



Análisis NIRs aplicado a la resina: Presente y futuro



Jornada final – 20 de noviembre de 2024 – Misión Biológica de Galicia





¿CETEMAS?

La Fundación CETEMAS es una entidad privada sin ánimo de lucro constituida en el 2009 por iniciativa de un grupo de empresas del sector y el Gobierno Regional, formando parte de la red de Centros Tecnológicos del Principado de Asturias.

Tiene por objeto todos aquellos fines o acciones que redunden en el fomento y promoción de la actividad de investigación, desarrollo e innovación (I+D+i) en el ámbito de los distintos sectores implicados en la cadena de valor Monte-Industria



Producción forestal sostenible

Organización y planificación forestal

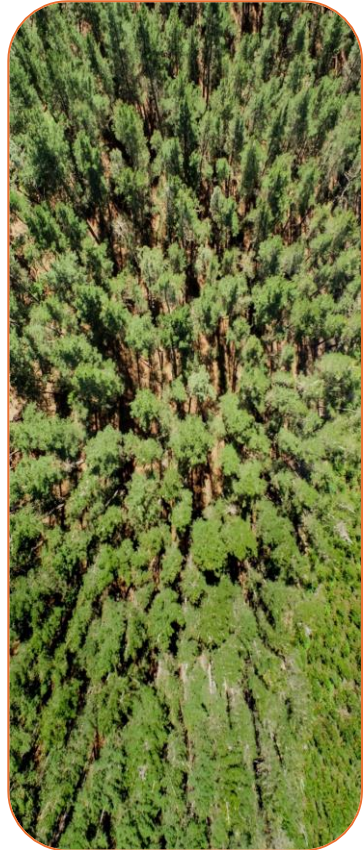
Geomática

Construcción y materiales sostenibles

Bioproductos



CETEMAS en PICARE: ¿Qué?



Propietarios forestales
Gestores forestales
Empresas forestales



Resineros
Cooperativas
Empresas de resinación



Empresas de primera
transformación
(destilación de miera)



Empresas de 2ª transformación
(procesado colofonia &
trementina)



Empresas consumidoras de
derivados

Industria de adhesivos
Industria alimentación
Industria de plástico
Industria cosmética
Industria del embalaje
Industria farmacéutica
Industria de barnices y pinturas
Industria de fragancias y
esencias
Otras industrias



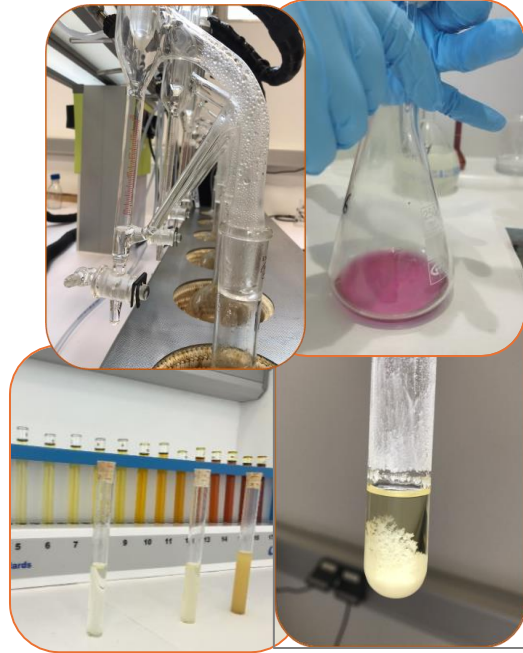
CETEMAS en PICARE: ¿Qué?



- % colofonia
- % trementina
- Índice de acidez colofonia
- Color de la colofonia
- Tiempo y altura de cristalización
- Índice de refracción de trementina
- Composición química
(perfil terpénico y ácidos resínicos)



CETEMAS en PICARE: ¿Cómo?



Métodos clásicos de análisis

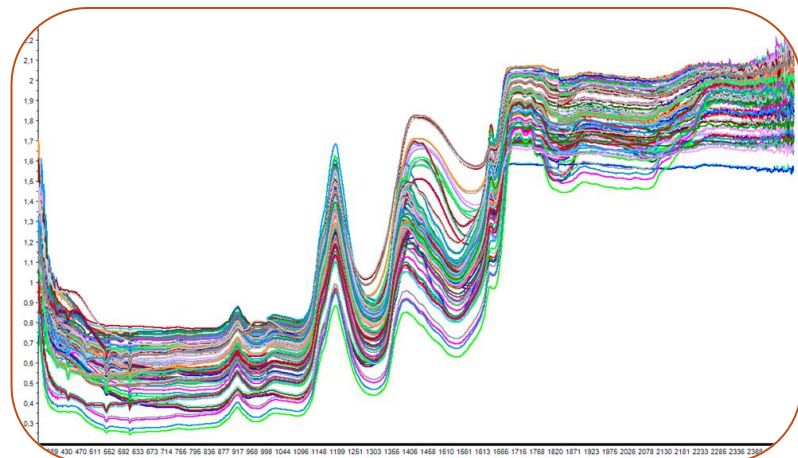
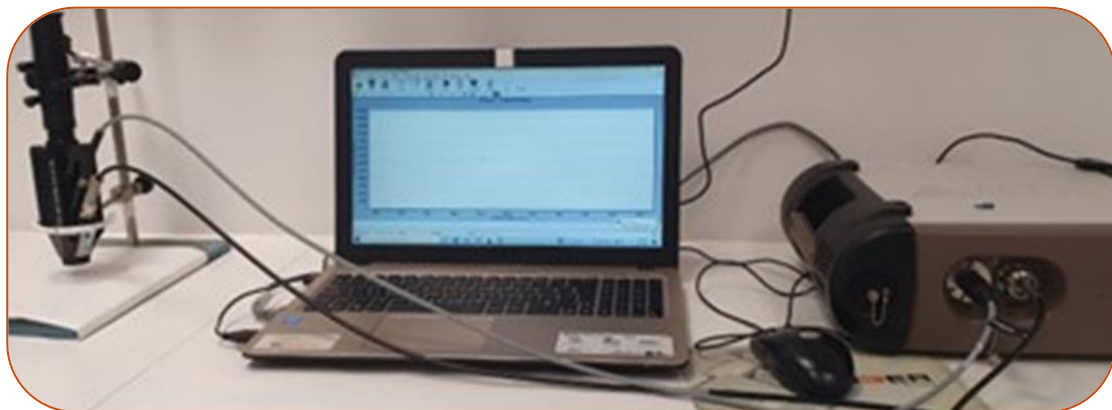
Métodos largos/tediosos/destructivos
Personal experto
Generación de residuos

Métodos espectroscópicos
(NIRs - Near Infrared Spectroscopy)

Métodos rápidos/sencillos/ no destructivos
Fáciles de ejecutar
Sin generación de residuos



CETEMAS en PICARE: ¿Cómo?



350-2500nm



BASE DE DATOS NIRs & Lab
(Estadísticos)



TRATAMIENTO ESPECTRALES:
None - SNV - SNVD
SNVD&SG1DERV
SNVD&SG2DERV



DESARROLLO MODELOS PLS
(Estadísticos)



VALIDACIÓN MODELOS PLS
(Estadísticos)
APLICADO MUESTRAS MICRO
APLICADO MUESTRAS MACRO



CETEMAS en PICARE: ¿Cómo?

MICRORESINACIÓN

AVION
CASTRO
FONSAGRADA
PARDERRUBIAS
LAZA
XERMEADE
SAVIÑO

- **Análisis NIRs** de todas las muestras de resina (564):
Desarrollo de modelos NIRs & Validación de los modelos

- **Análisis clásico** de 200 muestras de resina:
Índice de acidez de la resina
Gradiente térmico (aprox %trementina y %colofonia)
(Residuo) Índice de acidez del residuo – Color – T&h cristalización
- **Análisis perfil terpénico y ácidos resínicos** (MBG)

MACRORESINACIÓN

CULLEREDO
GUITIRIZ
Método:
Tradicional
Taladro circular
Borehole

- **Análisis NIRs** de todas las muestras de resina (30):
Validación de los modelos

- **Análisis clásico** de muestras de resina:
Índice de acidez de la resina
%Trementina & %Colofonia hidrodestilación
(Colofonia) Índice de acidez – Color – T&h cristalización
- **Análisis perfil terpénico y ácidos resínicos** (MBG)



CETEMAS en PICARE: Resultados iniciales

% evaporado (proxi %trementina)
% residuo (proxi %colofonia)
IA de la resina
IA residuo (Colofonia)
% alfa pineno , beta pineno y canfeno
% ácido pimárico, abiético y neoabiético

R^2_c : coeficientes de determinación de calibración
SEC: Error estándar de calibración
 R^2_{vc} : coeficientes de determinación de validación cruzada
SECV: Error estándar de validación cruzada
SEP : Error estándar de predicción
SD: Desviación estándar
RER: rango/SECV
RPD:SD/SECV

RER* < 4 no es aceptable
4 < RER < 8 Distingue entre altos y bajos
8 < RER < 12 Predice cuantitativamente
RER > 12 Buena predicción
RPD \geq 3 (2.5 aceptable)**

*Millmier et al. 2000 - **Williams 2001



CETEMAS en PICARE: Resultados iniciales

Calibración (MICRO – estadísticos)

| VARIABLE | TRATAMIENTO | RMSEC | R2 | RMSECV | r2 | RER | RPD |
|-----------------------------|-------------|-----------|-----------|-----------|------------|-------|------|
| lAresina (mg KOH/g muestra) | NONE | 5,0533218 | 0,6142432 | 5,7875738 | 0,4988732 | 8,89 | 1,41 |
| lAresina (mg KOH/g muestra) | NONE | 4,1038656 | 0,6698679 | 4,5712662 | 0,05883471 | 7,83 | 1,39 |
| % Evaporado 150°C TT | NONE | 2,743145 | 0,6463303 | 3,037291 | 0,5716232 | 10,53 | 1,93 |
| % Residuo (Colofonia) 150°C | NONE | 2,5146663 | 0,6938562 | 2,822948 | 0,6190999 | 8,94 | 1,32 |
| βpineno (mg/g) | NONE | 15,077882 | 0,8440091 | 15,894684 | 0,8267732 | 13,66 | 2,81 |
| lAresina (mg KOH/g muestra) | SNV | 4,6599545 | 0,6201404 | 5,4740844 | 0,4839881 | 6,09 | 1,09 |
| % Evaporado 150°C TT | SNV | 2,9308698 | 0,6537901 | 3,1671853 | 0,6055806 | 9,51 | 1,28 |
| % Residuo (Colofonia) 150°C | SNV | 2,8872416 | 0,6600385 | 3,3324459 | 0,5537926 | 8,37 | 1,21 |
| αpineno (mg/g) | SNV | 41,864468 | 0,5338301 | 42,646049 | 0,5208445 | 5,26 | 1,05 |
| βpineno (mg/g) | SNV | 14,695827 | 0,8505655 | 15,391038 | 0,8374464 | 11,66 | 2,28 |
| lAresina (mg KOH/g muestra) | SNVD | 4,2232919 | 0,6666768 | 4,7424321 | 0,5726053 | 6,89 | 1,26 |
| % Evaporado 150°C TT | SNVD | 2,4630013 | 0,5918352 | 2,6692331 | 0,5285357 | 7,60 | 1,11 |
| % Residuo (Colofonia) 150°C | SNVD | 3,2287598 | 0,5566767 | 3,49771 | 0,4881534 | 6,32 | 1,04 |
| αpineno (mg/g) | SNVD | 39,185089 | 0,56458 | 39,997139 | 0,5496421 | 5,48 | 1,12 |
| βpineno (mg/g) | SNVD | 14,470453 | 0,8506166 | 15,29614 | 0,83330083 | 10,08 | 2,26 |
| βpineno (mg/g) | SNVD | 14,02997 | 0,8595728 | 14,676859 | 0,846028 | 10,72 | 2,37 |



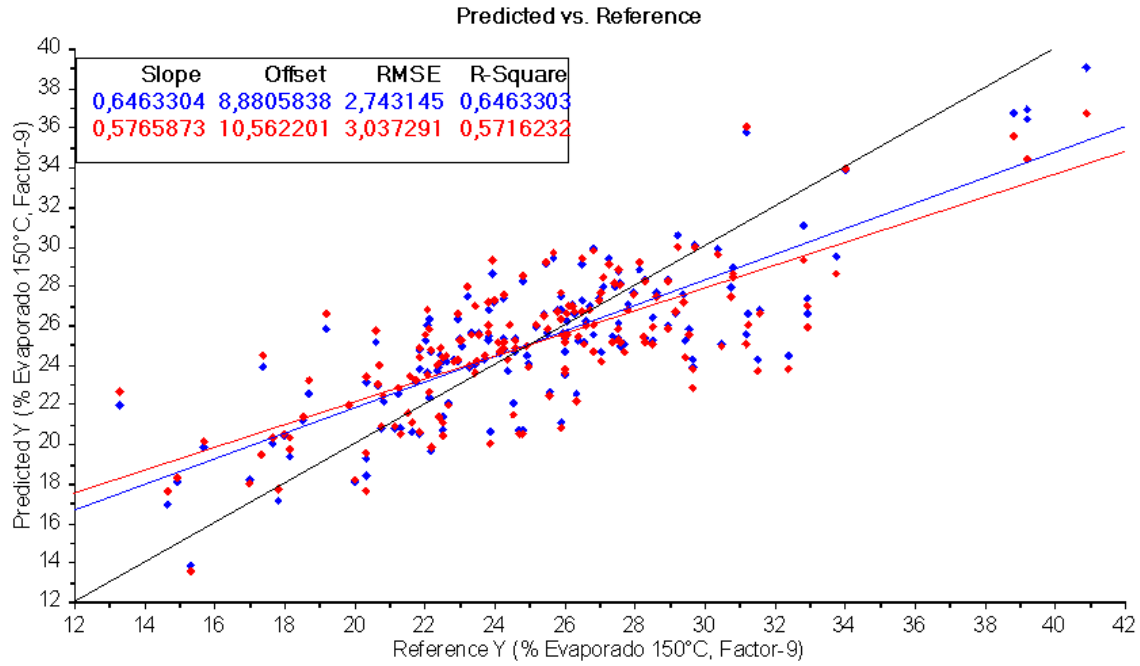
CETEMAS en PICARE: Resultados iniciales

Calibración (MICRO – estadísticos)

| VARIABLE | TRATAMIENTO | RMSEC | R2 | RMSECV | r2 | RER | RPD |
|-----------------------------|-------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-------|------|
| IAresina (mg KOH/g muestra) | SNVD+SG1 | 4,4370003 | 0,6646263 | 6,4490237 | 0,3136097 | 5,50 | 0,97 |
| % Evaporado 150°C TT | SNVD+SG1 | 2,2881269 | 0,636856 | 2,5284834 | 0,5464201 | 6,90 | 1,20 |
| % Residuo (Colofonia) 150°C | SNVD+SG1 | 3,0151827 | 0,5737954 | 3,2771993 | 0,5001233 | 6,06 | 1,07 |
| α pineno (mg/g) | SNVD+SG1 | 39,912647 | 0,5632096 | 41,489723 | 0,5295674 | 5,47 | 1,09 |
| β pineno (mg/g) | SNVD+SG1 | 13,03691 | 0,8777969 | 13,562717 | 0,8676118 | 11,12 | 2,58 |
| Ac. Neoabietico (mg/g) | SNVD+SG1 | 7,6493239 | 0,6484386 | 8,5449429 | 0,5640727 | 7,13 | 1,22 |
| IAresina (mg KOH/g muestra) | SNVD+SG2 | 4,2722392 | 0,6592725 | 5,3180227 | 0,4823576 | 6,55 | 1,12 |
| α pineno (mg/g) | SNVD+SG2 | 35,002605 | 0,6468892 | 36,304043 | 0,6222046 | 6,33 | 1,31 |
| β pineno (mg/g) | SNVD+SG2 | 12,561429 | 0,8855016 | 13,362038 | 0,8713123 | 10,92 | 2,62 |
| IAresina (mg KOH/g muestra) | SNVD+SG2* | 4,8917265 | 0,5407226 | 5,360148 | 0,4546127 | 6,21 | 0,99 |
| α pineno (mg/g) | SNVD+SG2* | 35,563461 | 0,6399191 | 36,4757 | 0,623314 | 6,45 | 1,30 |
| β pineno (mg/g) | SNVD+SG2* | 14,597781 | 0,856981 | 14,948752 | 0,8508346 | 11,85 | 2,39 |

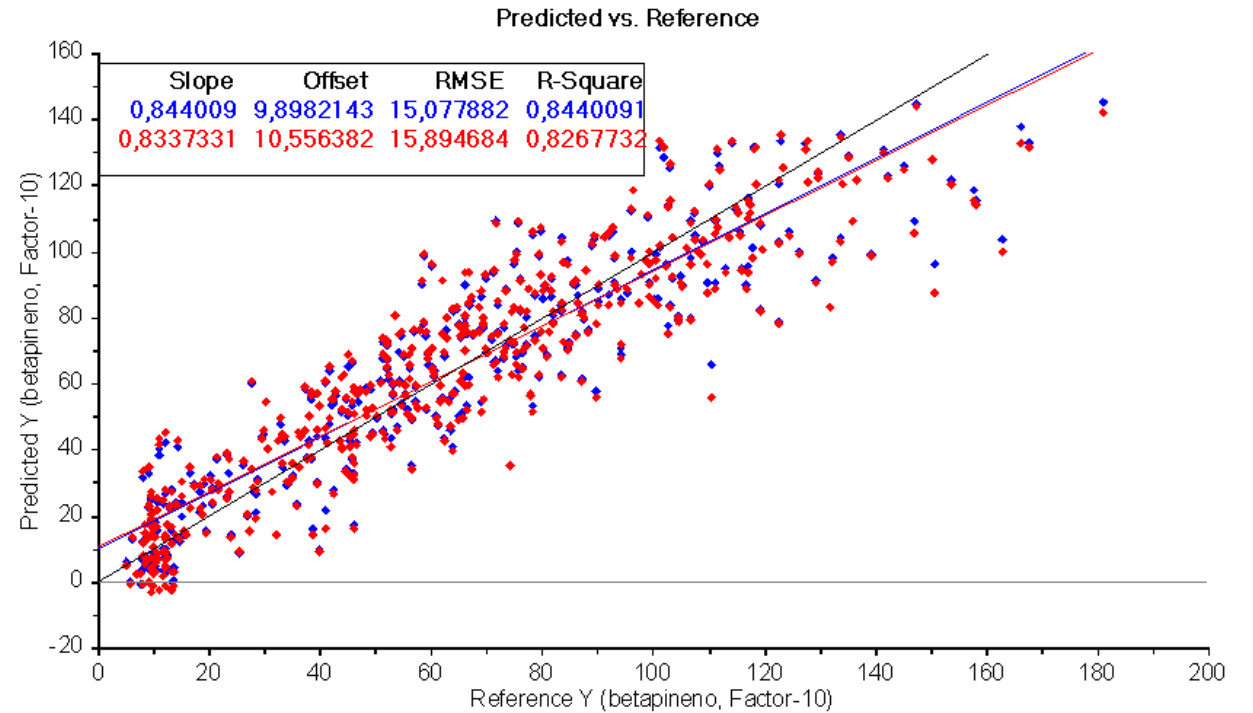


CETEMAS en PICARE: Resultados iniciales



%Evaporado (% Trementina)

B pineno





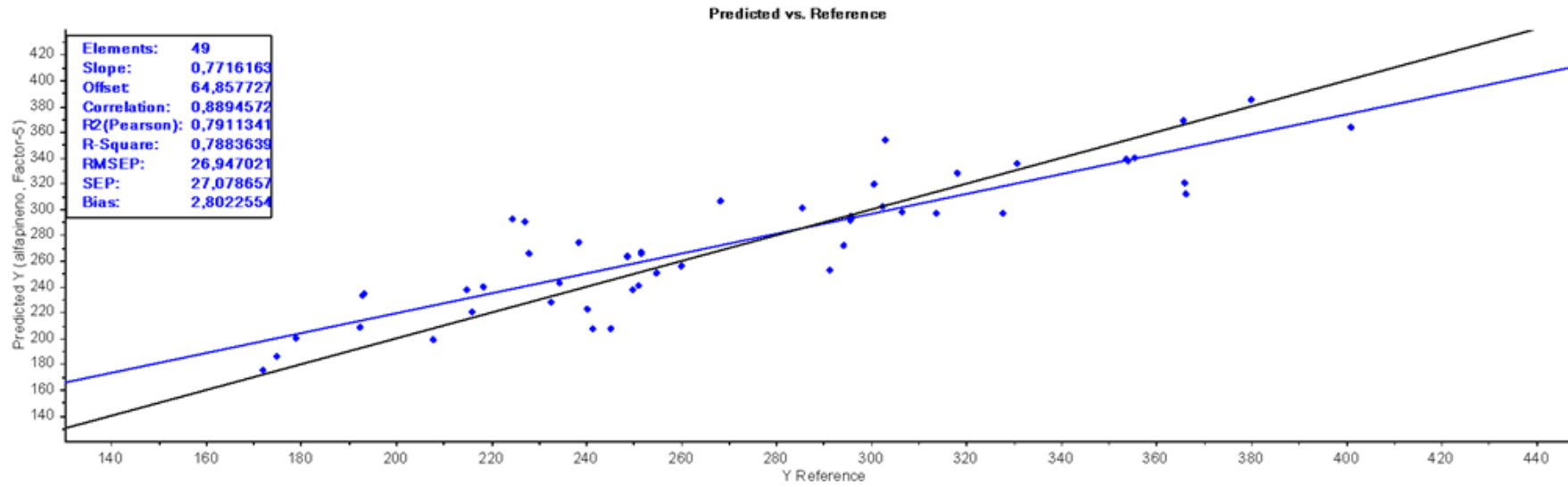
CETEMAS en PICARE: Resultados iniciales

Validación (MICRO – estadísticos)

| Variable | Modelo | Tratamiento | R2 | SEP | BIAS |
|-----------------|--------|-------------|------|-------|--------|
| %evaporado(TT) | PLS11 | NONE | 0,14 | 6,35 | -0,62 |
| %residuo (CF) | PLS17 | NONE | 0,21 | 6,17 | 0,3 |
| α pineno | PLS20 | NONE | 0,59 | 35,95 | -3,92 |
| β pineno | PLS25 | NONE | 0,87 | 14,07 | -1,01 |
| %evaporado(TT) | PLS44 | SNV | 0,30 | 7,33 | -1,49 |
| %residuo (CF) | PLS48 | SNV | 0,40 | 4,76 | 0,75 |
| α pineno | PLS89 | SNVD | 0,67 | 34,06 | -0,24 |
| β pineno | PLS93 | SNVD | 0,80 | 17,59 | -1,51 |
| %residuo (CF) | PLS118 | SNVD+SG1 | 0,55 | 4,86 | 0,09 |
| α pineno | PLS123 | SNVD+SG1 | 0,69 | 32,91 | 3,23 |
| β pineno | PLS127 | SNVD+SG1 | 0,88 | 13,52 | -1,7 |
| Ac Neoabiético | PLS141 | SNVD+SG1 | 0,52 | 8,95 | -0,46 |
| α pineno | PLS161 | SNVD+SG2 | 0,65 | 35,03 | 0,42 |
| β pineno | PLS165 | SNVD+SG2 | 0,88 | 13,41 | -0,089 |
| α pineno | PLS185 | SNVD+SG2* | 0,79 | 27,08 | 2,8 |
| β pineno | PLS188 | SNVD+SG2* | 0,89 | 12,83 | 1,54 |

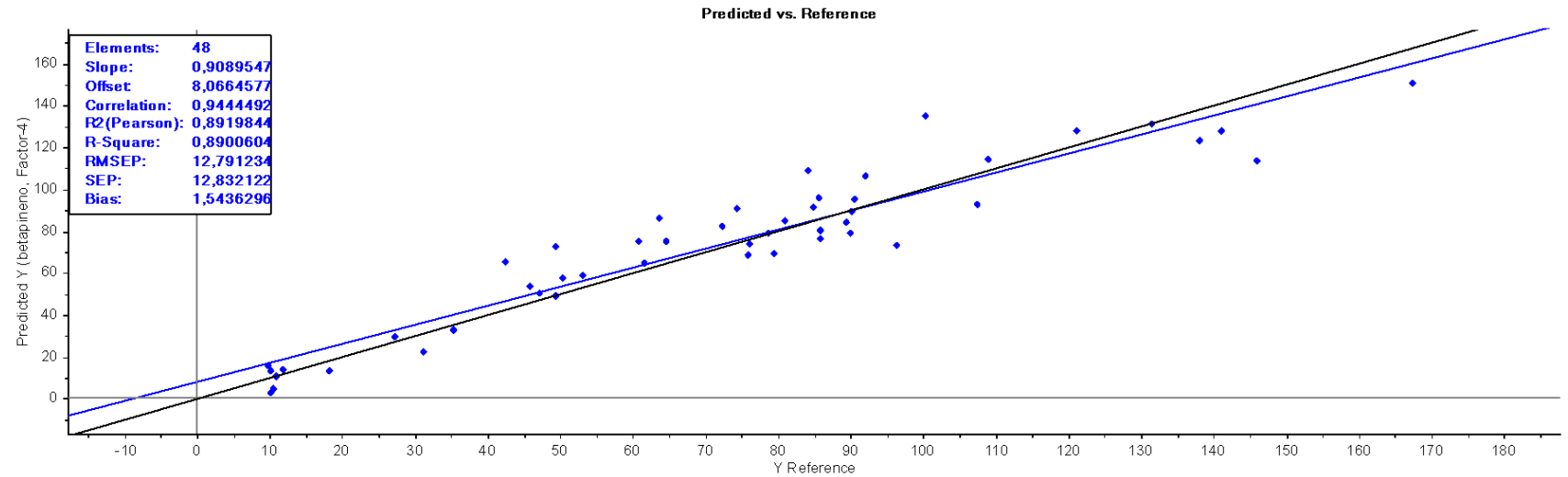


CETEMAS en PICARE: Resultados iniciales



alpha pineno

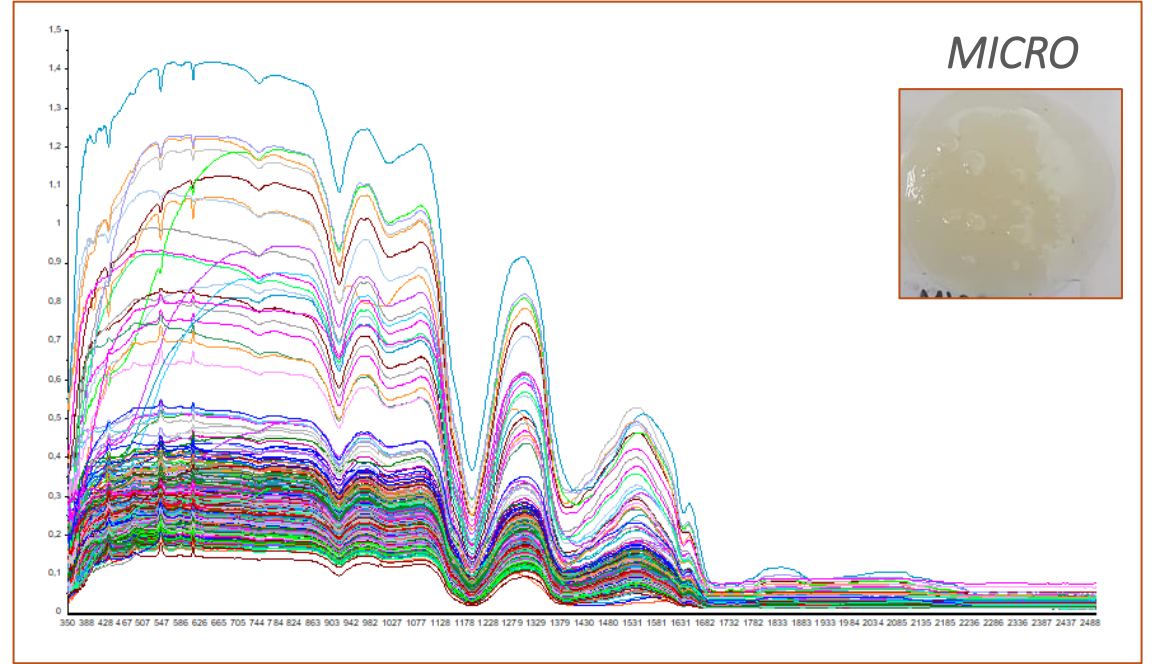
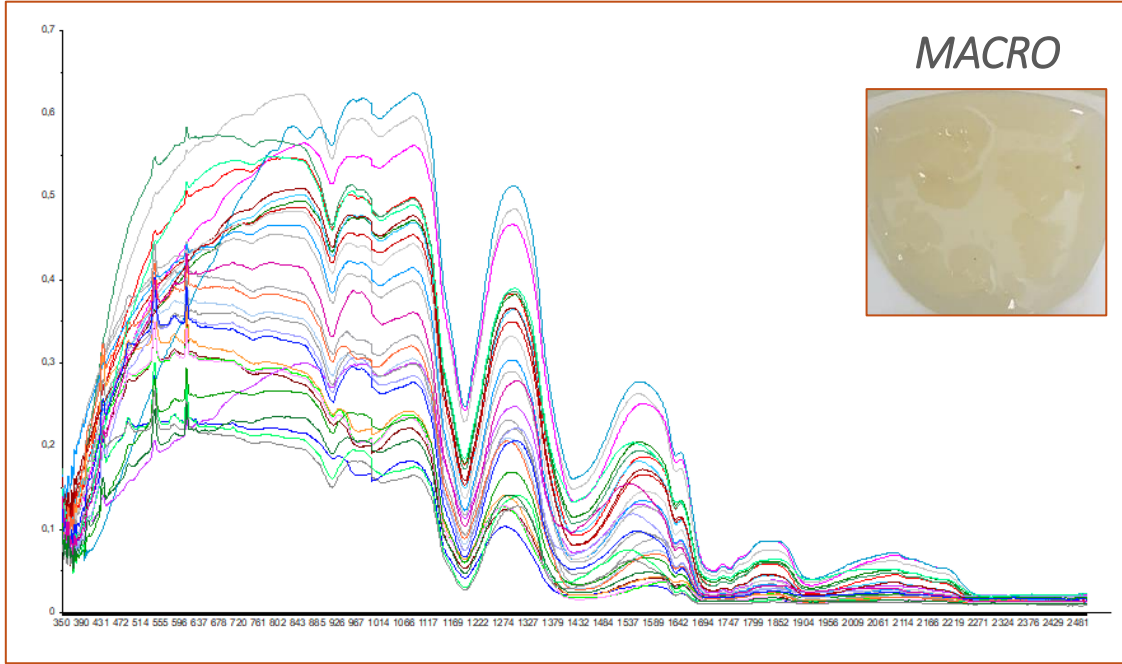
B pineno





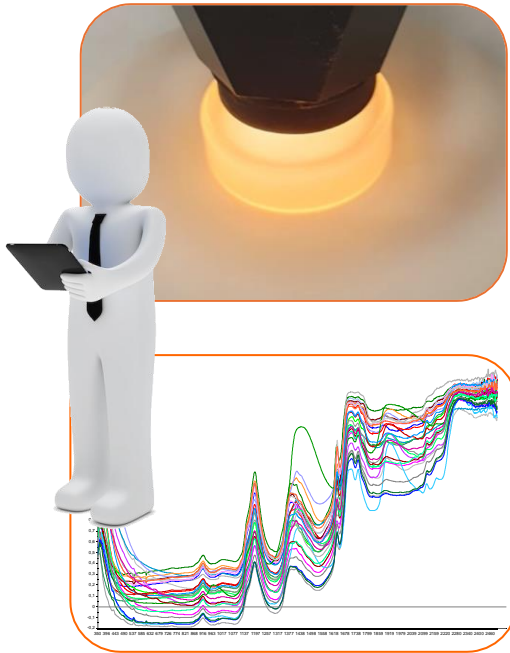
CETEMAS en PICARE: Resultados iniciales

Validación (MACRO)





CETEMAS en PICARE: Futuro



ACREMA



PICARE



CARES



RESFO



Aumentar
variabilidad

Conocer el
comportamiento de
la resina ante NIRs

Aplicabilidad NIRs en
los parámetro de
interés

Adaptación de la
aplicabilidad de los
instrumentos NIRs a
rutina



MUCHAS GRACIAS POR SU ATENCIÓN

marrojo@cetemas.es

