



Universidad de San Carlos de Guatemala
Facultad de Ingeniería
Escuela de Ingeniería Química

**EFFECTO DE TRES CATALIZADORES EN LA ELABORACIÓN DE ACEITE
ESENCIAL DE PINO A PARTIR DEL AGUARRÁS DESTILADO DE LA RESINA
DEL PINO OCOTE (*Pinus oocarpa Schiede ex Schltdl*)**

Jorge Mario Gutiérrez Alvarado

Asesorado por la Inga. Telma Maricela Cano Morales

Guatemala, noviembre de 2011

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA



FACULTAD DE INGENIERÍA

**EFFECTO DE TRES CATALIZADORES EN LA ELABORACIÓN DE ACEITE
ESENCIAL DE PINO A PARTIR DEL AGUARRÁS DESTILADO DE LA RESINA
DEL PINO OCOTE (*Pinus oocarpa Schiede ex Schltdl*)**

TRABAJO DE GRADUACIÓN

PRESENTADO A LA JUNTA DIRECTIVA DE LA
FACULTAD DE INGENIERÍA
POR

JORGE MARIO GUTIÉRREZ ALVARADO

ASESORADO POR LA INGA. TELMA MARICELA CANO MORALES

AL CONFERÍRSELE EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

GUATEMALA, NOVIEMBRE DE 2011

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE INGENIERÍA



NÓMINA DE JUNTA DIRECTIVA

DECANO	Ing. Murphy Olympo Paiz Recinos
VOCAL I	Ing. Alfredo Enrique Beber Aceituno
VOCAL II	Ing. Pedro Antonio Aguilar Polanco
VOCAL III	Ing. Miguel Ángel Dávila Calderón
VOCAL IV	Br. Juan Carlos Molina Jiménez
VOCAL V	Br. Mario Maldonado Muralles
SECRETARIO	Ing. Hugo Humberto Rivera Pérez

TRIBUNAL QUE PRACTICÓ EL EXAMEN GENERAL PRIVADO

DECANO	Ing. Murphy Olympo Paiz Recinos
EXAMINADORA	Inga. Rosa María Girón Ruiz
EXAMINADOR	Ing. Víctor Emmanuel Monzón Valdez
EXAMINADOR	Ing. Otto Raúl de León de Paz
SECRETARIA	Inga. Marcia Ivónne Veliz Vargas

HONORABLE TRIBUNAL EXAMINADOR

En cumplimiento con los preceptos que establece la ley de la Universidad de San Carlos de Guatemala, presento a su consideración mi trabajo de graduación titulado:

**EFFECTO DE TRES CATALIZADORES EN LA ELABORACIÓN DE ACEITE
ESENCIAL DE PINO A PARTIR DEL AGUARRÁS DESTILADO DE LA
RESINA DEL PINO OCOTE (*Pinus oocarpa Schiede ex Schldl*)**

Tema que me fuera asignado por la Dirección de la Escuela de Ingeniería Química, con fecha 04 de octubre del 2010.

Jorge Mario Gutiérrez Alvarado



Guatemala, 16 de Mayo de 2011

Ingeniero
Williams Álvarez
Director
Escuela de Ingeniería Química
Facultad de Ingeniería
Universidad de San Carlos de Guatemala

Ingeniero Álvarez:

Por medio de la presente HAGO CONSTAR que he revisado y dado mi aprobación al informe final del trabajo de graduación **“EFECTO DE TRES CATALIZADORES EN LA ELABORACIÓN DE ACEITE ESENCIAL DE PINO A PARTIR DEL AGUARRÁS DESTILADO DE LA RESINA DEL PINO OCOTE (*Pinus oocarpa Schiede ex Schtdl*)”**, del estudiante de Ingeniería Química Jorge Mario Gutiérrez Alvarado quien se identifica con el carné número 1999-11658.

Sin otro particular me suscribo de usted.

Atentamente,

Inga. Telma Maricela Cano Morales
Directora
Centro de Investigaciones de Ingeniería
Universidad de San Carlos de Guatemala
Asesora





UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

Guatemala, 29 de septiembre de 2011
Ref.EIQ.TG.191.2011

Ingeniero
Williams Guillermo Álvarez Mejía
DIRECTOR
Escuela de Ingeniería Química
Facultad de Ingeniería
Presente.

Estimado Ingeniero Álvarez:

Como consta en el **Acta TG- 2172010-B-IF** le informo que reunidos los Miembros del Tribunal nombrado por la Escuela de Ingeniería Química, se practicó la revisión del informe final del trabajo de graduación, para optar al título de INGENIERO QUÍMICO al estudiante universitario, **Jorge Mario Gutiérrez Alvarado**, identificado con carné No. **1999-11658**, titulado: **"EFECTO DE TRES CATALIZADORES EN LA ELABORACIÓN DE ACEITE ESENCIAL DE PINO A PARTIR DEL AGUARRÁS DESTILADO DE LA RESINA DEL PINO OCOTE (*Pinus oocarpa Schiede ex Schldl*)"**, el cual ha sido asesorado por la Ingeniera Química **Telma Maricela Cano Morales**.

Habiendo encontrado el referido informe final **satisfactorio**, se procede a recomendarle autorice al estudiante **Gutiérrez Alvarado**, proceder con los trámites requeridos de acuerdo a normas y procedimientos establecidos por la Facultad para su autorización e impresión.

"ID Y ENSEÑADA TODOS"

Inga. Teresa Lisely de León Arana, M.Sc.
COORDINADORA
Tribunal que revisó el informe final
Del trabajo de graduación



C.c.: archivo

Guatemala, 07 de octubre de 2011

Por este medio extendiendo constancia a la Oficina de Lingüística que se ha realizado satisfactoriamente la revisión y corrección de estilo de la tesis titulada:

**EFFECTO DE TRES CATALIZADORES EN LA ELABORACIÓN DE ACEITE
ESENCIAL DE PINO A PARTIR DEL AGUARRÁS DESTILADO DE LA
RESINA DEL PINO OCOTE (*Pinus oocarpa Schiede ex Schldl*)**

del estudiante:

JORGE MARIO GUTIÉRREZ ALVARADO, número de carné: 1999-11658,
carrera: **INGENIERÍA QUÍMICA**

Para los requerimientos que la Oficina de Lingüística necesite. Adjunto copia de certificación de colegiado activo.

Observaciones:

Atentamente,

Nombre del Corrector de Estilo Externo:

Aura Mayorga Salguero

Número de colegiado activo:



Firma



Sello



UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

Ref.EIQ.TG.252.2011

El Director de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad de San Carlos de Guatemala, luego de conocer el dictamen del Asesor y de los Miembros del Tribunal nombrado por la Escuela de Ingeniería Química para revisar el Informe del Trabajo de Graduación del estudiante, **JORGE MARIO GUTIÉRREZ ALVARADO** titulado: “**EFFECTO DE TRES CATALIZADORES EN LA ELABORACIÓN DE ACEITE ESENCIAL DE PINO A PARTIR DEL AGUARRÁS DESTILADO DE LA RESINA DEL PINO OCOTE (*Pinus oocarpa Schiede ex Schltdl*)**”. Procede a la autorización del mismo, ya que reúne el rigor, la secuencia, la pertinencia y la coherencia metodológica requerida.

Ing. Williams Guillermo Alvarez Mejía; C.Dr.
DIRECTOR
Escuela de Ingeniería Química

Guatemala, noviembre de 2011



Cc: Archivo
WGAM/ale

Universidad de San Carlos
de Guatemala



Facultad de Ingeniería
Decanato

DTG. 462.2011.

El Decano de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de San Carlos de Guatemala, luego de conocer la aprobación por parte del Director de la Escuela de Ingeniería Química, al trabajo de graduación titulado: **EFFECTO DE TRES CATALIZADORES EN LA ELABORACIÓN DE ACEITE ESENCIAL DE PINO A PARTIR DEL AGUARRÁS DESTILADO DE LA RESINA DEL PINO OCOTE (*Pinus oocarpa Schiede ex Schldl*)**, presentado por el estudiante universitario **Jorge Mario Gutiérrez Alvarado**, autoriza la impresión del mismo.

IMPRÍMASE:



Ing. Murphy Olympo Paiz Recinos
Decano

Guatemala, 8 de noviembre de 2011.

/gdech

ACTO QUE DEDICO A:

Dios y la Virgen María	Infinitas gracias por todas las bendiciones derramadas, por guiar mis pasos, cuidarme, sostenerme en los momentos difíciles y permitir que aprenda con cada experiencia vivida.
Mis padres	Doris y José, por su amor, amistad, consejos y enseñarme a ser un hombre de bien. Esta meta se las dedico con todo mi amor a ustedes.
Mis hermanos	José María, Gerber y Juan Fernando, por ser mis grandes amigos, por el cariño, apoyo y el gran ejemplo que representan en mi vida.
Mis abuelos	Manuel, Marta, Rudy (q.e.p.d.) y Carmen (q.e.p.d.), por ser mis ángeles y darme tantas enseñanzas de amor en la vida.
Mi sobrina	Dulce María, con todo mi amor.
Mi novia y su familia	Cindy y su familia, por la amistad y el apoyo brindado.
Mis cuñadas	Con mucho cariño

Mis tíos	Por ser ejemplos de superación y lucha constante.
Mis primos	Por su amistad y cariño.
Mis amigos	Por los buenos momentos y permitir que aprenda de cada uno.
Inga. Telma Cano	Por brindarme su confianza y su paciencia durante la realización de este trabajo.

AGRADECIMIENTOS A:

Dios	Por demostrarme su amor infinito a lo largo de mi vida, cuidarme, ser mi guía y mi mejor amigo.
Virgen María	Por sus cuidados.
Mis padres	Doris y José María, por su apoyo y amor incondicional.
Mis hermanos	José María, Gerber y Juan Fernando, con mucho cariño.
Mi sobrina	Dulce María, con todo mi amor.
Mis abuelos	Antonio, Marta, Rudy (q.e.p.d.) y Carmen (q.e.p.d.) por sus cuidados y enseñanzas.
Mis tíos	Luis Alvarado, Anita Alvarado, Antonio Alvarado, Laura Alvarado, Julio Alvarado, Rudy Gutiérrez, Patricia Gutiérrez, Luis Gutiérrez y Juan Gutiérrez, por su cariño.
Mis primos	Por su amistad y cariño.
A mi novia	Por el amor y apoyo brindado.

Mis cuñadas

Por su cariño.

Mis amigos

Por su apoyo y amistad a lo largo de mi vida.

Inga. Telma Cano

Por su confianza y paciencia.

**Laboratorio de
Investigación de Extractos
Vegetales de Ingeniería**

Gracias por la confianza y por apoyarme en cada momento de la realización del presente trabajo.

Facultad de Ingeniería

Por ser mi segunda casa y darme tantas enseñanzas dentro y fuera de las aulas.

**Universidad de San Carlos
de Guatemala**

Por darme el privilegio y el orgullo de ser un Sancarlista.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES.....	I
LISTA DE SÍMBOLOS.....	V
GLOSARIO.....	VII
RESUMEN.....	XI
OBJETIVOS.....	XIII
HIPÓTESIS.....	XIV
INTRODUCCIÓN.....	XV
1. ANTECEDENTES.....	1
2. MARCO TEÓRICO.....	3
2.1. Descripción.....	3
2.2. Hábitat.....	4
2.3. Usos.....	5
2.4. Composición de la madera.....	5
2.4.1. Celulosa.....	5
2.4.2. Hemicelulosa.....	6
2.4.3. Lignina.....	6
2.5. Resina.....	6
2.6. Terpenos.....	8
2.7. Estructura.....	8
2.8. Aceite esencial.....	9
2.8.1. Destilación con agua.....	10

2.8.2.	Destilación con agua y vapor.....	10
2.8.3.	Destilación con vapor.....	11
2.8.4.	Destilación con solventes.....	11
2.9.	Función de los aceites esenciales en las plantas.....	11
2.10.	Aceite de pino.....	12
2.11.	Aguarrás.....	13
2.12.	Pineno.....	13
2.13.	Biosíntesis.....	14
2.14.	Uso.....	15
2.15.	Alfa pineno.....	15
2.16.	Reactividad general.....	16
2.17.	Alfa terpineol.....	18
2.18.	Destilación.....	19
2.19.	Solvente.....	20
2.20.	Punto de ebullición.....	20
2.21.	Densidad.....	21
2.22.	Interacciones químicas.....	21
2.23.	Catalizador.....	21
2.24.	Tipos de catálisis.....	22
2.25.	Síntesis de la reacción.....	22
2.26.	Reacción química para obtener aceite de pino.....	23
2.27.	Cromatografía.....	25
2.28.	Clasificación de la cromatografía.....	26
2.28.1.	Cromatografía plana.....	25
2.28.2.	Cromatografía en columna.....	26
2.29.	Cromatografía de gases.....	27
2.30.	Espectrometría de masas.....	30

2.31.	Acoplamiento cromatografía de gases-masas.....	31
2.32.	Índice de refracción.....	33
3.	JUSTIFICACIÓN.....	35
4.	DISEÑO METODOLÓGICO.....	37
4.1.	Definición operacional de las variables.....	37
4.1.1.	Materia prima.....	37
4.1.2.	Catalizadores.....	37
4.1.3.	Temperatura del sistema.....	37
4.1.4.	Velocidad del sistema de catálisis.....	38
4.1.5.	Proporciones durante destilación.....	38
4.1.6.	Proporciones de reactivos durante la reacción de catálisis.....	38
4.2.	Delimitación del campo de estudio.....	38
4.3.	Recursos humanos disponibles.....	38
4.4.	Recursos materiales disponibles.....	39
4.4.1.	Recursos materiales.....	39
4.4.2.	Cristalería.....	39
4.4.3.	Equipo de laboratorio.....	40
4.4.4.	Equipo de oficina.....	42
4.5.	Técnica cuantitativa.....	42
4.6.	Procedimiento.....	43
4.6.1.	Procedimiento de destilación.....	43
4.6.2.	Procedimiento para reacción de catálisis.....	44
4.7.	Apariencia física.....	46
4.8.	Miscibilidad en etanol.....	47
4.9.	Rendimiento.....	47
4.10.	Densidad.....	47

4.11.	Índice de refracción.....	48
4.12.	Recolección y ordenamiento de la información.....	49
4.13.	Tabulación, ordenamiento y procesamiento de la información.....	53
4.14.	Análisis estadístico.....	55
4.15.	Diseño experimental.....	55
5.	RESULTADOS.....	57
6.	DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	71
	CONCLUSIONES.....	77
	RECOMENDACIONES.....	79
	BIBLIOGRAFÍA.....	81
	APÉNDICES.....	85

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

FIGURAS

1.	Árbol de pino ocote (<i>Pinus oocarpa Schiede ex Schlttdl</i>).....	4
2.	Estructura del isopreno.....	9
3.	Estructura del α -pineno.....	14
4.	Biosíntesis de la catálisis ácida para al α -pineno.....	15
5.	α -pineno.....	16
6.	Reactividad general del α -pineno.....	17
7.	Estructura del α -terpineol.....	19
8.	Conversión de α -pineno a α -terpineol.....	23
9.	Reacción de hidratación de α -pineno a α -terpineol.....	24
10.	Diagrama de cromatógrafo de gases.....	30
11.	Balanza analítica marca <i>Adventure Ahaus</i>	40
12.	Plancha para calentamiento con agitación.....	40
13.	Cromatógrafo de gases marca <i>Agilent</i>	41
14.	Refractómetro marca <i>Abbe</i>	41
15.	Equipo para destilación de aguarrás.....	44
16.	Equipo para reacción de catálisis ácida.....	46
17.	Gráfica de cajas y alambres para resultados de rendimiento de aceite esencial de pino utilizando diferentes catalizadores.....	58
18.	Gráfica de cajas y alambres para resultados de índice de refracción para los diferentes aceites esenciales de pino.....	60
19.	Gráfica de cajas y alambres para las mediciones del aceite esencial de pino obtenido con diferentes catalizadores.....	62
20.	Cromatograma de los componentes del estándar del aceite esencial de pino.....	63

21.	Cromatograma de los componentes del aceite esencial de pino catalizado con ácido clorhídrico 4N.....	65
22.	Cromatograma de los componentes del aceite esencial de pino catalizado con ácido sulfúrico 4N.....	66
23.	Cromatograma de los componentes del aceite esencial de pino catalizado con ácido fosfórico 4N.....	67
24.	Equipo de destilación.....	95
25.	Separación de fases aceite esencial de pino y catalizadores.....	96

TABLAS

I.	Resultados obtenidos del volumen del aguarrás antes y después de la catálisis.....	49
II.	Datos obtenidos de los pesos del aceite esencial de pino en peso.....	50
III.	Resultados obtenidos en la medición del índice de refracción para las muestras de aceite esencial de pino.....	51
IV.	Resultados obtenidos en la medición de densidad para las muestras de aceite esencial de pino.....	52
V.	Resultados obtenidos para el rendimiento de cada experimento.....	53
VI.	Resultados obtenidos para índice de refracción y densidades para cada experimento.....	54
VII.	Descripción física de las muestras obtenidas.....	57
VIII.	Porcentaje de rendimiento de aceite esencial de pino correspondiente a cada catalizador.....	57
IX.	Análisis de varianza para bloques completos al azar del porcentaje de rendimiento de aceite esencial de pino.....	57

X.	Resultados de prueba de Tukey para porcentaje de rendimiento del aceite esencial de pino.....	58
XI.	Resultados de índices de refracción.....	59
XII.	Análisis de varianza para bloques completos al azar de resultados para índice de refracción.....	59
XII.	Resultados de medición de densidad para el aceite esencial de pino elaborado con tres diferentes catalizadores.....	60
XIII.	Análisis de varianza para bloques completos al azar de densidad del aceite esencial de pino, elaborado con tres catalizadores diferentes.....	61
XIV.	Resultados de prueba de Tukey para densidades obtenidas de la medición de los diferentes aceites esenciales de pino obtenidos con diferentes catalizadores.....	61
XV.	Componentes del estándar de aceite esencial de pino.....	64
XVI.	Componentes del aceite esencial de pino catalizado con ácido clorhídrico 4N.....	65
XVII.	Componentes del aceite esencial de pino catalizado con ácido sulfúrico 4N.....	66
XVIII.	Componentes del aceite esencial de pino catalizado con ácido fosfórico 4N.....	67
XIX.	Comparación de los componentes del estándar de aceite esencial de pino contra los aceites obtenidos con los tres diferentes catalizadores.....	68
XX.	Cálculo de rendimiento catálisis ácida.....	92
XXI.	Cálculo de rendimiento en destilación final.....	93
XXII.	Rendimiento total.....	94

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Significado
HCl	Ácido clorhídrico
H₃PO₄	Ácido fosfórico
H₂SO₄	Ácido sulfúrico
α	Alfa
β	Beta
CV	Coeficiente de variación
MS	Cuadrado medio
ρ_n	Densidad para cada componente
γ	Gamma
°C	Grados Celsius
DF	Grados de libertad
g	Gramos

Hi	Hipótesis alternativa
Ho	Hipótesis nula
n^2_D	Índice de refracción a temperatura dada en grado Celsius
μ_i	Media de cada parámetro
m	Metros
mL	Mililitros
N	Normalidad
%	Porcentaje
P	Probabilidad
F	Prueba de F
R_n	Región
rpm	Revoluciones por minuto
SS	Suma de cuadrados

GLOSARIO

Aciculares	De forma delgada como aguja.
Alícuota	Volumen o cantidad de masa que se va a emplear en una prueba de plataforma o laboratorio.
Antiséptico	Sustancias antimicrobianas que se aplican en un tejido vivo o sobre la piel para reducir la posibilidad de infección, sepsis o putrefacción.
Aromaterapia	Rama particular de la herbolaria, que utiliza aceites vegetales concentrados para mejorar la salud física y emocional.
Bálsamo	Secreción vegetal compuesta de resina, ácidos aromático, alcoholes y ésteres.
Bayas	Tipo más común de fruto carnoso simple, en el cual la pared entera del ovario madura, generalmente, en un pericarpio comestible.
Béquico	Empleado contra la tos.
Biosíntesis	Formación de sustancias en el interior de un ser vivo.

Compuestos Termolábiles	Se refiere a sustancias que están sujetas a la destrucción/descomposición o cambio por la aplicación de calor. El término se utiliza a menudo para describir las sustancias bioquímicas.
Conífera	Son árboles o arbustos caracterizados por portar estructuras reproductivas llamadas conos.
Eczemas	Dermatitis o inflamación de la epidermis.
Emulsión	Mezcla de dos o más líquidos inmiscibles de manera más o menos homogénea.
Enantiómero	Imagen especular no superponible consigo misma de un compuesto molecular.
Enzima	Moléculas de naturaleza proteica que catalizan reacciones químicas siempre que sea termodinámicamente posible.
Exudado	Cualquier líquido que se filtra desde el sistema circulatorio en las lesiones o áreas de inflamación. Se puede aplicar a las plantas y los animales.
Gas inerte	Gas no reactivo bajo determinadas condiciones de trabajo químico.

Imperecederos	Aplica al producto que conserva sus propiedades durante un periodo largo de tiempo antes de estropearse.
Miscible	Término utilizado para referirse a la propiedad de algunos líquidos para mezclarse en cualquier proporción, formando una solución homogénea.
Pericarpio	Fruto que recubre la semilla y consiste en el ovario fecundado.
Psoriasis	Enfermedad crónica autoinmune que aparece sobre la piel.
Pulpa	Tejido celular vegetal que tiene como objeto mejorar la dispersión de las semillas.
Rubefaciente	Que provoca enrojecimiento de la piel o de las mucosas con las que entra en contacto.

RESUMEN

El presente trabajo de graduación realiza un estudio sobre el efecto que causa el uso de diferentes catalizadores durante la reacción de catálisis en la elaboración de aceite esencial de pino, para lo cual se evaluaron tres diferentes catalizadores (ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y ácido fosfórico) a una misma concentración (4N) y se utilizó como materia prima, resina de pino de ocote (*Pinus oocarpa Schiede ex Schltdl*), originaria del municipio de Granados, Baja Verapaz

El aguarrás fue obtenido mediante destilación directa de la resina de pino, luego se hizo reaccionar bajo condiciones controladas de temperatura, cosolvente, tiempo de agitación, cantidad y concentración del catalizador; siendo la única variable el tipo de catalizador.

Cada aceite esencial de pino obtenido se comparó contra un estándar y se le midió el rendimiento, la densidad, el índice de refracción, la solubilidad en etanol y se determinó su composición por medio de cromatografía de gases con acoplamiento de espectrofotometría de masas.

Con los resultados obtenidos se logró determinar que el rendimiento en la obtención de aceite esencial de pino depende del tipo de catalizador utilizado, que la densidad aumenta según el avance en la reacción de conversión de α -pineno a α -terpineol; pero indistintamente del catalizador utilizado, el índice de refracción no tiene variaciones significativas.

OBJETIVOS

General

Obtener aceite esencial de pino mediante una reacción de catálisis ácida a nivel laboratorio, determinando el catalizador que permita obtener mayor conversión y mejor caracterización de alfa terpineol, con el uso de resina del árbol de pino ocote (*Pinus oocarpa Schiede ex Schlttdl*) como materia prima.

Específicos

1. Obtener aceite esencial de pino a partir del aguarrás extraído a través del proceso de destilación de la resina del árbol de pino ocote (*Pinus oocarpa Schiede ex Schlttdl*).
2. Evaluar el efecto de tres catalizadores (ácido sulfúrico, ácido fosfórico y ácido clorhídrico) a una misma concentración (4N), en la obtención de aceite esencial de pino.
3. Evaluar el rendimiento y la caracterización del aceite esencial de pino por medio de porcentaje en peso, cromatografía de gases con acoplamiento de espectrofotometría de masas, índice de refracción y densidad, mediante la variación del catalizador en condiciones de cantidad de materia prima, temperatura y presión constantes.

HIPÓTESIS

El rendimiento y la composición del aceite esencial de pino producido a partir de la resina del árbol de pino ocote (*Pinus oocarpa Schiede ex Schltdl*), varía significativamente dependiendo del tipo de catalizador utilizado durante su producción.

Hipótesis estadística

Hipótesis nula (H₀)

No existe diferencia significativa en el porcentaje de rendimiento del aceite esencial de pino, utilizando tres diferentes tipos de catalizadores (ácido sulfúrico, ácido fosfórico y ácido clorhídrico) para su producción.

$$\mu_1 = \mu_2 = \mu_3$$

Hipótesis alternativa (H_a)

Por lo menos uno de los tres catalizadores (ácido sulfúrico, ácido fosfórico y ácido clorhídrico) produce diferente rendimiento en la elaboración de aceite esencial de pino.

$$\mu_1 \neq \mu_2 \neq \mu_3$$

INTRODUCCIÓN

El aguarrás es un subproducto de la resina del árbol de pino obtenido mediante destilación. Está conformado principalmente por componentes terpénicos, es de apariencia transparente, muy volátil a temperaturas ordinarias y por su origen orgánico muy inflamable. No es miscible en agua, pero en la mayoría de solventes de tipo orgánicos posee muy buena miscibilidad.

En la actualidad el aguarrás destilado de la resina de pino de ocote no es aprovechado y en su mayoría no se recolecta, debido a su poca demanda en la industria por el desplazamiento que este ha sufrido, por el uso de solventes derivados del petróleo y al desinterés por parte de las personas que realizan la destilación para obtener la colofonia; por lo cual se hace la propuesta del aprovechamiento del aguarrás como materia prima para la fabricación de aceite esencial de pino.

El aprovechamiento del solvente consiste en la conversión del principal componente molecular del aguarrás (α -pineno) mediante hidratación con el uso de un catalizador (ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácido fosfórico), al componente característico del aceite esencial de pino (α -terpineol); esto es realizado bajo condiciones controladas de temperatura, presión y cantidad de materia prima utilizada para reaccionar.

El aguarrás utilizado en los experimentos se destiló directamente de la resina de pino ocote (*Pinus oocarpa Schiede ex Schltdl*) originaria del municipio de Granados, Baja Verapaz; los catalizadores utilizados fueron: ácido sulfúrico, ácido fosfórico y ácido clorhídrico a una concentración de 4N.

La obtención del aceite esencial de pino ocote (*Pinus oocarpa Schiede ex Schtdl*), se realizó a nivel laboratorio, dentro de las instalaciones del Laboratorio de Investigación de Extractos Vegetales, LIEXVE, de la Facultad de Ingeniería, de la Universidad de San Carlos de Guatemala.

El principal objetivo fue determinar el catalizador más adecuado para la fabricación de aceite esencial de pino, trabajando bajo condiciones de cantidad de materia prima, tiempo, temperatura, presión, velocidad de agitación y cantidad de cosolvente constantes, en donde finalmente se determinó su porcentaje de rendimiento, identificando por cromatografía de gases con acoplamiento de espectrofotometría de masa, los componentes que conforman el aceite esencial de pino, siendo el principal el alfa-terpineol.

Los aceites obtenidos de los diferentes catalizadores fueron comparados contra un estándar y se les realizaron pruebas de solubilidad en etanol, índice de refracción y densidad.

Con las pruebas mencionadas, se logró comprobar que el catalizador que presenta mayor rendimiento corresponde al ácido clorhídrico, debido a la mayor disponibilidad de iones hidrógeno que libera, lo que provoca una mayor conversión de alfa-pineno a alfa-terpineol.

1. ANTECEDENTES

Existe muy poca información disponible sobre la síntesis del alfa-terpineol a partir del aguarrás de pino, entre la cual se encuentra una tesis realizada por Guido Azzari y Silvia Hurtarte en el año de 1987 que tiene por nombre **“Evaluación de un proceso de obtención de alfa-terpineol –Aceite de pino- mediante la hidratación de Alfa-pineno –Aguarrás- por catálisis ácida”** el cual presenta un estudio cinético de la reacción, teniendo como objetivo optimizar la cantidad de catalizador mediante la variación de su concentración, la caracterización del mecanismo de reacción y sus formas de seguimiento a través del análisis instrumental a nivel laboratorio.

Adicionalmente a esta fuente, se tiene información bastante escueta y de forma simplificada, sin definir mecanismos de reacción tanto a nivel laboratorio como a nivel planta piloto o industrial.

Aunque la obtención del aceite de pino es una actividad realizada para diversos usos industriales, las corporaciones que realizan esta actividad mantienen sus fórmulas y procedimientos confidencialmente, lo que hace que la información sea más escasa y de difícil acceso.

2. MARCO TEÓRICO

El pino es un árbol conífero de la familia de los pináceos y género pinus. Existen aproximadamente 115 especies de pino, pero diferentes bibliografías afirman que pueden existir entre 105 a 125, la mayoría en el hemisferio norte.

2.1. Descripción

El árbol de pino presenta una altura de 10-35 m de altura con tronco recto y cilíndrico; la corteza es de color pardo grisácea en el exterior y rojiza en el interior, con fisuras y escamas; las yemas son rojizas, las hojas son aciculares rígidas de un color verde azulado y aparecen en parejas entrelazadas; los masculinos presentan inflorescencias de color amarillo azufre y las femeninas tienen piñas o conos; estas últimas tienen una multitud de escamas que son de color púrpura y tienen un largo pedúnculo, cada escama corresponde a una flor femenina; la copa de los árboles por lo común es redondeada y frecuentemente compacta.

Los pinos son imperecederos y resinosos; la corteza de la mayoría de ellos es gruesa y escamosa, pero en ciertas especies es delgada y crece en forma de escamas; las ramas se producen en espiral como un anillo de ramas que se forman en un mismo punto. Muchos pinos son uninodales, produciendo apenas una sección de ramas cada año; los brotes aparecen en las extremidades de lanzamiento nuevo por año, pero otros son multinodales, produciendo dos o más secciones de ramas por año, con un crecimiento espiral de ramas, agujas.

Los lanzamientos nuevos del resorte a veces se llaman “velas”; son de color claro y aparecen hacia arriba; después más adelante se oscurecen y se separan hacia fuera. Estas “velas” ofrecen a silvicultores, medios para evaluar la fertilidad del suelo y el vigor de los árboles.

Figura 1. **Árbol de pino ocote (*Pinus oocarpa Schiede ex Schtdl*)**



Fuente: <http://desarrollo.uacm.edu.mx/sitios/pauacm/pino.html>. Fecha de visita 12 de febrero del 2010.

2.2. Hábitat

Los pinos crecen bien en los suelos ácidos y algunos en suelos calcáreos; la mayoría requiere un buen drenaje del suelo, prefiriendo suelos arenosos, pero algunos pueden vivir en suelos mojados mal drenados. También

pueden brotar después de fuegos; algunas especies necesitan de fuego tras la necesidad de regenerar sus poblaciones y declinan lentamente bajo regímenes de la supresión del fuego. Varias especies se adaptan a las condiciones extremas impuestas por la elevación y la latitud, y un número menor están particularmente bien adaptados al crecimiento en climas semidesérticos calientes o secos.

2.3. Usos

Los pinos están comercialmente entre las más importantes especies usadas para uso en madera y pulpa, ya que son maderas blandas de crecimiento rápido, que se pueden plantar en tierras relativamente densas, y porque sus agujas que decaen ácidas pueden inhibir el crecimiento de otras plantas en las áreas del cultivo. La resina de ciertas especies es importante como fuente de trementina.

2.4. Composición de la madera

La parte firme de la madera tiene más del 50% de materia orgánica. Es una mezcla de tres diferentes grupos de polímeros:

2.4.1. Celulosa

Constituye aproximadamente el 45% del peso seco en una disposición ordenada de cadenas de polímeros de glucosa de alto peso molecular, muy valiosa como fibra.

2.4.2. Hemicelulosa

Representan de 20 a 25% en una disposición desordenada de varios polisacáridos, que únicamente se pueden emplear económicamente como combustible.

2.4.3. Lignina

Éste es un 20 a 25%, aglutinante de las fibras de celulosa que es un complejo polímero amorfo polifenólico, conteniendo productos químicos extraíbles con disolventes inertes. Estos productos extraíbles varían según la especie.

2.5. Resina

La resina es la secreción de hidrocarburos en diversas plantas, en particular de los árboles coníferos, muy valorados por sus componentes químicos en usos como barnices, adhesivos, síntesis orgánicas para incienso o perfumería. La resina cristalizada es fuente de ámbar, propiedad que es imitada en productos sintéticos por sus características decorativas.

La resina es un líquido viscoso producido por varias plantas, está compuesto en su mayor parte por líquidos volátiles conformados por terpenos, y por una cantidad menor de disolventes no volátiles que hacen que la resina sea dura y pegajosa. La mayor parte de los terpenos en la resina son componentes bicíclicos, entre los que se tienen al alfa-pineno, beta-pineno, delta-3-careno y sabineno; entre los terpenos monocíclicos se tiene limoneno y terpinoleno y una pequeña cantidad de tricíclicos; algunas contienen una alta concentración de

resinas ácidas. Todos estos componentes pueden ser separados por medio de destilación fraccionada.

En estado sólido, sus componentes terpénicos pueden ser removidos por medio de destilación con un solvente. Esterificada, se conoce como goma éster, ingrediente de algunos barnices.

La resina también se emplea en promotores de adhesividad, gomas de mascar y recubrimientos.

Algunas resinas suaves se conocen como oleorresinas, y cuando contiene ácido benzoico o ácido cinámico se conocen como bálsamos. Otros productos resinosos en condiciones naturales son una mezcla de goma o sustancias mucilaginosas, conocidas como resinas de goma. Muchas resinas compuestas tienen olores distintos y característicos, de sus componentes con aceites esenciales.

La resina solidificada de la cual los componentes volátiles del terpeno han sido eliminados por destilación, se conoce como colofonia. La resina típica es una masa transparente o translúcida, con una fractura vítrea y un color débilmente amarillo o marrón, no oloroso o teniendo solamente un olor y un aroma leve a trementina. Es insoluble en agua, soluble en alcohol, aceites esenciales, éter y aceites grasos calientes, se ablanda y derrite bajo influencia del calor, no produce sublimación, y se quema con una llama brillante pero ahumada.

2.6. Terpenos

Los terpenos son una clase grande y variada de hidrocarburos, producidos sobre todo por una variedad amplia de las plantas, particularmente coníferas, aunque también por algunos insectos tales como mariposas. Son los componentes principales de la resina, y de la trementina producida a partir de la resina. El “terpeno conocido” se deriva de la palabra “trementina”.

Cuando los terpenos se modifican químicamente, por ejemplo por la oxidación o el cambio del esqueleto del carbón, los compuestos que resultan son referidos generalmente como terpenoides. Los terpenos y terpenoides son los componentes primarios de los aceites esenciales de muchos tipos de plantas y de flores.

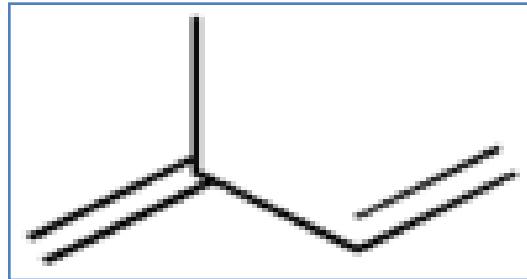
Los aceites esenciales se utilizan extensamente como añadidos de sabor natural para el alimento, como fragancias en perfumería, en aromaterapia, y en medicinas tradicionales y alternativas. Las variaciones sintéticas y los derivados de terpenos naturales y del terpenoides también amplían grandemente la variedad de aromas usados en la perfumería y los sabores usados en aditivos alimenticios.

2.7. Estructura

Los terpenos se derivan de la biosíntesis del isopreno, que tiene la fórmula molecular C_5H_8 . Las fórmulas moleculares básicas de los terpenos son múltiplos de $(C_5H_8)_n$ donde n es el número de unidades ligadas del isopreno, esto se llama regla del isopreno o la regla C_5 . Las unidades del isopreno pueden ser juntas para formar cadenas lineares o pueden ser arregladas para

formar los anillos. Se puede considerar la unidad del isopreno como uno de los bloques principales de la naturaleza.

Figura 2. **Estructura del isopreno**



Fuente: <http://www.comaco.com.mx/boletines/ImportanconocerCH2.pdf#search=humedad%20en%20madera>. Fecha de visita 22 de febrero del 2010.

Mientras que las cadenas de las unidades del isopreno se acumulan, los terpenos que resultan son clasificados secuencialmente por tamaño como hemiterpenos, monoterpenos, sesquiterpenos, diterpenos, sesterterpenos, triterpenos, y tetraterpenos.

2.8. Aceite esencial

La esencia es una sustancia altamente aromática producida por las plantas en células especiales, esta se convierte en aceite esencial tras la destilación, que es el principal método para extraer de las plantas los aceites esenciales. La destilación puede ser directa, cuando la planta (raíces, ramas, hojas, bayas, pétalos) se coloca en agua que se calienta hasta la ebullición, o tratarse de destilación al vapor cuando la planta se pone sobre una rejilla y se calienta el agua por debajo pasando el vapor a través de ella; el calor y el vapor rompen las células vegetales que contienen aceite esencial y se libera la esencia en forma de vapor que junto con el vapor de agua pasa a través de un

tubo por tanques de refrigeración donde los vapores se convierten de nuevo en líquidos que se recogen al final del proceso: el vapor se condensa en un destilado acuoso (agua floral o herbal, denominado hidrolato) y la esencia de la planta en un aceite esencial, que por ser más ligero que el agua, asciende a la zona superior y puede separarse fácilmente de la parte acuosa.

Los aceites esenciales están constituidos químicamente por terpenoides (monoterpenos, sesquiterpenos, diterpenos, etc.) y fenilpropanoides, compuestos que son volátiles y por lo tanto arrastrables por vapor de agua.

La extracción de los aceites esenciales de las partes vegetales se realiza de diversas formas, en función de la calidad del aceite por extraer y de la estabilidad de sus constituyentes; ya que en la mayoría de los casos éstos tienden a degradarse cuando se someten a altas temperaturas u otro tipo de tratamiento extremo.

La extracción de aceites esenciales se realiza fundamentalmente por cuatro métodos:

2.8.1. Destilación con agua

Es cuando la planta sólo se pone en contacto con agua, es común para la extracción de aceites con propiedades medicinales.

2.8.2. Destilación con agua y vapor

La parte de la planta se pone en contacto directo con vapor, mismo que diluye el aceite el cual es recolectado en agua.

2.8.3. Destilación con vapor

La parte vegetal se pone en contacto directo con vapor y los aceites son recolectados directamente.

2.8.4. Destilación con solventes

El aceite se extrae en un solvente, mismo que después debe ser separado.

2.9. Función de los aceites esenciales en las plantas

Hasta la fecha, no hay una teoría universalmente aceptada respecto de la formación de los aceites esenciales y el papel que juegan en la vida de las plantas; sólo se cuenta con numerosas hipótesis que se describen a continuación.

Los aceites esenciales penetran en los espacios intercelulares disminuyendo la transpiración de la planta, incrementan la velocidad de circulación de sustancias nutritivas, la cual regula su metabolismo; son compuestos aromáticos que sirven para proteger contra los insectos y el crecimiento de hongos a las plantas; el aroma de las flores atrae a los insectos, promoviendo de esta manera su producción.

Los aceites esenciales degradan a los glucósidos, en otras palabras actúan como agentes enzimáticos; pueden proporcionar un medio de preservación a las plantas.

2.10. Aceite de pino

El aceite de pino es una mezcla de hidrocarburos terpénicos y alcoholes terpénicos cíclicos; se usa en la formulación de una gran variedad de productos domésticos de limpieza.

El terpineol es una mezcla de terpineoles isómeros que se obtienen de la destilación del aceite de pino. Este producto se usa como compuesto aromatizante en desinfectantes y otros productos de tipo domésticos; también se ocupa como intermediario en la producción de alfa-terpineol de alta pureza.

El terpinoleno se obtiene de la destilación del aceite de pino, se emplea principalmente como un solvente industrial multiuso y como un aromatizante con olor a pino en la elaboración de productos de limpieza, desodorantes y agentes para enmascarar olores.

El aceite de pino es béquico, antiséptico de vías urinarias, respiratorias y hepáticas, bactericida, antirreumático, modificador de las secreciones broncopulmonares, estimulante córticosuprarrenal, y rubefaciente. Externamente, regula la secreción de las glándulas sebáceas del cuero cabelludo, y en forma de baños está indicado para el tratamiento de la gota, atrozitis y transpiración de los pies; se puede utilizar también en champús y jabones; se recomienda su uso como expectorante y antiséptico pulmonar, preferiblemente en inhalación de los vapores varias veces al día, para tratar infecciones del pecho, resfriado, catarro y dolor de garganta.

El aceite de pino estimula la circulación y además es refrescante, desodorante, estimulante y alivia el dolor muscular. En el baño debe utilizarse con precaución, con algún aceite portador, para evitar irritación en la piel. El

pino no suele utilizarse como aceite para masaje, pero puede hacerse en proporciones pequeñas y diluciones bajas. En uso externo, es un aceite esencial valioso para pieles congestionadas, con efecto sobre eczemas y psoriasis y acción curativa en cortes e irritaciones de la piel.

Los desinfectantes del aceite de pino son relativamente baratos y extensamente disponibles, tienen un nivel humano relativamente bajo de toxicidad, un bajo nivel de corrosión y una persistencia limitada. Es un desinfectante fenólico, generalmente eficaz contra numerosas tensiones bacterianas y virus envueltos.

Elimina a los agentes causantes de la tifoidea, gastroenteritis, rabia, fiebre entérica, del cólera, meningitis, tos ferina, gonorrea y de varios tipos de disentería.

2.11. Aguarrás

El aguarrás es una mezcla de compuestos orgánicos conocidos como terpenos, un ejemplo y además el mayor componente, es el α -pineno.

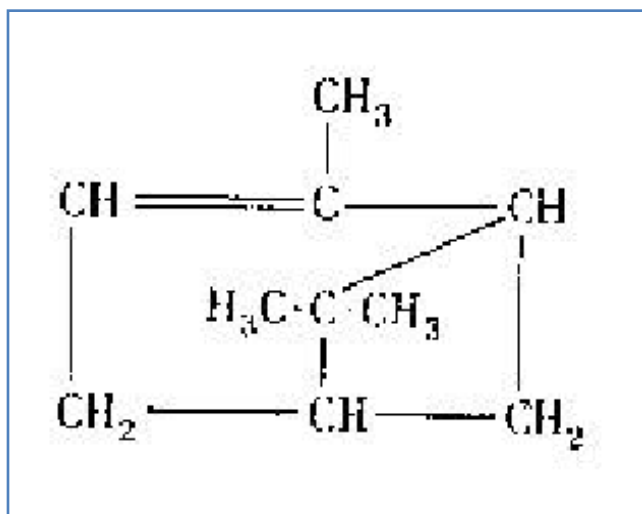
Originalmente se utilizaba en pintura de secado rápido y adelgazador de barnices, pero es indeseable por su fuerte olor; el aguarrás se ha sustituido casi por completo por fracciones volátiles del petróleo.

2.12. Pineno

El pineno es un compuesto químico terpénico bicíclico ($C_{10}H_{16}$, 136.24 g/mol) conocido como monoterpeno. Existen dos isómeros estructurales encontrados en la naturaleza: α -pineno y β -pineno. Estas formas forman parte

importante de la resina del pino; también se encuentran en las resinas de muchas otras plantas coníferas y más escasamente en otras plantas; ambos también son utilizados por muchos insectos en su sistema químico de comunicación.

Figura 3. Estructura del α -pineno



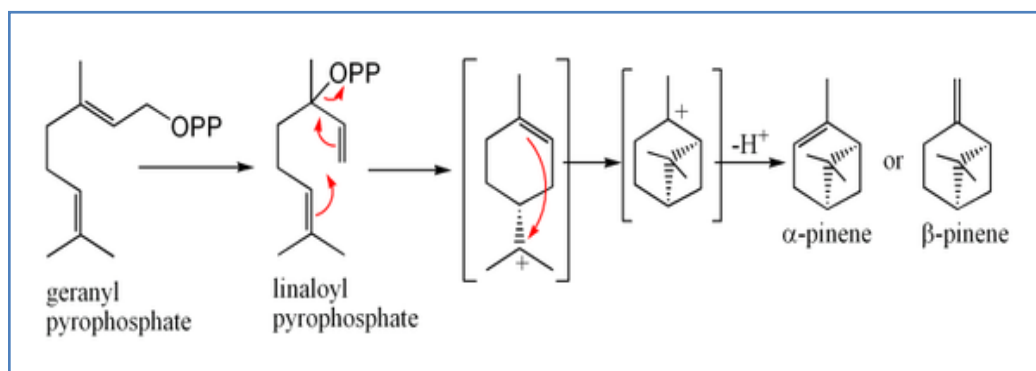
Fuente: <<http://www1.monografias.com/trabajos15/composicionmadera/composicion-madera>>.

Fecha de visita 25 de marzo del 2010.

2.13. Biosíntesis

El α -Pineno y el β -pineno se producen del pirofosfato de geranil, siguiendo el proceso cíclico del pirofosfato del linaloil y luego por la pérdida de un protón equivalente a un carbocatión.

Figura 4. **Biosíntesis de la catálisis ácida para el α -pineno**



Fuente: <http://www.comaco.com.mx/boletines/ImportanconocerCH2.pdf#search='humedad%20en%20madera'>. Fecha de visita 22 de febrero del 2010.

2.14. **Uso**

Por medio de un proceso de oxidación selectiva, el pineno con adición de catalizadores, produce componentes para farmacia y odorantes artificiales entre otros componentes primarios de trementina.

2.15. **Alfa pineno**

Nombre sistemático: (1S, 5S-2,6,6-trimethyl bicyclo [3.1.1] hepta-2-ene ((-) - Pineno)

Fórmula molecular: $C_{10}H_{16}$

Peso molecular: 136.23 g/mol

Aspecto: Líquido claro desconocido

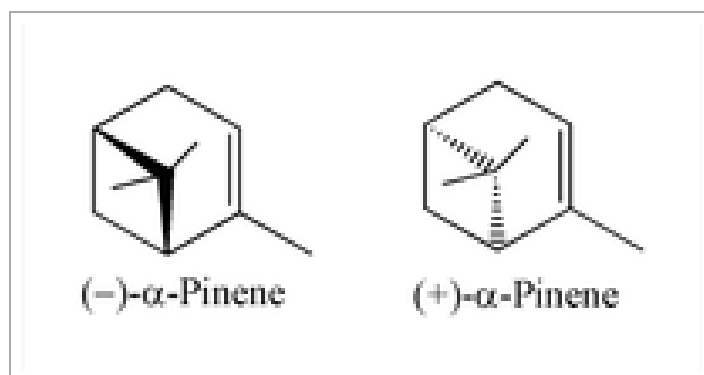
Densidad: 0.858 g/mL, líquido a 20 °C

Solubilidad: Poco soluble en agua, Soluble en ácido acético, etanol y acetona.

Punto de fusión: -64 °C

Punto de ebullición: 155 °C

Figura 5. α -pineno



Fuente: <http://www.comaco.com.mx/boletines/ImportanconocerCH2.pdf#search='humedad%20en%20madera'>. Fecha de visita 22 de febrero del 2010.

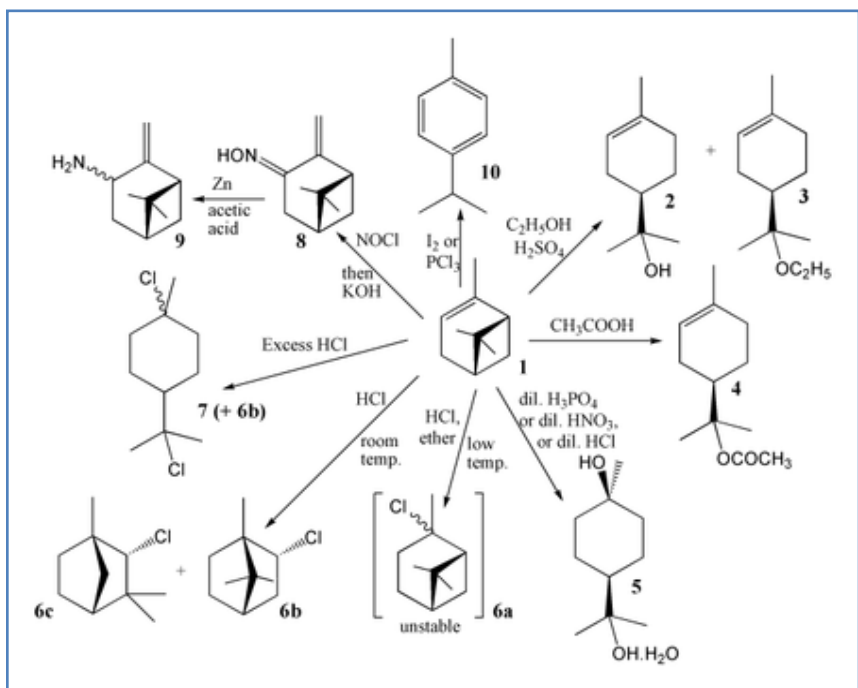
El α -pineno es un compuesto orgánico de la clase del terpeno, uno de dos isómeros de pineno; es un alqueno y contiene una composición de cuatro enlaces al anillo, se encuentra en los aceites de muchas especies de árboles coníferos, principalmente en el pino. Posee dos enantiómeros; 1S, 5S- o (-) - α -pineno que es más común en pinos europeos, mientras que el 1R, 5R- o (+) - el α -isómero es más común en Norteamérica; la mezcla racémica está presente en algunos aceites como el de eucalipto.

2.16. Reactividad general

Las cuatro uniones al anillo en marcas del (1) α -pineno lo convierte en un hidrocarburo reactivo, lo que puede producir cambios esqueléticos propensos tales como el cambio de Wagner-Meerwein. Por ejemplo, las tentativas de realizar la hidratación o la adición del hidrógeno con la funcionalidad alqueno conducen típicamente a los productos distintos de condiciones ácidas inferiores, con el ácido sulfúrico y el etanol concentrados los productos principales son el

(2) terpineol y (3) el éter etil; mientras que el ácido acético glacial da el éster correspondiente del (4) acetato. Con los ácidos diluidos, el (5) hidrato del terpeno se convierte en el producto principal.

Figura 6. **Reactividad general del alfa pineno**



Fuente: <http://www.comaco.com.mx/boletines/ImportanconocerCH2.pdf#search='humedad%20en%20madera'>. Fecha de visita 22 de febrero del 2010.

El HCl anhidro, crea un producto simple (6a) el cual se puede formar a baja temperatura en presencia de un éter, pero es muy inestable. En las temperaturas normales, o si no hay éter presente, el producto principal es el (6b) cloruro del bornil, junto con una cantidad pequeña del (6c) cloruro de fenil, por muchos años (6b) (también llamado “alcanfor artificial”) fue referido como “clorhidrato del pineno”, hasta que fue confirmado como idéntico con el cloruro del bornil, si se utiliza más HCl, (7) achiral (clorhidrato del dipenteno) es el producto principal junto con algún (6b), el cloruro nitrosil sigue por menor

cantidad produciendo al (8) oxime que se puede reducir a (9) "pinyamina". (8) y (9) son compuestos estables que contienen un intacto tetra enlace en el anillo, y estos compuestos ayudan grandemente a identificar este componente importante del esqueleto del pineno.

Una variedad de reactivos tales como yodo o aromatizantes producen al (10) p-cimeno.

2.17. Alfa terpineol

Nombre químico: 2 (4-Metil-1-ciclohexano-3-enil) 2-propanol

Fórmula química: $C_{10}H_{18}O$

Masa molecular: 154.25 g/mol

Densidad: 0.9338 g/mL

Punto de fusión: 39 °C

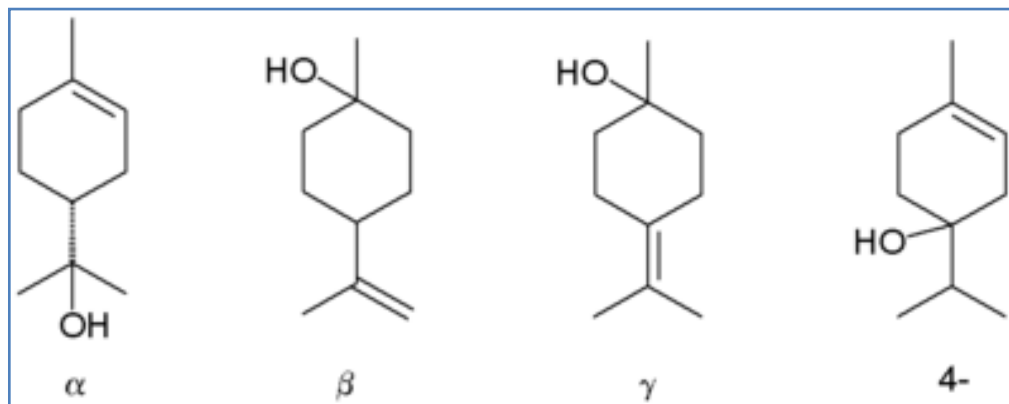
Punto de ebullición: 219 °C

El terpineol es un alcohol natural del monoterpeno que se ha aislado de una variedad de fuentes tales como el aceite de pino, existen tres isómeros, alfas, beta, y el gamma-terpineol; los dos últimos se diferencian solamente por la localización del doble enlace. El terpineol es generalmente una mezcla de estos isómeros, con alpha-terpineol como el componente principal.

El terpineol tiene un olor agradable similar a la lila y es un ingrediente común en perfumes, cosméticos, y sabores.

Aunque es natural, el terpineol es comúnmente manufacturado del alfa-pineno más fácilmente disponible.

Figura 7. Estructura del terpineol



Fuente: <http://www.comaco.com.mx/boletines/ImportanconocerCH2.pdf#search='humedad%20en%20madera'>. Fecha de visita 22 de febrero del 2010.

2.18. Destilación

La destilación es un método para separar sustancias químicas, que se basa en la diferencia de volatilidades; esta forma parte de los procesos químicos de operaciones unitarias y puede ser dividida en cuatro grupos: a nivel laboratorio, destilación industrial, destilación de plantas para perfumería y medicina, y para alimentos.

La destilación consiste en calentar un líquido con diferentes componentes, los cuales forman vapores que luego son condensados para obtener compuestos químicos lo más puros posible, aunque se debe aclarar que los destilados obtenidos generalmente no son puros y tienen una composición idéntica a la de los vapores a igual temperatura y presión.

En una destilación simple, generalmente los líquidos que se van a separar, deben de tener una diferencia de puntos de fusión de 25°C o se deben

de separar de líquidos no volátiles como sólidos o aceites, aunque pueden llegar a tener una pureza significativa para diferentes propósitos.

2.19. Solvente

Un solvente es un líquido que disuelve un soluto sólido, líquido, o gaseoso, dando como resultado una solución.

El solvente más común es el agua; la mayoría de los otros solventes de uso general son productos químicos orgánicos, estos se llaman solventes orgánicos y tienen un punto de ebullición bajo y se evaporan fácilmente o generalmente se pueden eliminar por medio de destilación, de tal modo que la sustancia disuelta quede libre.

Los solventes no deben ser reactivos químicamente con los compuestos disueltos, se pueden utilizar para extraer compuestos solubles en una solución, generalmente son claros y descoloridos, la mayoría poseen olor característico.

La concentración de una solución es la cantidad de compuesto que se disuelve en cierto volumen de solvente.

La solubilidad es la cantidad máxima de compuesto que sea soluble en cierto volumen del solvente a una temperatura especificada.

2.20. Punto de ebullición

Otra característica importante de los solventes es su punto de ebullición, el cual determina la velocidad de la evaporación.

2.21. Densidad

La mayoría de los solventes orgánicos tienen una densidad baja, siendo generalmente más ligeros y no compatibles con el agua.

2.22. Interacciones químicas

Un solvente creará varias interacciones químicas débiles con el soluto para solubilizarlo, generalmente estas interacciones son las de Van Der Waals (interacciones inducidas por el dipolo); las interacciones más fuertes dipolo-dipolo, son las de los enlaces del hidrógeno (interacción entre los hidrógenos de O-H o de N-H con los átomos de O o de N).

2.23. Catalizador

Un catalizador es una sustancia (compuesto o elemento) capaz de acelerar (catalizador positivo) o retardar (catalizador negativo o inhibidor) una reacción química, permaneciendo él mismo inalterado (no se consume durante la reacción).

Los catalizadores no alteran el balance energético final de la reacción química, sino que solo permiten que se alcance el equilibrio con mayor o menor velocidad; muchos actúan alterando superficies permitiendo encontrarse y unirse o separarse a dos o más reactivos químicos.

En el mundo natural hay catalizadores biológicos o biocatalizadores, los más importantes son las enzimas de naturaleza proteica, aunque también existen ácidos ribonucleicos con capacidad catalítica denominados ribozimas.

2.24. Tipos de catálisis

- **Homogénea:** el catalizador y el reactivo están en una misma fase.
- **Heterogénea:** el catalizador y reactivo se encuentran en distintas fases.

2.25. Síntesis de la reacción

El exudado natural que produce el árbol de pino se denomina trementina, la cual al ser destilada con arrastre de vapor, produce el aguarrás y la colofonia.

La composición del aguarrás cambia dependiendo de la especie de pino de la que fue obtenida; la especie la más abundante en compuestos terpenicos es la Ocarpa. Este es un producto renovable y de gran importancia, ya que en Guatemala no se fabrica aceite de pino.

El proceso de obtención del aceite de pino es una hidratación catalizada por ácido a partir del α -pineno. Como catalizador puede ser utilizado un ácido sulfúrico, fosfórico o derivados orgánicos del sulfúrico.

Los parámetros que influyen en la reacción son: temperatura, concentración del catalizador, relación catalizador-aguarrás, uso de cosolvente (inerte) y velocidad de agitación. Cada uno de ellos conduce a un óptimo particular en el cual el grado de conversión de α -pineno y α -terpineol es mayor.

A temperaturas inferiores a 25 °C la reacción conduce a la formación de hidratos de terpino y a temperaturas superiores a 60 °C, se obtienen hidrocarburos monocíclicos.

El uso de un cosolvente es importante debido a que produce un mejor contacto entre las fases acuosas y la oleosa; pero está relacionado

directamente con la economía del proceso, ya que ocupa un volumen en el reactor el cual permanece inerte en la reacción.

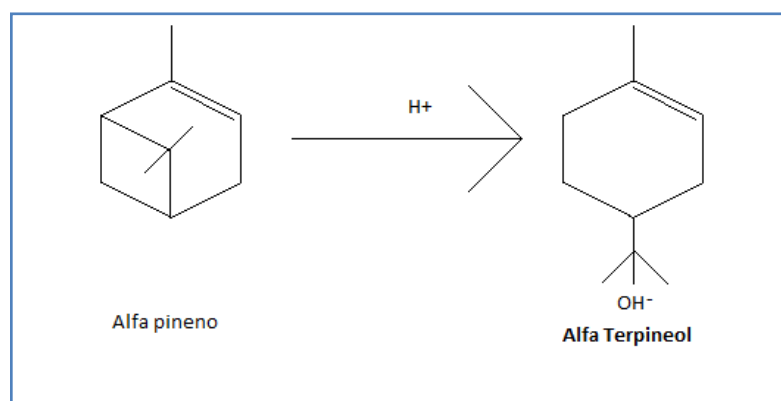
También es importante mencionar que la reacción de hidratación toma lugar únicamente en la interface entre el α -pineno y el ácido, por lo que es importante un cosolvente o emulsificador y la agitación del sistema reaccionante.

El mecanismo de conversión del α -pineno de aguarrás a α -terpineol y dipenteno, en fase homogénea, se realiza por medio de una reacción de primer orden.

2.26. Reacción química para obtener aceite de pino

La obtención del terpineol (aceite de pino) de aguarrás (mayormente terpinos) se lleva a cabo a partir de una reacción de hidratación catalizada de pineno:

Figura 8. Conversión de α -pineno a α -terpineol

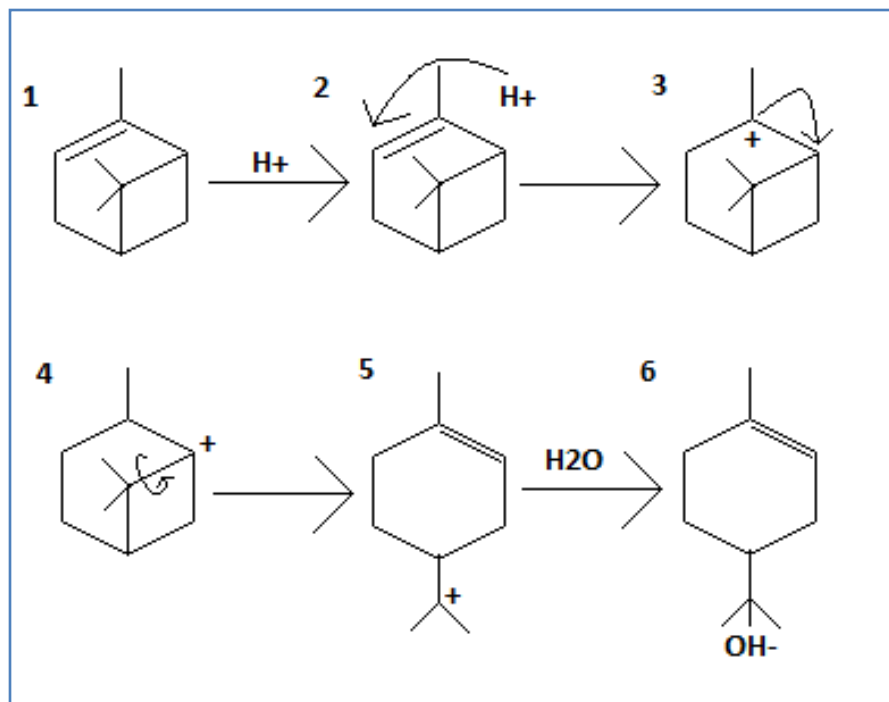


Fuente: <<http://www.aosproduct.com/pine-derivatives.html>>. Fecha de visita 24 de junio del 2010.

La base de la reacción son los pinenos, debido a que constituyen el 91% de la composición del aguarrás y el catalizador.

Según la figura 9, en el punto inicial (1) el α -Pinoeno sufre una protonación en el doble enlace lo que provoca una transposición sucesiva del carbocatión (2) y (3), con lo que ocurre la apertura del ciclo general doble enlace, transponiendo nuevamente el carbocatión (4) y (5) con lo que finalmente se produce una sustitución nucleofílica que permite la intersección del grupo OH (6) para formar el terpineol.

Figura 9. **Reacción de hidratación de α -pinoeno a α -terpineol**



Fuente: elaboración propia. Con asesoría del Ingeniero Luis Núñez

2.27. Cromatografía

La cromatografía es un método físico de separación para la caracterización de mezclas complejas, la cual tiene aplicación en todas las ramas de la ciencia y la física. Es un conjunto de técnicas basadas en el principio de retención selectiva, cuyo objetivo es separar los distintos componentes de una mezcla, permitiendo identificar y determinar las cantidades de dichos componentes.

Las técnicas cromatográficas son muy variadas, pero en todas ellas hay una fase móvil que consiste en un fluido (gas, líquido o fluido supercrítico) que arrastra a la muestra a través de una fase estacionaria que se trata de un sólido o un líquido fijado en un sólido. Los componentes de la mezcla interactúan en distinta forma con la fase estacionaria, de este modo, los componentes atraviesan la fase estacionaria a distintas velocidades y se van separando; después de que los componentes hayan pasado por la fase estacionaria, separándose, pasan por un detector que genera una señal que puede depender de la concentración y del tipo de compuesto.

Diferencias sutiles en el coeficiente de partición de los compuestos da como resultado una retención diferencial sobre la fase estacionaria y por tanto una separación efectiva en función de los tiempos de retención de cada componente de la mezcla.

La cromatografía puede cumplir dos funciones básicas que no se excluyen mutuamente:

- Separar los componentes de la mezcla, para obtenerlos más puros y que puedan ser usados posteriormente (etapa final de muchas síntesis).

- Medir la proporción de los componentes de la mezcla (finalidad analítica). En este caso, las cantidades de material empleadas son pequeñas.

2.28. Clasificación de la cromatografía

Las distintas técnicas cromatográficas se pueden dividir según cómo esté dispuesta la fase estacionaria:

2.28.1. Cromatografía plana

La fase estacionaria se sitúa sobre una placa plana o sobre un papel. Las principales técnicas son:

- Cromatografía en papel
- Cromatografía en capa fina

2.28.2. Cromatografía en columna

La fase estacionaria se sitúa dentro de una columna. Según el fluido empleado como fase móvil se distinguen:

- Cromatografía de líquidos
- Cromatografía de gases
- Cromatografía de fluidos supercríticos

2.29. Cromatografía de gases

Se describe la cromatografía de gases y su acoplamiento con la espectrometría de masas, técnicas que constituyen una herramienta potente para separar, identificar y cuantificar los componentes volátiles y semivolátiles de mezclas complejas.

A menudo la cromatografía de gases se emplea para confirmar la presencia o ausencia de un compuesto en una muestra determinada, lo cual se lleva a cabo por comparación del cromatograma de la sustancia pura con el de la muestra, siempre que las condiciones para la obtención de ambos sean idénticas.

Una de las dificultades de esta comparación es que puede haber diferentes compuestos que presenten el mismo comportamiento cromatográfico bajo condiciones idénticas, lo que llevaría a identificaciones erróneas, en consecuencia, las mejores técnicas de análisis cualitativo son aquellas que combinan la capacidad de separación de la cromatografía con la capacidad de la identificación de técnicas como la espectroscopía de masas (técnicas acopladas).

En cromatografía de gases, la muestra se inyecta en la fase móvil, la cual es un gas inerte (generalmente He); en esta fase, los distintos componentes de la muestra pasan a través de la fase estacionaria que se encuentra fijada en una columna (las más empleadas son las columnas capilares), la columna se encuentra dentro de un horno con programación de temperatura, la velocidad de migración de cada componente (y en consecuencia su tiempo de retención en la columna) será función de su distribución entre la fase móvil y la fase estacionaria; cada soluto presente en la muestra tiene una diferente afinidad

hacia la fase estacionaria, lo que permite su separación: los componentes fuertemente retenidos por esta fase se moverán lentamente en la fase móvil, mientras que los débilmente retenidos, lo harán rápidamente.

Un factor clave en este equilibrio es la presión de vapor de los compuestos (en general, a mayor presión de vapor, menor tiempo de retención en la columna), como consecuencia de esta diferencia de movilidad, los diversos componentes de la muestra se separan en bandas que pueden analizarse tanto cualitativa como cuantitativamente, mediante el empleo de los detectores seleccionados.

Existen tres técnicas básicas de inyección de muestras (líquidas o gaseosas) en columnas capilares: *split*, *split-less* y *on column*.

Las dos primeras consisten en inyectar y vaporizar la muestra en una cámara de vaporización, el sistema *split* desvía la mayor parte de la muestra fuera del sistema cromatográfico y envía sólo una pequeña fracción a la columna.

El método *split-less* dirige toda la muestra a la columna, por lo que resulta más adecuado para el análisis de trazas o de componentes muy volátiles, la inyección *on column* se lleva a cabo en frío, eliminando la etapa de vaporización que podría producir la descomposición de los compuestos termolábiles, por ejemplo en el caso de muestras de tejidos, se desea analizar los componentes volátiles contenidos en muestras sólidas, en tal caso, es necesario efectuar una extracción previa con un disolvente adecuado e inyectar el extracto en la columna, la extracción de espacio en cabeza (HS: “*head-space*”) es una alternativa más rápida a la extracción en Soxhlet, que además evita la pérdida de los componentes más volátiles.

En este método, la muestra sólida se coloca en un vial sellado con un *septum* y se calienta durante un tiempo determinado a la temperatura fijada; durante esta operación, la mayor parte de los compuestos volátiles se transfieren al aire del vial, denominado espacio de cabeza, se calienta el tiempo suficiente para que se alcance el equilibrio, seguidamente con una jeringa se toma una alícuota del aire del vial y se inyecta en el cromatógrafo; la aguja de la jeringa debe calentarse a la misma temperatura que la muestra, para evitar condensaciones sobre la misma.

2.30. Espectrometría de masa

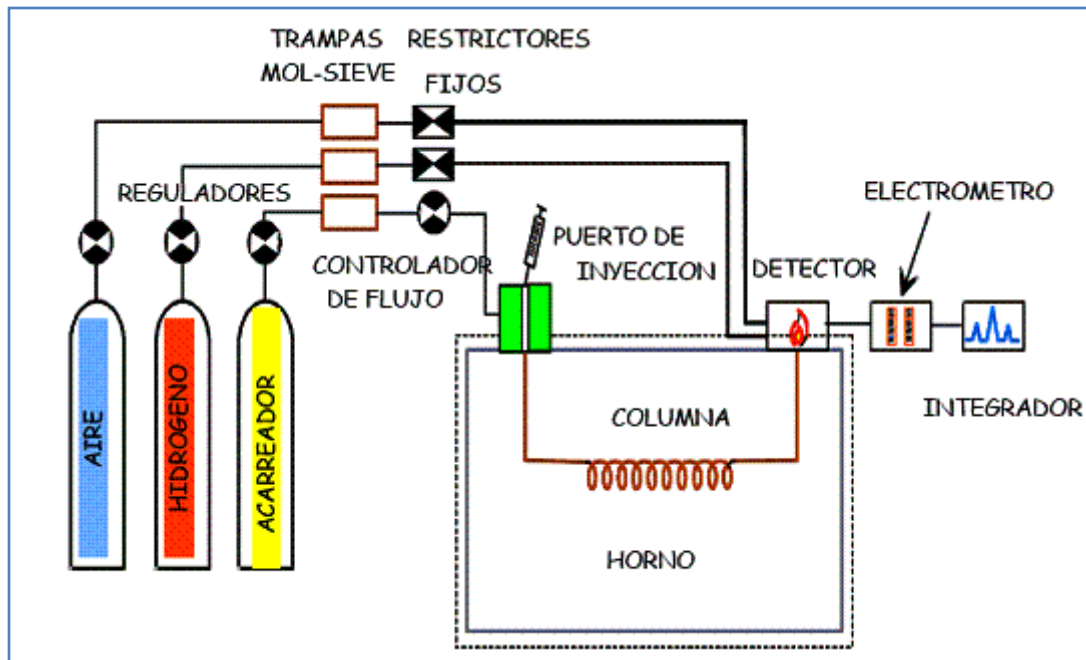
La espectrometría de masas (MS) es una de las técnicas analíticas más completas que existen. Actualmente, esta técnica se utiliza no solo en investigación, sino también en análisis de rutina de los procesos industriales, en control de calidad, etc.

Sus principales cualidades son:

- Capacidad de identificación de forma prácticamente inequívoca, ya que proporciona un espectro característico de cada molécula.
- Cuantitativa: permite medir la concentración de las sustancias.
- Gran sensibilidad: habitualmente se detectan concentraciones del orden de ppm o ppb y en casos específicos se puede llegar hasta ppt e incluso ppq.
- Universal y específica.
- Proporciona información estructural sobre la molécula analizada.
- Suministra información isotópica.

- Es una técnica rápida: se puede realizar un espectro en décimas de segundo, por lo que puede monitorizarse para obtener información en tiempo real sobre la composición de una mezcla de gases.

Figura 10. **Diagrama de cromatografo de gases**



Fuente: < <http://www.anandaapothecary.com/aromatherapy-essential-oils/pine-essential-oil.html>>. Fecha de visita 24 de junio del 2010.

Dentro del espectrómetro de masas, se procede a la ionización de la muestra mediante diferentes métodos. El sistema de ionización más frecuente es el de impacto electrónico que bombardea las moléculas con electrones de una cierta energía, capaces de provocar la emisión estimulada de un electrón de las moléculas y así ionizarlas, además de moléculas ionizadas o iones moleculares (M+).

También se forman iones fragmento debido a la descomposición de los iones moleculares con exceso de energía; el tipo y proporción relativa de cada uno de estos fragmentos es característico de las moléculas analizadas y de las condiciones del proceso de ionización; una vez ionizadas las moléculas, se aceleran y se conducen hacia el sistema colector mediante campos eléctricos o magnéticos, la velocidad alcanzada por cada ión será dependiente de su masa; la elección consecutiva de los iones formados a partir de las moléculas de la muestra, suponiendo que se trate de una sustancia pura, produce el espectro de masas de la sustancia, que es diferente para cada compuesto químico y que constituye una identificación prácticamente inequívoca del compuesto analizado.

El espectro de masas puede almacenarse en la memoria del ordenador para compararse con los espectros de una colección de espectros (o librería) y proceder a su identificación, o puede estudiarse para averiguar la naturaleza de la molécula que le dio origen, etc.

2.31. Acoplamiento cromatografía de gases-espectrometría de masa

La cromatografía de gases es una técnica separativa que tiene la cualidad de conseguir la separación de mezclas muy complejas, pero una vez separados, detectados, e incluso cuantificados todos los componentes individuales de una muestra problema, el único dato de que se dispone para la identificación de cada uno de ellos es el tiempo de retención de los correspondientes picos cromatográficos, este dato no es suficiente para una identificación inequívoca, sobre todo cuando se analizan muestras con un número elevado de componentes, como es frecuente en cromatografía capilar de gases.

Por otra parte, la espectrometría de masas puede identificar de manera casi inequívoca cualquier sustancia pura, pero normalmente no es capaz de hacerlo con los componentes individuales de una mezcla sin separar previamente sus componentes, debido a la extrema complejidad del espectro obtenido por superposición de los espectros particulares de cada componente, por lo tanto, la asociación de las dos técnicas, GC (“*Gas Chromatography*”) y MS (“*Mass Spectrometry*”) da lugar a una técnica combinada GC-MS que permite la separación e identificación de mezclas complejas.

La utilización de la cromatografía de gases, acoplada a un espectrómetro de masas, requiere sistemas especiales de conexión; en principio, se trata de dos técnicas que trabajan en fase gaseosa y necesitan una muy pequeña cantidad de muestra para su análisis, por lo que son muy compatibles; el único obstáculo serio a la hora de realizar su acoplamiento es que el efluente que emerge de la columna cromatográfica sale a presión atmosférica y debe introducirse en el interior del espectrómetro de masas que trabaja a alto vacío. Actualmente el acoplamiento directo resulta fácil cuando se utiliza la cromatografía de gases capilar, que es el caso más habitual.

En resumen, una mezcla de compuestos, inyectada en el cromatógrafo de gases, se separa en la columna cromatográfica obteniendo la elución sucesiva de los componentes individuales aislados que pasan inmediatamente al espectrómetro de masas; cada uno de estos componentes se registra en forma de pico cromatográfico y se identifica mediante su respectivo espectro de masas; en este proceso, el espectrómetro de masas, además de proporcionar los espectros, actúa como detector cromatográfico al registrar la corriente iónica total generada en la fuente iónica, cuya representación gráfica constituye el cromatograma o “TIC” (*total ion current*), la corriente iónica generada por todos

los iones, da lugar a un pico gaussiano de área proporcional a la concentración del compuesto detectado.

En el caso de mezclas complejas, el cromatograma obtenido puede presentar muchos picos, algunos de ellos muy próximos, resultando difícil la identificación rápida y fiable de algún compuesto de interés. Cuando se desea explícitamente localizar la presencia de uno o varios compuestos determinados, de espectro conocido, con la mayor rapidez o con la máxima sensibilidad posible se recurre a la técnica de detección SIR (*“selected ion recording”*), en esta modalidad de trabajo se detectan solamente algunas masas de interés; en lugar de trabajar con el total de los iones (TIC), de esta forma, se aumenta la selectividad del método, reduciéndose las interferencias.

2.32. Índice de refracción

Cuando un haz de luz que se propaga por un medio ingresa a otro distinto, una parte del haz se refleja, mientras que la otra sufre una refracción, que consiste en el cambio de dirección del haz.

Para esto se utiliza el llamado índice de refracción del material, que nos servirá para calcular la diferencia entre el ángulo de incidencia y el de refracción del haz (antes y después de ingresar al nuevo material).

El índice de refracción de un medio homogéneo es una medida que determina la reducción de la velocidad de la luz al propagarse por un medio. De forma más precisa, el índice de refracción es el cambio de la fase por unidad de longitud, esto es, el número de onda en el medio (k) será n veces más grande que el número de onda en el vacío (k_0).

3. JUSTIFICACIÓN

El presente trabajo de investigación tuvo como objetivo principal, realizar un estudio en el cual pueda ser aprovechado el aguarrás obtenido durante la destilación de la resina de árbol de pino ocote (*Pinus oocarpa Schiede ex Schlttdl*), para ser convertido en aceite esencial de pino (α -terpineol), mediante el uso de tres diferentes tipos de catalizadores (ácido sulfúrico, ácido fosfórico y ácido clorhídrico) a una misma concentración de 4N.

El estudio se realizó con el propósito de que los productores de resina del árbol de pino puedan aprovechar en su totalidad los subproductos obtenidos de la destilación de la resina de pino y así también incrementen sus ingresos, ya que el aguarrás es un subproducto que ha dejado de ser producido para su comercialización, y en los casos en que todavía es producido, no se le da un uso adecuado u óptimo, teniendo alto potencial ya que está conformado por una diversidad de componentes que al ser tratados adecuadamente, son una fuente de compuestos terpénicos que son altamente reactivos; poseen agradable olor y baja toxicidad.

Para determinar el catalizador más adecuado en la conversión del aguarrás obtenido de la destilación de la resina del árbol de pino ocote (*Pinus oocarpa Schiede ex Schlttdl*) a aceite esencial de pino, se utilizó ácido sulfúrico, ácido fosfórico y ácido clorhídrico a una concentración de 4N, manteniendo constante la cantidad de materia prima utilizada, el tiempo de reacción, la temperatura, la presión, la cantidad de cosolvente y la velocidad de agitación, de tal modo que al final del experimento se pudo identificar cuál es el catalizador más adecuado para la producción del aceite de pino a nivel

laboratorio y así obtener los parámetros necesarios para un escalonamiento a nivel planta piloto y posteriormente en aplicación industrial.

El porcentaje en peso final del aceite de pino obtenido, determinó su rendimiento respecto de cada catalizador y la identificación de los componentes fue por medio de cromatografía de gases con acoplamiento de espectrofotometría de masas; adicionalmente se determinó la densidad, índice de refracción y solubilidad en etanol, con lo que se verificó la variabilidad entre los aceites obtenidos de los diferentes catalizadores.

4. DISEÑO METODOLÓGICO

4.1. Definición operacional de las variables

4.1.1. Materia prima

Se utilizó resina de pino Ocote (*Pinus oocarpa Schiede ex Schldt!*) recolectada en el municipio de Granados, Baja Verapaz.

La resina se limpió de cualquier contaminación visible, calentándola a una temperatura de 45 °C y haciéndola pasar por tres tamices: 40, 70 y 120. Se almacenó en envases metálico de un galón para evitar cualquier tipo de contaminación externa.

4.1.2. Catalizadores

Como catalizadores se utilizaron los ácidos clorhídrico, sulfúrico y fosfórico, todos diluidos a una concentración de 4N en agua desmineralizada.

4.1.3. Temperatura del sistema

La resina se calentó a 140 °C para separar el aguarrás y la colofonia durante un periodo de 4 horas.

La reacción de catálisis tuvo una temperatura constante de 40 °C durante un periodo de 5 horas.

4.1.4. Velocidad del sistema de catálisis

La velocidad de agitación durante la reacción de catálisis fue de 300 rpm.

4.1.5. Proporciones durante la destilación

Se realizaron muestras homogéneas de resina-aguarrás-agua desmineralizada en la siguiente proporción:

100 mL – 20 mL – 20 mL (71.42% - 14.29% - 14.29%) v/v

4.1.6. Proporción de reactivos durante la reacción de catálisis

Se prepararon las muestras para la reacción de catálisis ácida de aguarrás-catalizador-acetona grado reactivo, en las siguientes proporciones:

40 mL- 20 mL – 40 mL (40% - 20% - 40%) v/v

4.2. Delimitación del campo de estudio

La parte experimental del trabajo se realizó en el laboratorio de Investigación de Extractos Vegetales, LIEXVE de Ingeniería de la Universidad de San Carlos de Guatemala.

4.3. Recursos humanos disponibles

Investigador: Jorge Mario Gutiérrez Alvarado

Asesora: Inga. Química Telma Maricela Cano Morales

4.4. Recursos materiales disponibles

4.4.1. Recursos materiales

- Resina de árbol de pino ocote (*Pinus oocarpa* Schiede ex Schltdl), proveniente del municipio de Granados, Baja Verapaz.
- Agua desmineralizada
- Ácido sulfúrico, grado reactivo (95-98%)
- Ácido fosfórico, grado reactivo 98%
- Ácido clorhídrico fumante al 37%
- Bicarbonato de sodio, grado reactivo 99%
- Carbonato de calcio anhidro, grado reactivo 99%

4.4.2. Cristalería

- Picnómetro 1 mL
- Beakers 100 mL, 250 mL, 1000 mL.
- Balón de destilación 500 mL.
- Erlenmeyer 250 mL.
- Destilador de tubo recto para balón de destilación 24/40.
- Destilador de bolas 24/40
- Codos de 90o, con justas de 24/40
- Termómetro con rango de temperatura -20 – 125oC.
- Agitadores magnéticos.
- Ampollas de decantación 250 mL.
- Probetas 100 mL.

4.4.3. Equipo de laboratorio

Figura 11. **Balanza analítica marca: Adventurer Ahaus**



Balanza analítica marca Adventurer
OHAUS
Serie: G1231202040133
Capacidad máxima: 150 g
Lectura mínima: 0.001 g
Hecha en EE.UU

Fuente: elaboración propia. Fotografía tomada en Laboratorio de Investigaciones de Extracto Vegetales de Ingeniería.

Figura 12. **Plancha para calentamiento con agitación**



Planchas para calentamiento con agitación
Marca: CORNING
Modelo: PC-620
Voltaje: 120 V
Frecuencia: 60 Hz
Hecha en EE.UU

Fuente: elaboración propia. Fotografía tomada en Laboratorio de Investigaciones de Extracto Vegetales de Ingeniería.

Figura 13. Cromatógrafo de gases marca Agilent



Cromatógrafo de gases.

Marca: Agilent

Modelo: 7890A

Columna: DB-5ms

Hecho en EE.UU.

Fuente: <<http://biotecnolocus.com/articulos/celulosa/>>. Fecha de visita 16 de marzo del 2010.

Figura 14. Refractómetro marca Abbe



Refractómetro

Marca: Abbe

Modelo: 32200

Rango de temperatura: 0 a 70 °C

Precisión: +/- 0.0002

Rango de medición: 1.3000 – 1.7000

Fuente: elaboración propia. Fotografía tomada en Laboratorio de Investigaciones de Extracto Vegetales de Ingeniería.

4.4.4. Equipo de oficina

- Computadora
- Impresora
- Hojas de papel bond blancas, tamaño carta
- CD's
- Lapicero
- Bitácora
- Etiquetas
- Tijeras

4.5. Técnica cuantitativa

El análisis cuantitativo para determinar la cantidad de aceite esencial de pino obtenido utilizando los diferentes catalizadores se realizó por medio de porcentajes en peso de las muestras de aguarrás catalizadas.

Para la identificación y comprobación de la presencia de este compuesto, se realizó la identificación con el uso de cromatografía de gases de alta resolución y espectrómetro de masas, los cuales son equipos especializados en el análisis de muestras con componentes volatilizables que permiten identificar los componentes volatizados de una muestra, al comparar su espectro de masas con una biblioteca electrónica de espectros de masas. Estos análisis fueron realizados en el Instituto de Investigaciones Químicas y Biológicas de la Facultad de Farmacia de la Universidad de San Carlos de Guatemala.

También se determinó la densidad de todas las muestras obtenidas con el uso de un picnómetro y el índice de refracción con el uso del refractómetro

para cada muestra de aceite esencial de pino obtenida, realizando así la caracterización de cada una.

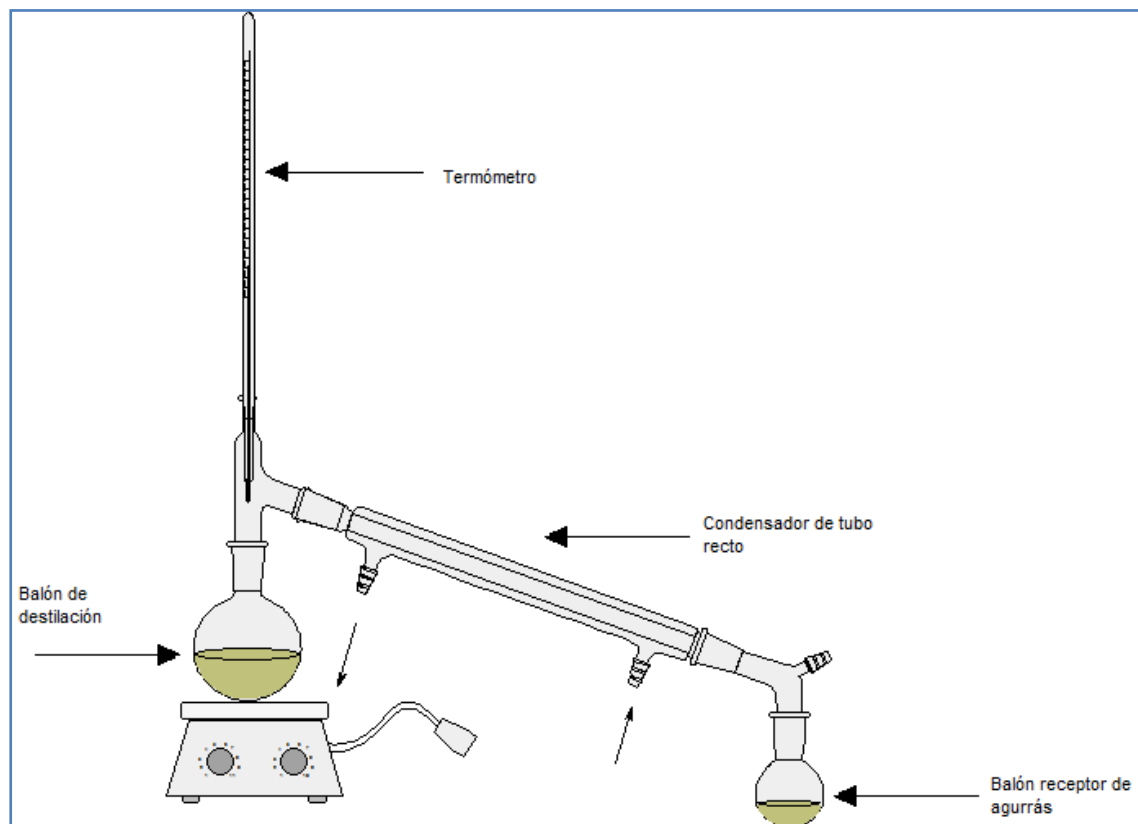
Las muestras fueron obtenidas de las reacciones catalizadas en condiciones controladas en el Laboratorio de Investigaciones de Extractos Vegetales, LIEXVE de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de San Carlos.

4.6. Procedimiento

4.6.1. Procedimiento de destilación

- Dentro de un beacker colocar 100 mL de resina de pino ocote (*Pinus oocarpa Schiede ex Schltdl*), 20 mL de agua destilada y 20 mL de aguarrás de pino.
- Agitar la mezcla del inciso (1) con una varilla de agitación hasta que esté completamente homogénea.
- Colocar la mezcla del inciso (2) dentro de un balón de destilación y agregar siete perlas de ebullición.
- Armar el equipo de destilación y asegurarse de que se encuentre completamente hermético con la ayuda de papel parafilm, el erlenmeyer de recepción debe estar sumergido en agua con hielo.
- Calentar la mezcla hasta alcanzar 140 °C de temperatura, y mantenerla constante durante un periodo de 4 horas.
- Repetir los pasos anteriores hasta obtener un volumen de 900 mL de aguarrás.

Figura 15. **Equipo para destilación del aguarrás**



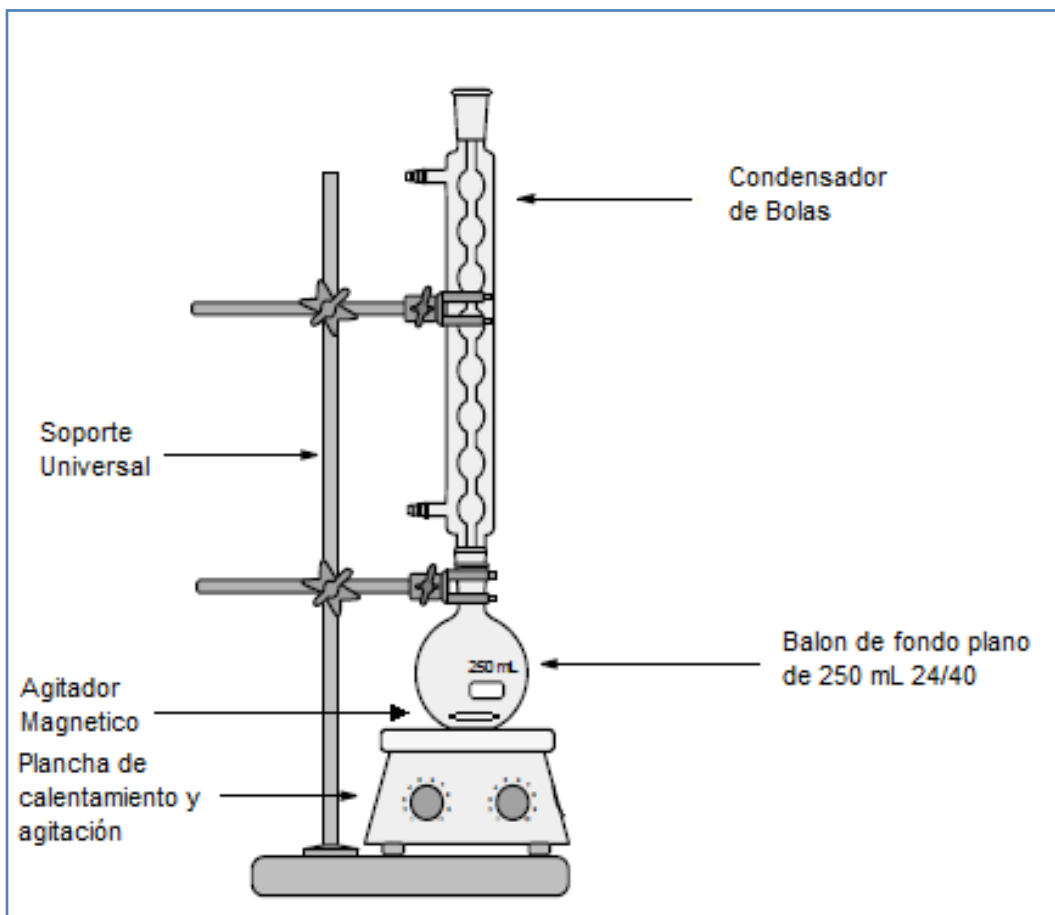
Fuente: elaboración propia. Con el uso del programa Chemsketch.

4.6.2. Procedimiento para la reacción de catálisis

- Colocar 40 mL de aguarrás, 20 mL de acetona grado reactivo, 40 mL del catalizador a evaluar, 5 perlas de ebullición dentro de un balón de destilación y un agitador magnético.
- Unir el balón de destilación a un equipo de reflujo, utilizando un destilador de bolas y colocarlo sobre la plancha de calentamiento.

- Aplicar calor hasta alcanzar 40 oC de temperatura y agitar a una velocidad de 300 rpm, manteniéndolas constantes durante un periodo de 5 horas.
- Dejar enfriar la solución a temperatura ambiente, colocarla en una ampolla de decantación de 100 mL y separar de la fase acuosa.
- Neutralizar el pH realizando 3 lavados con 20 mL de una solución de bicarbonato de sodio al 10% en agua destilada.
- Separar de la fase acuosa y agregar 2 g de carbonato de calcio anhidro, para eliminar la humedad presente en la muestra.
- Tarar un balón de destilación y colocar 10 mL de la solución obtenida pesando la cantidad agregada del paso 6, y armar el equipo para destilación.
- Eliminar el aguarrás que no reaccionó calentando la solución a 140 oC y mantenerla constante durante 20 minutos.
- Esperar que la muestra se enfríe a temperatura ambiente y pesar nuevamente la muestra para determinar la diferencia.
- Estos pasos deben ser realizados evaluando los tres catalizadores en paralelo.

Figura 16. **Equipo para reacción de catálisis**



Fuente: elaboración propia. Con el uso del programa Chems sketch.

4.7. Apariencia física

La muestra fue comparada visualmente y organolépticamente contra el estándar, evaluando apariencia, color y olor.

4.8. Miscibilidad en etanol

Se estudia en alcohol en una determinada graduación. Este se añade a razón de 0.5 ml sobre una muestra de 1 ml de esencia, observando el comportamiento de esta última.

Según la Farmacopea Europea (Real Farmacopea Española, 1997), para un alcohol de una graduación dada, el aceite esencial puede ser soluble, con enturbiamiento al diluir, con enturbiamiento entre n1 y n2 volúmenes, o bien con opalescencia.

4.9. Rendimiento

Se anotó el resultado del volumen inicial agregado al balón de reflujo antes de realizar la catálisis ácida. Luego se tomó el volumen después de realizar la eliminación de la humedad con carbonato de calcio anhidro.

Se anotó el resultado del peso antes y después de realizar la destilación.

Con los datos obtenidos se sacaron los porcentajes de rendimiento para cada fase y se multiplicaron entre sí para determinar el rendimiento total.

4.10. Densidad

Para la realización de este análisis se ajustó la temperatura de la muestra a 25 °C y se utilizó un picnómetro de 1 mL. Se pesó el picnómetro limpio y seco, y se anotó el peso. Se llenó el picnómetro con la muestra del aceite esencial de pino a evaluar y se colocó la tapadera. Luego se procedió a secar cualquier derrame generado, y se pesó nuevamente, y se anotó el

resultado. La densidad se calculó dividiendo el resultado del peso de la muestra entre el volumen del picnómetro.

4.11. Índice de refracción

La medición se realizó con el uso de un refractómetro ajustando la temperatura de las muestras a 25 °C.

4.12. Recolección y ordenamiento de la información

Tabla I. Resultados obtenidos del volumen del aguarrás antes y después de la catálisis

	Experimento	Volumen inicial (mL)	Volumen después de catálisis (mL)	Volumen después de neutralización (mL)	Volumen después de eliminación de agua (mL)
Catalizador 1 HCl 4N	Corrida 1	40.00	40.20	40.20	39.30
	Corrida 2	40.00	40.20	40.20	39.40
	Corrida 3	40.00	40.20	40.25	39.10
	Corrida 4	40.00	40.10	40.15	38.70
	Corrida 5	40.00	40.20	40.15	39.40
Catalizador 2 H ₂ SO ₄ 4N	Corrida 1	40.00	40.20	40.15	38.40
	Corrida 2	40.00	40.20	40.25	39.10
	Corrida 3	40.00	40.15	40.10	38.20
	Corrida 4	40.00	40.20	40.20	39.15
	Corrida 5	40.00	40.10	40.20	39.20
Catalizador 3 H ₃ PO ₄ 4N	Corrida 1	40.00	40.15	40.10	38.90
	Corrida 2	40.00	40.20	40.20	38.70
	Corrida 3	40.00	40.10	40.10	39.80
	Corrida 4	40.00	40.20	4.25	39.20
	Corrida 5	40.00	40.15	40.15	38.85

Fuente: elaboración propia

Tabla II. **Resultados obtenidos del aceite esencial de pino antes y después de la catálisis**

	Experimento	Peso de muestra (g)	Peso del frasco (g)	Peso final (g)	Peso final muestra (g)
Catalizador 1 HCl 4N	Corrida 1	9.4521	43.1256	51.1266	8.5231
	Corrida 2	8.9331	43.1256	50.4561	7.9931
	Corrida 3	8.8914	43.9871	50.1344	8.1831
	Corrida 4	9.2123	44.2966	52.8069	8.5103
	Corrida 5	9.0139	44.2055	52.5128	8.3073
Catalizador 2 H ₂ SO ₄ 4N	Corrida 1	9.1355	44.6561	50.6313	4.6133
	Corrida 2	8.1566	44.5821	47.0161	2.1554
	Corrida 3	9.2981	43.8917	48.5631	4.3152
	Corrida 4	8.7811	44.3395	48.5564	4.2169
	Corrida 5	8.7039	42.7697	47.0215	4.2518
Catalizador 3 H ₃ PO ₄ 4N	Corrida 1	9.3166	43.9123	46.6133	1.2833
	Corrida 2	9.4751	44.6134	46.6318	2.0184
	Corrida 3	8.3617	44.4312	45.9863	1.6178
	Corrida 4	6.6105	44.3181	45.5521	1.2341
	Corrida 5	9.1348	41.2156	42.9013	1.6857

Fuente: elaboración propia

Tabla III. **Resultados obtenidos en la medición de índice de refracción para las muestras de aceite esencial de pino**

	Experimento	Índice de refracción 1	Índice de refracción 2	Índice de refracción 3
Catalizador 1 HCl 4N	Corrida 1	1.4775	1.4770	1.4775
	Corrida 2	1.4770	1.4770	1.4765
	Corrida 3	1.4695	1.4695	1.4690
	Corrida 4	1.4775	1.4780	1.4775
	Corrida 5	1.4770	1.4770	1.4775
Catalizador 2 H ₂ SO ₄ 4N	Corrida 1	1.4765	1.4765	1.4770
	Corrida 2	1.4765	1.4760	1.4760
	Corrida 3	1.4785	1.4785	1.4785
	Corrida 4	1.4720	1.4715	1.4715
	Corrida 5	1.4760	1.4760	1.4760
Catalizador 3 H ₃ PO ₄ 4N	Corrida 1	1.4725	1.4720	1.4720
	Corrida 2	1.4730	1.4735	1.4730
	Corrida 3	1.4725	1.4725	1.4725
	Corrida 4	1.4740	1.4740	1.4740
	Corrida 5	1.4730	1.4730	1.4735

Fuente: elaboración propia

Tabla IV. **Resultados obtenidos en la medición de densidad para las muestras de aceite esencial de pino**

	Experimento	Densidad 1 (g/mL)	Densidad 2 (g/mL)	Densidad 3 (g/mL)
Catalizador 1 HCl 4N	Corrida 1	0.9748	0.9667	0.9736
	Corrida 2	0.9756	0.9754	0.9653
	Corrida 3	0.9854	0.9632	0.9626
	Corrida 4	0.9688	0.979	0.9564
	Corrida 5	0.9845	0.9632	0.9729
Catalizador 2 H ₂ SO ₄ 4N	Corrida 1	0.933	0.915	0.9269
	Corrida 2	0.9222	0.919	0.9236
	Corrida 3	0.9057	0.9047	0.8933
	Corrida 4	0.9271	0.9271	0.9223
	Corrida 5	0.9461	0.9576	0.9612
Catalizador 3 H ₃ PO ₄ 4N	Corrida 1	0.9116	0.9047	0.8965
	Corrida 2	0.9126	0.9253	0.9416
	Corrida 3	0.9177	0.9123	0.9085
	Corrida 4	0.9302	0.9173	0.915
	Corrida 5	0.9495	0.9189	0.9247

Fuente: elaboración propia

4.13. Tabulación, ordenamiento y procesamiento de la información

Tabla V. Resultados obtenidos para rendimiento de cada experimento

	Experimento	Porcentaje de recuperación después de catálisis	Porcentaje de recuperación en destilación final	Porcentaje de rendimiento final
Catalizador 1 HCl 4N	Corrida 1	98.25%	90.17%	88.59%
	Corrida 2	98.50%	89.48%	88.14%
	Corrida 3	97.75%	92.03%	89.96%
	Corrida 4	96.75%	92.38%	89.38%
	Corrida 5	98.50%	92.16%	90.78%
Catalizador 2 H ₂ SO ₄ 4N	Corrida 1	96.00%	50.50%	48.48%
	Corrida 2	97.75%	26.43%	25.83%
	Corrida 3	95.50%	46.41%	44.32%
	Corrida 4	97.88%	48.02%	47.00%
	Corrida 5	98.00%	48.85%	47.87%
Catalizador 3 H ₃ PO ₄ 4N	Corrida 1	97.25%	13.77%	13.40%
	Corrida 2	96.75%	21.30%	20.61%
	Corrida 3	99.50%	19.35%	19.25%
	Corrida 4	98.00%	18.67%	18.29%
	Corrida 5	97.13%	18.45%	17.92%

Fuente: elaboración propia

Tabla VI. **Resultados obtenidos para índice de refracción y densidades para cada experimento**

	Experimento	Índice de refracción	Media de densidades (g/mL)
Estándar de aceite esencial de pino	Medición 1	1.4793	0.980
	Medición 2	1.4782	0.979
	Medición 3	1.4793	0.979
Catalizador 1 HCl 4N	Corrida 1	1.4773	0.972
	Corrida 2	1.4768	0.972
	Corrida 3	1.4693	0.970
	Corrida 4	1.4777	0.968
	Corrida 5	1.4772	0.974
Catalizador 2 H ₂ SO ₄ 4N	Corrida 1	1.4767	0.925
	Corrida 2	1.4762	0.922
	Corrida 3	1.4785	0.901
	Corrida 4	1.4717	0.926
	Corrida 5	1.4760	0.955
Catalizador 3 H ₃ PO ₄ 4N	Corrida 1	1.4722	0.904
	Corrida 2	1.4732	0.927
	Corrida 3	1.4725	0.913
	Corrida 4	1.4740	0.921
	Corrida 5	1.4732	0.931

Fuente: elaboración propia

4.14. Análisis estadístico

Los resultados fueron analizados por medio del paquete Statistix versión 9.0. Cada experimento se analizó estadísticamente por medio de la prueba de F, mediante un análisis de varianza.

Si la hipótesis nula resultó rechazada por los resultados, se realizó una comparación de las medias por medio de la prueba de Tukey, para determinar cuál de los catalizadores es el que produce mayores rendimientos.

El modelo estadístico a utilizar es $Y_{ij} = \mu + \alpha_i + \beta_j + \varepsilon_{ij}$, donde:

Y_{ij} es el rendimiento de aceite esencial correspondiente al i -ésimo catalizador en la j -ésima repetición.

μ es el promedio general del rendimiento de aceite esencial.

α_i es el efecto del i -ésimo catalizador sobre el rendimiento de aceite esencial.

β_j es el efecto de la j -ésima secuencia de repeticiones sobre el rendimiento de aceite esencial.

ε_{ij} es el error experimental asociado a la i - j -ésima observación.

4.15. Diseño experimental

El diseño del experimento fue unifactorial en bloques al azar, con tres tratamientos y un máximo de seis repeticiones para cada uno. Las repeticiones se realizaron secuencialmente, de tal manera de que si se encuentran diferencias significativas antes de las 6 repeticiones, allí se concluyó el proceso experimental, de modo que cada repetición se constituye en un bloque.

5. RESULTADOS

Tabla VII. Descripción física de las muestras obtenidas

Muestra	Apariencia	Color	Olor	Solubilidad en etanol
Estándar	Líquido transparente	Amarillo claro	Característico	Miscible
Aceite de pino catalizado con HCl 4N	Líquido transparente	Amarillo claro	Característico	Miscible
Aceite de pino catalizado con H ₂ SO ₄ 4N	Líquido transparente	Amarillo claro	Característico	Miscible
Aceite de pino catalizado con H ₃ PO ₄ 4N	Líquido transparente	Amarillo claro	Característico	Miscible

Fuente: elaboración propia

Tabla VIII. Porcentaje de rendimiento de aceite esencial de pino correspondiente a cada catalizador

Muestra	Rendimiento
Aceite de pino catalizado con HCl 4N	89.37%
Aceite de pino catalizado con H ₂ SO ₄ 4N	42.70%
Aceite de pino catalizado con H ₃ PO ₄ 4N	17.89%

Fuente: elaboración propia

Tabla IX. Análisis de varianza para bloques completos al azar del porcentaje de rendimiento de aceite esencial de pino

Fuente	DF	SS	MS	F	P
Bloque	4	0.01052	0.00263		
Catalizador	2	1.31699	0.6585	178.75	0.0000
Error	8	0.02947	0.00368		
Total	14				

Fuente: elaboración propia. Con el uso del programa Statistix versión 9.0.

Media total: 0.4999

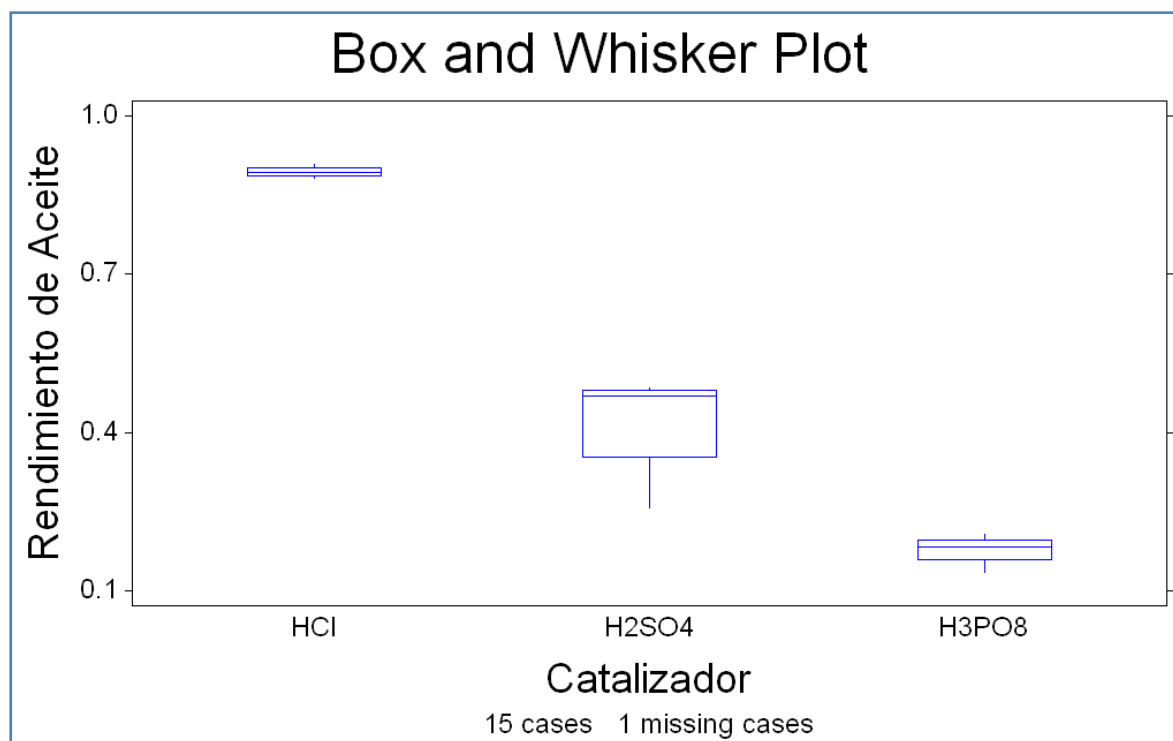
CV: 12.14

Tabla X. **Resultados de prueba de Tukey para el porcentaje de rendimiento del aceite esencial de pino**

Catalizador	Media	Grupos
HCl 4N	0.8937	A
H ₂ SO ₄ 4N	0.427	B
H ₃ PO ₄ 4N	0.1789	C

Fuente: elaboración propia. Con el uso del programa Statistix versión 9.0.

Figura 17. **Grafica de caja y alambres para rendimiento de aceite esencial de pino utilizando ácido clorhídrico 4N, ácido sulfúrico 4N y ácido fosfórico 4N como catalizadores**



Fuente: elaboración propia. Con el uso del programa Statistix versión 9.0.

Tabla XI. **Resultados de índices de refracción**

Muestra	Rendimiento
Estándar aceite de pino	1.479
Aceite de pino catalizado con HCl 4N	1.476
Aceite de pino catalizado con H ₂ SO ₄ 4N	1.476
Aceite de pino catalizado con H ₃ PO ₄ 4N	1.473

Fuente: elaboración propia

Tabla XII. **Análisis de varianza para bloques completos al azar de índice de refracción**

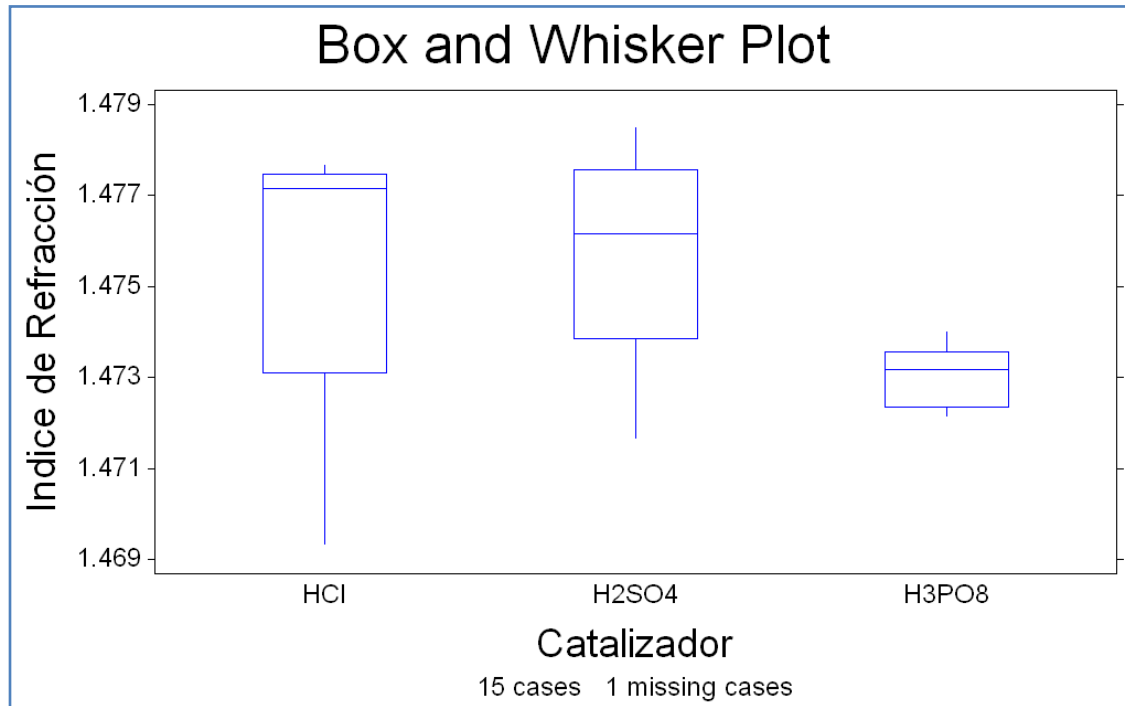
Fuente	DF	SS	MS	F	P
Bloque	4	9.21E-06	2.30E-06		
Catalizador	2	2.50E-05	1.25E-05	1.45	0.2891
Error	8	6.86E-05	8.57E-06		
Total	14				

Fuente: elaboración propia. Con el uso del programa Statistix versión 9.0.

Media total: 1.4748

CV: 0.20

Figura 18. **Gráfica de cajas y alambres para resultados de índice de refracción**



Fuente: elaboración propia. Con el uso del programa Statistix versión 9.0.

Tabla XII. **Resultados de mediciones de densidad para el aceite esencial de pino elaborado con tres distintos catalizadores**

Muestra	Densidad (g/mL)
Estándar aceite de pino	0.979
Aceite de pino catalizado con HCl 4N	0.971
Aceite de pino catalizado con H ₂ SO ₄ 4N	0.926
Aceite de pino catalizado con H ₃ PO ₄ 4N	0.919

Fuente: elaboración propia

Tabla XIII. **Análisis de varianza para bloques completos al azar para densidad del aceite esencial de pino elaborado con tres catalizadores diferentes**

Fuente	DF	SS	MS	F	P
Bloque	4	0.00105	0.00026		
Catalizador	2	0.00804	0.00402	35.6	0.0001
Error	8	0.0009	0.00011		
Total	14				

Fuente: elaboración propia. Con el uso del programa Statistix versión 9.0.

Media total: 0.9386 g/mL

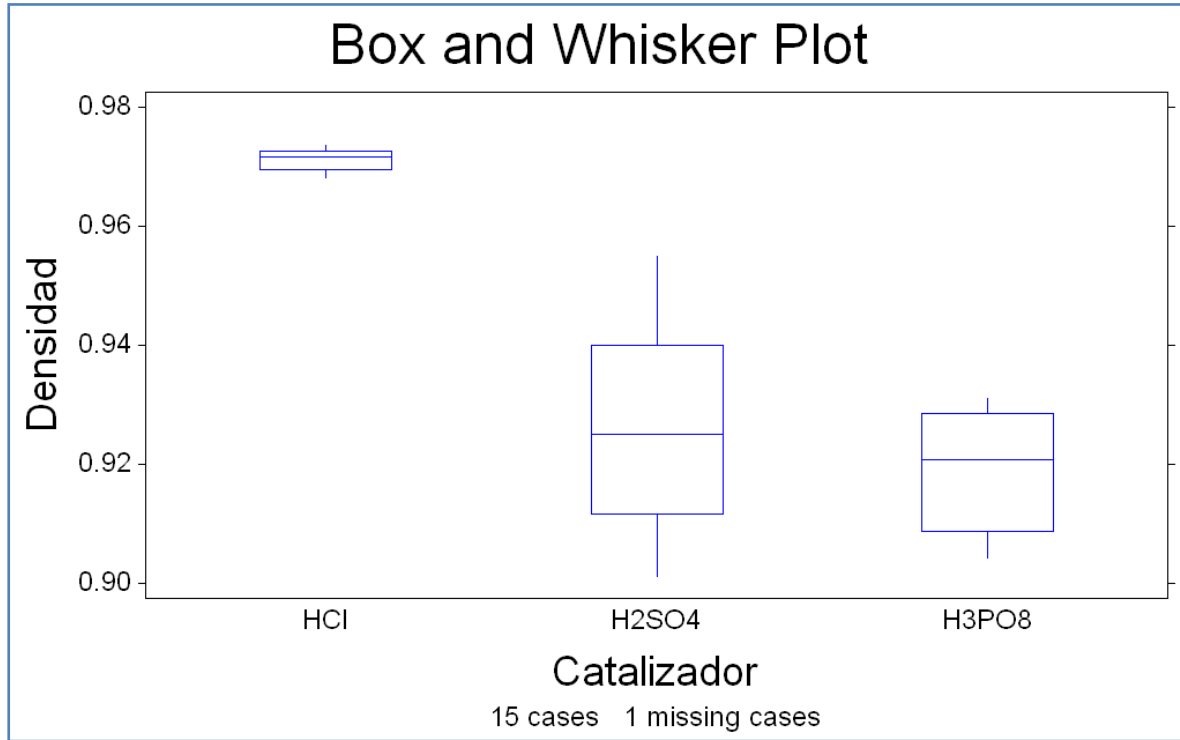
CV: 1.13

Tabla XIV. **Resultados de prueba de Turkey para densidades obtenidas de la medición de los diferentes aceites de pino obtenidos con distintos catalizadores**

Catalizador	Media (g/mL)	Grupos
HCl 4N	0.9712	A
H ₂ SO ₄ 4N	0.9257	B
H ₃ PO ₄ 4N	0.9191	C

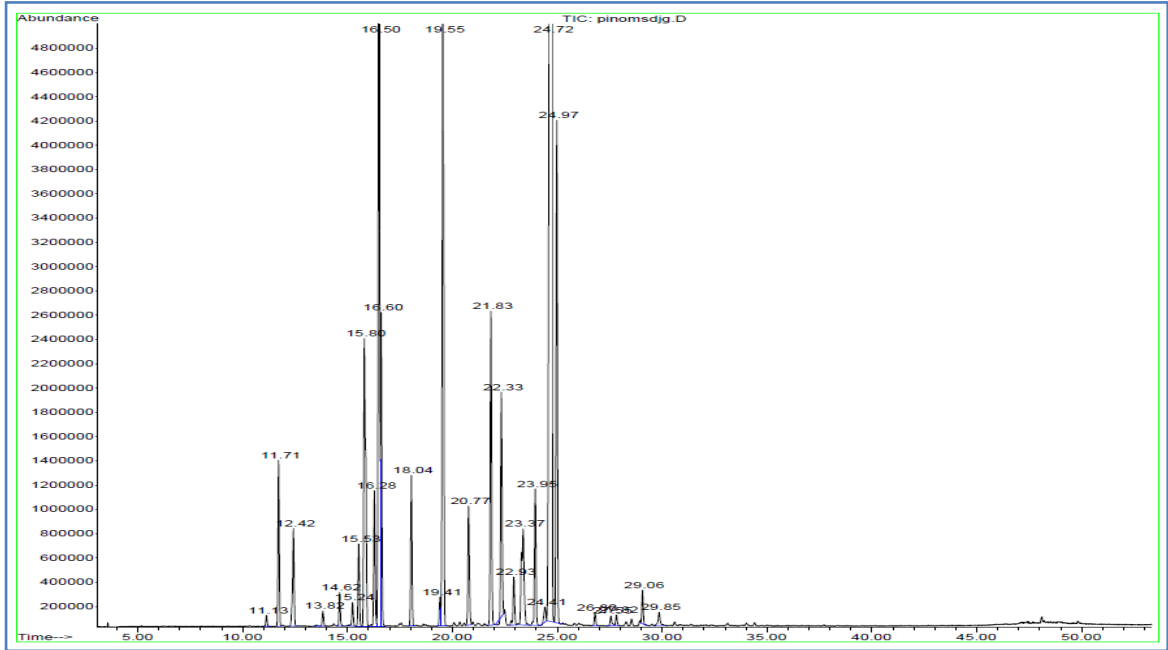
Fuente: elaboración propia. Con el uso del programa Statistix versión 9.0.

Figura 19. **Grafica de caja y alambres para las mediciones del aceite esencial de pino obtenido con diferentes catalizadores**



Fuente: elaboración propia. Con el uso del programa Statistix versión 9.0.

Figura 20. **Cromatograma de los componentes para estándar de aceite esencial de pino**



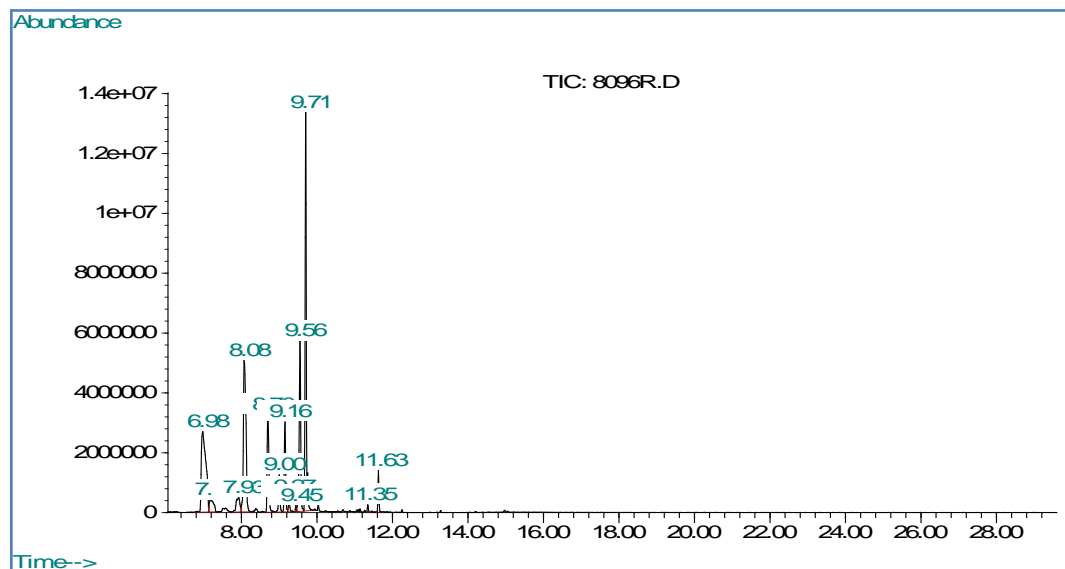
Fuente: elaboración propia. Análisis realizado en IIQBBB, Universidad Mariano Gálvez.

Tabla XV. Componentes del estándar de aceite esencial de pino

No.	Componentes	% Área	No. CAS	N.C. (%)
1	Triciclono	0.12	508-32-7	94
2	α -Pineno	1.86	785-70-8	96
3	Canfeno	1.35	79-92-5	97
4	β -pineno	0.21	127-91-3	94
5	β -mericeno	0.38	123-35-3	91
6	α -felandreno	0.3	99-83-2	83
7	3-careno	1.01	13466-78-9	95
8	1,4-cineol	5.22	470-67-7	90
9	p-cimeno	1.69	99-87-6	95
10	Limoneno	10.58	5989-27-5	95
11	Eucaliptol	3.48	470-82-6	99
12	γ -terpineno	1.8	99-85-4	96
13	4-careno	0.33	29050-33-7	95
14	Terpinoleno	10.81	586-62-9	97
15	Fenchol	1.58	22627-95-8	98
16	1-terpineol	3.91	586-82-3	86
17	β -terpineol	2.76	138-87-4	94
18	Isoboreneol	0.68	124-76-5	87
19	Borneol	2.32	507-70-0	90
20	terpineno-4-ol	1.8	562-74-3	97
21	p-cimanol	0.25	1197-01-9	87
22	α -terpineol	40.24	98-55-5	80
23	γ -terpineol	6.17	586-81-2	96
24	1,3,8-p-mentatrieno	0.17	21195-59-5	92
25	p-alil-anisol	0.16	104-46-1	98
26	Anetol	0.4	104-46-1	98

Fuente: elaboración propia.

Figura 21. **Cromatograma de los componentes del aceite esencial de pino catalizado con ácido clorhídrico 4N**



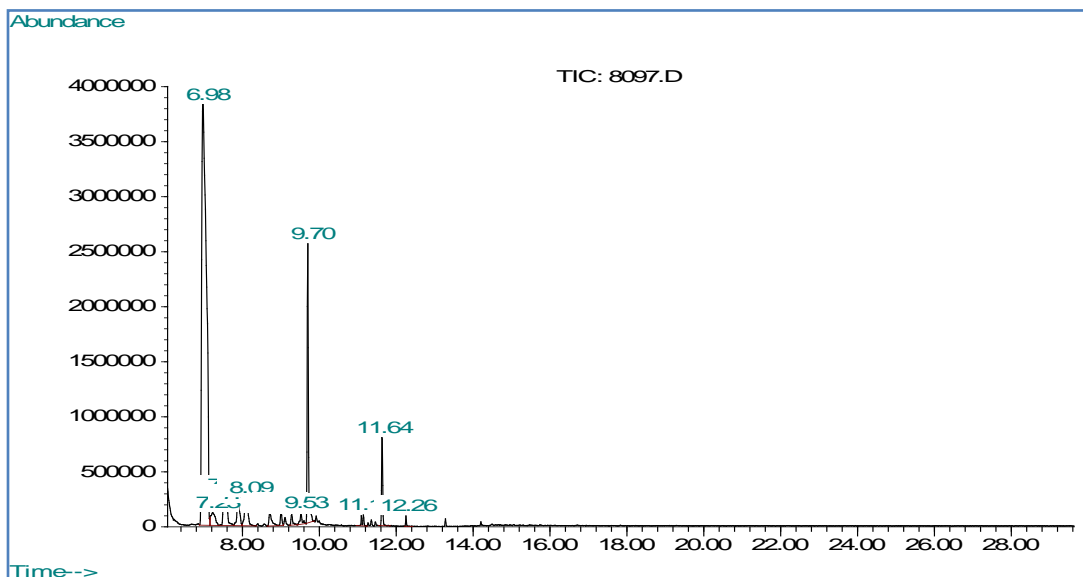
Fuente: elaboración propia. Análisis realizado en Antigua Escuela de Ciencias Químicas y Farmacia, Unidad de Toxicología. USAC

Tabla XVI. **Componentes del aceite esencial de pino catalizado con ácido clorhídrico 4N**

R1				
No.	Componentes	% Área	No. CAS	N.C
1	α -pineno	18.35	80-56-8	96
2	Canfeno	2.63	79-92-5	95
3	γ -terpineno	2.59	99-85-4	93
4	Limoneno	19.27	138-86-6	98
5	α -terpinene	8.53	99-86-5	96
6	alcohol D-fenquílico	2.56	1632-73-1	96
7	2-cloro-1biciclo-heptano	6.16	3372-12-1	87
8	β -terpineol	0.85	138-87-4	97
9	3,5-dimetilciclohexano	12.58	56021-63-7	64
10	α -tepineol	24.06	10482-56-1	91
11	1,2,4 metenoazuleno	0.37	1137-12-8	99
12	1,4-Metanoazuleno de junipeno	2.06	475-20-7	99

Fuente: elaboración propia

Figura 22. **Cromatograma de los componentes del aceite esencial de pino catalizado con ácido sulfúrico 4N**



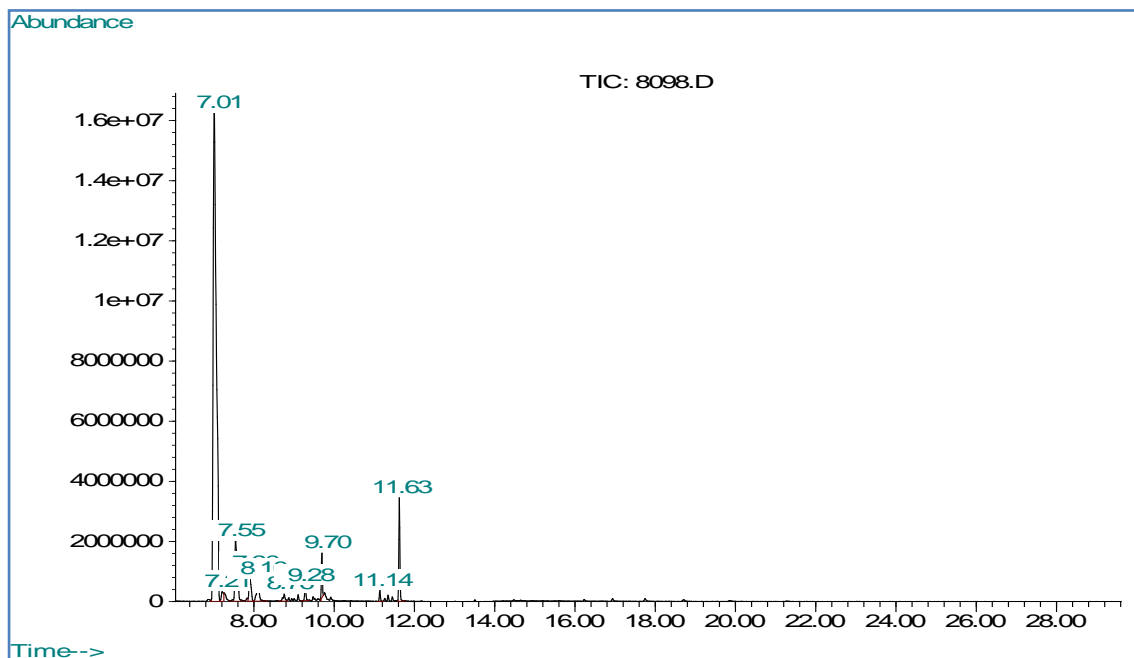
Fuente: elaboración propia. Análisis realizado en Antigua Escuela de Ciencias Químicas y Farmacia, Unidad de Toxicología. USAC

Tabla XVII. **Componentes del aceite esencial de pino catalizado con ácido sulfúrico 4N**

No.	Componentes	R2		
		% Área	No. CAS	N.C
1	α -pineno	68.57	80-56-8	96
2	2-careno	2.05	00-0-0	53
3	1- β -pineno	4.27	18172-67-3	95
4	γ -terpineno	2.33	80-56-8	96
5	Limoneno	3.44	138-86-3	90
6	α -terpinoleno	1.29	586-62-9	96
7	alcohol D-fenquílico	0.77	1632-73-1	90
8	A-felandreno	0.65	72138-69-3	92
9	Borneol	0.81	464-45-9	90
10	α -tepineol	11.7	482-56-1	91
11	α -longipineno	0.66	5989-08-2	94
12	1,4-Metanoazuleno de junipeno	3.47	475-20-7	99

Fuente: elaboración propia

Figura 23. **Cromatograma de los componentes del aceite esencial de pino catalizado con ácido fosfórico 4N**



Fuente: elaboración propia. Análisis realizado en Antigua Escuela de Ciencias Químicas y Farmacia, Unidad de Toxicología. USAC

Tabla XVIII. **Componentes del aceite esencial de pino catalizado con ácido fosfórico 4N**

No.	Componentes	% Área	R3	
			No. CAS	N.C
1	α -pineno	76.43	80-56-8	96
2	Canfeno	0.95	79-92-5	96
3	2- β -pineno	7.5	127-91-3	97
4	3-careno	2.8	13466-78-9	97
5	Limoneno	2.74	138-86-3	98
6	α -terpinoleno	0.71	586-62-9	93
7	1-etil-3,5-dimetil-benceno	0.91	934-74-7	83
8	α -tepineol	2.11	482-56-1	91
9	α -longipineno	0.55	5989-08-2	98
10	1,4-Metanoazuleno de junipeno	5.3	475-20-7	99

Fuente: elaboración propia

Tabla XIX. Comparación de los componentes del estándar del aceite esencial de pino contra los aceites obtenidos con los tres diferentes catalizadores

	Estándar	R1	R2	R3
Componentes				
Hidrocarburos monoterpenicos	% Área	% Área	% Área	% Área
Triciclono	0.12	-	-	-
α -pineno	1.86	18.35	68.57	76.43
Canfeno	1.35	2.63	-	0.95
2-careno	-	-	2.05	-
1- β -pineno	0.21	-	4.27	-
2- β -pineno	-	-	-	7.50
β -mericeno	0.38	-	-	-
α -felandreno	0.3	-	-	-
3-careno	1.01	-	-	2.80
1,4-cineol	5.22	-	-	-
γ -terpineno	-	2.59	2.33	-
p-cimeno	1.69	-	-	-
Limoneno	10.58	19.27	3.44	2.74
γ -terpineno	1.8	-	-	-
4-careno	0.33	-	-	-
α -terpineno	-	8.53	-	-
α -terpinoleno	10.81	-	1.29	0.71
α -felandreno	-	-	0.65	-
α -longipineno	-	-	0.66	0.55
1,2,4 metenoazuleno	-	0.37	-	-
1,4-metanoazuleno de junipeno	-	2.06	3.47	5.30
Total	35.66	53.80	86.73	96.98
Monoterpenos oxigenados				
alcohol D-fenquílico	-	2.56	0.77	-
Eucaliptol	3.48	-	-	-
Fenchol	1.58	-	-	-
1-terpineol	3.91	-	-	-
β -terpineol	2.76	0.85	-	-
Isoboreneol	0.68	-	-	-
Borneol	2.32	-	0.80	-
terpineno-4-ol	1.8	-	-	-
p-cimenol	0.25	-	-	-
α -terpineol	40.24	24.06	11.70	2.11
γ -terpineol	6.17	-	-	-
Total	63.19	27.47	13.27	2.11

Continuación de Tabla XIX. **Comparación de los componentes del estándar del aceite esencial de pino contra los aceites obtenidos con los tres diferentes catalizadores**

TOTAL MONOTERPENOS	98.85	81.27	100.00	99.09
Otros				
2-cloro-1biciclo-heptano	-	6.16	-	-
1-etil-3,5-dimetil-benceno	-	-	-	0.91
3,5-dimetilciclohexano	-	12.57	-	-
1,3,8-p-Mentatrieno	0.17	-	-	-
p-alil-anisol	0.16	-	-	-
Anetol	0.4	-	-	-
Total	0.73	18.73	0.00	0.91
TOTAL IDENTIFICADOS	99.58	100.00	100.00	100.00

Fuente: elaboración propia

6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Para la obtención de aceite esencial de pino, se utilizó aguarrás destilado de resina de pino ocote (*Pinus oocarpa Schiede ex Schtdl*), el cual fue hidratado mediante catálisis ácida con el uso de tres catalizadores diferentes (ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y ácido fosfórico) a una misma concentración (4N), con los que se realizaron 3 experimentos diferentes con y 5 repeticiones de cada uno, haciendo un total de 15 ensayos.

Debido a que el aguarrás de pino no es miscible con los catalizadores evaluados se utilizó acetona como cosolvente, ya que es miscible en ambos compuestos y su naturaleza aprótica polar con su constante dieléctrica alta polariza la reacción, lo que ayuda a la transferencia de protones del catalizador evaluado a la molécula de α -pineno, para la formación de la molécula de α -terpineol.

Al aceite esencial de pino obtenido de los diferentes ensayos, se le realizaron mediciones de solubilidad en etanol, rendimiento, densidad, índice de refracción y análisis de sus componentes, por medio de cromatografía de gases con acoplamiento de espectrofotometría de masas.

Se analizaron, estadísticamente, el rendimiento, la densidad e índice de refracción, por medio del paquete Statistix versión 9.0. Los resultados obtenidos fueron comparados con una muestra estándar de aceite esencial de pino.

En la tabla I se observan los resultados obtenidos para el rendimiento del aceite esencial de pino en los diferentes ensayos realizados. El aceite esencial de pino obtenido, utilizando como catalizador ácido clorhídrico 4N presentó un porcentaje rendimiento promedio general de 89.37%, el cual corresponde al más alto de los tres catalizadores evaluados. Como segundo mayor rendimiento se tienen los resultados obtenidos al utilizar como catalizador ácido sulfúrico 4N, con el cual se obtuvo un porcentaje de rendimiento promedio general de 42.70%. Y como tercer catalizador evaluado se utilizó ácido fosfórico 4N, con el cual se obtuvo un porcentaje de rendimiento promedio general de 17.89%, siendo este el que presentó menor rendimiento.

Las variaciones encontradas entre los resultados obtenidos en los ensayos del rendimiento del aceite esencial de pino, presentan suficiente evidencia para aceptar la hipótesis alternativa y rechazar la hipótesis nula, ya que las diferencias encontradas entre los rendimientos son significativas entre un catalizador y otro, teniendo mayor rendimiento el ácido clorhídrico 4N, lo cual se justifica debido a que es el ácido más fuerte de los tres evaluados; ya que es un ácido monoprótico de la familia de los hidrácidos de tipo ácido fuerte (totalmente disociado), lo que le da alta polaridad en el enlace, siendo más fácil en dilución la liberación del protón lo que hace que exista mayor disponibilidad de carbocationes en la reacción y se genere en mayor proporción el proceso de catálisis en la reacción de conversión de α -pineno a α -terpineol.

Luego se tiene con un segundo rendimiento al ácido sulfúrico 4N utilizado como catalizador, el cual es considerado como un ácido fuerte; su fórmula corresponde a un bisulfato que en su primera etapa se presenta prácticamente disociado en su totalidad, pero se convierte en un hidrógeno de sulfato, el cual es un ácido débil con una constante de disociación de 1.2×10^{-2}

por lo que se disocia parcialmente, contribuyendo pobremente al aporte de carbocationes para la reacción de catálisis de α -pineno a α -terpineol.

Y por último se tiene al ácido fosfórico 4N como el catalizador con menor rendimiento, el cual es un ácido tripótico y es catalogado como débil, con una constante de disociación para liberar el primer ion hidrógeno de 7.5×10^{-3} , formado un ácido diprótico con una constante de disociación de 6.2×10^{-8} y finalmente, para el ácido monoprótico una constante de 3.6×10^{-13} , con lo que se puede suponer que la concentración de protones disponibles en la reacción de catálisis está suministrada escasamente por la primera etapa de disociación, necesitando una alta concentración del ácido para poder igualar la disponibilidad de carbocationes aportados en reacción por el ácido clorhídrico y el ácido sulfúrico, que son necesarios para la catálisis del α -pineno a α -terpineol.

El análisis estadístico presenta un valor para la prueba de F mayores a la unidad, lo que indica que se tienen diferencias significativas entre los resultados obtenidos, presentando una media total de 0.4999 y un coeficiente de variación de 12.14. Estas diferencias, a la vez pueden ser apreciadas en la gráfica de cajas y alambres, en donde el aceite de pino obtenido con el uso de ácido sulfúrico 4N como catalizador, presenta mayor variación en los resultados, seguido por el aceite esencial de pino obtenido, utilizando como catalizador ácido fosfórico 4N y finalmente, con menor variación en los rendimientos obtenidos, se presenta el aceite esencial de pino obtenido utilizando como catalizador el ácido clorhídrico 4N.

El análisis de la prueba de Tukey para las medias obtenidas en los rendimientos del aceite esencial de pino mediante diferentes catalizadores,

realiza una comparación en parejas, lo cual valida estadísticamente la hipótesis alternativa.

Los resultados obtenidos en la determinación del índice de refracción de los aceites esenciales de pino, obtenidos mediante los diferentes catalizadores, presentan resultados con poca diferencia entre cada uno, con lo cual se provee suficiente evidencia para aceptar la hipótesis nula, ya que con los diferentes catalizadores se obtiene aceite esencial de pino con el mismo índice de refracción.

El aceite esencial de pino obtenido utilizando como catalizador ácido clorhídrico 4N, presentó una media de 1.476 para índice de refracción, resultado que es igual al del aceite esencial de pino obtenido utilizando ácido sulfúrico 4N; mientras que para el aceite esencial de pino obtenido utilizando como catalizador ácido fosfórico 4N presentó una media de 1.473. Estos resultados dan una media total de 1.4748 para índice de refracción y un coeficiente de variación de 0.20, lo cual demuestra que los resultados que se obtienen entre los diferentes aceites esenciales de pino son bastante similares entre sí, que a la vez se puede apreciar en la gráfica de cajas y alambres.

Para determinar la densidad por cada experimento se realizaron 3 mediciones utilizando un picnómetro de 1 mL.

Los resultados para la medición de densidad de las diferentes muestras evaluadas presentan para el estándar de aceite esencial de pino una densidad media de 0.919 g/mL; la muestra de aceite esencial de pino obtenido utilizando como catalizador ácido clorhídrico 4N, presenta una densidad media de 0.971 g/mL, mientras que para el aceite esencial de pino catalizado con ácido sulfúrico 4N, una media de 0.926 g/mL y para el aceite de esencial de pino

catalizada con ácido fosfórico 4N da una media de 0.919 g/mL, para generar una media general de 0.9386 g/mL, y un coeficiente de variación de 1.13 entre las muestras catalizadas, lo cual evidencia la repetitividad de los resultados obtenidos.

Las diferencias determinadas entre cada densidad son suficientemente significativas para que la hipótesis alternativa sea aceptada, decisión que a la vez es respaldada por los resultados obtenidos en la prueba de Tukey.

Las diferencias presentadas en las densidades de cada aceite esencial de pino se deben al grado de conversión del compuesto α -pineno a α -terpineol y a los diferentes subproductos que se generan durante la reacción catalizada, haciendo que la densidad aumente debido a una mayor concentración de compuestos de alto peso molecular.

Al analizar por medio de cromatografía de gases con acoplamiento de espectrofotometría de masas, en el estándar de aceite esencial de pino, se identificaron 26 diferentes compuestos, de los cuales el 35.66% corresponde a hidrocarburos monoterpénicos, siendo los más importantes el limoneno (10.58%), α -terpinoleno (10.81%), y 1,4-cineol (5.22%). Luego se tiene un 63.19% de monoterpenos oxigenados, de los cuales los más importantes son α -terpineol (40.24%), γ -terpineol (6.17%) y eucaliptol (3.48%).

Del aceite esencial de pino obtenido, utilizando como catalizador ácido clorhídrico 4N, se identificaron 12 diferentes componentes, de los cuales el 53.80% son hidrocarburos monoterpénicos, siendo los más importantes el limoneno (19.27%), el α -pineno (18.35%) y el α -terpineno (8.53%). Luego se tiene con un 27.47% a los monoterpenos oxigenados en los cuales se encuentra el α -terpineol (24.07%) y alcohol D-fenquílico (2.56%).

En el cromatograma para el aceite esencial de pino catalizado con ácido sulfúrico 4N se lograron identificar 13 diferentes compuestos, de los cuales el 86.73% son hidrocarburos monoterpénicos, siendo los más importantes el α -pineno (68.57%), 1- β -pineno (4.27%) y 1,4-Metanoazuleno de junipeno (3.47%).

Luego se tiene con 13.27% a los monoterpenos oxigenados, de los cuales el más importante es el α -terpineol (11.70%).

El cromatograma del aceite esencial de pino catalizado con ácido fosfórico 4N identifica 11 diferentes compuestos, de los cuales el 96.98% son hidrocarburos monoterpenos, teniendo entre los más importantes el α -pineno (76.43%), 2- β -pineno (7.50%) y 1,4-Metanoazuleno de junipeno (5.30%). Luego con 2.11% se identificaron a los Monoterpenos oxigenados, de los cuales únicamente se tiene al α -terpineol (2.11%).

En el análisis cromatográfico se presentan los resultados de conversión de α -pineno a α -terpineol, con los cuales se puede observar que la conversión de estos compuestos, es directamente proporcional al rendimiento y al aumento de la densidad en el aceite.

Con el análisis cromatográfico se confirman los resultados obtenidos de rendimiento y densidad, ya que la conversión de α -pineno a α -terpineol genera el aumento en la temperatura de ebullición.

CONCLUSIONES

1. Sí existe diferencia significativa en el rendimiento del aceite esencial de pino, dependiendo del catalizador utilizado para su obtención.
2. Entre más fuerte es el ácido utilizado como catalizador para la reacción de hidratación del α -pineno, mayor es la cantidad de α -terpineol obtenido en la reacción debido a la mayor disponibilidad de carbocationes en solución.
3. No existe diferencia significativa en los valores obtenidos de las mediciones del índice de refracción para los diferentes aceites esenciales de pino fabricados con los tres catalizadores evaluados (ácido clorhídrico 4N, ácido sulfúrico 4N y ácido fosfórico 4N).
4. Sí existe diferencia significativa en los datos de densidad para los diferentes aceites esenciales obtenidos con los tres catalizadores evaluados (ácido clorhídrico 4N, ácido sulfúrico 4N y ácido fosfórico 4N).
5. El aceite esencial de pino obtenido mediante catálisis ácida presenta características similares pero el ácido utilizado como catalizador influye directamente en la cantidad de aceite obtenido.
6. La densidad aumenta con el grado de conversión realizada de α -pineno a α -terpineol.

RECOMENDACIONES

1. Realizar nuevos estudios que determinen la cantidad y concentración del catalizador y cosolvente utilizado en la reacción de hidratación, de tal forma que se obtenga el mayor rendimiento posible durante la hidratación del α -pineno a α -terpineol.
2. Promover estudios económicos que ayuden a determinar los parámetros necesarios, para realizar el escalonamiento del experimento a nivel planta piloto y a nivel industrial.
3. Divulgar los presentes estudios como posible opción económica para los recolectores y personas encargadas de destilar la resina de pino y así puedan tener un mayor beneficio de los subproductos obtenidos de la resina de pino ocote *Pinus oocarpa Schiede ex Schltdl*).
4. Realizar un estudio sobre la obtención de subproductos a partir de la resina de pino ocote, de las diferentes especies de pino encontradas en el territorio guatemalteco.

BIBLIOGRAFÍA

1. AJA, Roderico. *Destilación de la resina de pino ocote (Pinus oocarpa Schiede ex Schltl) extruida en el municipio de granados, Baja Verapaz para la obtención y caracterización de la colofonia (Rosin) a nivel laboratorio*. Trabajo de graduación de Ing. Químico. Facultad de Ingeniería, Universidad de San Carlos de Guatemala, 2006. 186 p.
2. AZZARI, Guido y Silvia Hurtarte. *Evaluación de un proceso de obtención de alfaterpineol -Aceite de pino- Mediante la Hidratación de alfapineno -Aguarrás- por catálisis ácida*. Trabajo de graduación de Ing. Químico. Facultad de Ingeniería, Universidad de San Carlos de Guatemala, 1991. 186 p.
3. CALVET, Enrique. Química general aplicada a la industria [en línea]. Salva. Disponible en Web:
<<http://biotecnolocus.com/articulos/celulosa/>>. [Consulta: 16 de marzo del 2010].
4. FUENTES, Mario. Importancia de conocer el contenido de humedad en la madera [en línea]. Disponible en Web:
<http://www.comaco.com.mx/boletines/ImportanconocerCH2.pdf#search='humedad%20en%20madera'>. [Consulta: 22 de febrero del 2010].

5. HITES, Ronald A. *Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry*. Indiana: Universidad de Indiana, 2009. 416 p.
6. IGARZA, Uvaldo, Lelia Carballo y Elena Cordero. Apuntes sobre la composición química de la madera [en línea]. Cuba. Disponible en Web:
<<http://www1.monografias.com/trabajos15/composicionmadera/composicion-madera.shtml>>. [Consulta: 25 de febrero del 2010].
7. Instituto Nacional de Bosques. *Ficha Técnica de Especies: Pino ocote*. Revista del INAB. 2ª ed. Guatemala: INAB, 1999. 88 p.
8. KIRK, Raymond; OTHMER, Donald F. *Enciclopedia de tecnología química*. Oscar G. Carrera (trad.) México: UTEHA, 1961. v.7 388 p.
9. MARQUEZ, Francisco. Propiedades químicas y fisicoquímicas de la madera [en línea]. Cuba. Disponible en Web:
<<http://www.monografias.com/trabajos15/transformacionmadera/transformacion-madera.shtml>>. [Consulta: 25 de marzo del 2010].
10. MARROQUÍN Adela. *Obtención de extracto tánico por maceración dinámica de la corteza de arboles jóvenes de cuatro especies forestales, a nivel laboratorio*. Trabajo de graduación de Ing. Químico. Facultad de Ingeniería, Universidad de San Carlos de Guatemala, 2008. 216 p.

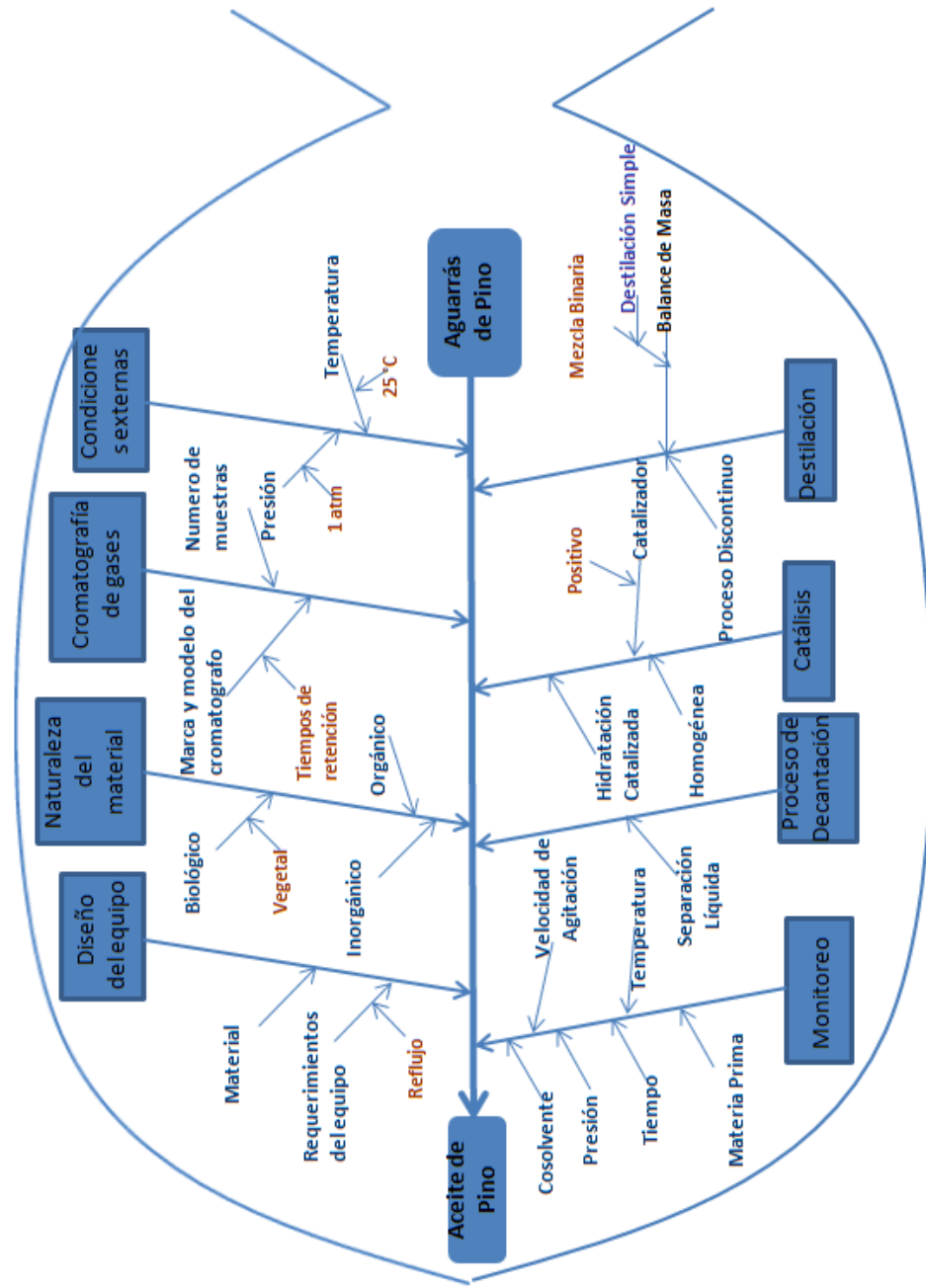
11. MCCABE, Warren L.; SMITH, Julián; METER, Harriot. *Operaciones unitarias en ingeniería química*. 4^a ed. México: McGraw-Hill, 2000. 692 p.
12. Metal Oil Industries. *Pine oil, pine derivateives* [en línea]. Toronto, Canada. 2010. Disponible en Web: <<http://www.aosproduct.com/pine-derivatives.html>>. [Consulta: 24 de junio 2011].
13. ORTIZ Cinthya. *Obtención y comparación fisicoquímicas a nivel laboratorio del aceite esencial de laurel de dos diferentes especies (Litsea guatemalensis Mez. y Litsea glaucescens HBK.) colectada en tres diferentes lugares*. Trabajo de graduación de Ing. Químico. Facultad de Ingeniería, Universidad de San Carlos de Guatemala, 2005. 258 p.
14. PERRY, Robert H.; GREEN, Don W. *Manual del Ingeniero Químico*. 7^a ed. México: McGraw-Hill, 1999. 468 p.
15. TREYBAL, Robert E. *Operaciones de transferencia de masa*. 2^a ed. México: McGraw-Hill, 2000. 558 p.
16. UACM. Programa ambiental de la Universidad Autónoma de México. Catálogo [en línea]. Disponible en Web: <<http://desarrollo.uacm.edu.mx/sitios/pauacm/pino.html>>. [Consulta: 12 de febrero del 2010].

17. VAZQUES, Silvia. O noso grupo [en línea]. Sao Pablo, Brasil: 2010.
Disponibile en Web: <<http://nosogrupo.blogspot.com/>>.
[Consulta: 24 de Junio del 2010].

18. WALPOLE, Ronald E.; MYERS, Raymond H. *Probabilidad y estadística para ingenieros*. Alfredo Díaz Mata, María Dolores García Díaz, Hugo Villagómez Velásquez (trad.) 3ª ed. México: Nueva Editorial Interamericana, 1999. 398 p.

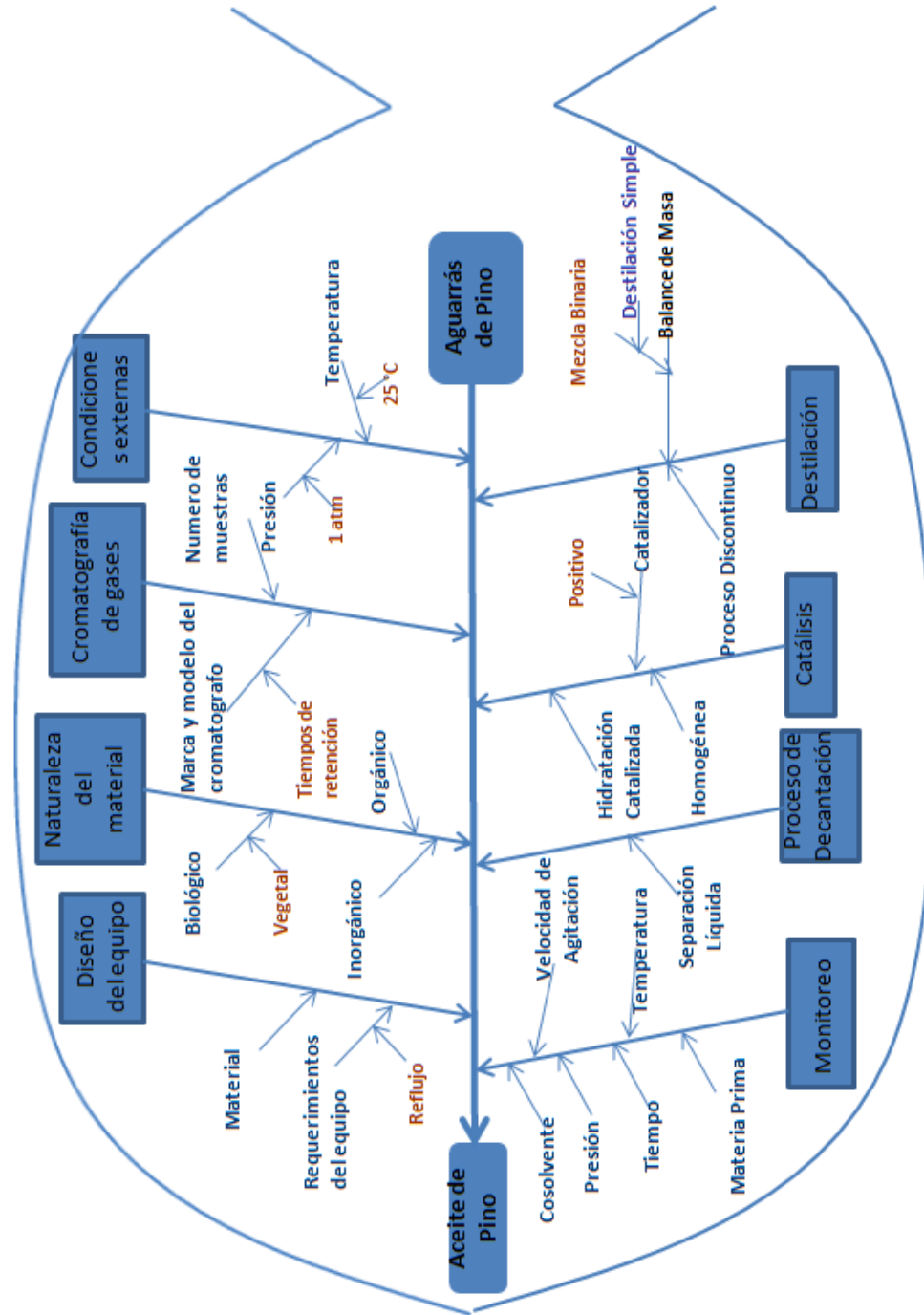
APÉNDICE

Diagrama causa efecto para la destilación de aguarrás a partir de la resina de pino ocote (*Pinus Oocarpa Schiede ex Schktdk*)



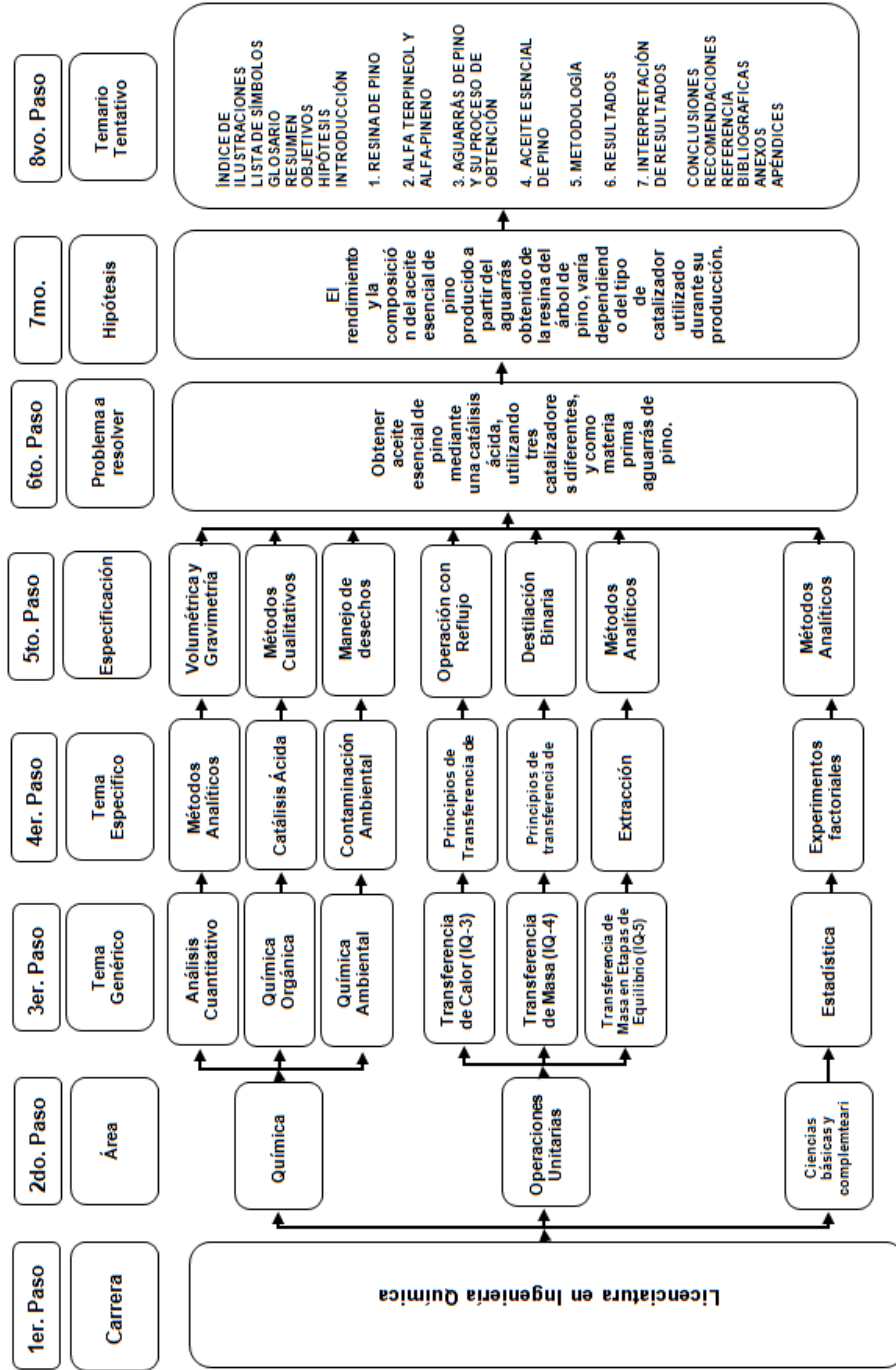
Fuente: elaboración propia.

Diagrama causa efecto para la elaboración de aceite esencial de pino



Fuente: elaboración propia.

Requerimiento académico para la elaboración de aceite esencial de pino



Fuente: elaboración propia

Muestra de cálculo:

Rendimiento durante la catálisis:

$$\text{Rendimiento durante catálisis} = 100 - \left\{ \left(\frac{\text{Volumen inicial} - \text{Volumen final}}{\text{Volumen inicial}} \right) * 100\% \right\}$$

De donde, para el primer experimento se tienen los siguientes resultados:

Volumen inicial = 40.0 mL

Volumen final = 39.3 mL

Sustituyendo:

$$\text{Rendimiento durante catálisis} = 100 - \left\{ \left(\frac{40.0 \text{ mL} - 39.3 \text{ mL}}{40.0 \text{ mL}} \right) * 100\% \right\}$$

Rendimiento durante catálisis = **98.25%**

Rendimiento durante destilación final:

$$\text{Rendimiento durante destilación} = 100 - \left\{ \left(\frac{\text{Peso inicial} - \text{Peso final}}{\text{Peso inicial}} \right) * 100\% \right\}$$

De donde, para el primer experimento, se tienen los siguientes resultados:

Peso inicial = 9.4521 g

Peso final = 8.5231 g

Sustituyendo valores:

$$\text{Rendimiento durante destilación} = 100 - \left\{ \left(\frac{9.4521 \text{ g} - 8.5231 \text{ g}}{9.4521 \text{ g}} \right) * 100\% \right\}$$

Rendimiento = **90.17 %**
durante destilación

Por lo tanto se tiene que:

$$\text{Rendimiento total} = \left(\begin{array}{c} \text{Rendimiento} \\ \text{durante destilación} \end{array} \right) \times \left(\begin{array}{c} \text{Rendimiento} \\ \text{durante catálisis} \end{array} \right)$$

Sustituyendo los valores:

$$\text{Rendimiento total} = (0.9825 \times 0.9017) \times 100\%$$

$$\text{Rendimiento total} = \mathbf{88.59\%}$$

Densidad:

$$\text{Densidad} = \frac{\text{Peso total} - \text{Peso del picnómetro}}{\text{Volumen del picnómetro}}$$

De donde, para el primer experimento se tiene:

$$\text{Peso picnómetro} = 3.235 \text{ g}$$

$$\text{Peso total} = 4.215 \text{ g}$$

$$\text{Volumen del picnómetro} = 1.00 \text{ mL}$$

Sustituyendo los valores:

$$\text{Densidad} = \frac{4.215 \text{ g} - 3.235 \text{ g}}{1 \text{ mL}}$$

$$\text{Densidad} = \mathbf{0.980 \text{ g/mL}}$$

Datos calculados:Tabla XX. **Cálculo de rendimiento en catálisis acida**

Partiendo de un volumen inicial de 40 mL se tiene:

	Experimento	Volumen después de catálisis (mL)	Volumen después de neutralización (mL)	Volumen después de eliminación de agua (mL)	% de rendimiento catálisis
Catalizador 1 HCl	Corrida 1	40.20	40.20	39.30	98.25%
	Corrida 2	40.20	40.20	39.40	98.50%
	Corrida 3	40.20	40.25	39.10	97.75%
	Corrida 4	40.10	40.15	38.70	96.75%
	Corrida 5	40.20	40.15	39.40	98.50%
Catalizador 2 H ₂ SO ₄	Corrida 1	40.20	40.15	38.40	96.00%
	Corrida 2	40.20	40.25	39.10	97.75%
	Corrida 3	40.15	40.10	38.20	95.50%
	Corrida 4	40.20	40.20	39.15	97.88%
	Corrida 5	40.10	40.20	39.20	98.00%
Catalizador 3 H ₃ PO ₄	Corrida 1	40.15	40.10	38.90	97.25%
	Corrida 2	40.20	40.20	38.70	96.75%
	Corrida 3	40.10	40.10	39.80	99.50%
	Corrida 4	40.20	4.25	39.20	98.00%
	Corrida 5	40.15	40.15	38.85	97.13%

Fuente; elaboración propia

Tabla XXI. **Cálculo de rendimiento en destilación final**

	Experimento	Peso de muestra (g)	Peso del frasco (g)	Peso final (g)	Peso final muestra (g)	% de rendimiento destilacion final
Catalizador 1 HCl	Corrida 1	9.4521	43.1256	51.1266	8.5231	90.17%
	Corrida 2	8.9331	43.1256	50.4561	7.9931	89.48%
	Corrida 3	8.8914	43.9871	50.1344	8.1831	92.03%
	Corrida 4	9.2123	44.2966	52.8069	8.5103	92.38%
	Corrida 5	9.0139	44.2055	52.5128	8.3073	92.16%
Catalizador 2 H ₂ SO ₄	Corrida 1	9.1355	44.6561	50.6313	4.6133	50.50%
	Corrida 2	8.1566	44.5821	47.0161	2.1554	26.43%
	Corrida 3	9.2981	43.8917	48.5631	4.3152	46.41%
	Corrida 4	8.7811	44.3395	48.5564	4.2169	48.02%
	Corrida 5	8.7039	42.7697	47.0215	4.2518	48.85%
Catalizador 3 H ₃ PO ₄	Corrida 1	9.3166	43.9123	46.6133	1.2833	13.77%
	Corrida 2	9.4751	44.6134	46.6318	2.0184	21.30%
	Corrida 3	8.3617	44.4312	45.9863	1.6178	19.35%
	Corrida 4	6.6105	44.3181	45.5521	1.2341	18.67%
	Corrida 5	9.1348	41.2156	42.9013	1.6857	18.45%

Fuente: elaboración propia

Tabla XXII. Rendimiento total

	Experimento	% recuperacion de catalisis	% rendimiento de destilacion final	Rendimiento Total
Catalizador 1 HCl	Corrida 1	98.25%	90.17%	88.59%
	Corrida 2	98.50%	89.48%	88.14%
	Corrida 3	97.75%	92.03%	89.96%
	Corrida 4	96.75%	92.38%	89.38%
	Corrida 5	98.50%	92.16%	90.78%
Catalizador 2 H ₂ SO ₄	Corrida 1	96.00%	50.50%	48.48%
	Corrida 2	97.75%	26.43%	25.83%
	Corrida 3	95.50%	46.41%	44.32%
	Corrida 4	97.88%	48.02%	47.00%
	Corrida 5	98.00%	48.85%	47.87%
Catalizador 3 H ₃ PO ₄	Corrida 1	97.25%	13.77%	13.40%
	Corrida 2	96.75%	21.30%	20.61%
	Corrida 3	99.50%	19.35%	19.25%
	Corrida 4	98.00%	18.67%	18.29%
	Corrida 5	97.13%	18.45%	17.92%

Fuente: elaboración propia

Figura 24. **Equipo de destilación**



Fuente: elaboración propia. Fotografía tomada en LIEXVE

Figura 25. Separación de fases aceite esencial de pino catalizadores



Fuente: elaboración propia. Fotografía tomada en LIEXVE

