

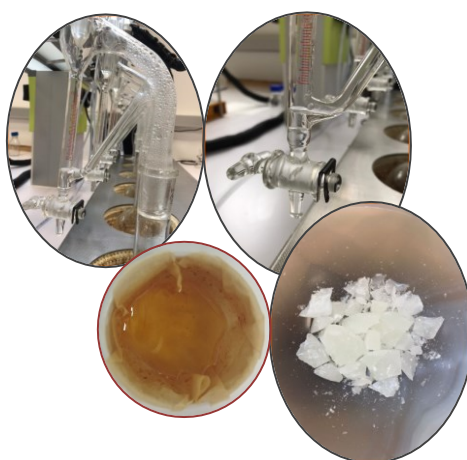
MEMORIA JUSTIFICATIVA  
 **ACREMA**

**ENTREGABLES 3º ANUALIDAD**

Protocolos metodológicos de analíticas clásicas en el control de calidad de  
la resina

FV3.1

(Mayo de 2021 a Marzo de 2023)



GOBIERNO  
DE ESPAÑA

MINISTERIO  
DE AGRICULTURA, PESCA,  
Y ALIMENTACIÓN



## 1. OBJETIVO Y ALCANCE

El presente documento refleja el procedimiento a seguir para la hidrodestilación de resinas procedentes de procesos de resinación diversos y el análisis de la colofonia obtenida.

## 2. PREPARACIÓN

### Recepción de muestra

- Comprobar el correcto estado de los envases.
- Supervisar que los envases estén bien etiquetados según la procedencia, el método utilizado y la pasta estimulante aplicada,

### Preparación de muestra

Se inicia el proceso con una homogeneización exhaustiva de la muestra. Para ello, si el bote lo permite, se agitará y se mezclará, en caso contrario, se deberá revolver con ayuda de una espátula, o verter el contenido a un recipiente que permita una buena homogeneización. Por otro lado, en el caso de la resinación por método tradicional, las muestras suelen venir con residuos forestales (acículas, corteza, insectos, etc.), por lo que se realiza una fase previa de filtración.

## 3. ANÁLISIS

La ejecución del ensayo implica una serie de pasos descritos a continuación.

### ▪ Proceso de hidrodestilación

El proceso de Hidrodestilación se realiza en una placa calefactora de 6 posiciones

### Materiales

- 6 matraces redondos 250 mL con 6 soportes de corcho
- Probeta 50 mL
- Vaso precipitados 500 mL
- Agua milli-Q
- Tubos de separación y refrigerantes (Clevengers)
- Tubos plástico 12 mL
- Botes orina
- Pipetas Pasteur y chupetin de goma
- Pipeta 5 mL

### Pesaje muestras

En una balanza analítica se realizarán los siguientes pasos:

- Numerar los matraces del 1 al 6.
- Tarar un soporte de corcho.
- Pesar cada matraz vacío.
- Añadir 40 mL de agua milli-Q al matraz, con ayuda de una probeta y apuntar su peso exacto.
- Añadir 15 g de resina una vez homogeneizada y anotar el peso exacto.

### Montaje equipo de destilación

- Poner los matraces numerados del 1 al 6, en las mantas calefactoras de izquierda a derecha.
- Colocar el tubo de separación en cada uno de ellos y poner las llaves con ayuda de grasa en la zona externa de la llave, facilitando la salida de los líquidos destilados (agua y trementina). Se colocará de tal modo que las llaves queden en la zona de atrás de la placa calefactora.
- Asegurar los clevengers con las pinzas.
- Colocar los refrigerantes dentro de los clevengers, comprobando que los esmerilados encajen perfectamente y que el tubo por el que circula el agua no tiene fugas ni está doblado.
- Accionar la bomba de recirculación del agua y el equipo de refrigeración

- Accionar la manta calefactora y a la potencia correcta

### Proceso de destilación

- Este proceso durará 3 horas desde el momento en que empieza a destilar. Es importante que, siempre con gafas de seguridad, se vigile su correcto funcionamiento.
- Se irá recogiendo en tubos etiquetados los destilados a través de las llaves que se encuentran en el tubo de separación. La fase superior será trementina y la fase inferior agua.
- Una vez han transcurrido las 3 horas, se debe:
- Verter el contenido del matraz, (colofonia + agua) en un recipiente de boca ancha resistente al calor.

### Obtención de trementina

- Con ayuda de pipetas Pasteur se separan las fases del líquido destilado:
- Retirar la fase superior, la trementina, en una probeta de 10 mL y anotar la cantidad de trementina obtenida. Se mide su densidad (pesaje de un volumen conocido, X gramos trementina/1 mL).
- Congelar los tubos con la trementina a -80°C.
- La fase inferior, el agua, también se mide con otra probeta y se desecha.

### Obtención de colofonia

En los recipientes de boca ancha, se tienen dos fases: por un lado, una fase líquida que será el agua y, por otro lado, una fase sólida que será la colofonia. Esta colofonia puede ser de diferentes colores pero todas deberán estar cristalizadas. De no ser así, significa que la destilación bien no se ha completado o que, por alguna razón, esa resina presenta alguna peculiaridad.

- Retirar el agua a una probeta y anotar su cantidad. Desechar.
- Pesar en la balanza.
- Pesar los matraces de hidrodestilación con los restos de colofonia remanente para el cálculo de rendimientos.

- **Análisis de muestras de hidrodestilación**

### Materiales

- Mortero de ágata
- Balanza analítica de precisión
- Tubos de ensayo
- Probetas de vidrio (10 mL)
- Bureta (25 mL)
- Matraces Erlenmeyer
- Patrones para determinación de color Gardner
- Matraces aforados
- Desecador
- Estufa

### Reactivos

- Tolueno para análisis (grado ACS/ISO)
- Etanol para análisis (96 %, grado ACS/ISO)
- Acetona para análisis (grado ACS/ISO)
- Ftalato ácido de potasio (grado ACS/ISO)
- Hidróxido potásico
- Disolución de fenoltaleína en etanol (1 % v/v) como indicador
- Agua (calidad milli-Q)

Los análisis se realizarán en dos tipos de muestras: colofonias y resinas.

En el caso de las colofonias será necesario triturarlas en un mortero de ágata consiguiendo la muestra en polvo y homogénea.

### Análisis de acidez de la colofonia

#### Preparación de disolución valorante de KOH y estandarización de esta con patrón primario

- Disolver 2.81 g de KOH por cada 100 mL de etanol de análisis (96 %) y enrasar en un matraz aforado. Almacenar en nevera a 3°C y utilizar a temperatura ambiente.
- La estandarización se basa en valorar la disolución de KOH frente a un patrón primario, ftalato ácido de potasio. Para ello:
  - a. Secar en estufa ftalato ácido de potasio (105°C y 30 min aprox) y dejar atemperar en un desecador. Pesar por duplicado 0.4 – 0.5 g de ftalato ácido de potasio en matraces Erlenmeyer. Anotar el peso exacto.
  - b. Añadir 25mL de agua (calidad milli-Q) y 3 gotas de fenolftaleína (1 % v/v) hasta su completa disolución.
  - c. Valorar las disoluciones con la disolución de KOH a estandarizar midiendo el volumen de disolución necesario para alcanzar el viraje de color de las disoluciones (rosa intenso).  
Calcular la concentración de la disolución valorante con la siguiente expresión:

$$[\text{KOH}] \left( \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) = \frac{m_F}{M_F} * \frac{1000}{V_{\text{KOH}}}$$

Donde “ $m_F$ ” es la masa (en g) de ftalato de potasio, “ $M_F$ ” es la masa molar del ftalato de potasio (204.23 g/mol) y “ $V_{\text{KOH}}$ ” es el volumen (en mL) de disolución de KOH empleado.

**IMPORTANTE:** Para controlar la carbonatación del KOH, se empleará la disolución de KOH dentro del intervalo de UNA semana tras la preparación. Valorar el volumen a preparar en función de las muestras a valorar

#### Valoración de acidez de las muestras de colofonia

- Pesar 1.5 g aprox. de muestra en un Erlenmeyer y disolver con 10 mL de tolueno. Anotar peso exacto de muestra ( $m_c$ ).
- Añadir 5 gotas de disolución de fenolftaleína (1 % v/v) como indicador.
- Realizar la valoración con la disolución de KOH preparada anotando el volumen de disolución empleada hasta producirse el viraje de color de la disolución (a rosa intenso).  
El índice de acidez de las muestras se calcula mediante la siguiente expresión:

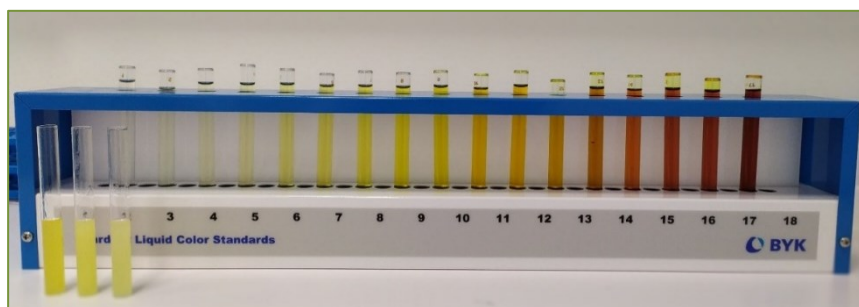
$$I_A \left( \frac{\text{mg}_{\text{KOH}}}{\text{g}_{\text{colofonia}}} \right) = \frac{V_{\text{KOH}} M_{\text{KOH}} [\text{KOH}]}{m_c}$$

Donde “ $V_{\text{KOH}}$ ” es el volumen (en mL) de disolución de KOH empleada, “ $M_{\text{KOH}}$ ” es la masa molar del KOH (56.10 g/mol) y “ $m_c$ ” es la masa de colofonia empleada (en g).

### Análisis de color de colofonias

Se trata de una valoración cualitativa del color de las colofonias disueltas en tolueno mediante comparación con patrones de color graduados (Escala Gardner). Para realizarlo:

- Pesar 3 g de colofonia en un tubo de ensayo (La cantidad de colofonia puede variarse siempre que se cumpla proporción 1:1 colofonia:tolueno).
- Disolver con 3 mL de tolueno de análisis y agitar hasta la completa disolución.
- Comparar el color de la disolución con los patrones de color graduados y anotar el índice de color o intervalo con el que guarden una mayor similitud.



### Determinación del punto de cristalización de las colofonias

- Pesar 3 g de colofonia en un tubo de ensayo y añadir 5 mL de acetona de análisis agitando hasta su completa disolución.
- Mantener en reposo y revisar su estado cada 5 min hasta los 30 min, cada 10 hasta los 90 min y cada 30 min hasta los 240 min. Será de interés el momento en el cual se aprecie la formación de cristales.
- Tras 24 h del comienzo del experimento, medir la altura de los cristales formados con un calibre.

La valoración de las colofonias en función de su punto de cristalización se dará en base a la tabla siguiente:

Tiempo de cristalización	Calidad
Superior a 240 min.	Excelente
90 – 240 min.	Buena
60 – 90 min.	Regular
30 – 60 min.	Pasable
15 – 30 min.	Mediocre
Inferior a 15 min.	Mala

#### ▪ Análisis de muestras mediante gradiente térmico

Paralelamente al proceso de hidrodestilación, la resina se ve sometida a un gradiente térmico en un horno de ventilación (MUFLA) para determinar el contenido total de volátiles totales (agua, trementina y otros volátiles posibles presentes en la resina).

En este proceso únicamente se recupera un residuo que se puede considerar colofonia. La trementina será una parte del evaporado junto a otros componentes volátiles y agua.

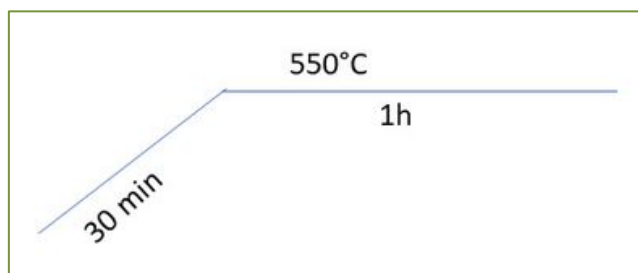
De esta manera, se obtienen resultados de composición de la resina en % de residuos o colofonia y % evaporado.

### Materiales

- Crisoles con tapa
- Papel de aluminio
- Papel de horno
- Aguja
- Balanza analítica
- Espátula
- EtOH 96° de limpieza

### Preparación instrumental

Previamente al ensayo, los crisoles deberán ser calcinados con el objetivo de eliminar cualquier impureza que más tarde pueda influir en la incorrecta determinación de la composición. Para ello se someterán al siguiente programa:



Se tomará nota de los pesos de los crisoles una vez calcinados y atemperados (1h en desecador tras la calcinación).

### Preparación de muestra

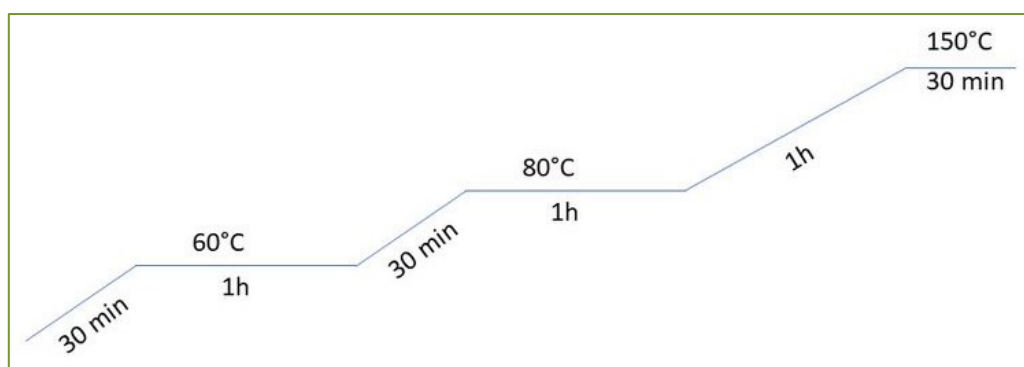
Para cada resina se le atribuirá un crisol calcinado y una tapa numerada y debidamente limpia.

Tras homogeneizar bien cada muestra de resinas, se procederá a la preparación del crisol con la muestra en los siguientes pasos:

- Tara del crisol
- Se dispone un cuadrado de papel de horno de unos 10cm de lado y se coloca en el crisol plegando los bordes para que encaje lo mejor posible al fondo del crisol.
- Se apunta su peso y de nuevo se tara.
- Se introduce en el crisol aproximadamente 2-3g de muestra.
- Se apunta su peso y se tara de nuevo.
- Se cubre con un cuadrado de papel de aluminio perforado.
- Se apunta de nuevo el peso
- Se pesa la tapa y se coloca encima del crisol

### Ejecución del ensayo

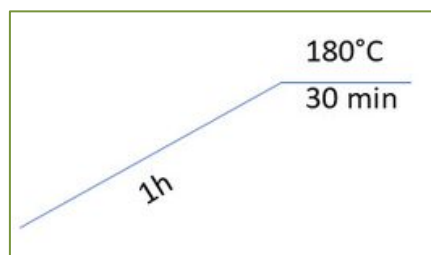
Una vez preparado los crisoles con muestra, se introducen en la mufla y se someten al siguiente gradiente térmico:



Tras las 4.5h que dura el ensayo, se disponen en un desecador, esperando unos 30m a que los crisoles enfríen dentro del desecador antes de las siguientes pesadas.

Una vez transcurrido el tiempo correspondiente para que los crisoles estén a temperatura ambiente, se llevará el desecador cerca de la balanza analítica para ir sacándolos uno a uno para su pesada.

En el caso de que las colofonias salgan de la calcinación blandas, se volverán a meter en la mufla tal y como están sometiéndolas a un proceso de calcinación de 180°C con una rampa de temperatura tal que:



El procedimiento tras este programa de calcinación será idéntico al de 150°C, con su atemperado en el desecador y las siguientes pesadas.

Una vez terminado el ensayo de mufla, se llevará a análisis las colofonias obtenidas (acidez, color e índice de cristalización).

### Análisis de colofonia

Los análisis de la colofonia serán idénticos a los de la colofonia obtenida por hidrodestilación.

### Resultados

Los resultados obtenidos de mufla serán expresados como % de residuo y evaporado.

Para ello se calculará en un primer paso los gramos evaporados haciendo uso de las pesadas obtenidas en el ensayo.

$$P(g)_{\text{evaporado}} = P_{\text{antes de mufla}} - P_{\text{tras mufla}}$$

Tras la obtención del peso del evaporado, podemos sacar su participación en la muestra de la forma:

$$\%_{\text{evaporado}} = \frac{P(g)_{\text{evaporado}}}{P(g)_{\text{muestra}}} * 100$$

Por otro lado, para calcular el % de residuo (colofonia) se necesitará por un lado los gramos de residuo y se trasladará el resultado a la composición en la muestra de resina.

$$\%_{\text{residuo}} = \frac{P(g)_{\text{residuo}}}{P(g)_{\text{muestra}}} * 100$$

Con estos datos obtenemos la composición de la resina en términos de %evaporado y % residuo.

#### ▪ Muestras de tipo MICRO

A lo largo del procedimiento, se han descrito los distintos ensayos con muestras de resinas obtenidas de los ensayos de macroresinación, extraídas con distintos métodos y pastas. Sin embargo, las resinas obtenidas por el método de *microresinación* no disponen de cantidades tan grandes y por lo tanto el procedimiento con este grupo será ligeramente diferente.

Estas son recibidas en tubos *Falcón* etiquetadas debidamente según su procedencia, especie, árbol, bloque, número de vial y tiempo de extracción.

#### Análisis de muestras de MICRO resinación mediante gradiente térmico

Debido a la escasez de muestra, no se realiza con las resinas de tipo micro el ensayo de hidrodestilación. Se realiza la determinación del % de evaporado y de residuo y los análisis descritos anteriormente sobre

este último. En términos generales, la muestra suministrada es suficiente para los 2-3g necesarios, pero en el caso de que no sea posible esta cantidad, se usará todo lo que se disponga y se anotará en las observaciones.

#### Análisis de sus componentes principales

El análisis del residuo consistirá en los mismos parámetros que con la resina no obtenida por microresinación: índice de acidez, color y cristalización.

De la misma manera que ya pasaba con las colofonias obtenidas de mufla comentadas con anterioridad, la escasez de muestra es notoria, acentuándose en este tipo de muestras. Por ello, el color y la acidez se harán con la misma muestra pesada en un matraz de ensayo, y la cristalización se recalculará atendiendo a la cantidad de la que disponemos.

En estas muestras, es habitual no tener cantidad suficiente para estos dos ensayos donde el color no conlleva el uso de muestra propio. Por ello, según la cantidad de la que se disponga, se hará una repartición de la colofonia adecuada para conseguir analizar todos los parámetros. Para esto, el índice de acidez se podrá rebajar hasta aproximadamente 1g para tener al menos 0.5g para la cristalización. En casos extremos, se priorizará el índice de acidez junto al color a la cristalización usando toda la muestra para ello.