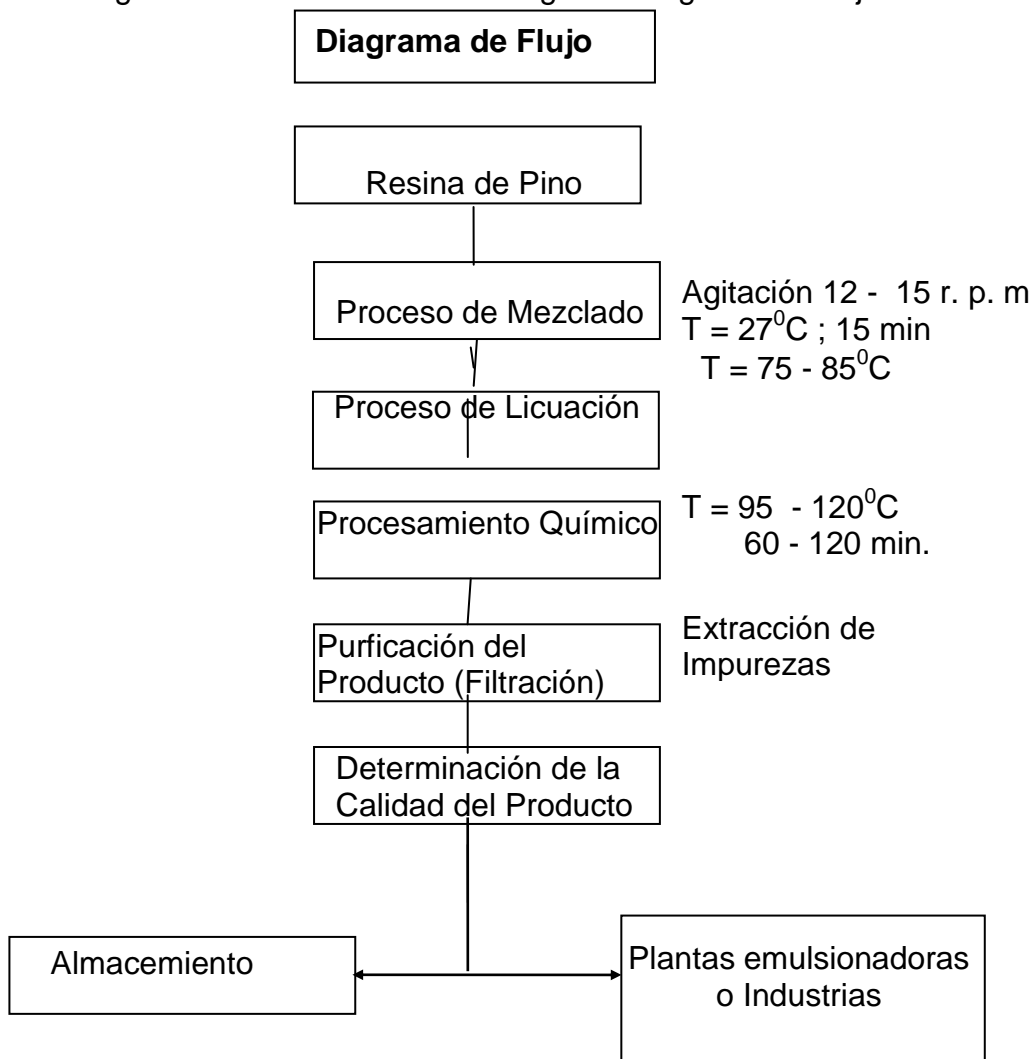
- **Determinación de la temperatura de ebullición.**

Para la determinación de la temperatura de ebullición se utilizaron tres balones de destilación de 200, 300 y 500 mL, para ello se midieron tres volúmenes de la muestra y se añadieron en cada balón respectivamente, posteriormente fueron tapados y conectados con sus respectivos termómetros y condensadores. Se

aplicó calor hasta que los termómetros indicaran el punto en que comenzó la ebullición de la mezcla formada.

2.2.5. Tecnología para la obtención de Tensoactivo

El tensoactivo se obtiene en el reactor principal de la Planta Multipropósito de la Universidad de Pinar del Río, la cual tiene una capacidad de 300L. La metodología de obtención se realiza según el diagrama de flujo.



En el diagrama se muestra las etapas del proceso tecnológico de obtención del tensoactivo. En la etapa de mezclado, se hace una mezcla entre la materia prima, la sal y la glicerina a temperatura ambiente, y con una agitación constante durante 15 minutos.

La etapa de licuación tiene como objetivo pasar la mezcla al estado líquido, para facilitar la entrada de la soluciones preparadas con las sales

correspondientes y hacer que se ponga de manifiesto la reacción química que se produce al aumentar la temperatura entre 95-120 °C, con una agitación constante, durante todo el tiempo de reacción. Una vez que se disminuya la temperatura, se hace el proceso de filtrado para extraerle las impurezas que tenía la materia prima inicialmente, después que el material obtenido alcance la temperatura ambiente se extraen diferentes muestras para analizarlas en el laboratorio del control de la calidad, para certificar o no el producto terminado. Por último después que se le ha realizado los ensayos para comprobar la calidad, pasa a los almacenes o va hacia las plantas emulsionadoras e industrias que consumen el mismo

2.2.5.1. Determinación de la solubilidad.

Para determinar la solubilidad del tensoactivo en agua y petróleo se seleccionan diferentes vasos de precipitados de 100; 250; 500 y 1000 mL y se pesan diferentes muestras en cada recipiente; posteriormente se le añade agua en función de la masa pesada y se introduce en el vaso de precipitado un agitador de aspas, conectado a un equipo eléctrico; el agitador se mueve entre 600-1200 r.p.m., hasta la total dilución de la mezcla. Estos ensayos se repiten con petróleo, cumpliendo las mismas orientaciones.

- **Determinación del pH.**

Se pesan diferentes muestras de tensoactivo, se disuelven en agua y se mide en pH-metro digital el valor de pH y con papel indicador se determina el pH en el tensoactivo. También se realizaron los ensayos con las emulsiones estos experimentos se repiten mensualmente, utilizando la masa de producto elaborado inicialmente, para estudiar si hay variación de pH con el tiempo de almacenaje del producto.

- **Determinación de la densidad.**

Para la determinación de este parámetro se realizó un determinado número de pesadas en una balanza analítica digital a diferentes volúmenes de tensoactivo a una temperatura de 20°C.

2.2.5.2. Determinación del tiempo de almacenamiento.

Para determinar este indicador se hicieron 4kg de tensoactivo y se pasó a un recipiente con tapa. Mensualmente se controlaron los parámetros y se realizaron emulsiones. Este experimento se montó por dos años consecutivos.

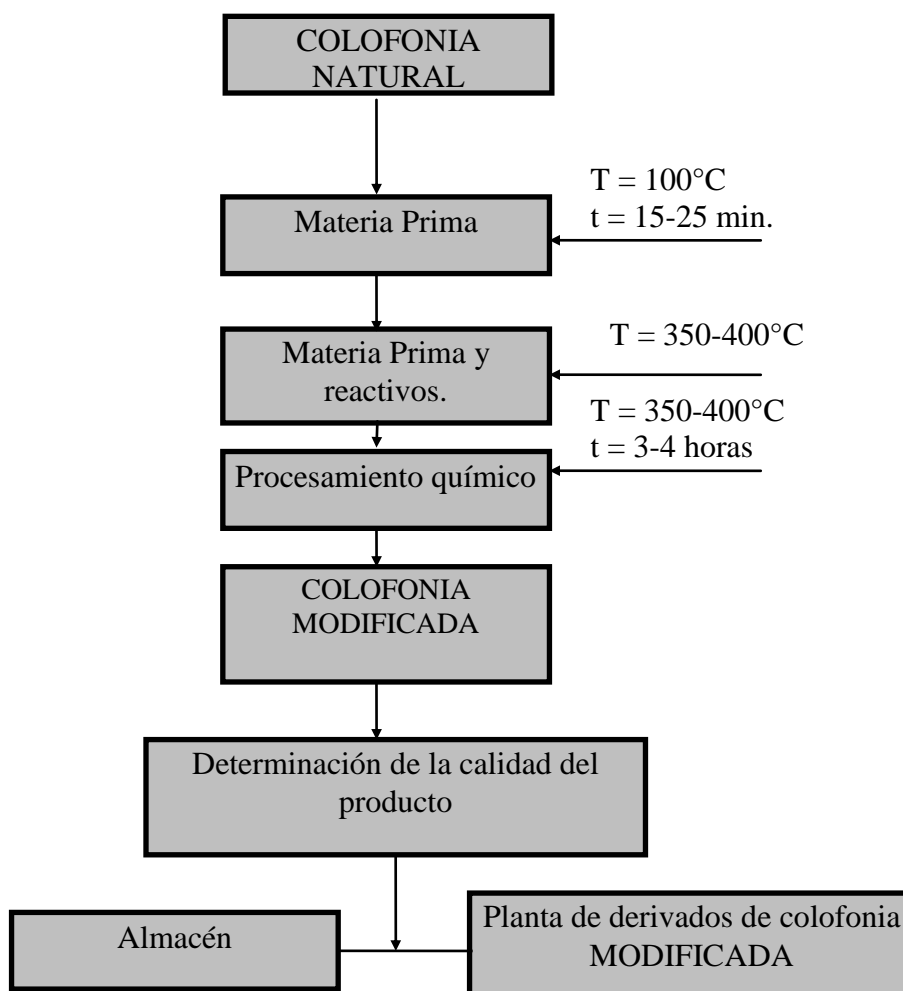
2.2.5.3. Determinación del contenido de humedad.

Para realizar esta determinación es necesario pesar 100g de tensoactivo y se pasan a un balón acoplado a una trampa Deam Start y esta a un condensador. Se aplica calor al balón con un mechero de gas. En el tubo graduado de la trampa se recolecta el volumen de agua.

2.2.6. Metodología para la obtención de colofonias modificadas.

La metodología para la obtención de colofonias modificadas se expresa en el siguiente diagrama de flujo.

Diagrama de flujo para colofonias modificadas.



2.2.6.1. Determinación del Índice de Acidez.

El Índice de Acidez se calcula según la Norma ASTM-D-465 la que aparece explicada en el epígrafe 2.2.1.

2.2.6.2. Determinación de la temperatura de reblandecimiento.

La temperatura de reblandecimiento es calculada según la norma ASTM-E-28-67 la que aparece explicada en el epígrafe 2.2.3.1.

CAPITULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Demostrar que los resultados obtenidos en esta investigación es uno de los aspectos más importantes de este trabajo, para ello se planificaron los objetivos siguientes:

- Estudio de la transferencia y adecuación de la tecnología para la destilación de la oleorresina de *Pinus caribaea variedad caribaea*.
- Análisis y evaluación de los procesos de obtención de algunos subproductos de la colofonia y la esencia de trementina, de elevada demanda en el país.
- Propuestas de tecnologías y metodologías para la obtención de barniz electroaislante y su diluyente, tensoactivo y colofonias modificadas para la fabricación de cera para el recubrimiento de cítricos.

3.1. Discusión de los resultados

3.1.1 Determinación de la calidad de la resina de *Pinus caribaea var. caribaea*. Barret y Golfan.

En los laboratorios del Centro de Estudio de la Biomasa Forestal de la Universidad de Pinar del Río, se estudió la resina de *Pinus caribaea var. caribaea* proveniente de la zona de Viñales, utilizando las Normas Internacionales ASTM y TAPPI, así como normas cubanas, los resultados se reflejan a continuación en la tabla 12. Durante los ensayos realizados se demostró que la calidad de la materia prima utilizada es óptima, tanto si es usada en el proceso de destilación, como si es para certificarla para su comercialización .

Tabla 12: Indicadores de calidad de la resina.

Muestra	Indicadores de calidad				
Resina	Índice Acidez	Índice de saponificación	Material insaponificable	Humedad (%)	Impurezas (%)
	140-145	144 - 148	37	2.1- 3,4	0,2 -12

Como se muestra en la tabla 12, el índice de acidez osciló entre 140 y 145, demostrando así el carácter ácido de la resina, debido a la presencia predominante de los ácidos resínicos en esta sustancia. El índice de saponificación se determinó que se encontraba en el rango 144-148, mientras que el material que no se saponificó mostró un valor de 37. También se determinó que el contenido de humedad en esta sustancia está entre 2.1 y 3.4% un valor aceptable para este tipo de sustancia natural. Las impurezas recogidas por la resina en el proceso de obtención varían entre 0.2 y el 12%, valor aceptable para este tipo de sustancia que está expuesta a diferentes factores climáticos (viento, temperatura, lluvia), así como otros factores mecánicos producidos por el hombre, durante la pica de corteza.

En las literaturas consultadas sobre la temática de resina de *Pinus caribaea* var *caribaea*, no se reportan los parámetros de calidad de esta materia prima, de ahí que fue necesario compararla con lo reportado por De la Vega Román en 1984 en México donde él plantea que los indicadores de calidad para la resina de los *Pinus* del Estado de Michoacán son los que se reflejan en la Tabla 12a.

Tabla 12a: Indicadores de calidad de la resina de *Pinus michoacana* var *carnuta*.

Muestra	Indicadores de calidad			
	Índice Acidez	Índice de saponificación	COMPOSICIÓN	
			Colofonia (%)	Esencia de Trementina (%)
	105-125	105-135	60-80	10-30

Como se puede apreciar en la tabla el índice de acidez osciló entre 105-125, valor relativamente bajo para una sustancia que está formada por más de un 70% de ácidos resínicos, además el índice de saponificación mostró valores muy similares al del índice de acidez.

Cuando comparamos los indicadores de calidad de la oleorresina del *Pinus caribaea var caribaea* con lo reportado por De la Vega Román en 1984 se observa una calidad muy superior.

Para determinar la composición de la oleorresina de *Pinus caribaea var caribaea Barret y Golfar* fue necesario destilarla a escala de laboratorio, escala piloto e industrial. En todos los ensayos realizados a través de la destilación con arrastre de vapor de agua demostró que los resultados obtenidos fueron similares; o sea que no hubo diferencias entre ellos como se ilustra en la figura 9.

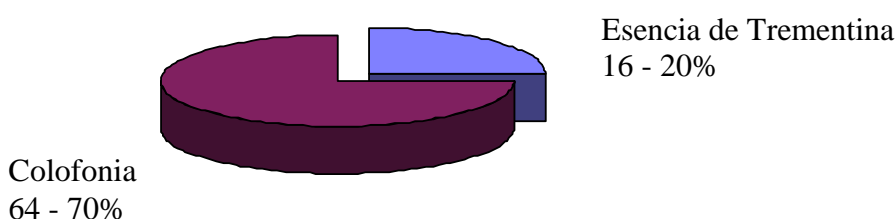


Fig.9 Composición de la oleorresina del *Pinus caribaea var. caribaea*

3.1.2 Desarrollo de la tecnología para la destilación de la resina de *Pinus caribaea var caribaea*.

A partir de los análisis y estudios realizados a escala de banco, se determinó realizar el diseño de una Planta Piloto, que utilizando la destilación con arrastre de vapor de agua, permitiera separar las dos fracciones de la oleorresina. Durante dos años se estuvo trabajando en la proyección; diseño y construcción de esta Planta Piloto, la cual permitió que se destilara por primera vez en el país la oleorresina de pino.

La Planta Piloto de destilación de resina está formada por dos reactores enchaquetados, de 300L. de capacidad; el primero está provisto de una malla fina, cuyo objetivo es retener en ella, todas las impurezas que recoge la resina en el campo. (acículas de pino, pedazos de madera, insectos, entre otros.), en este reactor se añade la resina con un 10-15% de esencia de trementina y un 5 % de sulfito de sodio o cloruro de sodio con relación a la masa de resina, posteriormente se licúa y pasa al segundo reactor que está provisto de un

serpentín que tiene la misión de hacer llegar el vapor directo a toda la masa de resina a destilar, posee además un agitador mecánico de propela que se mueve entre 8-15 r.p.m., para mantener una transferencia de calor homogénea en la masa tratada.

A través de la chaqueta del reactor se hace pasar vapor hasta alcanzar una temperatura de 110°C, simultáneamente se hace pasar vapor directo a la masa que se encuentra en el reactor hasta llegar a los 130 ó 140°C, desprendiéndose el aguarrás conjuntamente con el vapor de agua, pasando la mezcla a los condensadores; concluido el tiempo necesario para separar a ambos componentes (50 - 60 min.), se elimina el vapor directo y se aumenta la temperatura hasta 160 °C, con el objetivo de eliminar el vapor de agua remanente en el reactor, además del cocido de la colofonia. El tiempo de cocción de la colofonia es de una hora, concluido éste, se recolecta en moldes adecuados para su enfriamiento y posterior almacenamiento en bolsas de papel multicapas; sacos de nylon o caja de cartón corrugado.

Simultáneamente al proceso en los reactores, los condensadores se encargan de la condensación de la mezcla de vapores de agua y esencia de trementina, los cuales son separados posteriormente en los florentinos, para su almacenamiento y posterior comercialización.

De la Vega, C.F. en 1982 en México; Peña, S. en 1986 en Madrid y Solís, W. en España, como se puede ver en el epígrafe 1.2.1, plantean que la preparación y destilación de la oleorresina a escala industrial utilizando la destilación con arrastre de vapor de agua debe constar con las siguientes etapas:

- Proceso de lavado con agua caliente.
- Fase de mezclado; aquí se añade 15 - 20% de esencia de trementina.
- Etapa de filtración.
- Fase de decantación; dejar que la masa quede en reposo para extraerle el agua e impurezas.
- Proceso de destilación.
- Almacenamiento.

Cada uno de estos procesos se realizan en sus respectivos recipientes creados para estos fines.

Sin embargo, la planta y tecnología propuesta en este trabajo, como se pudo observar anteriormente, está formada por dos reactores; en el primero, se realiza el mezclado, filtración y purificación de la materia prima y en el segundo se realiza el proceso de destilación, que se efectúa con una agitación constante, para que el vapor se reparta uniformemente en toda la masa de resina a procesar, produciéndose una modificación de la tecnología de destilación. Como resultado de esta tecnología se obtienen los productos colofonia y esencia de trementina de alta calidad, similares a lo reportados por las literaturas comerciales, además permitió conocer en qué proporción se encontraban presentes los componentes que forman la resina de *Pinus caribaea* var. *caribaea*, la composición química y los indicadores de calidad de estos. Se disminuyen los gastos económicos al disminuir de seis a tres operaciones el proceso como se planteó anteriormente, humaniza el trabajo de los hombres que laboran en la planta, así como los costos unitarios de producción son inferiores a los 0,70 pesos.

3.1.3 Colofonia. Composición Química. Indicadores de calidad.

Las muestras de colofonia obtenidas en el proceso de destilación a escala piloto e industrial, se estudiaron por espectroscopía infrarroja y cromatografía gaseosa acoplada a espectroscopía de masa. La espectroscopía infrarroja se utilizó para identificar los grupos funcionales presentes en la muestra, mientras que en el estudio realizado mediante la cromatografía gaseosa acoplado a la espectroscopía de masa se identificaron las sales de los ácidos resínicos, basados estos estudios en los patrones que se muestran en los anexos 8, 9 y 10, identificando aquellos compuestos cuyas señales coinciden en un porcentaje alto con las señales de los picos de los patrones. Los ácidos resínicos identificados y cuantificados se muestran en la tabla 13.

Tabla 13: Composición de Ácidos Resínicos de la colofonia de la resina del *Pinus caribaea* var *caribaea*.

COMPOSICIÓN ÁCIDOS RESÍNICOS DE LA COLOFONIA	
Ácido abiético	28.32
Ácido isopimárico	18.12
Ácido neoabiético	16.55

Ácido palústico	12.05
Ácido pimárico	9.50
Ácido levopimárico	1.47
Ácido sandarocopimárico	0.25
Ácido dihidroabiético	5.25
Total de ácidos tipo abiético	91,51

Esta composición química determinada en el estudio realizado a los espectros obtenidos de la colofonia de *Pinus caribaea* var. *caribaea*, se corresponde con lo reportado por los autores: Tapanes y Cols. en Cuba (1983) y por Aria, J.A. en México en (1970).

La diferencia entre la composición química de los diferentes tipos de colofonias naturales esta dado fundamentalmente por la especie resinada variando notablemente de una especie a otra. Puede variar también en función de los procedimientos que se utilicen para su obtención. (Trujillo 1995)

Lo anterior se puso de manifiesto cuando se comparó la composición química de la colofonia obtenida a partir de la resina de *Pinus caribaea* var *caribaea* con la colofonia de la resina del *Pinus caribaea* var *hondurensis*. Ver tabla 14.

Tabla 14: Composición de los ácidos resínicos de la colofonia del *Pinus caribaea hondurensis*

COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA COLOFONIA	
Ácido abiético	48.50
Ácido isopimárico	13.40

Ácido neoabiético	12.20
Ácido palústico	12.00
Ácido pimárico	4.70
Ácido dihidroabiético	2.50
Total de ácidos del tipo abiético	93.30

En la tabla 14 se reportan 6 ácidos resínicos para la colofonia de la resina del *Pinus caribaea var hondurensis*, sin embargo, en la tabla 13 se reporta la identificación de 8 ácidos resínicos para el *Pinus caribaea var caribaea*, lo que no quiere decir que exista contradicción ya que los 6 ácidos existentes en el *Pinus caribaea var hondurensis* coinciden con los presentes en el *Pinus caribaea var caribaea*, reafirmando lo planteado por Trujillo, 1995; en cuanto a la variación de la composición de una especie a otra.

Indicadores de calidad

La calidad de la colofonia obtenida, fue corroborada realizando diferentes ensayos correspondientes a los indicadores que se reportan en la tabla 15.

Tabla 15 : Indicadores de la Calidad de la Colofonia de la resina del *Pinus caribaea var caribaea*.

MUESTRA	INDICADORES DE CALIDAD					
	Índice acidez	Índice saponif.	Material insaponificable	Color	Temp. de reblandecim.	Humedad (%)
Colofonia	165-168	168-170	4-4.6	X-WW	77-79	0.01-0.03

Como se puede observar en la tabla, el índice de acidez osciló entre 165-168, demostrándose que esta es la fracción ácida de la oleorresina del *Pinus caribaea var caribaea*, formada por ácidos resínicos. El índice de saponificación estuvo entre 168-170, mientras que el material que no se saponificó mostró valores entre 4.0-4.6. El color es un importante control en la colofonia puesto que es básico para la mayoría de las aplicaciones finales, este parámetro se comportó entre X-WW, lo que nos indica que está en el rango de las colofonias claras. La temperatura de reblandecimiento que es realmente su punto de

fluidez, estuvo entre 77-79°C, mientras que el contenido de humedad en las muestras estudiadas estuvo entre 0.01-0.03%. Este contenido de humedad unido al color y a la acidez de la muestra la ubica en el grupo de las colofonias comerciales. Ver tabla 16 publicada por la Unión Resinera Española.

Tápanes y col. en 1983 estudiaron la colofonia extraída de la oleorresina del *Pinus caribaea var caribaea*, los resultados obtenidos se muestran en la tabla 15a.

Tabla 15a. Indicadores de calidad de la colofonia de la resina del *Pinus caribaea var caribaea*.

MUESTRA	INDICADORES DE CALIDAD					
	Índice Acidez	Índice de saponificación	Material insaponificable	Humedad (%)	Color	Temperatura Reblandecimiento
colofonia	173	-	4	1	-	-

Fuente: Revista Ciencias Químicas.

En la tabla 15a se observa que el índice de acidez mostró un valor igual a 173, mientras que el material insaponificable fue de 4 así como el contenido de humedad se comportó del 1% un valor relativamente alto para este tipo de sustancia.

Cuando comparamos estos resultados con los obtenidos en la colofonia estudiada en este trabajo, se observa que esta última tiene una calidad superior debido al valor tan alto en el contenido de humedad, lo cual influye en el color de esta sustancia, que no fue reportada y que determinó que fuese evaluada como un producto de baja calidad.

La Empresa Cubana Importadora de Materias Primas y Productos Intermedios, MAPRINTER, importó colofonia natural WG (México S.A. 3806.10.00) a precio CIF 1194.73 USD /T con las siguientes especificaciones.

Tabla15b Indicadores de calidad de colofonia importada

MUESTR	INDICADORES DE CALIDAD					
--------	------------------------	--	--	--	--	--

A					
	Índice acidez	Material insaponificable	Color	Temperatura reblandecimiento	Humedad (%)
Colofonia	150-168	10 % máx.	WG-WW	68-70°C	-

Fuente: Informe Económico Maprinter Mincex.

Como se puede observar en la tabla 15b, la colofonia importada tiene un índice de acidez que oscila entre 150 -168, el material insaponificable de 10 como máximo, el color se comportó entre WG-WW y la temperatura de reblandecimiento entre 68-70 °C, un valor relativamente bajo. Comparando estos parámetros de la colofonia importada, con la estudiada en este trabajo, se observa que esta última tiene una calidad superior.

Trujillo (1995) en el Segundo Seminario "Los Productos Forestales en la Industria", planteó el entorno donde deben estar los indicadores para las colofonias comerciales de acuerdo con su calidad como se puede ver en la tabla 16.

Tabla 16: Indicadores de calidad de las colofonias comerciales.

COLOFONIA O MIERA INDICADORES	CLASES CLARAS 2A-WW	CLASES MEDIAS WG-I	CLASES OSCURAS H-E
MATERIA INSAPONICABLE	4,3-5,5%	5,3-8%	7-10%
PUNTO DE FUSIÓN (BOLA-ANILLO)	71-77C	71-77C	71-77%
ÍNDICE DE ACIDEZ	165-171	160-170	155-163%
ÍNDICE SAPONIFICACIÓN	171-177	170-176	165-174
HUMEDAD	0,01-0,03%	0,1-0,2%	0,3-0,5%

Fuente: II Seminario "Los Productos Forestales en la Industria.

En la tabla 16 se reportan los parámetros de calidad para las colofonias de las clases claras, medias y oscuras. Cuando se comparan los resultados obtenidos en el estudio de la colofonia de la resina del *Pinus caribaea var caribaea* con los reportados por Trujillo en La Unión Resinera Española, se observa que está en el grupo de las colofonias claras, por lo que se puede afirmar que esta sustancia obtenida a escala piloto e industrial está en el rango de las colofonias comerciales.

3.1.4 Esencia de trementina. Composición química. Indicadores de calidad.

Las muestras de esencia de trementina obtenidas en el proceso de destilación de la resina de *Pinus caribaea var caribaea* a escala de planta piloto e industrial, se le realizaron estudios por espectroscopía infrarroja y cromatografía gaseosa acoplada a espectroscopía de masa. La espectroscopía infrarroja se utilizó para la identificación de los grupos funcionales, ver anexo 2, mientras que la cromatografía gaseosa acoplada a espectroscopía de masa se utilizó para identificar y cuantificar los compuestos presentes en estas muestras, los resultados se reportan en la tabla 17.

Tabla 17: Composición Química de la esencia de trementina del *Pinus caribaea var caribaea* obtenida a escala piloto e industrial.

Componentes presentes	%
α -pineno	62-71
canfeno	0.9-1.2
β -pineno	1.8-3.2
mirceno	1.4-1.6
α -felandreno	0.6-0.8
limoneno	1.3-1.7
β -felandreno	21-31
p-cimol	presencia
terpinoleno	0.1-0.3
metilcavicol	0.2

Como se puede apreciar en la tabla el alfa-pineno es el monoterpeno predominante, así como se destaca el alto porcentaje de β -fenandreno en las muestras estudiadas.

Tapanes y col. en 1983 estudiaron la esencia de trementina obtenida de la resina del *Pinus caribaea var caribaea*, los resultados del estudio se reportan en la tabla 17a.

Tabla 17a. Composición química de la esencia de trementina.

Muestra	α -pineno	β -pineno	limoneno	β -felandreno	canfeno
E. trementina	69 %	4.2%	1.7%	21.1%	1.2%

Fuente: Revistas Ciencias Químicas.

En la tabla 17a se observa que el monoterpeno predominante es el α -pineno, así como se destaca el alto porcentaje de β -felandreno lo cual coincide con lo reportado en este trabajo. En el estudio realizado por Tápanes se identifican 5 monoterpenos mientras que en las muestras estudiadas en esta tesis se identificaron 9 compuestos, no obstante como se puede ver los cinco compuestos coinciden cualitativa y cuantitativamente con los reportados en este trabajo.

Indicadores de calidad.

La calidad del aguarrás obtenido en el proceso de destilación, fue determinado realizando diferentes ensayos a cada indicador, los resultados obtenidos se muestran en la tabla 18.

Tabla 18: Indicadores de calidad de la esencia de trementina obtenida a escala piloto e industrial.

MUESTRA	INDICADORES DE CALIDAD				
	Índice acidez	Índice de esterificación	Índice de refracción	Sólidos solubles	Densidad g.mL ⁻¹
Esencia de trementina	0.36	0.27	1.468	71-73 %	0.865

Como se puede apreciar en la tabla 18 el índice de acidez mostró un valor de 0.36, mientras que el índice de éster fue de 0.27, además el índice de refracción fue de 1.468 mientras que la densidad tuvo un valor de 0.865 g/mL. Estos resultados corroboran lo reportado por Tapanes y col., 1983; Solis, 1993 y De la Vega Román en 1985.

Los investigadores del Instituto de Investigaciones Forestales realizaron un estudio a la esencia de trementina obtenida de la resina de *Pinus caribaea var caribaea*, los resultados se muestran en la tabla 18a.

Tabla 18a: Indicadores de calidad de la esencia de trementina del *Pinus caribaea*.

MUESTRA	INDICADORES DE CALIDAD			
	Índice acidez	Índice de esterificación	Índice de refracción	Densidad g.mL ⁻¹
Esencia de trementina	0.36	0.7	1.468	0.855

Fuente: Informe Final del quinquenio 81-85, IIF, Tabla 41.

En la tabla se observó que el índice de acidez, índice de éster e índice de refracción mostraron valores de 0.36, 0.7 y 1.468 respectivamente, mientras que la densidad fue de 0.855 g/mL. Cuando se comparan con lo reportado en esta tesis se observa que son muy similares, menos el índice de éster que se mostró ligeramente alto, superior a lo reportado por la literatura que es de 0.28. Por lo que se puede certificar la calidad para la comercialización tanto Nacional como Internacional de la esencia de trementina obtenida de la resina del *Pinus caribaea var. caribaea*.

3.1.5. Barniz Electroaislante y Diluyente para barniz. Indicadores de calidad.

Para la obtención del barniz electroaislante se utilizó la metodología elaborada y propuesta en esta investigación, la cual se explica detalladamente en el epígrafe 2.6 en materiales y métodos. Después de obtenido el producto final, se le realizaron los siguientes ensayos para comprobar su efectividad.

Tabla 19: Determinación de la solubilidad del Barniz.

MUESTRA	SOLUBILIDAD DEL BARNIZ ELECTROAISLANTE						
	ALCOHOL METANOL ETANOL	AGUARRÁS	GASOLINA	DILUENTE	XIILENO	TOLUENO	AGUA

				PS-10			
BARNIZ	SI	SI	SI	SI	SI	SI	NO

Para determinar la solubilidad del barniz en los diferentes diluentes se realizaron varios ensayos con cada uno de ellos y se comprobó, que el mismo es soluble en todos los solventes empleados, excepto en agua. Se comparó su efectividad, siendo el más eficaz, el diluyente obtenido en el laboratorio de resina de la UPR, PS-10.

El tiempo de secado se determinó al aplicar el barniz diluido con el diluyente PS-10, a las cinco muestras de maderas, los resultados se muestran en la tabla 20.

Tabla 20: Tiempo de secado.

TIPO DE MADERA	TIEMPO DE SECADO
Swetenia mahogoni	4,0-----5,0 Horas
Cedrela odorata	4,5-----6 Horas
Hibiscus elatus	5,0-----6,0 Horas
Eucalyptus sp	4,5-----6,0 Horas
Pinus caribaea	4,0-----7,5 Horas
General	4,0-----7,5 Horas

Como se puede observar el tiempo de secado utilizando el diluyente PS-10 oscila entre las 4-7,5 horas en las cinco muestras de madera utilizadas; es importante destacar que este producto se aplicó directamente a la madera de estas muestras y se observó toda la textura y belleza de las mismas además de mantener el brillo constante.

Después de comprobar su efectividad en la madera, se comprobó su acción electroaislante; para ello se realizaron ensayos para determinar la presencia de azufre y cloruro y en ningún caso apareció ni precipitado negro, ni blanco, indicando la ausencia de ambos en el producto.

Las pruebas como aislantes se realizaron en los enrollados de los transformadores y motores eléctricos y los resultados obtenidos según

reportaron los estudios de los especialistas de la producción, Ing. Alfonso Simón Lopetegui, de la **Empresa de Servicios Informáticos** y el Ing. Jesús Martínez de la **Empresa Básica de Servicios**, demostraron que las superficies barnizadas de los motores y transformadores eléctricos tienen un alto grado de impregnación y penetración, indicando el grado de compatibilidad del barniz con los materiales fibrosos. Fue probado en transformadores con voltajes de 110-220V. El número de transformadores utilizados para esta prueba estuvo entre 100-200, y el tiempo de trabajo es de 2 años, no presentándose deficiencias. Además protege a los enrollados de la humedad. También se realizaron ensayos en los enrollados de motores de 110 y 220 V y los resultados fueron similares.

Los enrollados barnizados utilizando el diluyente PS-10 no necesitan de hornos para realizar su secado, por lo que se puede ahorrar la electricidad por este concepto.

En la Empresa de Pinturas y Barnices de Cuba, se fabricaron un grupo de barnices electroaislante, entre los que se pueden citar el **CP-53 (7y10)** y **CP-64 (7y10)**, los cuales presentaron insuficiencias similares, tales como: baja estabilidad química, dificultades con el tiempo de secado y poca estabilidad en el almacenamiento. Alegría Díaz, M. (1986).

Para la determinación de la calidad del barniz fue necesario realizar un determinado número de ensayos a cada indicador para determinar los parámetros de calidad de este producto, los resultados se pueden ver en la tabla 21.

Tabla 21: Indicadores de calidad para el Barniz.

INDICADORES DE CALIDAD	
VEHÍCULOS	COLOFONIA NATURAL
SOLUBILIDAD	SOLUBLE EN CUALQUIER DISOLVENTE ORGÁNICO
VISCOSIDAD	48 POISE
DILUENTE	PS-10 U OTRO CUALQUIERA
TIEMPO DE SECADO	4-12 HORAS

TEMPERATURA DE SECADO	27 °C
TIEMPO DEL ALMACENAJE	12 MESES
COLOR	AMBAR
DENSIDAD	1,012 g. mL ⁻¹

La base de este barniz como se observa en la tabla la colofonia natural obteniéndose un producto de alta calidad. Es soluble en cualquier tipo de disolvente orgánico, su viscosidad es de 48 poise, el tiempo de secado osciló entre 4 y 12 horas, la temperatura de secado fue de 27 °C, inferior a la que presentan la mayoría de los barnices que se comercializaron en el país, el tiempo de almacenaje fue de 12 meses y la densidad es de 1.012 g/mL.

En Cuba en la década del 80 se comercializaron un grupo de barnices electroaislantes, algunos fabricados en el país y otros importados, según Alegría 1988. En la tabla 21a aparecen algunos de estos barnices.

Tabla 21a. Indicadores de calidad de varios barnices.

Indicadores de calidad	Barniz UPR	CP-53 Cuba	CP-64 Cuba	12.340 Aismalivar S.A. España	WW-250 Hitachi Japón
Base	Colofonia natural	Resina fenólica modificada	Resinas fenólicas	Poliéster	Sintética modificada
Viscosidad	48 poise	18 _s - 2 _s	-	18 _s - 2 _s	1-3 poise
Diluyente	PS-10 u otro cualquiera	6-z-2	6-z-8	784	S-30
Tiempo de Secado	4-12 horas	6-8 horas	12-18 horas	20-30 horas	4-6 horas
Temperatura de Secado	25°C	140 ± 5	20-25°C	135°C	105-120°C
Color	ámbar	ámbar	-	-	-

		oscuro			
--	--	--------	--	--	--

Fuente: Alegría :Libro Barnices electroaislantes

Como se observa en la Tabla 21a, la base del barniz elaborado y propuesto en esta tesis es colofonia natural; un producto natural renovable, sin embargo los fabricados en esa década en el país necesitaban importar la materia prima base para fabricar los mismos, mientras que los restantes, es decir los importados, necesitaban resinas sintéticas. Ver taba 21a. En cuanto a la viscosidad, el que se expone en este trabajo es más viscoso, permitiendo que se diluya mucho más que el resto de ellos, aumentando el número de enrollados barnizados por este concepto, como se puede ver en la tabla 21a para cada barniz se sugiere un diluyente para garantizar su producto. El tiempo de secado, para todos los casos, se mantiene en el mismo rango. En cuanto a la temperatura de secado el fabricado y expuesto en esta tesis seca los enrollados barnizados a temperatura ambiente mientras que los otros necesitan temperaturas superiores a los 100°C para secar o sea necesitan hornos para esta actividad, por lo que el barniz propuesto permite ahorrar electricidad y petróleo por este concepto.

Por todo lo anterior, unido a los criterios de los especialistas de la ESI y la Empresa Básica de Servicios de Industrias Locales, se pudo plantear que el barniz esta en el rango de los comerciales.

El barniz electroaislante cuenta con el diluyente (ps-10) fabricado en la UPR. Entre las propiedades físicas más importantes de este diluyente están: que es un líquido mixto, incoloro, de olor característico, su punto de ebullición es de 127°C, inferior a los de las sustancias que lo forman, provocando que disminuya el tiempo de secado, así como diluye a los diferentes barnices que han reaccionado con él, e inclusive aquellos que su masa está seca.

Este diluyente, influye en la fluidez del barniz, proporcionando una mayor penetración, hasta los intersticios más recónditos de los enrollados; el aumento del grado de impregnación, que nos indica el grado de compatibilidad del barniz, con los materiales fibrosos, según Simón (1996), así como disminuye considerablemente el tiempo de secado de los enrollados barnizados de los motores y transformadores eléctricos.

Alegría Díaz, en (1988) en la Habana, planteó que todos los fabricantes de barnices (Hitachi, Aismalibar S.A. y otros) recomiendan un diluyente específico

para los barnices, de ahí que se recomienda este diluyente (PS-10) para el barniz propuesto en esta investigación.

3.1.6 Tensoactivo.

En la obtención del tensoactivo se utiliza la tecnología elaborada y propuesta en esta tesis y se detalla en el epígrafe 2.2.5 de Materiales y Métodos.

Después de obtener el producto final utilizando la tecnología propuesta en este trabajo, se realizó un estudio profundo para comprobar su efectividad como tensoactivo, para este fin se realizaron diferentes tipos de ensayos. Primeramente se le determinó la solubilidad en agua y petróleo, pues uno de sus objetivos es su utilización en las emulsiones Diesel-agua. Los resultados de las pruebas realizadas en el estudio de la solubilidad se muestran en la tabla 22.

Tabla 22: Solubilidad del tensoactivo.

SOLUBILIDAD							
AGUA				PETRÓLEO			
Volumen de agua utilizado en mL				Volumen de petróleo utilizado en mL			
100mL	250mL	500mL	1000mL	100mL	250mL	500mL	1000mL
5g	12.5g	25g	50g	2g	5g	10g	20g
10	25	50	100	10	25	50	100
20	50	100	200	20	50	100	200
30	75	150	300	30	75	150	300

Volumen: mL de agua

masa: masa de tensoactivo.

Como puede observarse en la tabla los resultados de cada uno de estos ensayos demostraron que este emulgente es soluble en agua y petróleo.

Después de determinar la solubilidad de esta sustancia con propiedades tensoactivas en diesel y agua. Posteriormente se le realizó la caracterización física para conocer sus características, aspecto necesario para valorar sus posibles aplicaciones en las industrias. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 23.

Tabla 23: Características del tensoactivo.

INDICADORES	RESULTADOS
Color	Carmelita
Olor	Característico a Coníferas
Estado de agregación	Pastoso
pH	11.2
Densidad	1.8 g.mL ⁻¹
Tiempo de almacenamiento	más de 20 meses

Entre las principales características que presenta esta sustancia están: su color carmelita, su olor característico a conífera, su estado de agregación pastoso lo cual facilita su transportación y almacenaje hasta los lugares más lejanos donde puedan estar las diferentes industrias, el pH es constante (11.2) tanto en el producto como en la emulsión, este es un aspecto a tener en cuenta para las emulsiones pues con este valor de pH las emulsiones preparadas no atacan a las bombas de petróleo, la densidad fue de 1.8 g/mL. El tiempo de almacenaje, otro aspecto importante, fue de más de 20 meses sin presentar síntomas de descomposición.

Una vez conocidas las propiedades y características de esta sustancia se coordinó con los especialistas del Ministerio de la Construcción (MICONS), que fueron los que más trabajaron con las emulsiones en el municipio de Pinar del Río, para hacer un estudio sobre esta temática, pues ya habían trabajado con un tensoactivo diferente, para ello se prepararon emulsiones utilizando entre 10 y 15 % de agua, ver tablas 24 y 25.

Tabla 24: Experimento #1 utilizando el 10 % de agua.

Sustancia a utilizar	Ensayo # 1	Ensayo # 2	Ensayo # 3
Tensoactivo	0.018L	0.033L	0.024L
Agua	0.0805L	0.0655L	0.0745L
Estabilizador	0.0015L	0.0015L	0.0015L
Diesel	0.9L	0.9L	0.9L

Fuente: Laboratorio del MICONS de Pinar del Río

Tabla 25: Experimento #2 utilizando el 15 % de agua

Sustancia a utilizar	Ensayo # 1	Ensayo # 2	Ensayo # 3
Tensoactivo	0..300 L	0.053 L	0.042 L
Agua	0.1195 L	0.0955 L	0.1065 L
Estabilizador	0.0015 L	0.0015 L	0.0015 L
Diesel	0.85 L	0.85 L	0.85 L

Fuente: Laboratorio del MICONS de Pinar del Río

En todos los ensayos utilizando el 10 y el 15 % de agua en la preparación de un litro de emulsión, se obtuvieron los siguientes resultados:

- Se pueden preparar emulsiones para más de 9 días sin usar recipientes especiales.
- El pH se mantuvo constante (11.2)
- No se observaron procesos fermentativos.

Es importante destacar que la base de este tensoactivo es un producto natural y renovable, cuyo costo unitario de producción es de 1.42 \$/Kg (Ver anexo 5).

La literatura consultada sobre esta temática, no publica las propiedades y características de los tensoactivos, de ahí que fue necesario compararla con el Jugo de Henequén, que es un producto natural, sin embargo fue el que más se generalizó en el país y debido a las expectativas que se tenía con él, se construyeron 11 planta industriales y 700 semindustriales para prepara las emulsiones diesel-agua.

En la comparación realizada, teniendo en cuenta las características generales del tensoactivo obtenido en esta investigación con el Jugo de Henequén, se observó que el propuesto en este trabajo una calidad muy superior en todos los aspectos como se puede ver en la tabla 26, dado ello por la ineficiencia que presentó en la práctica el jugo de henequén provocando en los usuarios un escepticismo muy grande, difícil de borrar.

Tabla 26: Comparación entre los dos tensoactivos.

Parámetros	Tensoactivos	
	Jugo de Henequén	Fabricado en la UPR
Estado de agregación	Es líquido: necesita recipientes especiales para su transportación y almacenaje.	Es pastoso: se puede almacenar y transportar en cualquier tipo de recipiente
Tiempo de almacenaje	Es limitado; tiende a degradarse y acidificarse	Más de 20 meses sin presentar síntomas de descomposición
pH	Tiende a ponerse ácido con el tiempo; solo y en la emulsión	Constante, solo y en la emulsión
Variedad de uso como tensoactivo	Emulsiones diesel-agua	<ul style="list-style-type: none"> • Emulsiones diesel-agua • Emulsiones aceite-agua • Como lubricante en los tornos de maquinado • Para la disolución de alcoholes no solubles en agua (alcohol bencílico para el uso de revelado de fotos a color) • Disminuye la tensión superficial de agua, lo cual permite utilizarlo en las textileras.

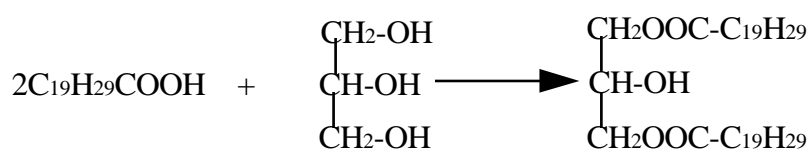
3.1.7 Colofonias Modificadas

La colofonia como sustancia natural presenta inconvenientes que limitan su empleo, como se explica en el epígrafe 1.3.3. del Capítulo I, de ahí la importancia de modificar su estructura para hacer un mejor uso de ella. La colofonia está formada por una mezcla de ácidos resínicos isómeros, mientras que las moléculas presentan primordialmente dos centros de reactividad química; los dobles enlaces y el grupo carboxilo. Las reacciones en los

enlaces dobles tienen como objetivo modificar la estructura de los ácidos del tipo abiético, además experimentar las reacciones típicas del grupo carboxilo.

Teniendo en cuenta los aspectos anteriores, en los laboratorios de resina de la Universidad de Pinar del Río se obtuvieron dos tipos de colofonias modificadas, en el primer caso se utilizó como reactivo glicerina.

En esta reacción se ponen a reaccionar el ácido abiético con la glicerina, en una proporción de 2:1 (dos es a uno), bajo ciertas condiciones de temperatura, durante el transcurso de la misma los grupos hidróxidos 1 y 3 de la glicerina se esterifican según la siguiente reacción:

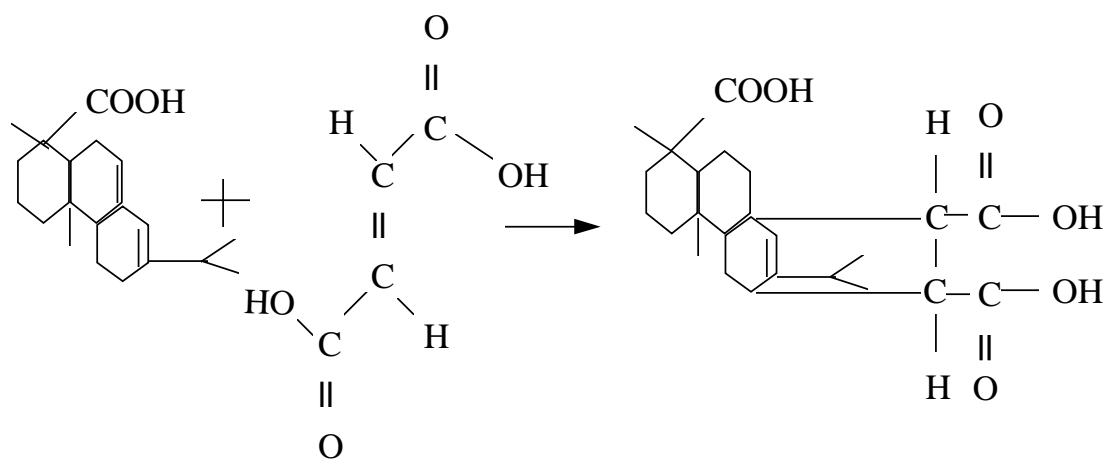


ÁCIDO ABIÉTICO

GLICERINA

ÉSTER DE DIGLICÉRIDO

Otro tipo de reacción se pone de manifiesto al reaccionar el ácido abiético que posee dos dobles enlaces conjugados. Esta estructura diénica crea la posibilidad de una reacción con el ácido Fumárico, experimentando la reacción del tipo Diels Alder según la ecuación:



Ácido Abiético

Ácido Fumárico

Aducto Abietofumárico

Después de la obtención de ambas colofonias, se le determinaron los índices de calidad según normas internacionales, los cuales aparecen en la tabla 27.

Tabla 27: Indicadores de calidad de la colofonia modificada

MUESTRAS	ÍNDICE DE ACIDEZ	TEMPERATURA DE REBLANDECIMIENTO
COLOGLIC	5-20	80-90
COLOFUM	130-150	110-115

La Unión Resinera Española S.A. en 1994 publicó un manual con los indicadores de calidad de las colofonias modificadas y sus aplicaciones. Ver tabla 27a.

Tabla 27a. Indicadores de calidad de las colofonias modificadas comerciales.

MUESTRAS	ÍNDICE DE ACIDEZ	TEMPERATURA DE REBLANDECIMIENTO
Resiester GUM.A Colofonia modificada con glicerina	5-10	85-95
Resiester GR.30 Colofonia modificada con glicerina	20-30	115-125
Resiester GR. 36 Colofonia modificada con glicerina	25-30	125-135
Resiester F. 110 Colofonia modificada con ácido fumárico	110-125	155-165
Resiester F. 135 Colofonia modificada con ácido fumárico	135-150	110-115

Fuente: Unión Resinera Española S.A.

En esta tabla 27a se puede ver que existen diferentes grados de modificación de las estructuras de colofonia, las modificadas con glicerina presentan bajo índice de acidez, mientras que las que son tratadas con ácido fumárico tiene un índice de acidez mayor.

Después de obtener y comprobar estos resultados se ensayó la cera para el recubrimiento de vegetales y frutas frescas; para ello se realizó un estudio dirigido a determinar la concentración óptima de la cera para la aplicación en vegetales y frutas frescas. Se prepararon un número considerable de soluciones de colofonias modificadas, en la tabla 28 se recogen las cinco disoluciones que mejores resultados presentaron.

Tabla 28: Disoluciones con las colofonias modificadas.

MUESTRAS	DISOLUCIONES (g. COLOFONIA. POR mL DE DISOLVENTE.)				
	1	2	3	4	5
COLOGLIC	0.90	0.72	0.45	0.32	0.20
COLOFUM	0.90	0.72	0.45	0.32	0.20

Cuando se estudiaron estas cinco disoluciones las más efectivas fueron las menos concentradas, además pasaban con mayor facilidad por el aspersor.

Los productos obtenidos en cada ensayo se aplicaron a naranjas, yucas, tomates; sin embargo donde se controló su aplicación con más frecuencia y estabilidad fue a las naranjas que presentaban daños mecánicos, producidos por la recogida y manipulación de éstas.

De acuerdo a la NC 77-12 de 1981 y el instructivo técnico, que norma el beneficio de los cítricos para la exportación, las operaciones a realizarse a los mismos son:

I. Recepción de la materia prima.

- Descarga de la materia prima aceptada para el beneficio.

II. Preselección.

- Selección negativa de frutas con daños mayores.

III. Remojo de las frutas.

- Las frutas preseleccionadas fluirán a la bolsa de remojo que contiene agua caliente.

IV. Lavado, cepillado, enjuague y escurrido de las frutas.

V. Calibrado.

- Extraer aquellas frutas que tengan un diámetro ecuatorial que esté por encima o por debajo de los rangos aprobados en las normas.

VI. Selección.

- Eliminar frutas no aptas para la exportación.

VII. Tratamiento con fungicidas.

VIII. Pre-secado.

- Las frutas pasan a través de un túnel con aire caliente que alza temperaturas hasta de 42°C.

IX.Encerado.

X. Secado.

- Se mantienen los frutos encerados, 24 horas, en los túneles con aire caliente.

XI.Envasado.

- Los frutos son envasados en cajas de cartón corrugado.

Para realizar la prueba de la cera obtenida sólo se tuvieron en cuenta 9 de estas operaciones por no disponer de los medios necesarios, por otra parte, se hicieron algunas adecuaciones a las condiciones del laboratorio como fue el secado al sol, el almacenaje en el refrigerador a temperaturas menor de 8°C, además de realizar el cepillado, lavado y enjuagado de las frutas de forma manual.

El encerado se efectuó asperjando la emulsión de cera a la superficie de las frutas, con el objetivo de disminuir la pérdida de peso por la transpiración de las mismas así como restituir el brillo natural perdido en el cepillado aplicado en los primeros pasos del proceso, mejorando su apariencia externa. Posteriormente se tienen 24 horas al aire para efectuar la operación de secado.

El almacenaje se realizó en cajas de cartón corrugado que se utilizan para la exportación y se almacenaron en condiciones de frigorífico, temperatura menor de 8°C.

La temperatura y el tiempo de almacenamiento para la conservación de los frutos en condiciones de frigorífico se establecen en la tabla 28a según la Norma Cubana 77-12 del 1981.

Tabla 28a. Temperatura y tiempo de almacenaje del cítrico.

PRODUCTO	TEMPERATURA °C		TIEMPO DE ALMACENAMIENTO MÁX. (en días)
	Mínima	Máxima	
Naranja	2	7	20
Lima persa	11	12.3	20
Mandarina	4.5	7	15
Limón eureka	11	12.5	20

Fuente: Normas Cubanas 77-12.

Como se observa en la tabla 28a, la temperatura máxima de conservación de la naranja en frigorífico es de 7°C, por lo que el almacenaje de las que se proponen en esta tesis cumplió con esos requisitos.

Tabla 28 b. Control del tiempo de encerado de la naranja.

Tipo de colofonia	Parámetros a controlar	Control del tiempo de encerado.							
	Días	10	20	30	40	45	50	55	60
colofum	naranja	60	60	55	50	45	40	35	30
cologlic	naranja	60	60	55	50	45	40	35	30

Parámetros: después de enceradas estuvieron 24 horas al aire.

Almacenaje: Condiciones de frigorífico menor a 8°C.

Se hicieron aplicaciones a las naranjas con ceras preparadas con cologlic y colofum, el control de los parámetros, calidad del jugo del fruto, brillo, aparición de arrugamiento en la cera que contenían las naranjas se realizó como aparece en la tabla 28b; a partir de los 30 días se le fue controlando el comportamiento de la calidad del fruto, para ello se le extrajo el jugo a cinco naranjas comprobándose por parte de dos especialistas que las mismas mantenían el mismo sabor que cuando fueron enceradas. También se le fue controlando el brillo y la aparición del arrugado en el encerado de las naranjas a partir de los 55 días las naranjas comenzaron a perder sus propiedades en el sabor, no así en el brillo de la cera, las naranjas enceradas con colofum comenzaron a perder sus propiedades en el jugo a partir de los 50 días.

Comparando ambas colofonias, el mejor resultado en todos los aspectos estudiados, fue la cologlic, este aspecto se le atribuyó a que la colofonia modificada con glicerina forma ésteres de colofonia, formando ceras de alta calidad, por su parte la modificada con ácido fumárico forma aductos de colofonias, similares a las ceras pero con calidad inferior a las formadas con la glicerina.

Además de los daños causados por los patógenos al cítrico, existen dos procesos fisiológicos que contribuyen al deterioro de la fruta después de la cosecha. La transpiración y la respiración; como consecuencia de la pérdida de agua se provoca el arrugamiento, ablandamiento y deformación de las frutas. De ahí que para impedir estos fenómenos hay que impermeabilizar la cubierta de las frutas, mediante el uso de ceras, para evitar la entrada y salida de oxígeno.

3.1.8 Valoración económica

Como fue expuesto en el primer capítulo tanto los derivados primarios de la resina como los secundarios son actualmente importados en casi su totalidad, debido al escaso desarrollo de la industria nacional, que no ha sido capaz aún de cubrir las necesidades de los dos productos primarios: colofonia y esencia de trementina.

De manera que la introducción en la producción de las tecnologías propuestas en esta tesis significaría la sustitución directa de importaciones, así como la generación de posibles renglones exportables. Sin embargo, para que se pueda hablar de una real sustitución de importaciones es imprescindible que la producción nacional sea competitiva con relación a sus similares en el mercado internacional, no solo en cuanto a su calidad, sino también en cuanto a la relación costo-precio.

Los resultados alcanzados, en las condiciones de planta piloto, para cada uno de los productos a que se hace referencia en la tesis permiten afirmar que su producción es económicamente factible al presentar en todos los casos costos de producción significativamente inferiores a los precios a que son importados estos productos actualmente. En la tabla 29 se puede apreciar esta relación y en los anexos 3, 4, 5, 6, 7, y 8 se pueden consultar las fichas de costo de cada producto.

Tabla 29. Análisis costo-precio.

Producto	U/M	Costo de Producción Unitario			Precio de Importación (\$)
		MN	USD	TOTAL	
Colofonia	\$/t	203.0	428.0	630.0	928.00
E. Trementina	\$/t	196.0	606.0	802.0	998.00
B. Electroaislante	\$/L	0.317	0.859	1.176	2.46
C. Modificada	\$/t	212.0	602.0	883.0	1105.00
Tensoactivo	\$/Kg	0.119	1.301	1.42	-
Cera	\$/L	0.298	0.619	0.917	1.63

Otra consideración importante desde el punto de vista económico es la relacionada con la evaluación de la factibilidad de la industria resinera en función del tipo de producto final a obtener. Como se explicó en el capítulo I, la industria de transformación primaria es poco compleja desde el punto de vista tecnológico, permitiendo obtener colofonia y esencia de trementina cuyo valor comercial es muy superior al de la resina cruda, siendo que una tonelada de resina cruda puede ser exportada alrededor de unos 400 dólares, si se procesa se obtendrían 700 kg de colofonia y 200 kg de esencia de trementina cuyo valor total a precios COF sería 849.2 dólares, un poco más del doble.

Las industrias para la obtención de modificados son un poco más complejas desde el punto de vista tecnológico y también más costosas, pero sin embargo sus producciones poseen un valor muy superior lo que permite un retorno rápido. Por ejemplo 1 t de colofonia puede ser vendida en 928.00 U.S.D., pero si en lugar de ello se utiliza en producir Barniz electroaislante y colofonias modificadas, el ingreso total se eleva a 2192.5 USD, resultado que demuestra por sí solo la conveniencia de llegar en la industria resinera hasta la obtención de sus productos modificados.

CONCLUSIONES

Una vez analizados y valorados los resultados abordados en esta tesis se arribó a las conclusiones siguientes:

- 1- La tecnología para la destilación con arrastre de vapor de agua de la oleorresina de *Pinus caribaea var caribaea* se adecuó a las condiciones de Cuba demostrándose que es factible técnica y económicamente destilar esta materia prima en el país, obteniéndose en este proceso colofonia y esencia de trementina, cuyos indicadores de calidad las sitúan en el rango de los parámetros internacionales. Modificando dicho proceso de seis a tres operaciones.
- 2- Se elaboró una metodología para la obtención de un barniz electroaislante, validándose su viabilidad técnica y económica la cual plantea:
 - Que la formación del producto es de un 54,79% de colofonia y 45.2% del disolvente utilizado.
 - El rango de temperatura oscila entre 130-150°C, manteniéndose una agitación constante durante todo el tiempo que dura el proceso.
- 3- La metodología para la modificación de la estructura de la colofonia de la resina del *Pinus sp.*, se adecuó a las condiciones del país. Como resultado de su aplicación se obtuvo dos tipos diferentes de colofonias modificadas, cuyos parámetros de calidad permitieron ubicarlas en el rango de las colofonias modificadas comerciales.
- 4- Se elaboró una tecnología a escala piloto para la obtención de una sustancia con propiedades tensoactivas que demuestra que su producción es técnica y económicamente factible y que entre sus principales propósitos está la emulsión diesel-agua, la cual permite que el combustible asimile entre un 10-15% de agua sin afectar sus propiedades. Esta tecnología está sustentada en tres etapas fundamentales:
 - Preparación de la materia prima con los reactivos propuestos.

- Licuación de la materia prima por aumento de temperatura (75-85°C) y adición de los reactivos propuestos.
- Procesamiento químico a temperatura entre 95-120°C con agitación constante durante el tiempo que dura la reacción y la purificación del producto.

5- Que la confección de una metodología para la obtención de la cera, partiendo de las colofonias modificadas como materia prima, permite su uso en el recubrimiento de las superficies de vegetales y frutas frescas siendo técnica y económicamente factible

BIBLIOGRAFÍA

- Abreu, J.M. 1985 Resina, corcho y frutos forestales. Boletín de información agraria. El campo, (Abril-Junio. número 98.) España. p-69.
- Adams, J. W. and Schoenherr, M. W. 1981 U. S. Patent. #4306,99
- Adler, E. and Hagglund, E. Swedish . 1957. Patent. No 160,770.
- Alegría Díaz, M. 1989. Barnices electroaislantes. Ed. Científico-Técnico. Habana. Cuba. p 6 - 12; 12 - 75.
- ANSI / ASTM. D-3089-72. Composition of Terpentine by gas chromatography.
- Arias, J.A. 1970. La resina de pino y su industrialización. Panorama de la colofonia en México. p 46 - 54.
- Ball, F.J. U.S. 1967. Patente No 3 312,643.
- Becher Paul. 1972. Emulsions Theory and Practice second Edition. Loo 9123.
- Bello, M.D. y Garcia, M. 1996. Aprovechamientos combinados de madera y resina en México; Conservación Nacional Forestal. III-Memoria-Mexico, D.F. p 42.
- Betancourt, F. Y. 1980. Tesis de Doctorado. Tecnología para la producción de resina en los Pinos cubanos. Dresde. Alemania.
- Betancourt, F. Y. y Lara, P. J. R. 1990. Informe sobre: Organización de la producción en el aprovechamiento de la resina en los pinares de San Andres. La Palma
- Betancourt, F.Y. 1993. Consulta Personal UPR. Cuba.
- Bogoroditski, N.P. 1985. Materiales electrónicos. Unión Soviética. p 68 - 75.
- Boned Reig, V. Avila Montero, C. 1969. Pinturas aerográficas o a soplete. Primera Ed. Española. Buenos Aire, Argentina. p 282 - 290.
- Borroto, N.C. 1991. Citricultura Tropical tomo II Ed. ENPES MES La Habana. p-188.
- Briggs, W. S. 1974 U.S. patent. #3857,830
- Bristol Dught, H. 1958. Agua y combustible Ed. C.E.M. p 25.
- Bronning, B. L. 1963. The chemistry of wood. Interser Publ.; N. Y London. p 388-395; 449-456 y 653-690.

- Bronning, I. 1963. Methof of. wood chemistry. Winsconsin. Vol. I. New. York.
- Browm, W. U.S. 1978. Patent. No. 4131,573. Casal, A. 1983. Desarrollo de encolantes para papel a partir de Resina. Habana.Cuba. p 28.
- Chala, J. Consulta Personal Especialista Energético del MICONS.
- Chatfield,W. 1971. Los barnices y sus constituyentes. Ed. Reverti, Madrid, España. p 88 - 90.
- Chern, S.C.and HSU, H. 1995. Semibateh Emulsión Copolymerización of. methyl Methaclylate and Butil acrilate National, Taiwan. Institute of Tecnology, Taipei, Taiwan, Republic. of China. p 110.
- Chozas, B.A. Aprovechamiento Resinero UPM artículo. p- 1 y 2.
- Ciencia Forestal. 1979. Revista del Instituto de Investigaciones Forestales,Vol.4. Mexico, p 55 - 60.
- Clark, G. L. 1961. Enciclopedia Química. ed. Omega, Barcelona. p 348-355.
- Claver F.I. 1995. La Industria resinera y los productos resinosos. Rev. Montes, Primer trimestre. p 38.
- Clemente. R.W. 1960. Modern Gum. Naval Store. Methods Manual, U.S. Dep. of. Agric. For, Serv.Sonth. For, Exp. st.N. Caroline.
- Cobran, R. H. and Takahashi, A. 1982 U.S. Patent. #4320,036.
- De la Vega Roman, C.F. 1982. Principales productos no maderables de México.
- Delgado Fornué, E. 1987. Producción de agentes tensoactivos a partir de la lignina KRAFF, Sulfonadas, con aplicación en la perforación de pozos de petróleo, I.C.M. y P. , Guadalajara. Jal. Mexico. p 37.
- Dellicolli, H. T., and Dillig, P. 1981 U.S. Patent. #43244,728.
- Detroit, W. J. 1981 U.S. Pantent. #4131, 573.
- Diccionario de Química y Productos Químicos, Ed. Omega. A. Barcelona, España 1975. p 200 - 220; 280 - 285.
- Diccionario Enciclopédico Salvat de la Ciencia. Ed. Orinoco. Caraca, Venezuela. 1955. p 323.
- Drew, J. 1990. Let's face it, Naval Stores Review. Sept / Oct.
- Falkehg, S. Y. and, Dillig, P. 1973 U.S. Patent. # 3718,639.
- FAO. Anuario de Productos Forestales. 1982.

- FAO. International Trade in Non Wood Forest; Products, An, Overview. Roma, 1993.
- Fengel, D. and Wegwerner, G. 1984. Wood Chemistry, Ultrastructure Reactions. W. Gruyter, Berlin N. Y. p 27-55; 106-117; 217-220.
- Fieser, F.L. and Fieser, M. 1966. Química Orgánica Superior, Ed. Girardo. S.A. p 670.
- Forns, R. 1978. Pinturas, Lacas, Barnices y Esmaltes Celulósicos. Electa Enciclopedia Práctica No 17-18, Buenos Aires. p 251 - 265; 280 - 290.
- Forss, K. G. and Furhmann, A.G. 1978 U.S. Patent. #4105,606.
- Gaviña Mujica, M. 1970. Informe sobre la actuación de la sección de resina y productos derivados Madrid. p 3.
- Goldschmidt, S. 1994 South American Naval Stores; Rev. Naval Store. Jul/Agosto .
- Gonzales, P.M. 1996. Tesis Doctorado "Los programas estratégicos de carácter vectorial. Experiencias en el sector de la resina en Cuba. p 93 - 109.
- Gordon, T. 1959. Uso de Emulsiones y Magnetizadores de líquidos. Ed. Pisbur, p 72.
- Grigoriev, M.A. 1981. Estudio de materiales para ebanistas y carpinteros, Ed. MIR, Moscu. p 342 - 350; 380 - 390.
- Hints, H. 1973 U.S. patent. #3769,272.
- IIF. 1979. Algunas experiencias sobre el aprovechamiento de la resina de pino en la investigación.
- ISIM. Emulsion de combustible de society of industry Machinery, Manufacture.
- Karpova, I.I. 1987. Isolation of pine flotation, oil. From rosin extraction. Polymers under Experimental. Condition Allerton Press. I.N.C., USSR. p 55 - 57.
- Instructivo Técnico para el beneficio del cítrico para la exportación. junio 1988.

- Kirk, Othmer. Enciclopedia de Tecnología Química. Ed. Uteha. Tercera en Español. Tomo I, p 430 - 431; Tomo II, p 662 - 668; Tomo V, p 70 - 78 y Tomo XI, p 449 - 450.
- Kofolglou, G. 1980 U.S. Patent. #4219,082.
- Kollman, F.P. 1975. Principles of wood science and Technology. Springer Venlac.. New York. p 61 - 67.
- Kotz, C.J. and. Purcell, F.K. 1996. Chemistry E chemical reactivity. second. Edition. New York. p 450.
- La Industria Resinera Española Tema XVIII. 1995. p 716.
- La Pintura a Pistola en la construcción.1968 Editorial. INTE, Barcelona. España, 1968. p 34.
- Laurier, L. and Schramn, K. 1990 Electrokinetic propertus of reservoir particles; petroleum Recovery Institut; Canada p.309-331.
- Lin, S. Y. 1980 U.S. Patent. #4184,845.
- Lin, S. Y. 1980 U.S. patent.#4221,708.
- Lin, Y.S. 1982. Effects of Interfacial Tensión en oil Recovery Neale et. al, Wilsconsin
- MAPRINTER. 1998. Consulta personal sobre los precios de importación de los productos resinosos.
- Martin, E. y col. 1962. Farmacia Práctica de Remington. Ed. Revolucionaria. Instituto Cubano del Libro. p 832 - 850.
- Mas Porras, J. 1969. El bosque de Spint Eulalic, un ejemplo tipo de explotación combinada de madera y resina. Rev. México y sus Bosques. Epoca II No 7, México. p 50.
- Mason, N.J. Composición de aceite esencial de Pinus euloti, palustri, taeda, cerotina y clauset, Chemistry Abstract, Vol.79. p 308.
- Mc. Murry John. 1996. Organic Chemistry. Ed. Fourth. New York. p 450.
- Mc. Murry Susan. 1996. Organic Chemistry. Ed. Fourth. New York. p 672.
- Merchaat, T. 1983 U.S. patent. #4416,754.
- Mesa, M. 1980. Aprovechamiento de los subproductos del bosque. Tema 015 IIF, Tomo I Habana.
- Micex-Maprinter. Estructura empresarial de la colofonia. Informe.

- MINAGRI. 1993. Informe sobre las posibilidades de extracción de resina de pino cruda y su destilación.
- MINAGRI. 1997 Programa de Desarrollo Económico Forestal hasta el año 2015.
- Mirov, N.T. 1962. Importancia del estudio sobre la composición Química de la resina de pino. Rev. Com. For. Michoacan, Morelia; Mexico. p 82.
- Molz. alz. Ron. Werketeff. by springer, 1975.
- Ortaño, P.S. 1996. Estudio de la viabilidad de nuevas técnicas de resinación para España. Rev. Montes No43. p-37-41.
- Paderín, T.A. 1987. Modification of rosin with Maleico acid, Allerton, Press. I.N.C., USSR. p 31 - 34.
- Padget, J. C. 1994. Polymers for water-based coating. A systematic overview. Jornal of Coating Tecnnology Reprint. December.
- Padget, J. C. and Zeneca, R. 1994 Polimers for Water-Based Coatings a Sistematic Overview. Reprinted from the Journal of Technology.
- Pardos, J. A. 1974. Aspectos físico-anatómicos de la acción de ácido sulfúrico aplicado en forma líquida y de pasta en la resinación de Pinus pinaster. Ait. Ed. INIA. Serie Recursos Naturales. Madrid . p34-76.
- Pastor Bustamante, J.F. 1993. Tecnología para la destilación de la Oleo - resina Pinus sp. I taller Internacional de la Biomasa Vegetal; U.P.R. p 8.
- Pérez Rebollo, J.L. 1994 Estudio comparativo de la viabilidad económica entre distintas técnicas de aprovechamiento resineros. Madrid. España.
- Pérez Rebollo, J.F. y Ortaño Pérez, S.F. 1995. La resinación. Estudio de Variabilidad de nuevas técnicas para España. Boletín de Información Técnica. Ed. AITIM
- Pérez Rebollo, J.L. y Ortuño Pérez, S.F. La resinación; Estudio de viabilidad de nuevas técnicas para España. Rev. Montes. No 43 - 1996 p 47 - 50
- Robbina, S.R y Metthems, W.S.A. 1974. Los productos menores del bosque. Rev. Unasilva. Italia. p 68.
- Rodríguez Díaz, O. 1986. Información sobre barnices electroaislantes. Habana. p 108.

- Sandeman, H. W. 1965. La industria Química de la madera. Costa Rica. p 87.
- Schiebin, E.D. Portoon, A.V., Amelina, E.A: Química coloidal; Ed. MIR. 1980. p 380.
- Schoepflin, R. 1991. Five Factors affect resins manegement in the 90"s; Rev. Naval Stores. Nov / Dic.
- Situación de la Industria Resinera de México. Segunda Ed. 1980. p 120.
- Solis, S.W. 1971. Estudio sobre la industria resinera de Mexico.FAO.
- Solis, W. y Victory, J. A. 1968 Estudio teorico comparativo de los costos de obtención de miera por métodos de resinación de Pica de Corteza estimulada y Hugue clásico. Madrid. Ed. INIA.
- Solis, W., Isabel, F y Zamorano, J. L. 1982. Estudios sobre el empleo de fitocidas para la obtención de productos resineros. Ed. INIA. Madrid p.35.
- Solis,W. 1993. Industrias Forestales de Productos no maderables. Sociedad Española de Ciencias Forestales, Tomo IV, Madrid. p 163 y 280.
- Spinner.,E. 1992. Worid rosin manket. Naval Stores. Review. p 47.
- Stamm, M.D. 1970. Modernos conocimientos sobre la Química de los aceites esenciales.Madrid.
- Stephan, G. 1989. Técnicas de resinación y otras vías de incremento de los rendimientos de resina. Centro Universitario de P. del Río.
- Suarez Suarez, A. 1991. Decisiones óptimas de inversion y financiación en la Empresa.Ed.Pirámide. Madrid.
- Tapanes, R. 1983. Estudio de aceites de trementina y aceite de eucalipto "Rev. Ciencias Químicas" La Habana.
- Tejedo, M.C. y Martínez, Z.P. 1994. Nuevas Técnicas de resinación. Palencia. España. p-10 - 12.
- Trujillo San José, F. 1995. Control de la calidad y comercialización de los productos resinosos. "La Unión resinera Española",
- Trujillo, San José, F. 1992. La colofonia y sus aplicaciones; Univ. Politécnico de Madrid.
- Varona, T.J.C. 1982. Formentos de plantaciones de pino. Ed. Pueblo y Educación. La Habana. p 5.

- Vemiat Michel. 1972. Aditivos y tratamientos de morteros y hormigones. Ed. Técnicos asociados, S.A. Barcelona. p 248 y 385.
- Vichir Alanis, I. 1971. La industria resinera Mexicana. p 102.
- Vignote Peña, S. 1986. Apuntes de tecnología general de productos forestales. Fundación Conde del Valle de Salazar, Madrid.
- Villalvazo, J. 1980. Química y Tecnología de sustancias extraíbles de la madera. Guadalajara, Jal. México. p 22.
- Weissmann P. 1982. Química de las sustancias extraíbles y análisis cromatográfico. Jal. México. p 141.
- Wenzel, C. and Steinmann, W. 1978 U.S. patent. #4083,698.
- Wiley John. 1974 Journal of applied Polymer science, vol. 65, p 571 - 881 Taipei, Taiwan, Rep. of China.
- Williamson L. Kenneth. 1994. Macroscole and microscale organic. Experiment, second. Edition. New York.
- Yourg; C.B.F. Ph Dy. Kw Coons. 1951. Agentes Tensoactivos. Aspectos Técnicos y Aplicaciones Industriales Ed. Aguilar S.A. Madrid..p 28.
- Zamorano Atienza, J. L. 1983. Mejora para las explotaciones resineras. Madrid. Ed.INIA p 53.
- Zamorano, J.L. Sistema descendente en la resinación de Pinus pinastes Act. I Asamblea Nacional de Investigación Forestal. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. Madrid, p 1439-1441.

ANEXO 5

FICHA DE COSTO DEL BARNIZ ELECTROAISLANTE	
PARTIDA	UM: 200 L
<ul style="list-style-type: none"> ◆ Materia primas y materiales. ⇒ Colofonia natural 150 Kg a 0.70\$/Kg ⇒ Reactivo utilizado, 112.6 L a 0.10 \$/L ◆ Gastos de caldera de vapor: ⇒ Generar vapor, 3 a 4 horas. ⇒ Bomba de llenar tanque de agua, 1 hora ⇒ Bomba para suavizador de la caldera, 2 horas. ◆ Salarios ⇒ Salario básico ⇒ Salario complementario, 9.09 ⇒ Aporte a la seguridad social 12% ◆ Materiales auxiliares. ⇒ Alcohol; 1 litro a \$0.23 ⇒ Envases plásticos 60 a \$0.80 ◆ Gastos indirectos, 6%. 	<ul style="list-style-type: none"> \$ 90.00 \$ 11.26 \$ 1.125 \$ 0.495 \$0.081 1.701 <u>\$ 1.54</u> \$ 0.139 \$ 0.22 \$ 0.23 \$ 48.00 \$ 10.08
Costo total	\$ 163.17
Costo unitario	0.81/L

ANEXO 6

FICHA DE COSTO DE LA COLOFONIA MODIFICADA	
PARTIDA	UM: 50 Kg
◆ Materias primas y materiales;	
⇒ Colofonia natural, 41.5 Kg a \$0.61	\$ 24.9
⇒ Ácido Fumárico, 4.15 Kg a 2.145 \$/Kg	\$ 8.90
◆ Materiales complementarios	
⇒ Alcohol, 6.9L a 0.50\$/L	\$ 3.45
⇒ Gas de balón, 50 libras a \$0.11	\$ 3.3
⇒ Envases (nylon) o bolsa de papel, 4 a \$1.30	\$ 3.6
◆ Salarios	
⇒ Salario básico	
⇒ Salario complementario, 9.09	\$ 1.54
⇒ Aporte a la seguridad social, 12%	\$ 0.139
◆ Gastos indirectos 6%	\$ 0.22
	\$ 2.762
Costo total	48.81
Costo unitario	0.97/Kg

ANEXO 8

FICHA DE COSTO DE LA CERA CON COLOFUM	
PARTIDA	UM: 10L
◆ Materias primas y materiales: ⇒ Colofonia modificada con ácido fumárico, 3.23 Kg a \$ 1.06 ⇒ 2.42 L de A a 0.50 \$/L ⇒ 0.39 L de B a 1.50 \$/L ⇒ 4.00 L de C a 0.01 \$/L	\$ 3.13 \$ 1.21 \$ 0.58 \$ 0.04
◆ Material complementario. ⇒ Alcohol, 0.5L a \$0.50 ⇒ Envases plásticos, 2 a \$0.60	\$ 0.25 \$ 1.12 \$ 1.54
◆ Salarios. ⇒ Salario básico ⇒ Salario complementario, 9.09 ⇒ Aporte a la seguridad social, 12%	\$ 0.139 \$ 0.22 \$ 0.49
◆ Gastos indirectos, 6%.	
Costo total	8.719
Costo unitario	0.87/L

ANEXO 7

FICHA DE COSTO DEL TENSOACTIVO	
PARTIDA	UM: 325kg
◆ Materias primas y materiales	
⇒ 200 Kg de R a 0.4 \$/Kg	80
⇒ 60.4L de A; 24 Kg a 7.988 \$/Kg	191.7
⇒ 26.0 L de P; 7.8 Kg a 7.59 \$/Kg	59.20
⇒ 3.25 L de Y a 38.00 \$/L	48.10
⇒ 3.25 Kg de S a 7.59 \$/Kg	24.66
	<u>403.66</u>
◆ Gastos de la caldera de vapor	1.125
⇒ Generar vapor 3 horas	0.495
⇒ Bomba de llenar tanque de agua; 1 hora	
⇒ Bomba para suavizador de la caldera; 2 horas.	0.081
	<u>1.701</u>
◆ Salarios	
⇒ Salario básico.	<u>1.54</u>
⇒ Salario complementario, 9.09	0.139
⇒ Aporte a la seguridad social, 12%	0.57
◆ Gastos indirectos, 3%	12.22
Costo total	419.83
Costo unitario	1.29/Kg

ANEXO 3

FICHA DE COSTO DE LA COLOFONIA Y LA ESENCIA DE TREMENTINA U.M. 300 Kg									
PARTIDAS	Total USD	Colofonia	E. Trementina	Total M.N.	Colofonia	E. Trementina	Total General	Colofonia	E. Trementina
Materia Prima: Resina, 300 Kg	94.20	73.48	20.72	41.10	32.06	9.04	135.3	105.5	29.76
Productos obtenidos									
Colofonia : 210 Kg									
esencia de trementina : 60 Kg									
Gastos de la Caldera de Vapor									
Operación de la Caldera (4 horas)	1.125								
Bomba de agua para la caldera (1 h)	0.495								
Bomba de agua para llenar tanque	0.081								
suavizador de la Caldera (2 horas)	1.701	1.276	0.425				1.701	1.276	0.425
Salarios (3 hombres) (4 horas)				8.47	6.72	1.69	8.47	6.72	1.69
Salario básico				6.93					
Salario Complementario 9.04				0.63					
aporte a la seguridad social 12%				0.91					
Gasto de transporte de materia prima	1.776	1.421	0.355	0.629	0.503	0.126	2.405	1.924	0.481
Envases									
Cajas de Cartón Corrugado	7.35	7.35					7.35	7.35	
(50Kg)(4.2c)									
envases plásticos de 25 L (2.87 E)	12.40	-	12.40				12.40		12.40
Gastos indirectos 6%	7.046	5.012	2.034	3.012	2.37	0.651	10.06	7.382	2.685
Amortización (Vida Útil 10 años)	1.82	1.36	0.46	0.92	0.69	0.23	2.74	2.05	0.69
COSTO TOTAL	126.293	89.899	36.394	54.131	42.543	11.737	180.42	132.442	48.131
COSTO UNITARIO (KG)		0.428	0.606		0.203	0.196		0.6300	0.802

