

MEMORIA FINAL DE RESULTADOS

PROXECTO PICARE “REVALORIZACIÓN DOS PIÑEIRAIS
GALEGOS A TRAVÉS DA CALIDADE DA RESINA



Fondo Europeo Agrícola
de Desenvolvemento Rural:
Europa inviste no rural



GOBIERNO
DE ESPAÑA

MINISTERIO
DE AGRICULTURA, PESCA
Y ALIMENTACIÓN



XUNTA
DE GALICIA

CONSELLERÍA
DO MEDIO
RURAL



Xacobeo 21-22

ÍNDICE

1.	RESUMO EXECUTIVO	2
2.	INTRODUCCIÓN	3
3.	RESULTADOS DO PROXECTO	4
3.1	GRAO DE CONSECUCIÓN DE CADA UN DOS OBXECTIVOS ESTABLECIDOS NA PROPOSTA E DESCRICIÓN RESUMIDA DOS RESULTADOS ALCANZADOS	4
	OBXECTIVO 1: Recompilación dos parámetros de calidade buscados pola industria de segunda transformación en diversos sectores para establecer as características físicas e químicas que se desexan obter na materia prima forestal.	4
	OBXECTIVO 2: Identificar os principais factores que inflúen nos parámetros de calidade da resina de <i>Pinus pinaster</i> , analizando como o ambiente e a xenética afectan ás características físicas e químicas da resina.	9
	OBXECTIVO 3: Desenvolver unha metodoloxía innovadora baseada en tecnoloxía NIRs para avaliar de forma rápida, eficiente e económica as propiedades de calidade da resina e así poder comercializar a materia prima de acordo coa súa calidade, adaptándose ás necesidades da industria de segunda transformación.	12
	OBXECTIVO 4: Avaliar como o método de extracción da resina inflúe na calidade da materia prima, buscando optimizar o aproveitamento en envases pechados para diferenciar o produto final.....	15
	Obxectivo Transversal: Transferencia e difusión dos resultados	16
3.2	VIABILIDADE ECONÓMICA DA INNOVACIÓN PROPOSTA, CON ESTIMACIÓN DO SEU CUSTO	25
3.3	ESQUEMA-RESUMO DOS RESULTADOS DO PROXECTO.....	26
3.4	VALORACIÓN DOS BENEFICIOS QUE PROPORCIONA A APLICACIÓN DOS RESULTADOS DO PROXECTO E/OU AS SÚAS POSIBILIDADES DE TRANSFERENCIA	28
3.5	POSIBLES NOVOS PROXECTOS QUE PUDESEN XURDIR	30
3.6	IMPACTO SOCIAL, MEDIOAMBIENTAL E ECONÓMICO DOS RESULTADOS DO PROXECTO	31

1. RESUMO EXECUTIVO

O proxecto PICARE "Revalorización dos piñeirais galegos a través da calidade da resina" tivo como obxectivo principal impulsar a innovación no sector resineiro galego. Para iso, leváronse a cabo investigacións exhaustivas sobre a influencia da xenética e o ambiente na composición da resina de *Pinus pinaster*, analizouse o mercado das resinas naturais e desenvolvéronse ferramentas innovadoras para o seu análise, como a tecnoloxía NIRs.

O proxecto abordou o estudo da resina desde diferentes perspectivas, combinando a investigación científica coa aplicación práctica na industria. Utilizáronse técnicas de microresinación para obter mostras de alta calidade sen danar as árbores, e as mostras analizáronse mediante cromatografía de gases para identificar os diferentes compoñentes da resina: monoterpenos, sesquiterpenos e diterpenos.

O estudo analizou 14 poboacións diferentes de *Pinus pinaster* establecidas en 7 ensaios de procedencia en Galicia, revelando unha variabilidade xenética significativa na concentración de terpenos. Esta variabilidade abre a posibilidade de seleccionar materiais xenéticos con características específicas para obter unha resina cunha composición química determinada. Ademais, analizouse a influencia do ambiente na composición da resina, observando que o ambiente abiótico e biótico das árbores pode afectar á produción de determinados terpenos, como é o caso do β -pineno, que podería actuar como mecanismo de defensa dos piñeiros fronte ás pragas.

A análise do mercado das resinas naturais permitiu identificar as propiedades máis valoradas pola industria, como a pureza, o punto de reblandecemento e o contido de α -pineno e β -pineno. Tamén se constatou a importancia das certificacións de orixe, calidade e sustentabilidade para aumentar o valor engadido da resina galega e promover o seu consumo local.

O proxecto explorou o potencial da espectroscopía de infravermello próximo (NIRs) como ferramenta para a análise rápida e non destrutiva da resina. Esta tecnoloxía ofrece múltiples vantaxes, como a rapidez, a non destrutividade, a versatilidade e a posibilidade de análise in situ. Aínda que a tecnoloxía NIRs presenta un gran potencial para o sector resineiro, aínda require de investigación e desenvolvemento para optimizar a súa aplicación e asegurar a precisión das análises.

En definitiva, PICARE contribuíu a mellorar o coñecemento sobre a resina de *Pinus pinaster*, a optimizar a súa produción e a identificar novas oportunidades de mercado, co fin de impulsar a competitividade e a sustentabilidade do sector resineiro galego. Os resultados do proxecto sentan as bases para futuras liñas de investigación e o desenvolvemento de novos produtos e aplicacións con valor engadido.

Palabras clave: Resina, *Pinus pinaster*, calidade da resina, variabilidade xenética, influencia ambiental, terpenos, pinenos, ácidos resínicos, análise de mercado, certificacións, tecnoloxía NIRs, innovación, sector resineiro galego, sustentabilidade.

2. INTRODUCCIÓN

O sector resineiro galego, cunha longa tradición na rexión, enfróntase a novos desafíos nun mercado globalizado, onde a competencia das resinas sintéticas e a necesidade de adaptarse ás demandas da industria moderna requiren un esforzo constante de innovación. Neste contexto, o proxecto PICARE xorde coa finalidade de revalorizar os piñeirais galegos a través da mellora da calidade da resina e a súa optimización no mercado.

PICARE, financiado pola Asociación Europea de Innovación (AEI) e o Fondo Europeo Agrícola de Desenvolvemento Rural (FEADER), reuniu a un equipo multidisciplinar de empresas, universidades e centros de investigación para abordar esta problemática desde diferentes perspectivas. A través da colaboración entre Sinerxias Sostibles Resiforest, S.L.U. (Foresin), a Misión Biolóxica de Galicia (MBG-CSIC), Roberto Alfonso Touza Rodríguez, Xagoaza Pinaster, S.L., a Fundación Centro Tecnolóxico Forestal e da Madeira (CETEMAS) e Grupo Tragsa, o proxecto logrou combinar a investigación científica coa aplicación práctica na industria.

Os obxectivos principais de PICARE foron:

- Caracterizar a resina de *Pinus pinaster*, identificando os factores xenéticos e ambientais que inflúen na súa calidade e composición.
- Analizar o mercado das resinas naturais, identificando as necesidades das empresas transformadoras e as oportunidades de innovación.
- Desenvolver ferramentas innovadoras para a análise da resina, como a tecnoloxía NIRs (espectroscopía de infravermello próximo), que permite unha caracterización rápida e non destrutiva.

A través da consecución destes obxectivos, PICARE pretende contribuír á modernización e a competitividade do sector resineiro galego, promovendo a sustentabilidade dos piñeirais e o desenvolvemento económico e social das zonas rurais.

3. RESULTADOS DO PROXECTO

3.1 GRAO DE CONSECUCIÓN DE CADA UN DOS OBXECTIVOS ESTABLECIDOS NA PROPOSTA E DESCRICIÓN RESUMIDA DOS RESULTADOS ALCANZADOS

Co obxectivo principal de **maximizar o valor económico e ambiental da resina** dos piñeirais galegos, este proxecto vertebrouse en catro obxectivos específicos.

OBXECTIVO 1: Recompilación dos parámetros de calidade buscados pola industria de segunda transformación en diversos sectores para establecer as características físicas e químicas que se desexan obter na materia prima forestal.

Este obxectivo, liderado por FORESIN, enmárcase na necesidade de xerar coñecemento científico e técnico que permita **optimizar a produción e comercialización da resina de piñeiro**, un recurso natural de gran potencial en Galicia. A resina de piñeiro é unha materia prima versátil cun amplo rango de aplicacións en diversos sectores industriais, desde a fabricación de produtos químicos ata a produción de materiais compostos. Sen embargo, a súa valorización económica vese limitada en gran medida pola falta de información precisa e detallada sobre a súa composición e propiedades.

Dentro deste obxectivo, pretendíase desenvolver un **modelo produtivo sostible e rendible** para a resina de piñeiro, baseado na maximización da calidade da materia prima e a satisfacción das demandas do mercado.

Resultados esperados: coñecer as esixencias e preferencias da industria de primeira, segunda e terceira transformación, podendo con iso orientar a toma de decisións na xestión cara a produtos de maior valor engadido.

Pasos seguidos:

Para alcanzar os obxectivos expostos, FORESIN levou a cabo as seguintes actividades:

Para identificar as propiedades crave que o mercado demanda tanto á resina como aos seus derivados, en primeiro lugar, realizou unha caracterización da demanda a nivel industrial e posteriormente realizou un estudo que combinou técnicas de investigación cualitativas e cuantitativas.

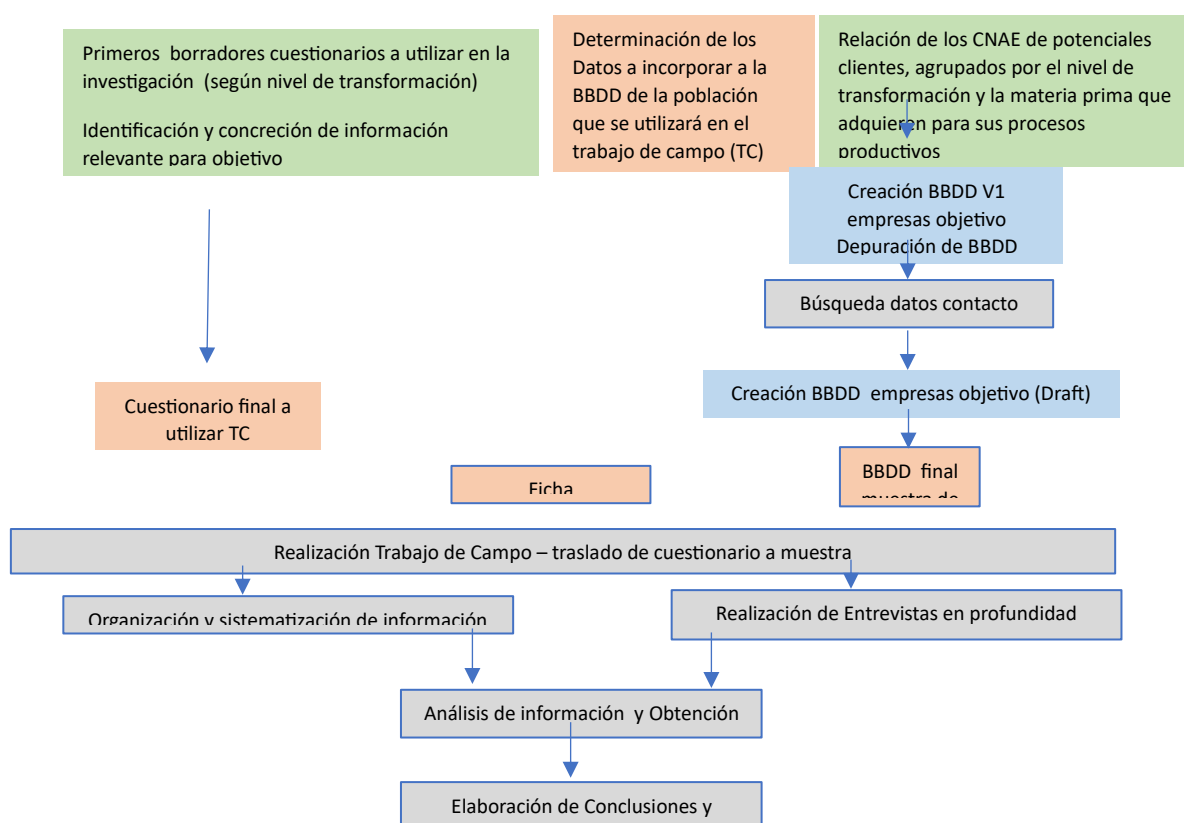
1. **Caracterización da demanda industrial:** Consistiu en realizar un estudo exhaustivo das necesidades e expectativas da industria de primeira, segunda e terceira transformación en relación coa resina de piñeiro e os seus derivados. Isto implica:
 - Identificar os principais sectores industriais que utilizan a resina como materia prima ou aqueles que usan resina sintética e poderían ver na natural un bo substituto.
 - Identificar as necesidades do mercado actual.
 - Determinar as propiedades físicas e químicas máis relevantes para cada sector (viscosidade, índice de acidez, composición química, etc.).

- Tentar establecer un perfil de calidade ideal para a resina de piñeiro en función das demandas do mercado.
1. **Investigación cualitativa:** Realizáronse entrevistas en profundidade a representantes de empresas de primeira, segunda e terceira transformación de produtos derivados da resina, así como a centros tecnolóxicos. Estas entrevistas permitiron obter información detallada sobre as necesidades e demandas do sector. (VER **Actas das reunións á industria** EN ANEXO).
 2. **Investigación cuantitativa:** Deseñouse e distribuíuse un cuestionario en liña a empresas de Galicia, España e o norte de Portugal. O cuestionario abordou aspectos como as propiedades físico-químicas da resina, a rastrexabilidade, a calidade, a relevancia das certificacións, a orixe e a sustentabilidade. (VER **Modelo de enquisa** EN ANEXO). Os resultados destas enquisas dan lugar ao **H1: Identificación de propiedades demandadas polas diferentes industrias**, incluído dentro do informe final de resultados. (Ver en anexos).

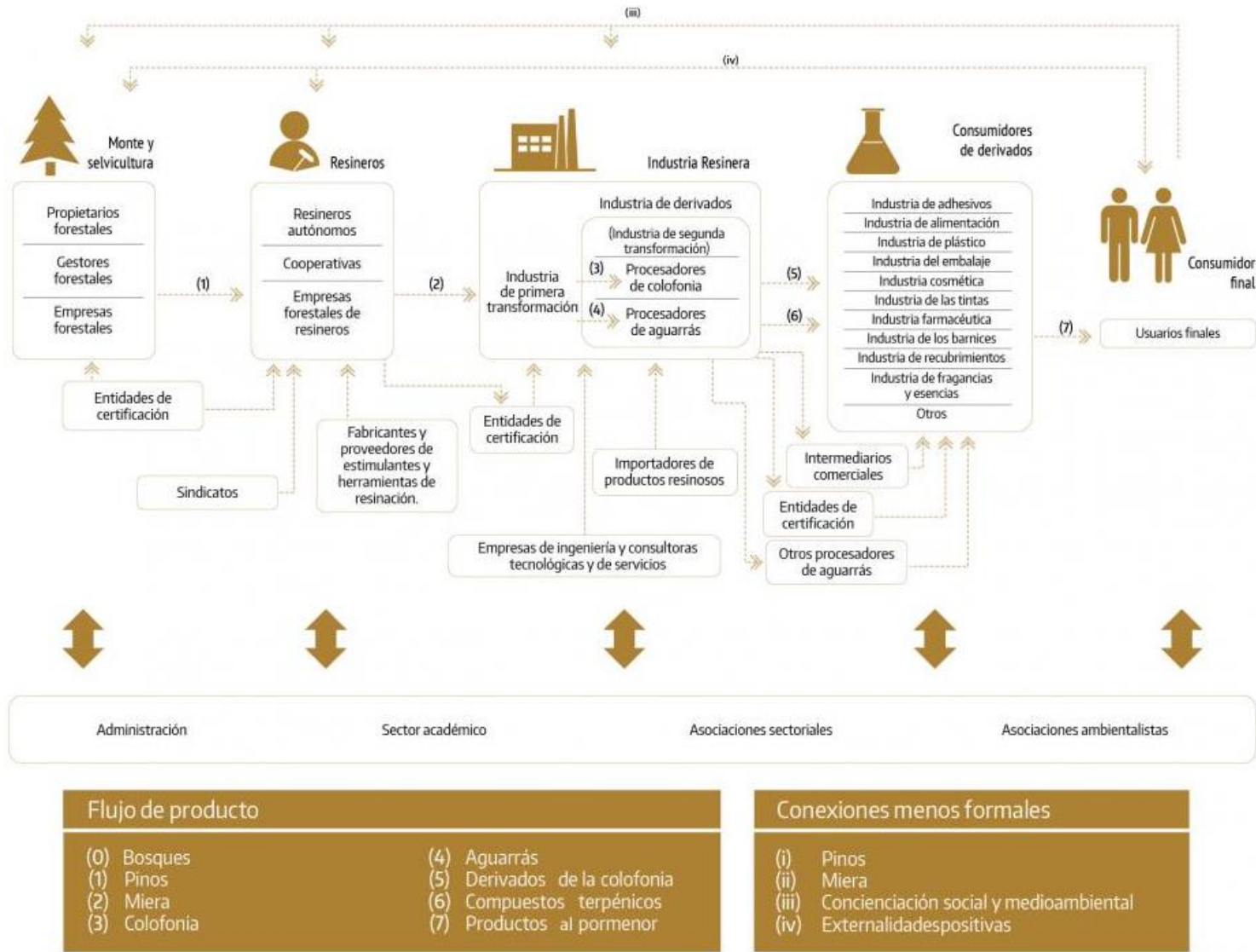
Con todos os datos solicitados das industrias elaborouse unha base de datos de empresas obxectivo, que incluíu empresas de primeira, segunda e terceira transformación de produtos derivados da resina en Galicia e o norte de Portugal. Para poder sacar conclusións e resultados Analizáronse os datos obtidos a través das entrevistas e o cuestionario en liña para identificar as propiedades máis demandadas pola industria de transformación.

A metodoloxía empregada permitiu recompilar e analizar datos primarios de maneira robusta, proporcionando información relevante e confiable sobre as propiedades máis demandadas na industria de transformación que emprega produtos derivados da resina.

Gráfico 1. Metodoloxía seguida para el estudio de mercado de las resinas naturales



Imaxe 1. Cadea de valor da resina e as relacións existentes entre os axentes implicados.



Fonte: <https://resinacyl.es/>

Resultados:

- **Informe técnico detallado:** Elaborouse un informe técnico onde se recompila toda a información xerada durante o proxecto, incluíndo as necesidades do mercado e as recomendacións para a valorización da materia prima. (VER R1. IT Parámetros de interese pola industria. EN ANEXOS).

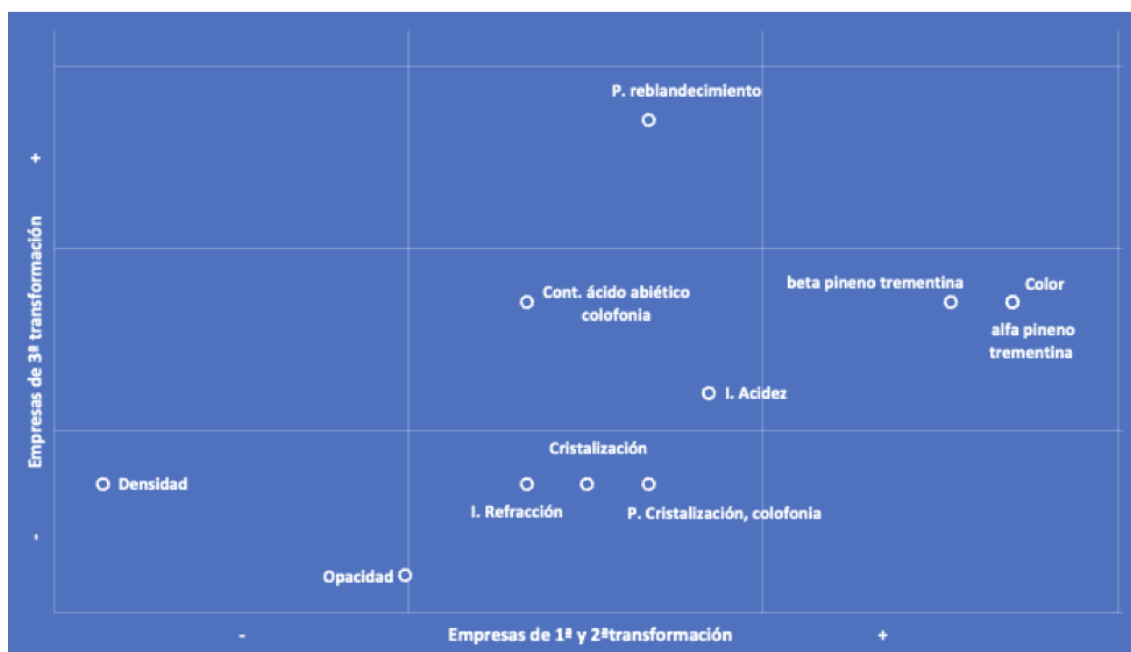
A continuación, móstrase un dos gráficos que se pode ver no informe técnico de resultados, onde podemos comprobar cal é a percepción que a industria transformadora ten en relación a determinados parámetros que consideramos que poden ser diferenciais en relación coa resina sintética. Estes parámetros poden xustificar un maior prezo de mercado.

Parámetros máis valorados pola industria:

Pureza da resina: As empresas de primeira transformación priorizan a pureza da resina sobre o seu contido de auga. A presenza de impurezas pode afectar a eficiencia dos procesos de transformación e a calidade do produto final.

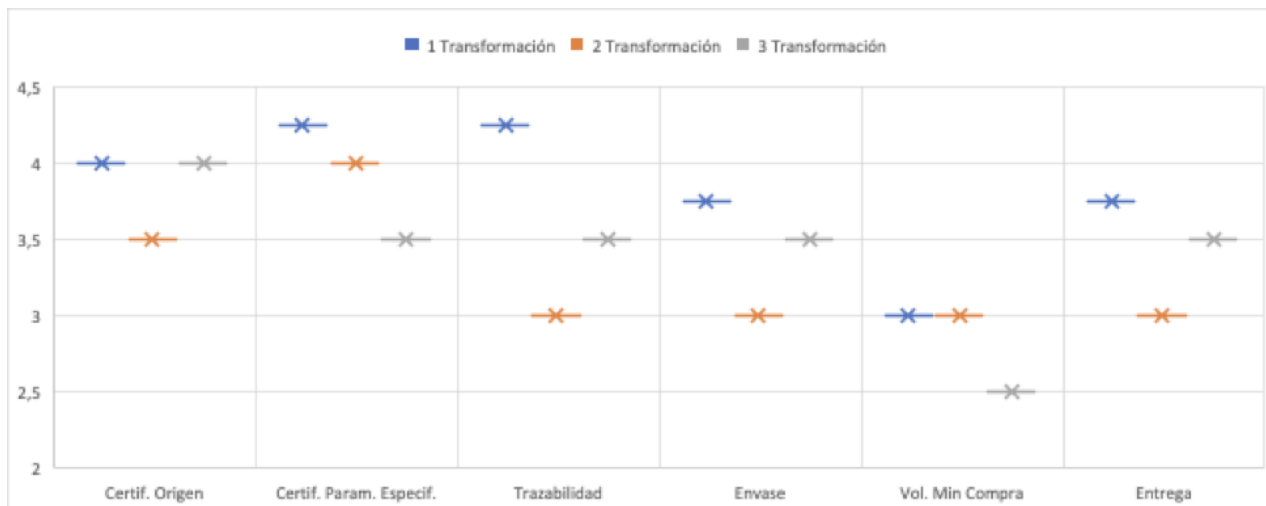
As empresas demandan resinas con propiedades físico-químicas específicas que se adapten ás súas necesidades. Tal e como se pode observar na imaxe 2, os parámetros máis valorados son o **punto de reblandecimento**, o contido de **α -pineno e β -pineno**, a **cor**, o contido de ácido abiético e o índice de acidez.

Imaxe 2. Gráfico de resultados de propiedade físico-químicas.



Na imaxe 3 recóllese a percepción das empresas de primeira, segunda e terceira transformación sobre o valor das certificacións e outras características non físico-químicas da resina.

Imaxe 3. Incidencia de características non físico-químicas sobre a elasticidade do prezo da resina natural.



A xustificación de prezos superiores para as resinas naturais radica nas súas múltiples vantaxes competitivas fronte ás resinas sintéticas. Ademais da súa orixe renovable e sostible, as resinas naturais ofrecen propiedades únicas que as fan ideais para diversas aplicacións. A súa versatilidade, biodegradabilidade e capacidade para mellorar as propiedades doutros materiais convértenas nunha opción atractiva para sectores como a cosmética, a farmacéutica e a alimentación. Ao destacar estas vantaxes e apoialas con certificacións de calidade e orixe, podemos posicionar as resinas naturais como un insumo de alto valor engadido, capaz de xerar maiores marxes de beneficio. Ademais, teñen determinados parámetros específicos que as fan máis competitivas fronte a outras de orixe sintético ou, incluso, fronte a outras de orixe natural pero extraídas con outras metodoloxías ou condicións.

Conclusións:

Segundo os resultados esperados e o resultado real, este obxectivo cumpriu con creces as expectativas. Este estudo puxo de manifesto a necesidade dunha maior colaboración entre os actores da cadea de valor da resina. Ao involucrar á industria de transformación desde as primeiras etapas da investigación, logrouse identificar as principais barreiras e oportunidades para o desenvolvemento de novos produtos baseados en resina. Os resultados obtidos demostran que a resina ten un gran potencial para converterse nunha materia prima estratéxica, a condición de que se realicen os investimentos necesarios en investigación e desenvolvemento para adaptar as súas propiedades ás demandas do mercado.

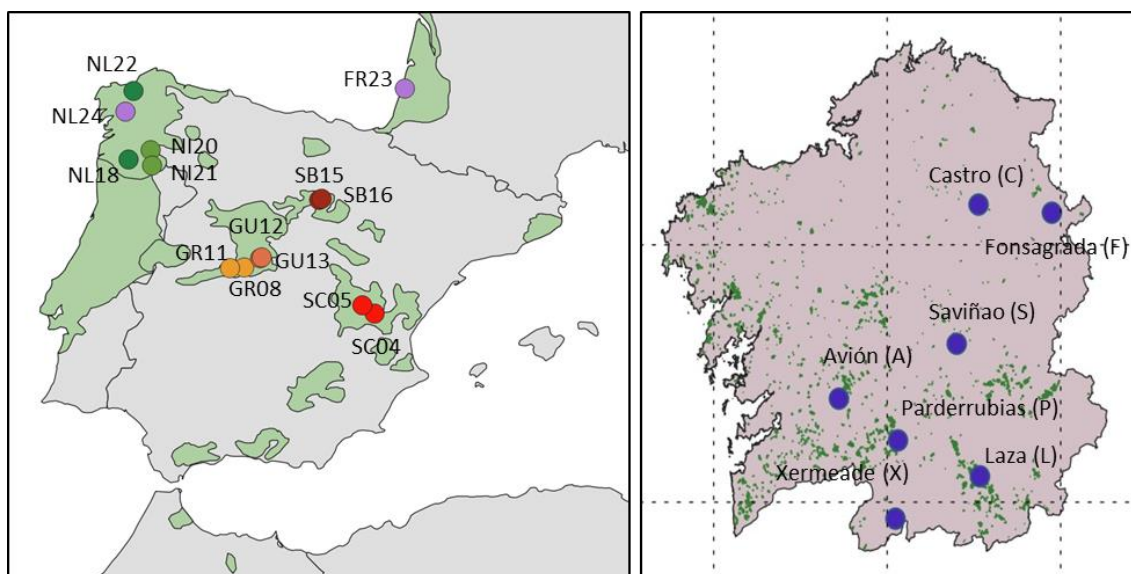
OBXECTIVO 2: Identificar os principais factores que inflúen nos parámetros de calidade da resina de *Pinus pinaster*, analizando como o ambiente e a xenética afectan ás características físicas e químicas da resina.

O obxectivo 2 está liderado pola Misión Biolóxica de Galicia. Este obxectivo abordouse analizando por cromatografía de gases o perfil terpénico da resina muestreada nunha rede de ensaios xenéticos de *Pinus pinaster* establecida en 2006 pola Dirección Xeral de Montes da Xunta de Galicia en colaboración co grupo Tragsa, ambos os dous socios colaboradores do Proxecto PICARE. Nesta rede de parcelas analizáronse as propiedades químicas da resina nun total de 14 poboacións de *Pinus pinaster* de 7 rexións de procedencia, incluíndo orixes atlánticas, mediterráneos e poboacións melloradas, establecidas en 7 sitios de ensaio (ambientes) diferentes, cun total de 1172 árbores muestreadas e 588 análises cromatográficos realizados.

Resultados esperados: Coñecer as principais fontes de variación que afectan á calidade da resina para determinar tanto os ambientes que favorecen as mellores calidades como os materiais xenéticos máis aptos para producir resina de calidade.

Resultados:

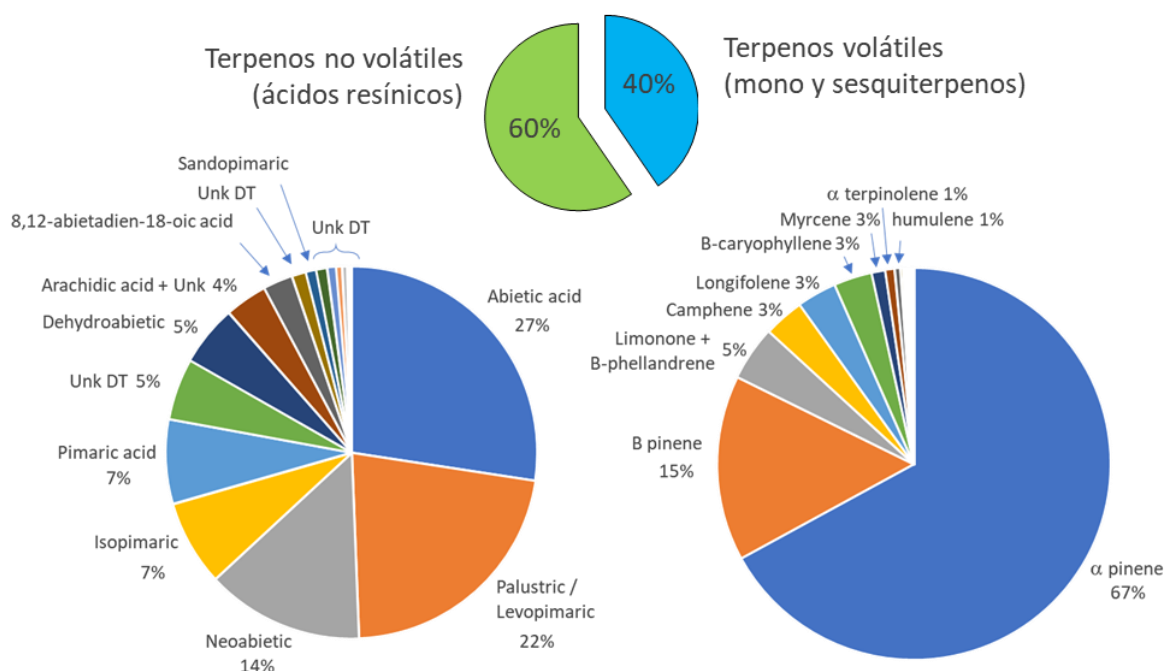
Imaxe 4. Localización dos 7 ensaios xenéticos (dereita) e das 14 poboacións de *Pinus pinaster* (esquerda) incluídas nestes e analizadas no proxecto PICAR. A superficie sombreada en ambos os mapas indica a distribución de *Pinus pinaster* segundo Euforgen e o IFN4



A obtención das mostras de resina realizouse mediante **técnicas de microresinación**, un método innovador que permite colleitar a resina sen impurezas e avaliar con precisión o potencial produtivo de cada árbore. A microresinación minimiza o dano á árbore e permite obter mostras de alta calidade para a súa análise.

Identificáronse un total de 12 monoterpénos, 15 sesquiterpénos e 17 diterpénos ácidos ou ácidos resínicos. (Ver **R2. IT Fuentes de variación da calidade da resina** en anexos).

Imaxe 5. Concentración relativa media dos terpenos identificados nas mostras de resina



Ademais de caracterizar a resina de *Pinus pinaster* procedente desta rede de parcelas, tamén se determinaron os principais factores que modulan os parámetros de calidade da resina de *Pinus pinaster*, analizando como o ambiente e a xenética modulan as características da resina. O obxectivo final do estudo foi saber se o ambiente, a xenética e/ou a interacción entre ambos inflúen de maneira significativa na produción da resina e nas características físico-químicas que determinan dalgunha maneira os parámetros de calidade da mesma.

O modelo estatístico desenvolvido indica que tanto os factores ambientais (sitios de ensaio) como os xenéticos (poboacións de orixe) exercen un efecto significativo sobre a produción de resina en *Pinus pinaster*. Sen embargo, a interacción xenotipo-ambiente (G x E) non resultou significativa ou tivo un papel moito menor, o que implica que a variabilidade xenética observada exprésase de maneira similar nos diferentes ensaios, independentemente das condicións ambientais. (Ver **R2. IT Fuentes de variación da calidade da resina** en anexos).

Ademais, dentro deste obxectivo, o CETEMAS levou a cabo a determinación de propiedades de interese industrial mediante as técnicas clásicas ou de laboratorio que son empregadas de forma rutineira nas mostras correspondentes a mostras obtidas mediante proceso de microresinación ou de macroresinación.

Analizaron mostras de resina obtidas mediante micro e macroresinación, tanto a resina en si como o residuo sólido (colofonia) obtido tras un proceso de quecemento gradual. Os resultados mostran que, a pesar das diferentes metodoloxías empregadas na macroresinación, as propiedades da resina son comparables. Sen embargo, o proceso de obtención da colofonia inflúe nas súas características, observándose diferenzas no contido de trementina, cor e índice de acidez entre a

colofonia obtida por hidrodestilación e a obtida por quecemento directo. Estes resultados permiten caracterizar as mostras de microresinación, a pesar da limitada cantidade de material dispoñible. Este método de obtención da colofonia influíu na súa composición química, evidenciando a importancia de estandarizar este proceso para obter produtos con características predicibles. Os resultados obtidos son fundamentais para o desenvolvemento de modelos de predicción baseados en espectroscopía NIR, xa que proporcionan unha base de datos sólida e variada.

A composición da resina non só depende da xenética do piñeiro senón tamén do lugar onde crece o piñeiro. Factores ambientais como o clima (temperatura, precipitación), a altitude e o tipo de chan afectan á expresión dos xenes que controlan a produción de terpenos. O proxecto PICARE analizou a variación na composición da resina en 7 diferentes zonas de Galicia, atopando diferenzas significativas na concentración de monoterpenos, sesquiterpenos e diterpenos. Estes son os resultados máis destacados da investigación:

A **composición específica da resina** foi relativamente estable atopándose, a grandes liñas, o mesmo tipo de compostos en todos os ambientes e todas as orixes xenéticas. Con todo, observáronse diferenzas cuantitativas significativas na composición relativa tanto entre ambientes como entre poboacións xenéticas.

Variabilidade xenética na composición da resina: O estudo revelou unha variación xenética significativa na concentración da maioría de terpenos, particularmente nos sesquiterpenos. As poboacións de *Pinus pinaster* procedentes da Serra de Guadarrama e a Serra de Cuenca mostraron maiores concentracións de α -Cubebeno e Longifoleno, mentres que as poboacións de Galicia Costa presentaron niveis máis altos de β -cariofileno e humuleno. Estes sesquiterpenos teñen propiedades antimicrobianas e antiinflamatorias, polo que a súa variación xenética podería ser relevante para aplicacións farmacéuticas ou cosméticas da resina.

Influencia do ambiente na fracción volátil: Observouse que o ambiente ten un efecto significativo na fracción volátil da resina, principalmente na concentración de monoterpenos. As zonas de estudo con maior altitude e precipitación (como Fonsagrada e Xermeade) presentaron maiores niveis de β -pineno, un monoterpeno con propiedades insecticidas que podería conferir maior resistencia ás pragas forestais.

Diterpenos e a súa relación coa localización: A concentración da maioría de diterpenos, os principais compoñentes da colofonia, tamén mostrou variación en función da localización. As zonas con chans máis profundos e maior índice de sitio (como Avión e Saviñao) presentaron maior concentración de ácidos resínicos, o que podería estar relacionado cunha maior produtividade de resina e unha colofonia de mellor calidade.

Interacción xenética-ambiente na produción de terpenos: A interacción entre a xenética e o ambiente foi pouco relevante suxerindo que os patróns de variación xenética na composición da resina son independentes do ambiente onde crecen os piñeiros. Noutras palabras, genotipos con alta produción de terpenos específicos, teñen maior contido relativo destes terpenos en todos os ambientes.

Estes resultados do proxecto PICARE teñen **implicacións directas para a industria resinera galega**. A posibilidade de obter resinas con composicións específicas adaptadas a diferentes usos

industriais pode aumentar o valor engadido deste recurso natural e fortalecer a competitividade do sector.

OBXECTIVO 3: Desenvolver unha metodoloxía innovadora baseada en tecnoloxía NIRs para avaliar de forma rápida, eficiente e económica as propiedades de calidade da resina e así poder comercializar a materia prima de acordo coa súa calidade, adaptándose ás necesidades da industria de segunda transformación.

Durante estes anos, levouse a cabo a posta a punto dunha metodoloxía baseada en tecnoloxía NIRs que permite predicir as propiedades da resina de interese industrial que definen, en certa medida, a súa "calidade", entendida esta como aqueles parámetros que a industria require nos diferentes procesos nos que intervéñen a resina ou calquera dos seus compoñentes.

A tecnoloxía de espectroscopía de infravermello próximo (NIR) preséntase como unha ferramenta innovadora para a análise rápida e non destrutivo da resina, así como dos seus compoñentes principais. No marco do proxecto PICAR, explorouse o potencial desta tecnoloxía para caracterizar a composición das resinas e obter información valiosa sobre a súa calidade. Nesta sección, resúmense os resultados da análise NIRs das resinas e discútese as súas implicacións para a industria resinera.

Imaxe 6. Equipo NIRs. De esquerda a dereita: Contact probe, PC control, Equipo NIRs



Metodoloxía empregada:

A análise NIRs das resinas levou a cabo seguindo un proceso rigoroso que incluíu o desenvolvemento dos modelos de predición, mediante a correspondente poboación de calibración e a validación destes a través da poboación de validación correspondente.

- **Mostras:** Analizáronse un total de 596 mostras de resina: 566 mostras obtidas mediante microresinación e 30 mostras obtidas mediante macroresinación.
- **Preparación das mostras:** As mostras homoxeneizáronse e, no caso da colofonia, moéronse para asegurar a obtención de espectros de calidade.
- **Análise NIRs:** Utilizouse un equipo de espectroscopía de infravermello próximo cun rango espectral comprendido entre 350-2500nm e un accesorio contact probe para obter os

espectros das mostras. As mostras dispuxéronse en cápsulas Petri para a súa análise, previamente homoxeneizadas.

- **Tratamento espectral:** Para reducir a influencia de factores físicos e mellorar a precisión dos modelos de predición aplícanse tratamentos matemáticos aos espectros obtidos. Entre os tratamentos utilizados atópanse Standard Normal Variate (SNV), Detrend e derivadas primeira e segunda (Savitsky-Golay).
- **Análise quimiométrico:** Mediante o match correspondente entre os espectros obtidos e os datos obtidos mediante técnicas clásicas de análises de laboratorio constrúense as correspondentes bases de datos que serán o punto de partida para o desenvolvemento dos modelos de predición. Aplicáronse métodos quimiométricos, en concreto, regresión por mínimos cadrados parciais (PLS), para desenvolver modelos de predición que permitan caracterizar a composición das resinas de forma rápida e non destrutiva.

Imaxe 7. Esquema de traballo no desenvolvemento de modelos de predición NIRs



Este obxectivo explorou a viabilidade de empregar a espectroscopía de infravermello próximo (NIRs) como unha ferramenta analítica rápida e non destrutiva para caracterizar a resina de piñeiro. Con este obxectivo, desenvolveuse unha extensa base de datos espectral a partir dun conxunto de mostras representativas de resina obtidas mediante micro e macroresinación.

Resultados esperados: Poñer a punto metodoloxías eficaces e baratas para coñecer en tempo real a calidade da resina, o que permitiría a diferenciación de lotes e maximizar a rendibilidade.

Resultados:

Os resultados obtidos mostran unha alta correlación entre os valores preditos polos modelos NIRs e os obtidos por métodos convencionais, especialmente para compostos como o β -pineno. Sen embargo, observouse unha maior variabilidade nos resultados para mostras de macroresinación debido á heteroxeneidade nas condicións de extracción. (Ver en anexos- **R3. IT Puesta a punto tecnoloxía NIRs**).

- **Modelos de predición:** Desenvolvéronse modelos de predición para diferentes parámetros da resina, incluíndo aqueles de maior interese industrial: índice de acidez da resina, porcentaxe de trementina, a porcentaxe de colofonia, índice de acidez da colofonia, o contido de α -pineno, β -pineno, canfeno e acedo pimárico, abiético e neoabiético. Obtivéronse modelos prometedores nalgúns dos parámetros estudados como é o caso do β -pineno (con coeficientes de correlación maiores de 0.8).
- **Validación:** A validación dos modelos máis prometedores con mostras de microresinación confirmou a validez da aplicación da tecnoloxía NIRs para predicir parámetros de interese na resina.

Conclusións:

- **Viabilidade da tecnoloxía NIRs:** A tecnoloxía NIRs demostra ser unha ferramenta prometedora para a caracterización rápida e non destrutiva da resina de piñeiro, con potencial para a súa aplicación no control de calidade e a optimización dos procesos produtivos.
- **Importancia da calidade dos datos:** A calidade dos modelos NIRs está estreitamente ligada á calidade dos datos de calibración. É fundamental contar cunha base de datos representativa e diversa para obter modelos robustos e precisos.
- **Necesidade de axustar os modelos:** Os modelos desenvolvidos deben ser axustados e validados para cada tipo de mostra e condicións de produción. A variabilidade nas mostras de macroresinación require un enfoque máis específico na construción dos modelos.
- **Potencial para a optimización de procesos:** A tecnoloxía NIRs pode utilizarse para monitorizar en liña a calidade da resina durante o proceso de produción, o que permite realizar axustes en tempo real e mellorar a eficiencia do proceso.

A implementación da tecnoloxía NIRs no sector resineiro podería traer consigo múltiples beneficios, como:

- **Redución de custos:** Ao eliminar a necesidade de realizar análises químicas convencionais, redúcense os custos de análises e o tempo de resposta.
- **Mellora da calidade do produto:** Permite un control máis preciso da calidade da resina, asegurando que cumpre cos estándares requiridos polos clientes.
- **Optimización dos procesos produtivos:** Facilita a identificación das mellores prácticas de produción e a detección temperá de problemas de calidade.

- **Maior valor engadido ao produto:** Ao ofrecer información detallada sobre a composición da resina, pódese diferenciar o produto e acceder a mercados de maior valor engadido.

Recomendacións:

- **Ampliación da base de datos:** Continuar recompilando datos de mostras de resina de diferentes procedencias e con diferentes características para mellorar a xeneralización dos modelos.
- **Desenvolvemento de modelos específicos:** Desenvolver modelos NIRs específicos para cada tipo de produto de resina e para diferentes aplicacións industriais.
- **Integración da tecnoloxía NIRs nos procesos produtivos:** Implementar sistemas de análises NIRs en liña para un control de calidade continuo.
- **Colaboración coa industria:** Establecer colaboracións con empresas do sector resineiro para transferir os resultados da investigación e fomentar a adopción desta tecnoloxía.

Este estudo representa un primeiro paso cara á implementación da tecnoloxía NIRs no sector resineiro, abrindo novas oportunidades para mellorar a calidade e a competitividade do produto.

Con todos estes datos, podemos concluír que os resultados esperados e os realmente acadados cumpriron coas expectativas. De todas formas, temos que facer mención á importancia de ampliar a base de datos, tal e como explicamos no primeiro punto, para mellorar os modelos.

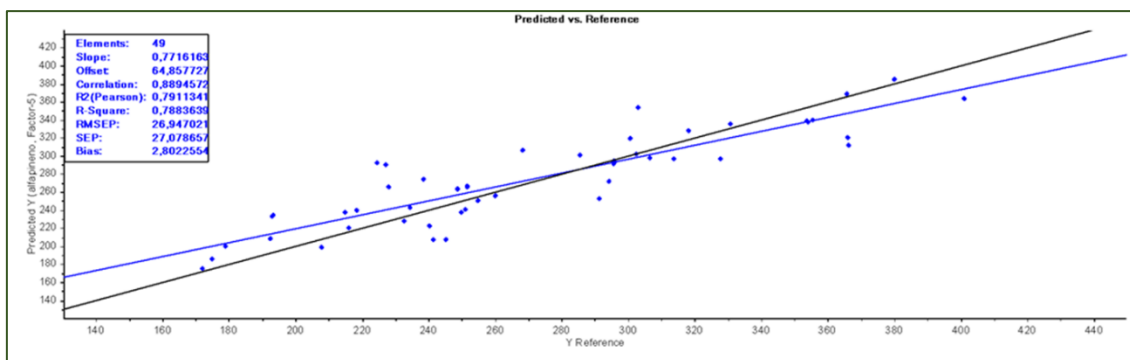
OBXECTIVO 4: Avaliar como o método de extracción da resina inflúe na calidade da materia prima, buscando optimizar o aproveitamento en envases pechados para diferenciar o produto final.

Unha vez seleccionados os modelos de calibración máis axeitados, desenvolvidos a partir da poboación de calibración construída coas mostras de microresinación (Obxectivo 3), empregáronse para predicir as mostras correspondentes á poboación de validación procedente de microresinación (construída con mostras de microresinación).

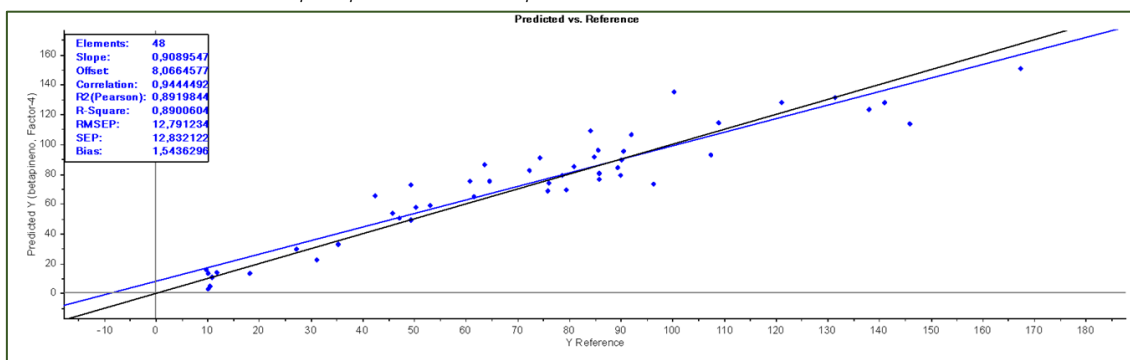
Neste caso, as variables como o beta-pineno, que xa dera lugar a estatísticos descritivos satisfactorios nos modelos de calibración, mostra un coeficiente de correlación $>0,8$ con erros estándar de predicción (SET) baixos e baixos BIAS.

A validación dos modelos máis prometedores con mostras de microresinación confirmou a validez da aplicación da tecnoloxía NIRs para predicir parámetros de interese na resina.

A continuación amósanse uns exemplos dos procesos de validación en mostras procedentes de microresinación:



Imaxe 9. Modelo de validación para predicción de betapineno



Tras a validación aplicada a mostras procedentes de microresinación, procedeu-se a aplicar os modelos sobre mostras de macroresinación, vendo que a validación nesta tipoloxía de mostras non é posible. A obtención destes resultados levou á análise das posibles causas e, aínda que espectralmente as diferenzas non eran visiblemente notables, si é necesario sinalar que a textura de ambas as tipoloxías de mostras difería substancialmente. Mentres as mostras procedentes de microresinación son máis homoxéneas, menos densas e de coloración máis clara, as mostras procedentes de macroresinación presentan unha textura máis heteroxénea, con formación de dúas fases previa preparación da mostra para a análise. Isto pode explicarse tendo en conta que as mostras de microresinación teñen un escaso contacto con axentes do exterior (tempo de pica 7 días), como o aire, a luz solar ou a humidade, mentres que si o sofren as mostras procedentes de macroresinación, que ademais presentan maior variabilidade de condicións técnicas de mostraxe.

Resultados esperados: Coñecer, poñer en valor e optimizar os aproveitamentos en envase pechado para maximizar a calidade do produto obtido.

Neste obxectivo, temos que indicar que os resultados esperados non foron os acadados polo explicado no parágrafo anterior. Precísanse moitas máis mostras procedentes de macroresinación para poder mellorar os modelos NIRs. (Ver o **R4. IT Puesta a punto tecnología NIRs**).

Obxectivo Transversal: Transferencia e difusión dos resultados

Obxectivo: Transferir e difundir os resultados do proxecto ao sector produtivo co obxectivo de consolidar o sector resineiro como unha actividade complementaria e un modelo para revitalizar os piñeiros galegos.

Co obxectivo de maximizar a difusión dos resultados e o impacto do proxecto, implementouse unha estratexia de comunicación integral. Esta estratexia incluíu a creación dunha plataforma web específica para o proxecto, na cal se ofrece información detallada sobre os obxectivos, metodoloxía, resultados e conclusións. Ademais, desenvolvéronse e distribuíronse periodicamente materiais divulgativos, como dípticos virtuais, que resumen os avances máis relevantes. Para ampliar o alcance da comunicación, aproveitáronse as canles dixitais dos socios participantes, difundindo publicacións e ligazóns nas súas respectivas páxinas web e redes sociais. Así mesmo, organizáronse xornadas formativas dirixidas aos diferentes actores da cadea de valor, desde propietarios forestais ata industrias transformadoras, co fin de transferir os coñecementos adquiridos e fomentar a adopción das novas tecnoloxías e prácticas desenvolvidas no proxecto. Estas xornadas complementáronse coa distribución de materiais impresos e dixitais, como folletos informativos e presentacións, para facilitar a asimilación dos contidos.

Resultados e fitos alcanzados neste obxectivo:

- **H1: Execución de reunión de transferencia (ver Acta reunión en Anexos).** Para asegurar unha correcta transferencia de coñecemento, realizouse unha reunión específica dirixida aos socios do proxecto e outros axentes interesados. Nesta reunión, presentáronse os principais resultados de PICARE e abriuse un espazo de debate para discutir as súas implicacións e posibles aplicacións no sector. A acta da reunión, que se pode consultar nos anexos, recolle as principais conclusións e acordos alcanzados.
- **H2: Lanzamento e actualización web (VER web do proxecto; [Expertos en la revalorización de los pinares gallegos- Picare](https://picare.foresin.es/)).** A páxina web do proxecto (<https://picare.foresin.es/>) foi unha ferramenta fundamental para a difusión dos resultados de PICARE. A web contén información detallada sobre os obxectivos, a metodoloxía, os resultados e as conclusións do proxecto, así como novas, eventos e recursos descargables. Mantívose actualizada durante todo o proxecto para garantir que o público tivese acceso á información máis recente.
- **H3: Difusión xeral en prensa e outros medios (VER [Consulta las publicaciones del grupo operativo Picare](#)).** Os resultados do proxecto difundíronse a través de diferentes canles de comunicación, tanto xerais como especializadas no sector forestal, co fin de dar a coñecer o proxecto e os seus resultados a un público amplo. Algúns exemplos das novas publicadas son:
 - Publicación en Campo Galego: "Unha alianza de empresas e centros de investigación busca posicionar a resina galega como un produto de calidade, con valor diferencial".



- Publicación en Campo Galego: "Resina á carta para revalorizar a produción".



- Publicación en campo galego: "Balance do proxecto picare: a resina galega posiconase como un produto de alta calidade".



- **H4: Transferencia a propietarios e técnicos.** A transferencia de coñecemento a propietarios e técnicos do sector foi un dos principais obxectivos de PICARE. Para asegurara unha transferencia efectiva en primeiro lugar, estivemos presentes co proxecto PICARE nunhas das feiras sectoriais mais importantes que se realizan en Galicia cada 2 anos; Galiforest. Alugouse unha carpa e se levou información do proxecto para dar a coñecer ao público asistencia as novidades e resultados intermedios mais interesantes. Ademais se fixeron demostracións *in situ* de picas mecanizadas en envase pechado e se levaron diferentes mostra de produtos derivados da resina en 2º e 3º transformación.

Imaxes da presentación do GO PICARE en Galiforest 2024





Ademais da feira, organizouse unha xornada final de presentación de resultados, que tivo lugar o 20 de novembro. Este evento, aberto ao público, contou coa participación de propietarios forestais, técnicos do sector, representantes da industria de transformación, resineiros, estudantes en prácticas e membros da administración pública. Durante a xornada, presentáronse os principais resultados do proxecto e abordáronse as súas implicacións para a xestión forestal e a industria resineira. (VER **Lista de asistencia** EN ANEXOS).

Para complementar esta actividade e asegurar unha ampla difusión dos resultados, leváronse a cabo as seguintes accións:

- Elaboráronse publicacións con unha linguaxe accesible para todos os públicos, nas que se explican os resultados obtidos para cada elo da cadea de valor: o monte, o resineiro e a industria.
- Enviouse un correo electrónico directo a todas as industrias de primeira, segunda e terceira transformación contactadas ao longo da execución do proxecto para avisalas da xornada final de resultados e enviarlles directamente o librito de resultados. Esta acción permitiu unha comunicación máis directa e personalizada coas empresas do sector, facilitando o acceso á información e promovendo a transferencia de coñecemento.

Imaxe do cartel de presentación da xornada final de resultados

JORNADA FINAL

PICARE
PINARES GALLEGOS - CALIDAD - RESINA

Inscríbete
<https://forms.gle/FethDrP1g6xrZg3Jn>

XUNTA DE GALICIA

Unión Europea
Fondo Europeo Agrario de Desarrollo Rural (FEADER) en el marco del Programa de Desarrollo Rural (PDR) de la Galicia 2014-2020.

FINANCIACIÓN
PICARE se encuentra dentro de los apoyos para la ejecución de proyectos de los grupos operativos de la Asociación Europea de Innovación (AEI), cofinanciados con el Fondo Europeo Agrario de Desarrollo Rural (FEADER) en el marco del Programa de Desarrollo Rural (PDR) de la Galicia 2014-2020.

FORESIN **CSIC** **CETEMAS** **XAGAZA** **Traga** **MEG**

Revalorizando los pinares gallegos a través de la calidad de la resina

Miércoles 20 de Noviembre
Misión Biológica de Galicia
Pazo de Salcedo .Carballeira, 8. Salcedo. 36143 Pontevedra

10:00 h **Bienvenida y presentación de la jornada.**
• Rafael Zas Arregui (MBG-CSIC).
Director de la Misión Biológica de Galicia (MBG-CSIC).
• Érika Martínez Carreira
Coordinadora del proyecto PICARE (FORESIN).
• Representación de la administración

10:30 h **Avances en la investigación del sector resinero.**
• Rafael Zas Arregui (MBG-CSIC).
Factores clave que influyen en la calidad de la resina de Pinus pinaster.
• Amelia González Arraja (Fundación CETEMAS).
Análisis NIR aplicado a resina: presente y futuro (demo).
• María Escudero Rosignoli Foresin
Características cualitativas de la resina para satisfacer las necesidades demandadas por determinados sectores de la industria.

12:00 h **Pausa café**

12:30 h **Mesa redonda: El futuro de la resina: una visión desde el monte hasta el producto final.**
Moderador: Andrés Mazaira (IVIGO).
• Roberto Touza, Extracción de Resina Roberto Touza
• Jesús Eirín, Xagaza Pinaster
• Alfonso Criado, Dir. Gral de Industria de 1ª transformación ACM
• Jaio Serrano, Dir. técnico de Investigación en Pino Pine
• Vanessa Ventasinas, CTAG (Centro tecnológico de automoción de Galicia)
• Ariana Fernández, Potta, Asociación Cosmética Galega

13:30 h **Conclusiones y clausura del acto.**
• Rafael Zas Arregui, Director de la Misión Biológica de Galicia (MBG-CSIC).
• Representación de la administración

14:00 h **Comida.**

Imaxe da publicación en formato libro de resultados repartida entre os asistentes á xornada

PICARE
PINARES GALLEGOS - CALIDAD - RESINA

Revalorizando los pinares gallegos a través de la calidad de la resina

XUNTA DE GALICIA

Unión Europea
Fondo Europeo Agrario de Desarrollo Rural (FEADER) en el marco del Programa de Desarrollo Rural (PDR) de la Galicia 2014-2020.

FINANCIACIÓN
PICARE se encuentra dentro de los apoyos para la ejecución de proyectos de los grupos operativos de la Asociación Europea de Innovación (AEI), cofinanciados con el Fondo Europeo Agrario de Desarrollo Rural (FEADER) en el marco del Programa de Desarrollo Rural (PDR) de la Galicia 2014-2020.

FORESIN **CSIC** **CETEMAS** **XAGAZA** **Traga** **MEG**

Revalorizando los pinares gallegos a través de la calidad de la resina

Introducción
El Grupo Operativo PICARE "Revalorización de los pinares gallegos a través de la calidad de la resina" se constituyó en el año 2022 con el objetivo de impulsar la innovación en el sector resinero gallego. Este proyecto, que ha finalizado con éxito recientemente, se enmarca dentro de la convocatoria de ayudas para la ejecución de proyectos de los grupos operativos de la Asociación Europea de Innovación (AEI), cofinanciadas con el Fondo Europeo Agrario de Desarrollo Rural (FEADER) en el marco del Programa de Desarrollo Rural (PDR) de la Galicia 2014-2020.

El objetivo principal de este proyecto era mejorar la competitividad de la industria resinera gallega, impulsando la producción de resina de alta calidad y contribuyendo al desarrollo económico y social de las zonas rurales. El grupo agrupa a empresas, universidades, centros de investigación y asociaciones en defensa del sector resinero. El proyecto de innovación PICARE ha sido coordinado por Sinergias Sostenibles Resinforest, S.L.U. (Foresin) en colaboración con la Misión Biológica de Galicia (MBG-CSIC), Roberto Alfonso Touza Rodríguez, Xagaza Pinaster, S.L., la Fundación Centro Tecnológico Forestal y de la Madera (CETEMAS) y Grupo Traga.

Las líneas de innovación de este Grupo de trabajo se centran en:

- Caracterizar la resina de Pinus pinaster, identificando los factores genéticos y ambientales que influyen en su calidad y composición.
- Analizar el mercado de las resinas naturales, identificando las necesidades de las empresas transformadoras y las oportunidades de innovación.
- Desarrollar herramientas innovadoras para el análisis de la resina, como la tecnología NIRS (espectroscopía de infrarrojo cercano), que permite una caracterización rápida y no destructiva.

Uno de los pilares básicos de este grupo operativo es la profesionalización del sector resinero a través de la transferencia tecnológica. Los resultados del proyecto, incluyendo herramientas informáticas, manuales, protocolos y material divulgativo, serán puestos a disposición de la ciudadanía en su conjunto.

Este libello presenta los resultados finales obtenidos en el proyecto PICARE, mostrando los avances alcanzados en cada una de las líneas de investigación. Estos hallazgos aportan valioso conocimiento para la toma de decisiones en la gestión forestal, la mejora genética y la industria resinera, y se espera que contribuyan a impulsar la competitividad del sector resinero gallego.

+info: <http://picare.foresin.es>

Imaxes dos asistentes á xornada de transferencia



- **H5: Difusión xeral.** Para chegar a un público máis amplo, os resultados e as actividades do proxecto difundíronse a través das redes sociais dos socios participantes (LinkedIn,

Instagram e Facebook), compartindo publicacións, imaxes e vídeos sobre PICARE. (Ver ligazóns no informe orixinal).

Publicacións da primeira anualidade:

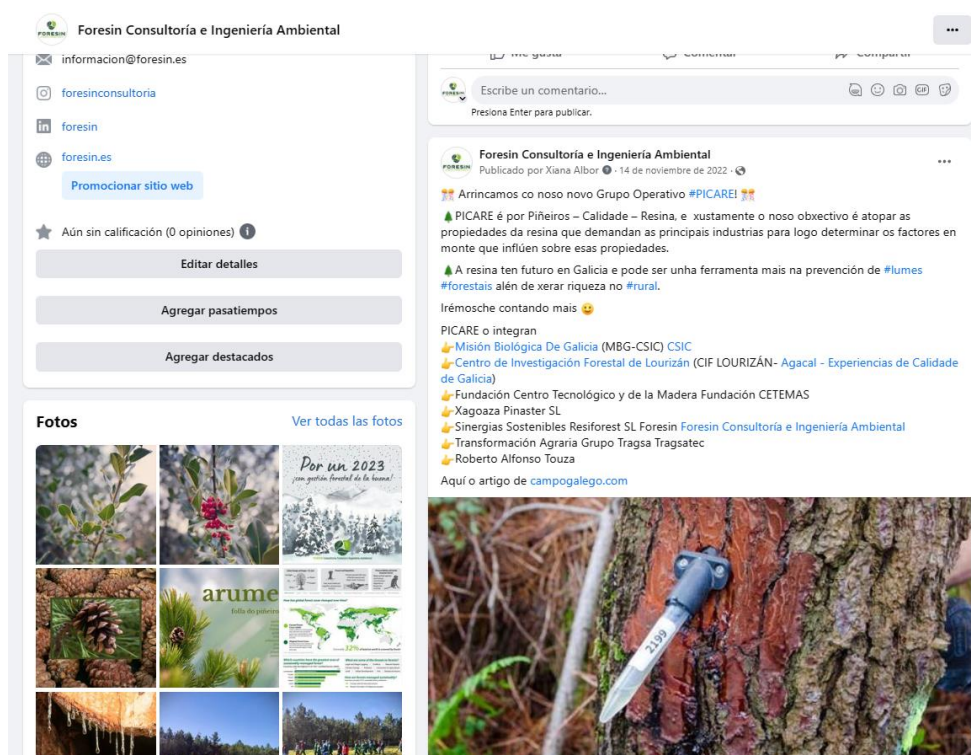
Publicación en LinkedIn en data 10/11/2022:

<https://www.linkedin.com/feed/update/urn:li:activity:6996409767975862272/>

Publicación en Instagram data 10/11/2022:

https://www.instagram.com/stories/foresinconsultoria/2968425180239656190/?utm_source=ig_story_item_share&igshid=MDJmNzVkMjY%3D

Publicación en Facebook en data 14/11/2022;



Publicacións da segunda anualidade:

Publicación en LinkedIn en data 26/07/2023:

<https://www.linkedin.com/feed/update/urn:li:activity:7089966765148938241>

Publicación en LinkedIn en data 02/08/2023:

<https://www.linkedin.com/feed/update/urn:li:activity:7092393729772204033>

Publicación en LinkedIn en data 19/09/2023:

https://www.linkedin.com/posts/foresin_resina-pino-galicia-activity-7109793236017135617-YJyT?utm_source=share&utm_medium=member_desktop

Publicación en Instagram en data 27/07/2023:

https://www.instagram.com/reel/CvKumW-gDqa/?utm_source=ig_web_copy_link&igshid=MzRIODBiNWFIZA==

Publicación en Facebook en data 26/07/2023:



Publicación en Facebook en data 20/09/2023:

https://www.facebook.com/foresinconsultoria/posts/828452892303675?ref=embed_post

Publicacións da terceira anualidade:

Publicación en LinkedIn en data 26/6/2024:

<https://www.linkedin.com/feed/update/urn:li:activity:7211633643260149761>

Publicación en LinkedIn en data 11/11/2024:

<https://www.linkedin.com/feed/update/urn:li:activity:7261668778340458496>

Publicación en LinkedIn en data 12/11/2024:

<https://www.linkedin.com/feed/update/urn:li:activity:7262049820276621312>

- **H6: Representación.** Ademais da presentación dos resultados do proxecto na xornada final, os membros de PICARE participaron activamente na feira Galiforest 2024, un evento clave para o sector forestal en Galicia. Durante a feira, o equipo de PICARE tivo a oportunidade de interactuar con profesionais do sector, empresas e público en xeral, dando a coñecer os obxectivos e os avances do proxecto.

Para unha mellor difusión da información, elaboráronse materiais específicos para a feira, como dípticos informativos e infografías que explicaban de forma visual os principais obxectivos e o estado de desenvolvemento do proxecto. Estes materiais serviron para captar a atención dos asistentes e facilitar a comprensión dos complexos aspectos técnicos de PICARE.

A participación en Galiforest 2024 permitiu dar visibilidade ao proxecto PICARE e establecer contacto con potenciais interesados na aplicación dos seus resultados, contribuíndo á transferencia de coñecemento e á promoción da innovación no sector resinero galego.

3.2 VIABILIDADE ECONÓMICA DA INNOVACIÓN PROPOSTA, CON ESTIMACIÓN DO SEU CUSTO

Baseándonos na viabilidade da innovación proposta e, en base á análise realizada, consideramos que a proposta é economicamente viable e presenta un gran potencial para mellorar a competitividade do sector resinero. Os beneficios económicos, ambientais e sociais asociados a esta iniciativa son evidentes. Con todo, é importante destacar que o éxito da proposta dependerá dunha adecuada implementación e da colaboración entre todos os actores involucrados.

Incremento do valor da materia prima:

A mellora na calidade da resina, grazas á caracterización detallada e á implementación de modelos predictivos, permitirá aos produtores obter prezos máis altos no mercado. Isto débese a que os compradores estarán dispostos a pagar un sobreprezo por un produto con propiedades mellor definidas e máis homoxéneas.

Optimización dos procesos produtivos:

A posibilidade de diferenciar lotes de resina segundo as características demandadas polos clientes finais (industria de 3ª transformación) permitirá ás industrias de primeira e segunda transformación optimizar os seus procesos produtivos e reducir custos. Ademais, poderán ofrecer produtos máis personalizados e adaptados ás necesidades específicas de cada cliente.

Novas oportunidades de mercado:

Un mellor coñecemento das propiedades físico-químicas da resina e a posibilidade de seleccionar a materia prima máis adecuada para cada aplicación abrirán novas oportunidades de mercado para a resina e os seus derivados.

Beneficios ambientais e sociais:

A proposta non só ten beneficios económicos, senón tamén ambientais e sociais. A mellora da xestión forestal e a valorización de produtos forestais non madeirables contribúen á sustentabilidade dos ecosistemas e ao desenvolvemento rural.

Inversións e colaboración:

É certo que a implementación desta proposta implica realizar investimentos iniciais, tanto en equipamento como en capacitación do persoal. Con todo, estes investimentos veranse rapidamente compensados polos beneficios económicos a longo prazo. A colaboración entre produtores, industrias de transformación e centros de investigación é fundamental para o éxito desta iniciativa. É necesario establecer mecanismos de coordinación e cooperación para garantir a implementación da proposta e a súa sustentabilidade a longo prazo.

3.3 ESQUEMA-RESUMO DOS RESULTADOS DO PROXECTO

Este proxecto de investigación centrouse na caracterización e valorización da resina, co obxectivo de mellorar a súa calidade e ampliar as súas aplicacións industriais. A través dunha colaboración multidisciplinar, abordáronse diferentes aspectos relacionados coa resina, desde a identificación das propiedades demandadas pola industria ata o desenvolvemento de ferramentas analíticas para a súa caracterización.

Esquema – resumo dos resultados do proxecto:

1. **Identificación de parámetros de interese para a industria (2022-2024):**
 - **Resultado:** Identificáronse as propiedades máis valoradas polos diferentes sectores industriais que utilizan a resina como materia prima.
 - **Ferramentas:** Enquisas, entrevistas e grupos de discusión con actores clave da industria.
 - **Desenvolvemento:** Durante esta fase, deseñáronse as actividades experimentais e as enquisas destinadas a recompilar información sobre as necesidades da industria e as características da resina.
2. **Caracterización da variabilidade da resina (ambiente/xenética) (2023-2024):**
 - **Resultado:** Cuantificouse a influencia do ambiente e a xenética na calidade da resina, identificando os principais factores que afectan as súas propiedades.
 - **Ferramentas:** Análises químicas detalladas de mostras de resina provenientes de diferentes orixes.
 - **Desenvolvemento:** Durante esta fase, realizáronse mostraxes de campo en diferentes puntos xeográficos para obter mostras representativas de resina. Posteriormente, estas mostras foron sometidas a unha rigorosa análise química e físico en laboratorios especializados.
3. **Desenvolvemento dun modelo de predición da calidade da resina (tecnoloxía NIRs) (2023-2024):**
 - **Resultado:** Desenvolveuse un modelo baseado en espectroscopía NIRs que permite predicir de forma rápida e precisa as propiedades fisicoquímicas da resina.
 - **Ferramentas:** Espectroscopía NIRs e análise quimiométricos.
 - **Desenvolvemento:** Os datos obtidos das mostras de resina na fase 2 empregáronse para desenvolver e validar modelos estatísticos, en particular, un modelo de predición baseado en espectroscopía NIRs que permitise estimar a calidade da resina de forma rápida e non destrutiva.
4. **Validación do modelo a escala operativa (2023-2024):**

- **Resultado:** Validouse a eficacia do modelo de predición en condicións reais de produción, demostrando o seu potencial para ser utilizado como ferramenta de control de calidade.
- **Ferramentas:** Ensaio de campo e análise de mostras.
- **Resultados destacados:** Os datos obtidos mostraron que se precisan moitas máis mostras de macroresinación para poder obter modelos máis fiables, xa que, cos que se usaron para poder validar este, non foi suficiente para poder indicar que é un modelo válido á hora de operar con el a escala real.

5. Divulgación e Transferencia de Coñecemento (2022-2024):

- **Desenvolvemento:** A última fase do proxecto estivo dedicada á difusión dos resultados e á transferencia de coñecemento. Elaboráronse informes técnicos detallados que resumiron os achados máis relevantes da investigación. Ademais, organizáronse xornadas de transferencia para presentar os resultados á comunidade científica e aos actores industriais. No inicio, creouse unha páxina web divulgativa co obxectivo de dar a coñecer o proxecto e, cara o final, os seus resultados a un público máis amplo.

Resultados máis destacados do proxecto:

- **Identificación dunha demanda insatisfeita:** Constatouse unha crecente demanda por parte da industria de produtos baseados en resinas naturais que cumpran con criterios de sustentabilidade e calidade. Os resultados das enquisas e entrevistas realizadas a empresas do sector permitiron identificar as propiedades máis valoradas polos clientes e as principais barreiras para a adopción destes produtos.
- **Desenvolvemento dunha ferramenta analítica innovadora:** Desenvolveuse un modelo de predición baseado en espectroscopía NIRs que permite caracterizar de forma rápida e precisa a calidade da resina. Esta ferramenta resulta de gran utilidade para o control de calidade na produción de resina e para o desenvolvemento de novos produtos.
- **Fortalecemento da colaboración entre os actores do sector:** A colaboración entre os diferentes socios do proxecto foi fundamental para o éxito das investigacións. O intercambio de coñecementos e experiencias permitiu abordar de forma máis eficiente os desafíos expostos e xerou sinerxias que enriqueceron o proxecto.
- **Contribución ao coñecemento científico:** Os resultados deste proxecto xeraron novo coñecemento sobre a resina e as súas aplicacións, o que permitiu avanzar na investigación neste campo.

En resumo, o proxecto logrou avanzar significativamente na caracterización e valorización da resina, abrindo novas oportunidades para o desenvolvemento de produtos sostibles e competitivos baseados neste recurso natural.

3.4 VALORACIÓN DOS BENEFICIOS QUE PROPORCIONA A APLICACIÓN DOS RESULTADOS DO PROXECTO E/OU AS SÚAS POSIBILIDADES DE TRANSFERENCIA

A aplicación dos resultados do proxecto PICARE ofrece múltiples beneficios, tanto a nivel económico como ambiental e social. A transferencia de coñecemento e tecnoloxía xerada no proxecto é fundamental para garantir a súa sustentabilidade a longo prazo e para maximizar o seu impacto no sector resineiro.

Beneficios directos:

Os beneficios directos están relacionados coa consecución dos obxectivos alcanzados no proxecto:

- **Mellora da calidade e valorización da resina:** Grazas á caracterización detallada e á implementación de modelos predictivos, logrouse obter unha resina de maior calidade e con propiedades máis homoxéneas. Isto permite incrementar o valor de venda da materia prima e posicionala en mercados máis esixentes.
- **Optimización dos procesos produtivos:** A industria de primeira transformación pode beneficiarse da información xerada no proxecto para optimizar os seus procesos produtivos e reducir custos. A posibilidade de seleccionar lotes de resina con características específicas permite adaptar a produción ás necesidades dos clientes finais.
- **Ampliación dos mercados:** O mellor coñecemento das propiedades da resina e a capacidade de garantir a súa calidade abren novas oportunidades de mercado para a resina e os seus derivados. Pódense desenvolver novos produtos con valor engadido e conquistar novos segmentos de mercado.
- **Sustentabilidade ambiental:** A proposta contribúe á sustentabilidade ambiental ao fomentar a xestión forestal sostible e a valorización de produtos forestais non madeirables.
- **Desenvolvemento rural:** A mellora da rendibilidade das explotacións forestais beneficia aos propietarios forestais e contribúe ao desenvolvemento das zonas rurais.

Posibilidades de transferencia:

- **Transferencia de tecnoloxía:** A tecnoloxía desenvolvida no proxecto, como os modelos predictivos baseados en espectroscopía NIRs, pode ser transferida a outras empresas do sector, facilitando a adopción de prácticas máis eficientes e sostibles.
- **Creación de materiais didácticos:** Os materiais didácticos xerados no proxecto permiten transferir os coñecementos adquiridos a diferentes actores da cadea de valor, desde produtores forestais ata técnicos e investigadores.
- **Creación de redes de colaboración:** A colaboración establecida entre os diferentes socios do proxecto pode servir como base para a creación de redes de colaboración máis amplas, facilitando o intercambio de coñecementos e experiencias.

- **Desenvolvemento de novos produtos e aplicacións:** Os resultados do proxecto poden servir de base para o desenvolvemento de novos produtos e aplicacións da resina, como biomateriais, compostos e produtos químicos.

Impacto a longo prazo:

A longo prazo, a aplicación dos resultados do proxecto pode xerar un impacto positivo no sector resineiro, contribuíndo a:

- **Aumentar a competitividade do sector:** Ao mellorar a calidade da resina e a eficiencia dos procesos produtivos, auméntase a competitividade do sector a nivel nacional e internacional.
- **Fomentar a innovación:** O proxecto demostrou a importancia da investigación e a innovación para o desenvolvemento do sector resineiro.
- **Crear emprego e riqueza:** A mellora da competitividade do sector pode xerar novos empregos e oportunidades de negocio.
- **Fortalecer o tecido produtivo rural:** A valorización da resina contribúe ao desenvolvemento das zonas rurais e a fixar a poboación no medio rural.
- **Desenvolvemento de novos produtos:** Explorar novas aplicacións da resina en sectores como a cosmética, a farmacéutica e os biomateriais.
- **Optimización dos procesos de produción:** Identificar as mellores prácticas para obter resinas de alta calidade e reducir o impacto ambiental.
- **Creación dunha rede de valor:** Fomentar a colaboración entre os diferentes actores da cadea de valor para impulsar o desenvolvemento dun sector resineiro máis sostible e competitivo.

3.5 POSIBLES NOVOS PROXECTOS QUE PUIDESEN XURDIR

A elección dos novos proxectos que poderían xurdir a partir dos resultados de PICARE dependerá de diversos factores, como as tendencias do mercado, as necesidades da industria, a dispoñibilidade de recursos e as prioridades de investigación. Tal e como se mencionou no informe, é fundamental establecer alianzas estratéxicas con empresas, centros de investigación e universidades para abordar estes novos desafíos e maximizar o impacto da investigación no sector resineiro.

Grazas aos datos e ás alianzas establecidas durante o desenvolvemento do GO PICARE, xa se iniciaron novos proxectos de investigación que se nutren dos resultados obtidos. Algúns exemplos son:

- **GO RESFO (Resina, fortalezas e oportunidades de mercado):** Este Grupo Operativo, a nivel autonómico, pretende optimizar o proceso industrial de destilación da resina en envase pechado e caracterizar os parámetros de calidade que lle confire esta metodoloxía para o deseño de estratexias de *marketing* que posicionen a resina natural e impulsen un sector competitivo. A investigación céntrase en tres eixos principais:
 - Estudo de variables involucradas nos procesos de destilación que garantan un maior rendemento e unha calidade superior dos produtos obtidos.
 - Caracterización exhaustiva dos parámetros de calidade da resina natural galega, identificando aqueles atributos que a diferencian e posicionan como un produto único no mercado.
 - Creación dunha marca colectiva e desenvolvemento de estratexias específicas e adaptadas ao sector.
- **Proxecto CARES (Castaña y resina como aprovechamiento multifuncional para impulsar la gestión forestal activa y el desarrollo rural en el noroeste peninsular):** Este proxecto, a nivel nacional, inclúe actividades relacionadas coa avaliación e viabilidade da marca "RESINA NATURAL DE EUROPA", que se basean na investigación de parámetros de calidade da resina e os seus derivados realizada no GO PICARE.

3.6 IMPACTO SOCIAL, MEDIOAMBIENTAL E ECONÓMICO DOS RESULTADOS DO PROXECTO

O proxecto PICARE representa un fito na valorización da resina de *Pinus pinaster*, abrindo novas perspectivas para o desenvolvemento dun sector forestal máis sostible e competitivo. O proxecto xerou un impacto significativo en diversos ámbitos, transformando a forma en que se entende e aproveita a resina de piñeiro. A continuación, detállase o impacto social, ambiental e económico dos resultados obtidos:

Impacto esperado do OBXECTIVO 1:

- **Incrementar o valor engadido da resina de piñeiro:** Ao coñecer as demandas do mercado e optimizar a calidade da materia prima, poderase obter un prezo máis elevado pola resina.
- **Fomentar a competitividade do sector resineiro:** Ao mellorar a calidade e a consistencia da resina producida, poderase acceder a novos mercados e competir con produtos doutras orixes.
- **Promover o desenvolvemento sostible:** Ao optimizar os procesos de produción e reducir o impacto ambiental, contribuírase á sustentabilidade do sector forestal.

Este proxecto representa unha oportunidade única para posicionar a resina de piñeiro como un produto de alta calidade e valor engadido, contribuíndo ao desenvolvemento económico e social das rexións produtoras.

Impacto esperado do OBXECTIVO 2:

- **Valorización do sector forestal:** Ao profundar no coñecemento da resina e as súas propiedades, valorizouse o sector forestal, especialmente en zonas onde o *Pinus pinaster* é unha especie predominante. Isto contribuíu a mellorar a percepción social da actividade forestal e a fomentar a súa sustentabilidade. Os resultados amosaron unha maior incidencia do factor ambiental fronte ao xenético, polo que se poden establecer zonas con mellor produtividade e facer do aproveitamento da resina un complemento á actividade forestal.
- **Fomento da investigación:** O proxecto impulsou a investigación no ámbito forestal e xerou coñecemento científico que pode ser aplicado noutros proxectos e sectores. Todo este coñecemento xerado abre camiño para continuar profundando nas calidades da resina para determinados sectores industriais.

Impacto esperado do OBXECTIVO 3 e 4:

- **Mellora da competitividade do sector:** A implementación dunha metodoloxía rápida e precisa para determinar a calidade da resina permite aos produtores e transformadores tomar decisións máis informadas, mellorando a competitividade do sector a nivel nacional e internacional.

- **Valorización do traballo dos produtores forestais:** Ao recoñecer a importancia da calidade da resina e ao ofrecer ferramentas para valorizala, valorizouse o traballo dos produtores forestais e contribuíuse a mellorar a súa situación económica.



Applications of *Pinus*
sp. resin and derivatives
in the production of
biofertilizers and
products to control
pests and diseases



FORESIN

FORESIN is an environmental engineering and consulting company that aims to generate synergies between the forestry sector and sustainable waste management.

It is committed to research and innovation as a fundamental tool to find solutions to the challenges posed by sustainable forestry and environmental management.

More specifically, with regard to the development of the resin sector within the framework of the bioeconomy, the fight against climate change and waste management in accordance with the principles of the circular economy.

It participates as a coordinating and collaborating entity in various research and innovation projects, at the regional and national levels.



**Érika Martínez
Carreira**
C.E.O. Foresin



**María Escudeiro
Rossignoli**
Forestry Technical Engineer
– Esp. Environmental
Management and
Sustainability

FORESIN and CETEMAS have been working on different projects that involved:

- ✓ Improving of resin maker conditions
- ✓ Improving technical work (impact on the yield & profitability)
- ✓ Improving resin and derivates quality (rosin and turpentine)

**Mechanized tapping methods
Resin collected in a closed system**



**Plan de Recuperación,
Transformación
y Resiliencia**



**Financiado por
la Unión Europea**
NextGenerationEU



Identification and evaluation of resin physicochemical properties and derivatives

These are essential to determine the quality and suitability of the products for its end use

Rosin

Acid index
Colour Gardner scale
Cristalization time & height
Acids composition



Turpentine

Refraction index
Terpenes profile (GC)





Identification and evaluation of resin physicochemical properties and derivatives

These are essential to determine the quality and suitability of the products for its end use



Impurities reduction
(closed collection)



Increasing turpentine %
(evaporation losses reduction)



Physicochemical properties improving
(rosin colour, % terpenes)



Identification and evaluation of resin physicochemical properties and derivatives

These are essential to determine the quality and suitability of the products for its end use



Obtain a higher quality resin that offers characteristics to second processing industrial sectors that allow them to develop new and more ecological products by replacing components derived from petroleum



The products that can be developed with resin derivatives based on the characterization of rosin and turpentine itself and that may be interesting for your industry are the following:

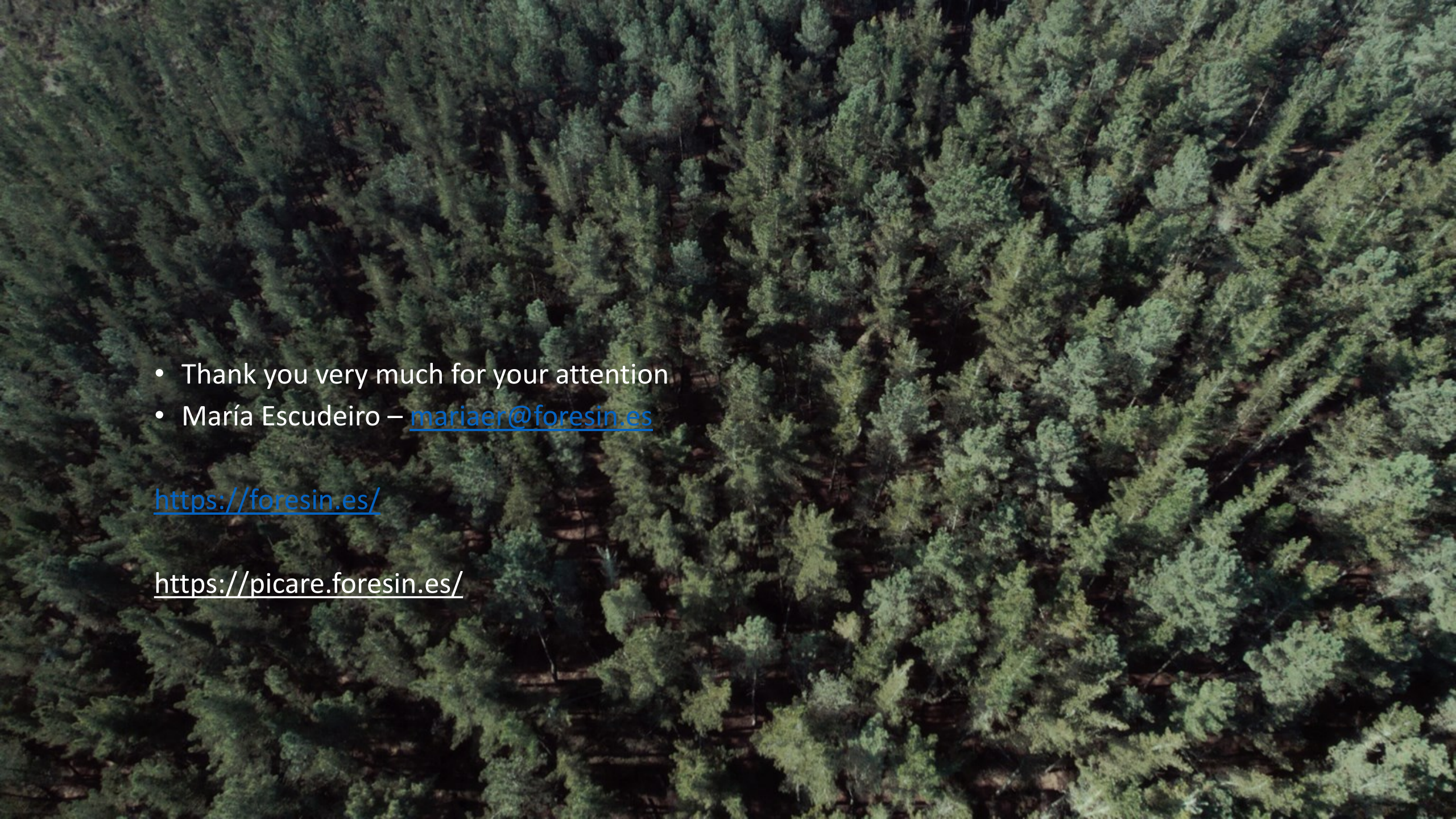
- Fertilizers with an organic component.*
- Products for pest control.*

In addition, it has been investigated that due to its properties, rosin could be used in particles to release active ingredients for agricultural use in the encapsulation of functional agents.



There are a number of questions that we would like to bring to your industry that would help us in our research:

- ✓ **Do you currently used resin & derivatives for products development?**
- ✓ **What physicochemical parameters do you consider important or critical for product development?** *(acid index, colour, resin acids composition and crystallization in rosin and terpenes profile in turpentine)*
- ✓ **Is there any determining or exclusive parameter?**
- ✓ **Are there any other basic properties (physical or chemical) of the turpentine/rosin that you consider important for the transformation process in your industry?**
- ✓ **Do you think it could be valuable that high quality resin derivatives (rosin& turpentine) were commercialized under some kind of quality seal or certification that will contribute to valuing this raw material and the final product manufactured?**
- ✓ **Would ADAMA pay higher rosin price if it is assured that it contains certain parameters that, in principle, would increase the value of their final product or save costs in its manufacturing?**

- 
- Thank you very much for your attention
 - María Escudeiro – mariaer@foresin.es

<https://foresin.es/>

<https://picare.foresin.es/>

CUESTIONARIO INDUSTRIA SOBRE PARÁMETROS DE CALIDAD

CONTEXTO. El grupo operativo PICARE “Revalorización de los pinares gallegos a través de la calidad de la resina” nace con el fin de dar apoyo para el desarrollo del sector resinero gallego, proporcionando un impulso definitivo al sector, revitalizando y revalorizando las masas de pino mediante una resina de calidad caracterizada y clasificada para diferentes aplicaciones. El equipo de trabajo PICARE está coordinado por la empresa Sinergias Sostenibles Resiforest SL (FORESIN) y conformado por la Misión Biológica de Galicia, entidad perteneciente al Centro Superior de Investigaciones Científicas (MBG-CSIC), el Centro de Investigación Forestal de LOURIZÁN, perteneciente a la Axencia Galega de Calidade Alimentaria (CIF LOURIZÁN-AGACAL), la Fundación Centro Tecnológico y de la Madera (CETEMAS), las empresas Xagoaza Pinaster SL y Transformación Agraria (TRAGSA) y como profesional libre, Roberto Alfonso Touza.

El fin fundamental es profundizar en los principales factores que afectan a las propiedades y la calidad de la resina, buscando revalorizar la materia prima a través de la optimización de sus propiedades químicas y físicas. Se persigue así impulsar un sector productivo competitivo, sostenible y atractivo que complemente la productividad maderera.

OBJETIVO – El objetivo de la presente encuesta es recompilar los parámetros de calidad buscados por la industria de primera y segunda transformación de distintos ámbitos para determinar las características físicas y químicas objetivo a conseguir en la materia prima producida en el monte.

COLABORADORES – Cubriendo este cuestionario, la industria a la que representa será registrada como “colaboradora del GO” siendo identificada como tal en toda la divulgación relacionada con este objetivo, así como con el nombramiento en la realización de los manuales de buenas prácticas que se pretenden realizar al final de los trabajos del GO de todas aquellas industrias que colaboraron de alguna manera a poder alcanzar estos objetivos. En caso de que no quieran este tratamiento quedará únicamente registrada en nuestros archivos internos para la consecución del objetivo del proyecto de investigación.

CONFIDENCIALIDAD – Todos los datos recibidos por parte de los participantes en esta encuesta serán tratados de manera confidencial por parte del G.O, con un fin estrictamente relacionado con los objetivos del proyecto de investigación para el cual se solicitan.

1. Tipo de industria a la que representa y origen de la materia prima:
 - A. Industria de primera transformación.
 - B. Industria de segunda transformación.

2. Porcentaje que representan las resinas/productos derivados de ellas por su Origen
 - A. Resina de Galicia
 - B. Resina Española no Gallega
 - C. Resina de otros países
 - D. Desconozco el origen de la resina porque no lo creo relevante en nuestros procesos productivos

3. La empresa a la que pertenece realiza (marcar las actividades que realice):
 - A. Resinación en campo (A.1. Pica tradicional A.2. Pica mecanizada A.2. Envase cerrado A.3. Envase abierto A.3. Ambos)
 - B. Comercialización de resina sin destilar
 - C. Destilación y obtención de colofonia y trementina
 - D. Comercialización de colofonia y trementina a industria de 3º transformación
 - E. Obtención de subproductos a partir de colofonia y derivados
 - F. Obtención de subproductos a partir de trementina y derivados

4. ¿Cómo cree que pueden influir en la destilación los siguientes parámetros que podemos encontrar en la resina antes de entrar en los procesos de filtrado? *Escala de valores; 1 (no influye) - 5 (influye mucho).*
 - A. Presencia de impropios. 1 – 2 – 3 – 4 – 5 – NS/NC
 - B. Cantidad de agua que contiene la resina. 1 – 2 – 3 – 4 - 5 - NS/NC
 - C. ¿hay alguna otra propiedad básica de la resina en bruto que considere importante para el proceso de transformación de su industria?
En caso de respuesta afirmativa Indicar cuales

5. ¿Qué influencias tienen para ustedes los siguientes parámetros de las resinas sobre los subproductos que se obtienen tras la destilación de la resina (colofonia y trementina)? *Escala de valores; 1 (nada) - 5 (mucho).*
 - A. Color. 1 – 2 – 3 – 4 - 5
 - B. Cristalización. 1 – 2 – 3 – 4 - 5
 - C. Opacidad. 1 – 2 – 3 – 4 - 5
 - D. Densidad. 1 – 2 – 3 – 4 - 5

- E. Índice de refracción. 1 – 2 – 3 – 4 - 5
- F. índice de acidez. 1 – 2 – 3 – 4 - 5
- G. Punto de cristalización de la colofonia. 1 – 2 – 3 – 4 - 5
- H. Punto de reblandecimiento. 1 – 2 – 3 – 4 - 5
- I. Contenido en α pineno de la trementina. 1 – 2 – 3 – 4 - 5
- J. Contenido en β pineno de la trementina. 1 – 2 – 3 – 4 - 5
- K. Contenido de ácido abiético de la colofonia. – 2 – 3 – 4 - 5
- L. ¿Hay alguna otra propiedad básica (física o química) de la trementina/colofonia que considere importante para el proceso de transformación de su industria?

En caso afirmativo indicar cuales _____

- 6 Sabiendo que estos parámetros pueden ser diferentes en función del ambiente, del método de extracción de la resina, de la especie y/o de la procedencia a resinar ¿Cómo cree usted que influye en la elaboración de los productos finales la existencia o no de caracterización en los siguientes supuestos?:

- A- Considera que el uso de colofonia derivada del proceso de destilación de resina caracterizada de origen (según los parámetros que la componen) o sin caracterizar

- 1 – es indiferente.
- 2 - apenas influye.
- 3 - influye, pero se puede contrarrestar sin problema con procesos internos, y sin coste a mayores.
- 4 - influye, pero se puede contrarrestar sin problema con procesos internos, pero con coste a mayores.
- 5 - influye bastante y la no caracterización encarece los procesos industriales.
- 6 – NS/NC

- B- Considera que el uso de Trementina derivada del proceso de destilación de resina caracterizada de origen (según los parámetros que la componen) o sin caracterizar

- 1 - es indiferente.
- 2 - apenas influye.
- 3 - influye, pero se puede contrarrestar sin problema con procesos internos, y sin coste a mayores.
- 4 - influye, pero se puede contrarrestar sin problema con procesos internos, pero con coste a mayores.

5 - influye bastante y la no caracterización encarece los procesos industriales.

6 – NS/NC

- 7 La empresa a la que pertenece ¿realiza alguna caracterización de la resina o de los productos obtenidos en la destilación? :
- A. % de colofonia y trementina en la resina
 - B. Acidez de la resina
 - C. Presencia de agua en la resina
 - D. Parámetros de caracterización de la colofonia
 - D.1. Color
 - D.2. Índice de acidez
 - D.3. Perfil de ácidos (abiético, pimárico, isopimárico, palústrico, dehidroabiético, neoabiético)
 - D.4. Tiempo y altura de cristalización
 - D.5. Punto de reblandecimiento
 - D.6. Otros (indicar):
 - E. Parámetros de caracterización de la trementina
 - E.1. Densidad
 - E.2. Índice de refracción
 - E.3. Desviación óptica (poder rotatorio)
 - E.3. Contenido en α & β pineno
 - F. ¿Caracteriza algún otro elemento diferente a los indicados? En caso afirmativo, indica cuales _____
- 8 ¿Alguno de sus proveedores les ofrece certificación de los valores de los parámetros de la resina o de los productos obtenidos en la destilación indicados en el punto anterior? Si es sí, de cuales
- 9 Le parecería relevante para el proceso de elección de una resina o de un producto derivado de ella que un productor certificase determinados parámetros de calidad de la resina o de un derivado de la Resina incluidos en la pregunta 7?.-
¿Por cuales estaría dispuesto a pagar por ello?
- 10 Investigaciones recientes (GO ACREMA; GO RESINLAB) indican que hay diferencias entre especies de pinos en los parámetros fisicoquímicos anteriormente mencionados,
- ¿Alguno de sus proveedores le informan del origen de las resinas de las que obtienen los productos que ustedes adquieren?
 - ¿Tiene alguna preferencia por el origen de la resina que incorporan los productos derivados de ellas que utiliza en sus procesos?
 - En una escala del 1 al 5, ¿cómo calificaría el diferencial de calidad de las resinas gallegas en comparación con las que actualmente utiliza?
- 11 ¿Cree que sería relevante para su compañía diferenciar la resina (o los productos transformados de esta) que entra en su fábrica en función de la especie de la que procede?

- 12 ¿Cree que su empresa empezaría a diferenciar la entrada en fábrica de lotes de resina de diferentes propiedades fisicoquímicas (o de productos derivados de ellas) si investigaciones contrastadas les demostrasen que esto repercutiría de alguna manera en el proceso industrial?
- 13 ¿Cree que la caracterización previa podría ahorrarles costes, o ganar eficiencia, en el proceso de destilación o en el proceso industrial en general? Si la respuesta es sí, ¿Podría indicarnos alguno de los procesos en los que ahorraría?
- 14 ¿Cree que se podrían determinar un conjunto de parámetros que permitirían caracterizar una determinada resina como “resina de calidad premium” para su sector?
- 15 En base a un uso final determinado, Marque si cree que la industria de 2 y/o 3ª transformación podría valorar alguno de los siguientes elementos pagando más por ellos
 - Distintivo/certificación resina eco
 - Distintivo/certificación resina de calidad premium.
 - Distintivo/certificación de resina ibérica/nacional.
 - Distintivo/certificación resina de Galicia
- 16 ¿Estaría dispuesto a colaborar en un proyecto prueba de concepto para determinar en que medida el origen de las resinas podría mejorar sus procesos productivos o conseguir alcanzar un producto terminado de mayor calidad?
- 17 En relación a los siguientes elementos, puntúe del 1 al 5 la influencia de los mismos sobre la posibilidad de pagar más a algún proveedor (1. Ninguna - 5. mucha) podrían hacer que estuviera dispuesto a pagar más a algún proveedor por su producto?
 - A. Certificación de origen.
 - B. Certificaciones de parámetros específicos.
 - C. Certificación como producto Vegano
 - D. Trazabilidad del producto adquiridos.
 - E. Características y material utilizado en el envase (seguridad que no existen determinadas trazas...)
 - F. Características y material utilizado en el embalaje.
 - G. Volumen de partida mínima de compra
 - H. Flexibilidad y rapidez en los pazos de entrega.
 - I. En caso de existir otros factores que pudieran incidir en la compra y/o el precio a pagar por ella indíquelos por favor _____
- 18 ¿A su entender, cuáles serían los principales desafíos para integrar resinas gallegas en su cadena de producción actual?
- 19 ¿Cree importante que se aumenten las campañas de divulgación de cara a un consumidor final de un producto “eco” o de proximidad, para conseguir esta valorización de toda la cadena de suministro?

PICARE se encuadra dentro de las ayudas para la ejecución de proyectos de los grupos operativos de la Asociación Europea de Innovación (AEI), cofinanciadas con el Fondo Europeo Agrícola de Desarrollo Rural (FEADER) en el marco del Programa de Desarrollo Rural (PDR) de Galicia 2014-2020.

El Grupo Operativo “Revalorización de los pinares gallegos a través de la calidad de la resina” está financiado en un 100 % y fue dotado de una cantidad de 178.000 euros para ejecutar durante las anualidades 2022, 2023 y 2024.



CUESTIONARIO INDUSTRIA SOBRE PARÁMETROS DE CALIDAD

CONTEXTO. El grupo operativo PICARE “Revalorización de los pinares gallegos a través de la calidad de la resina” nace con el fin de dar apoyo para el desarrollo del sector resinero gallego, proporcionando un impulso definitivo al sector, revitalizando y revalorizando las masas de pino mediante una resina de calidad caracterizada y clasificada para diferentes aplicaciones. El equipo de trabajo PICARE está coordinado por la empresa Sinergias Sostenibles Resiforest SL (FORESIN) y conformado por la Misión Biológica de Galicia, entidad perteneciente al Centro Superior de Investigaciones Científicas (MBG-CSIC), el Centro de Investigación Forestal de LOURIZÁN, perteneciente a la Axencia Galega de Calidade Alimentaria (CIF LOURIZÁN-AGACAL), la Fundación Centro Tecnológico y de la Madera (CETEMAS), las empresas Xagoaza Pinaster SL y Transformación Agraria (TRAGSA) y como profesional libre, Roberto Alfonso Touza.

El fin fundamental es profundizar en los principales factores que afectan a las propiedades y la calidad de la resina, buscando revalorizar la materia prima a través de la optimización de sus propiedades químicas y físicas. Se persigue así impulsar un sector productivo competitivo, sostenible y atractivo que complemente la productividad maderera.

OBJETIVO – El objetivo de la presente encuesta es recompilar los parámetros de calidad buscados por la industria de primera y segunda transformación de distintos ámbitos para determinar las características físicas y químicas objetivo a conseguir en la materia prima producida en el monte.

COLABORADORES – Cubriendo este cuestionario, la industria a la que representa será registrada como “colaboradora del GO” siendo identificada como tal en toda la divulgación relacionada con este objetivo, así como con el nombramiento en la realización de los manuales de buenas prácticas que se pretenden realizar al final de los trabajos del GO de todas aquellas industrias que colaboraron de alguna manera a poder alcanzar estos objetivos. En caso de que no quieran este tratamiento quedará únicamente registrada en nuestros archivos internos para la consecución del objetivo del proyecto de investigación.

CONFIDENCIALIDAD – Todos los datos recibidos por parte de los participantes en esta encuesta serán tratados de manera confidencial por parte del G.O, con un fin estrictamente relacionado con los objetivos del proyecto de investigación para el cual se solicitan.

CUESTIONARIO

1. Tipo de producto que realiza su empresa:
2. Indique del 1 al 5 que relevancia tiene el uso de productos derivados de las resinas en la calidad/características técnicas de los productos en los que los utiliza
Escala de valores; 1 (no influye) - 5 (influye mucho).
3. Indique del 1 al 5 que relevancia tiene el uso de productos derivados de las resinas en la el coste de productos en los que los utiliza: *Escala de valores; 1 (no influye) - 5 (influye mucho).*
4. En relación a la resina (o los productos derivados de la misma) que utiliza en sus proceso productivo:
 - A En todos los procesos/ productos utilizamos resina natural o productos derivados de resinas naturales
 - B En todos los procesos/ productos utilizamos resina derivada de hidrocarburos o productos derivados de resinas procedentes de hidrocarburos.
 - C En algunos procesos producto/ utilizamos resina derivada de hidrocarburos (o productos derivados de ellas) y en otros utilizamos resinas naturales (o procesos derivados de ellas)

En caso de marcar C indicar porque escogen un tipo u otro o si les es indiferente:

5. ¿Valore del 1 al 5 los motivos por el que escogen una u otra?
 - A Resulta indiferente utilizar una u otra
 - B Propiedades físico/químicas.
 - C Precio.
 - D Rendimiento.
 - E Disponibilidad asegurada de producto.
 - F Necesidad para certificaciones eco
6. ¿Podría en este momento, substituir en su industria, la resina sintética por resina natural? ¿tendría que hacer cambios en su proceso productivo?

7. ¿La resina sintética que usan (o sus derivados), o las naturales, tiene algún componente limitante en la fabricación de su producto final? ¿Tienen un listado de componentes limitantes?

8. ¿Conoce el origen de la materia prima que usa en la elaboración de sus productos?:

A. No

B. Si

Si es Si:

A % Origen de la materia prima Nacional/Ibérica.

B % Origen de la materia prima: Internacional

Países:

9. ¿Tienen en cuenta alguno de estos parámetros a la hora de elegir un derivado u otro de la resina?

Escala de valores; 1 (nada) - 5 (mucho).

A. Color. 1 – 2 – 3 – 4 - 5

B. Cristalización. 1 – 2 – 3 – 4 - 5

C. Opacidad. 1 – 2 – 3 – 4 - 5

D. Densidad. 1 – 2 – 3 – 4 - 5

E. Índice de refracción. 1 – 2 – 3 – 4 - 5

F. Índice de acidez. 1 – 2 – 3 – 4 - 5

G. Punto de cristalización de la colofonia. 1 – 2 – 3 – 4 - 5

H. Punto de reblandecimiento. 1 – 2 – 3 – 4 - 5

I. Contenido en α pineno de la trementina. 1 – 2 – 3 – 4 - 5

J. Contenido en β pineno de la trementina. 1 – 2 – 3 – 4 - 5

K. Contenido de ácido abiético de la colofonia. – 2 – 3 – 4 - 5

¿Además de estos, existe algún otro parámetro que sea relevante para la elección de uno u otro de resina? Indicar Cual

(En aquellos parámetros valorados con 4 o 5 indicar en que radica esa importancia)

10. En base a un uso final determinado, ¿cree que su industria valoraría un derivado de la trementina o colofonia con alguno de los siguientes elementos diferenciales como para preferirlo y/o pagar más por él:

A Distintivo/certificación resina “eco” o “natural”

- B Distintivo/certificación resina de calidad premium certificada
 - C Distintivo/certificación resina de origen nacional/ibérica.
 - D Distintivo/certificación resina de origen gallego
11. ¿Estaría dispuesto a colaborar en un proyecto prueba de concepto para estudiar determinar en qué medida el uso de resinas naturales gallegas podría mejorar sus procesos productivos o conseguirle alcanzar un producto terminado de mayor calidad? ¿podrían hacerlo en su industria o tendrían que externalizar?
12. Además de las propias características compositivas, ¿ que elementos podrían hacer que estuviera dispuesto a pagar más a un proveedor por su producto?
- A. Certificación de determinados parámetros.
 - B. Trazabilidad.
 - C. Otros? Indicar _____
13. ¿Cuáles serían los principales desafíos para integrar resinas gallegas en su cadena de producción actual?
14. ¿Cree importante que se aumenten las campañas de divulgación de cara a un consumidor final de un producto “eco” o de proximidad, para conseguir esta valorización de toda la cadena de suministro?

FINANCIADO POR:

PICARE se encuadra dentro de las ayudas para la ejecución de proyectos de los grupos operativos de la Asociación Europea de Innovación (AEI), cofinanciadas con el Fondo Europeo Agrícola de Desarrollo Rural (FEADER) en el marco del Programa de Desarrollo Rural (PDR) de Galicia 2014-2020.

El Grupo Operativo “Revalorización de los pinares gallegos a través de la calidad de la resina” está financiado en un 100 % y fue dotado de una cantidad de 178.000 euros para ejecutar durante las anualidades 2022, 2023 y 2024.

EL MERCADO



PICARE
PINARES GALLEGOS - CALIDAD - RESINA

20 DE NOVIEMBRE DE 2024

Elaboración:

María Escudeiro (Foresin S.L.)

Erika Martínez (Foresin S.L.)

Isabel Dieguez (Universidade de Vigo)

Ana Isabel Gueimonde (Universidade de Vigo)

Andrés Mazaira (Universidade de Vigo)



INDICE

1.- Contextualización del mercado de las resinas..... 4

1.1.- El mercado de la resina natural 4

1.2.- El comercio mundial de los derivados de las resinas naturales 8

1.3.- El mercado español de los productos derivados de las resinas naturales 11

1.4.- La posición de las resinas gallegas en el mercado español de los productos derivados de las resinas naturales 16

Conclusiones de la contextualización del mercado 18

2.- ¿Qué características semana el mercado?..... 19

2.1.- Importancia de los parámetros previos..... 19

2.2.- Importancia de distintos parámetros de las resinas en los subproductos que se obtienen tras su destilación 21

2.3.- Incidencia de las certificaciones y otras características no fisicoquímicas en la elasticidad al precio 22

2.4.- Otras consideraciones 24

Conclusiones del estudio adhoc realizado 26

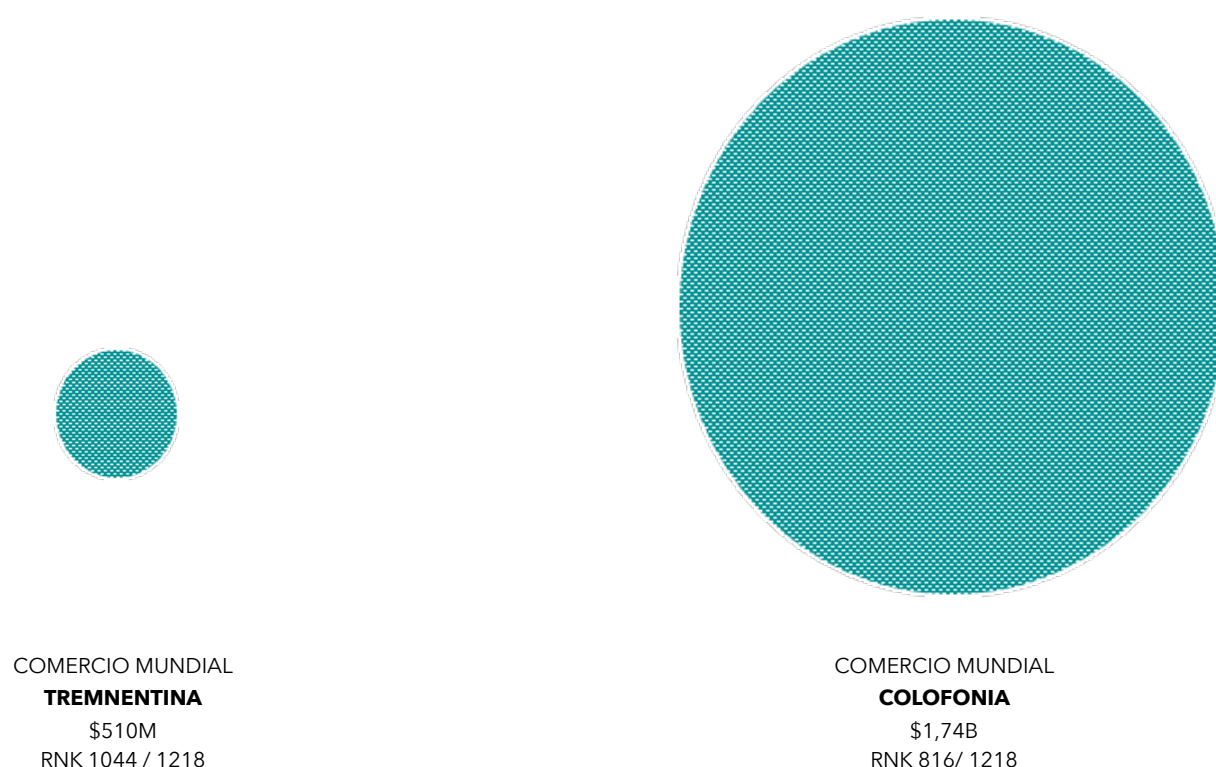
**Consideraciones finales. Posibles líneas de actuación...
..... 27**

Anexo 1.- Metodología del estudio realizado 29

1.- CONTEXTUALIZACION DEL MERCADO DE LAS RESINAS NATURALES

1.1 El mercado de la resina natural

Figura 1.- Valor del comercio mundial de las resinas naturales



Fuente: The Center for Collective Learning (CCL)

Los datos del mercado mundial de las resinas muestran una diferenciación significativa en valor comercial entre los dos principales productos de primera transformación: la trementina y la colofonia. La **trementina** y sus derivados ¹alcanza un comercio global de \$510 millones, ocupando la posición 1044 de 1218 productos en términos de valor de mercado.

En contraste, el valor del mercado mundial de la **colofonia** y sus derivados² es claramente superior, \$1.74 mil millones, y ocupa una posición más alta (816 de 1218). Esto indica el mayor valor de mercado de dicho producto, que deriva de su aplicabilidad en múltiples industrias, como las de

¹ Epígrafes incluidos en los identificadores 3805 del Sistema Armonizado de la Organización Mundial de Aduanas.

² Epígrafes incluidos en los identificadores 3806 del Sistema Armonizado de la Organización Mundial de Aduanas.

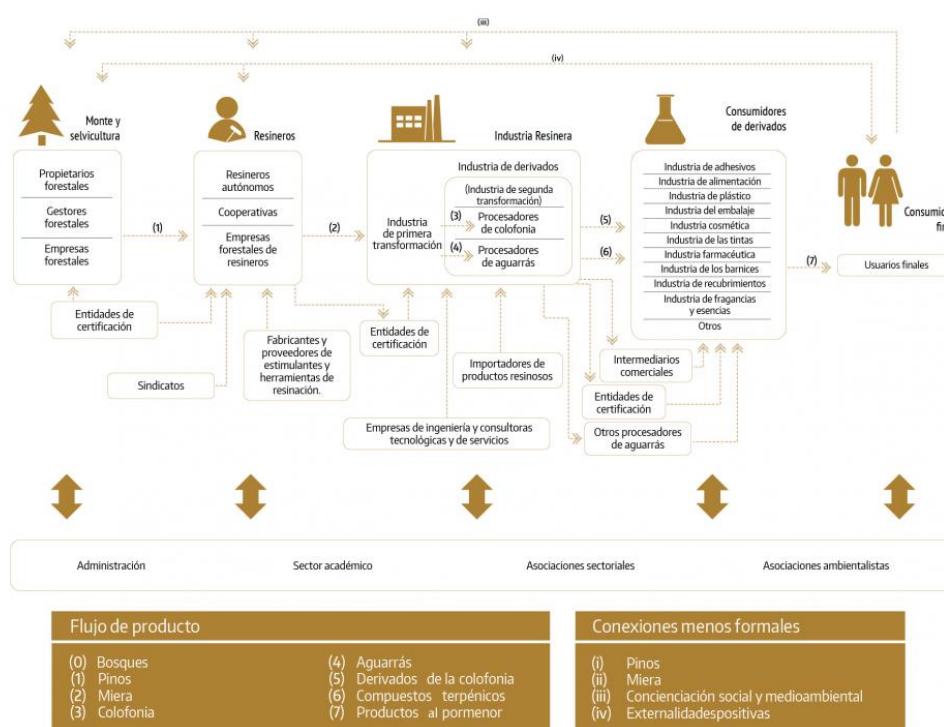
tintas, gomas y adhesivos, posicionándose como el componente de mayor valor en el mercado de oleorresinas.

Si analizamos el mercado de las resinas naturales y sus derivados, a nivel mundial, podemos caracterizarlo como **un mercado i) amplio y diverso ii) profundo, iii) estable/estancado y iv) complejo, con tensiones comerciales significativas** derivadas de su propia estructura y de la fortaleza industrial de los productores de productos sustitutivos.

Es un mercado **amplio y diverso**, dado el gran número de aplicaciones industriales en las que estos derivados se emplean principalmente como insumos intermedios auxiliares, integrándose en procesos productivos de una vasta gama de sectores industriales.

Con una **profundidad** que se refleja en su cadena valor compleja que incluye desde el sector primario de extracción de oleorresina en los bosques hasta su transformación y aplicación en múltiples procesos industriales, abarcando sectores tan diversos como adhesivos, pinturas, farmacéutica y cosmética; con una presencia también significativa del sector terciario que juega un papel clave en áreas como la investigación y certificación.

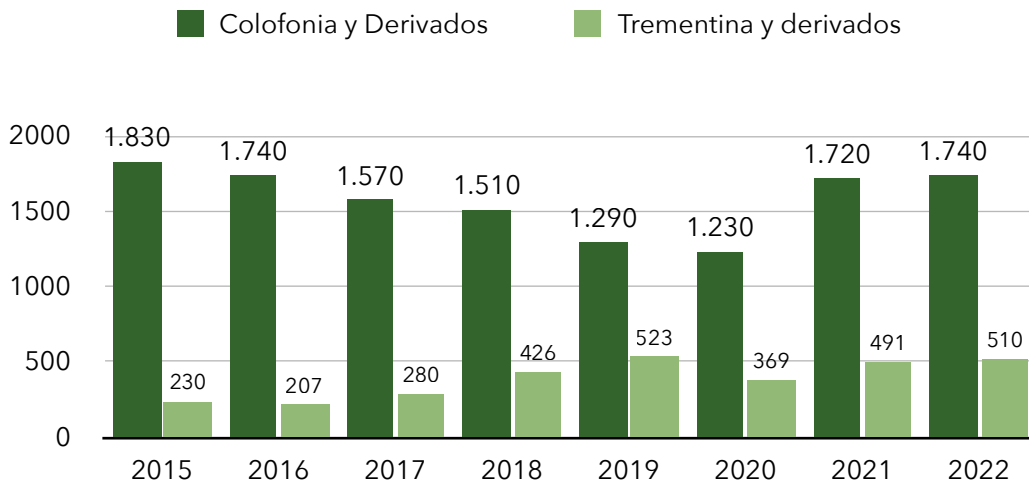
Figura 2.- Cadena valor de la resina



Fuente: esinacyl.es/contenido/la-cadena-valor-la-resina-natural

No obstante, a pesar de la extensión de posibilidades de uso y el crecimiento de la preocupación por la sostenibilidad tanto en el ámbito de los productos finales como de los insumos, el **mercado** mundial de las resinas naturales no acaba de despegar encontrándose **estancado/** ligeramente a la baja, en los últimos años.

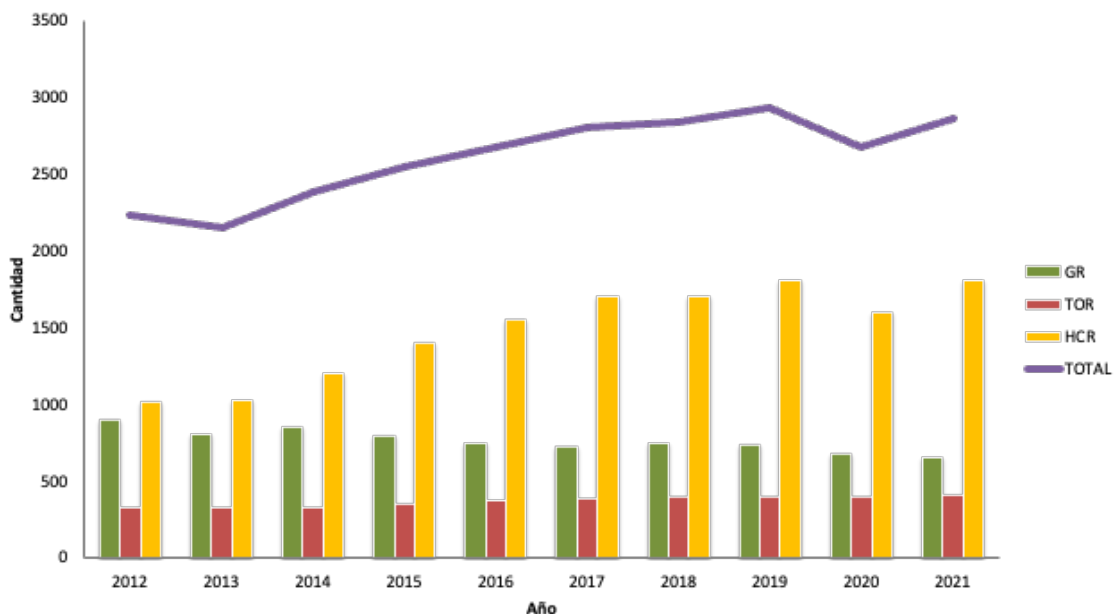
Gráfico 1.- Mercado Mundial (millones \$)



Fuente: Elaboración propia a partir de datos de The Center for Collective Learning (CCL)

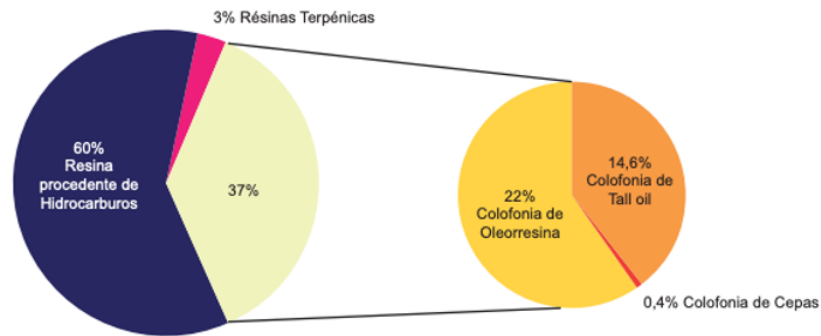
Este comportamiento contrasta con el crecimiento del mercado de su principal **producto sustitutivo: las resinas sintéticas derivadas de hidrocarburos** que ofrecen productos que se adaptan específicamente a las necesidades requeridas en los diferentes procesos en los que se utilizan, son más baratas y están disponibles en los volúmenes que se precisen.

Gráfico 2.- Evolución mercado mundial de resinas de colofonia (GR), Tal oil (TOR) y derivadas de hidrocarburos (HCR)



Fuente: Alex Cunningham.- Brazilian Pine Chemicals Institute

Gráfico 3.- Reparto del mercado de colofonia



Fuente: <https://resinanaturaleuropea.eu/sites/default/files/documents/mercados.pdf>

A la hora de abordar la dimensión y las posibilidades de crecimiento del mercado de productos derivados de las resinas naturales, debemos de tener presente que la expansión significativa del mismo es **compleja** ya que requiere la superación de desafíos tecnológicos y de desarrollo que no son sencillos, dadas las propias características y dimensiones de su ecosistema industrial actual.

Así, para que los productos derivados de resinas naturales puedan ser utilizados en aplicaciones avanzadas (por ejemplo las infusiones de resina en materiales compuestos, como ingrediente central capaz de aportar propiedades específicas en el ámbito de la cosmética y otros productos de cuidado personal, en el de la alimentación o en muchas otras) es esencial transformar la resina natural derivada de las coníferas en productos de segunda generación capaces de cumplir con las propiedades físico-químicas y las características específicas que dichos usos requieren.

Dicho proceso precisa de capacidades que permitan el desarrollo de pruebas, muestras y ensayos que puedan someter los productos desarrollados a exhaustivos estudios de validación, algo que es consustancial a las empresas químicas dedicadas a la producción y comercialización de productos derivados de resinas sintéticas. Estas compañías cuentan con los recursos financieros, el conocimiento técnico y el talento necesarios para crear productos que se adaptan continuamente a las cambiantes y cada vez más exigentes necesidades de sus clientes.

Por tanto, solo se podrá conseguir que este mercado aumente su valorización a través de la validación previa de la posible incorporación de productos derivados de resinas naturales para su uso en procesos tecnológicamente avanzados. Para lo que se requiere el desarrollo de una amplia gama de productos de segunda transformación que permitan competir en segmentos exigentes, con altos estándares de calidad y altas capacidades de generación de valor añadido, trasladando dicho proceso de multiplicación de valor a lo largo de toda la cadena productiva.

Esta realidad compleja se enmarca en una estructura de mercado caracterizada por una alta concentración de poder en muy pocos agentes, oligopólica, en las primeras etapas de transformación de la resina natural, con un poder considerable para influir en precios, condiciones de venta y estándares.

1.2 El comercio mundial de los productos derivados de resinas naturales³.

Las exportaciones de cuatro países: China, Portugal, Brasil y los EEUU supusieron más del 40% del mercado mundial de la colofonia y sus derivados en el año 2022. De ellos Brasil y EEUU se mantienen también dentro del grupo de los principales exportadores de trementina y sus derivados.

Figura 3.- Exportadores mundiales colofonia 2022

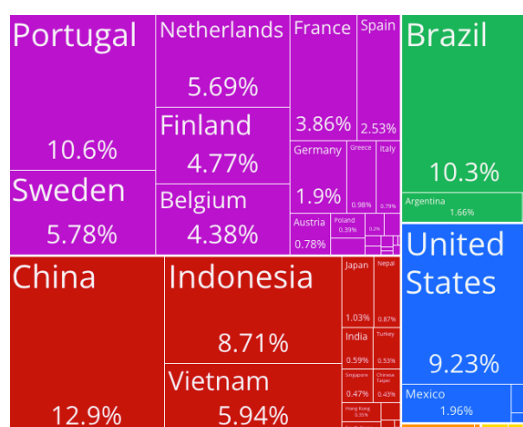
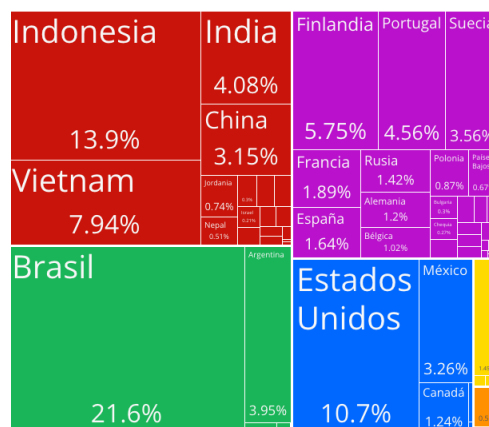


Figura 4.- Exportadores mundiales trementina 2022



Las importaciones se encuentran mucho más distribuidas en el caso de la colofonia que en el de trementina, suponiendo las importaciones indias más del 40% del total mundial

Figura 5.- Importadores mundiales colofonia 2022

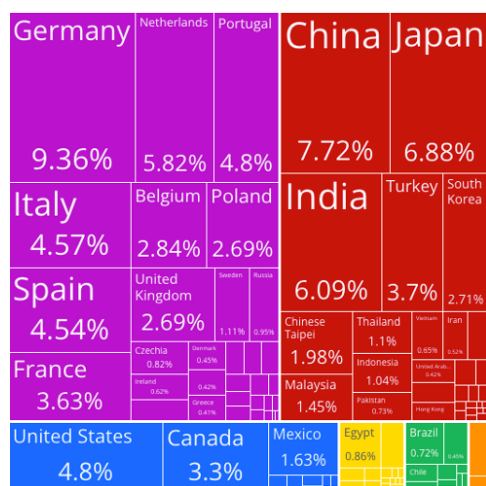
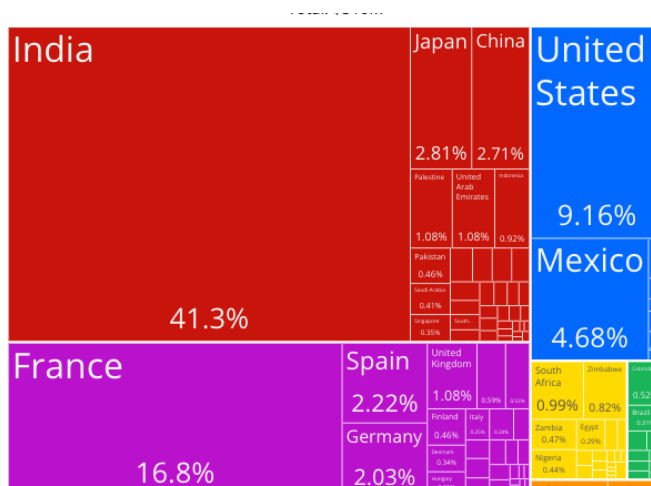


Figura 6.- Importadores mundiales trementina 2022



³ Fuente de todos los datos y gráficos de éste apartado: The Center for Collective Learning (CCL)

En cuanto a la situación del continente europeo en el contexto internacional, el mercado europeo de la colofonia y sus derivados presenta un claro deficit en su balanza de pagos; con un marcado liderazgo de Portugal en el ámbito de las exportaciones y de Alemania en el ámbito de las importaciones.

Figura 7.- Exportadores europeos colofonia 2022

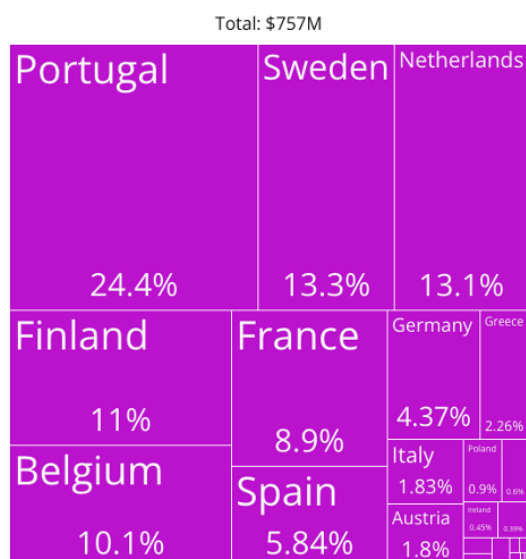
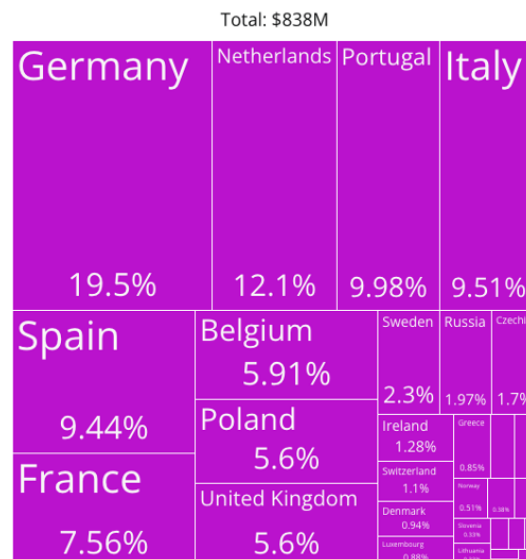


Figura 8.- Importadores mundiales colofonia 2022



Éste déficit comercial se observa también en el caso de la trementina y sus derivados, con unas cifras de comercio europeo mucho más modestas, con una clara presencia de los países nórdicos en el caso de las exportaciones (junto con Portugal) y de Francia en el de las importaciones.

Figura 9.- Exportadores europeos trementina 2022

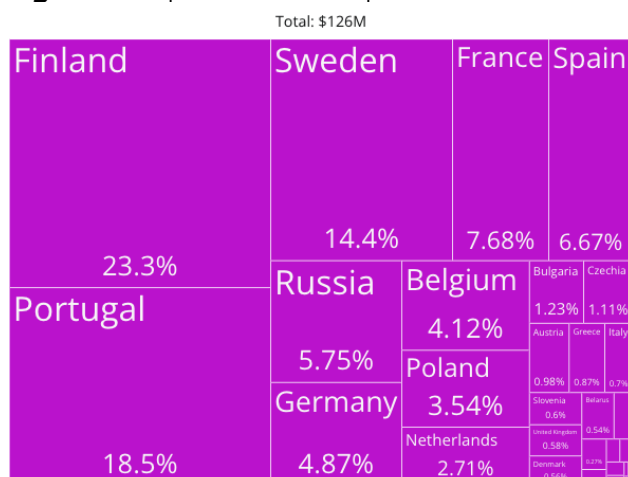
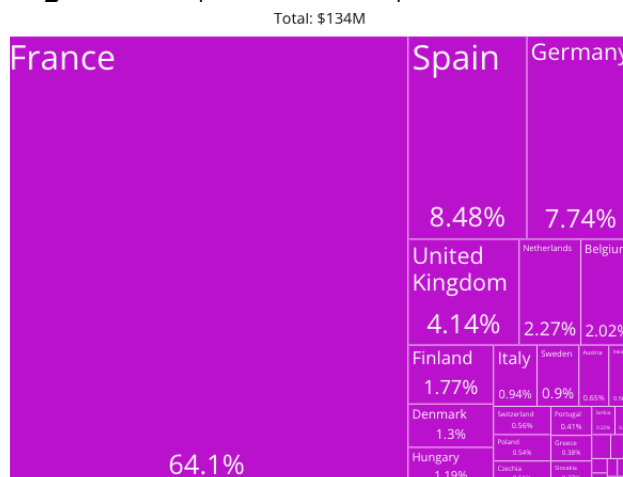


Figura 10.- Importadores europeos trementina 2022



Atendiendo a la tipología de productos, en el mercado de derivados de la colofonia a nivel mundial, las exportaciones se encuentran dominadas por la colofonia y las resinas derivadas de ellas, en el caso de las exportaciones españolas las gomas se sitúan a la cabeza de las exportaciones

Figura 11.- Reparto de las exportaciones mundiales de colofonias 2022



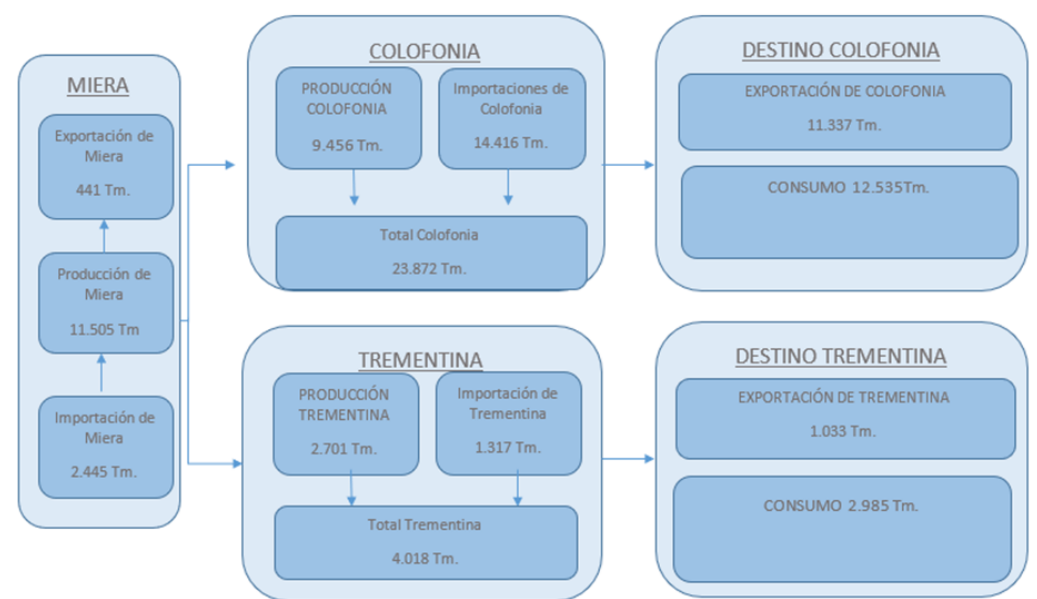
Figura 12.- Reparto de las exportaciones de colofonias españolas 2022



1.3 El mercado español de los productos derivados de resinas naturales.

Al igual que sucede a nivel mundial y europeo, el mercado español de la colofonia y sus derivados posee una mayor relevancia que el de la trementina y sus derivados, existiendo un significativo déficit comercial en ambos, lo que supone la existencia de una oportunidad de mercado.

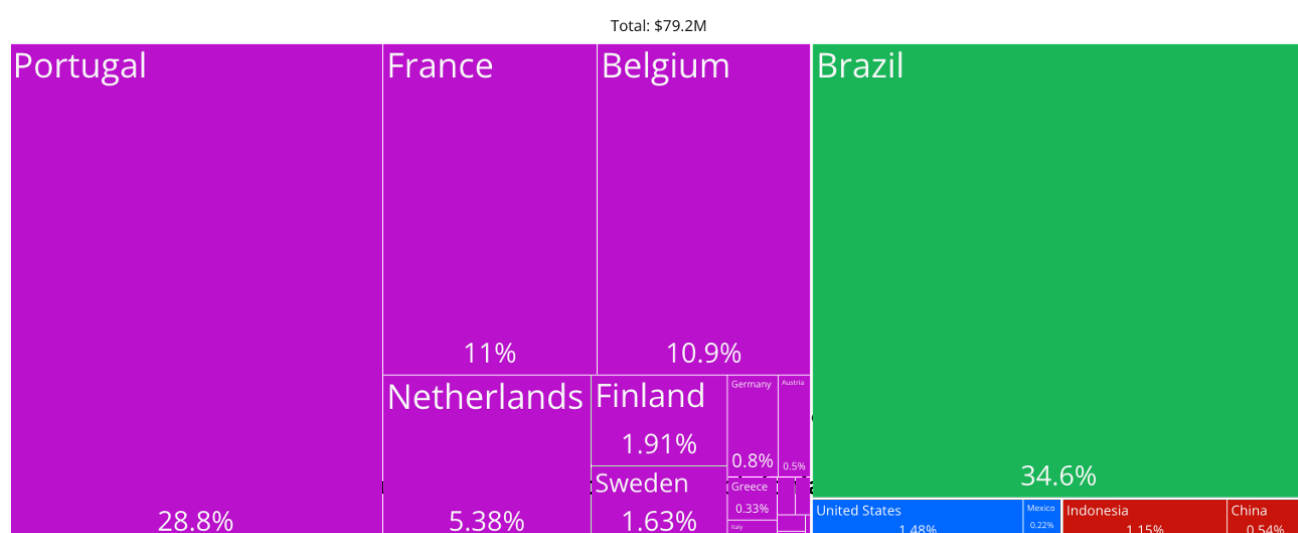
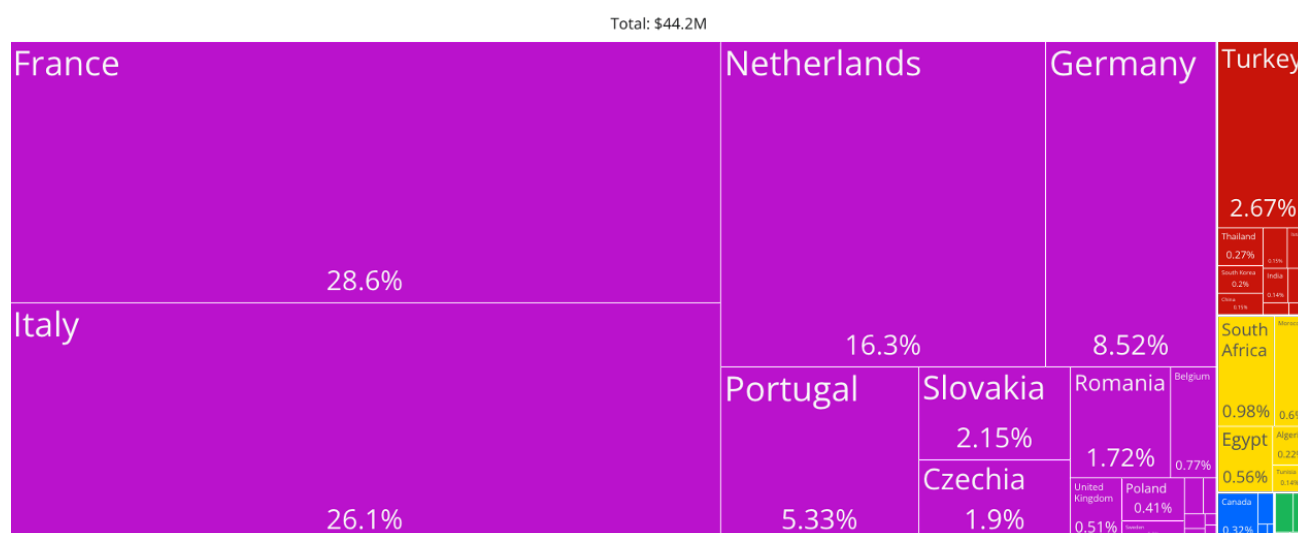
Figura 13.- Balance Comercial Miera y derivados en España 2021



Fuente: Observatorio de las resinas naturales.

Francia, Italia y los Países Bajos fueron los mercados más relevantes para las exportaciones españolas de colofonia y sus derivados en el año 2022 (un total 22,2 millones de dólares según los datos de comercio internacional recogidos y tratados por el The Center for Collective Learning (CCL)) , mientras que las importaciones de Brasil y Portugal suponen más del 60% del total del total de las importaciones españolas en el año 2022 que ascendieron 79,2 millones de dólares.

Figura 14.- Exportaciones de colofonia y derivados año 2022

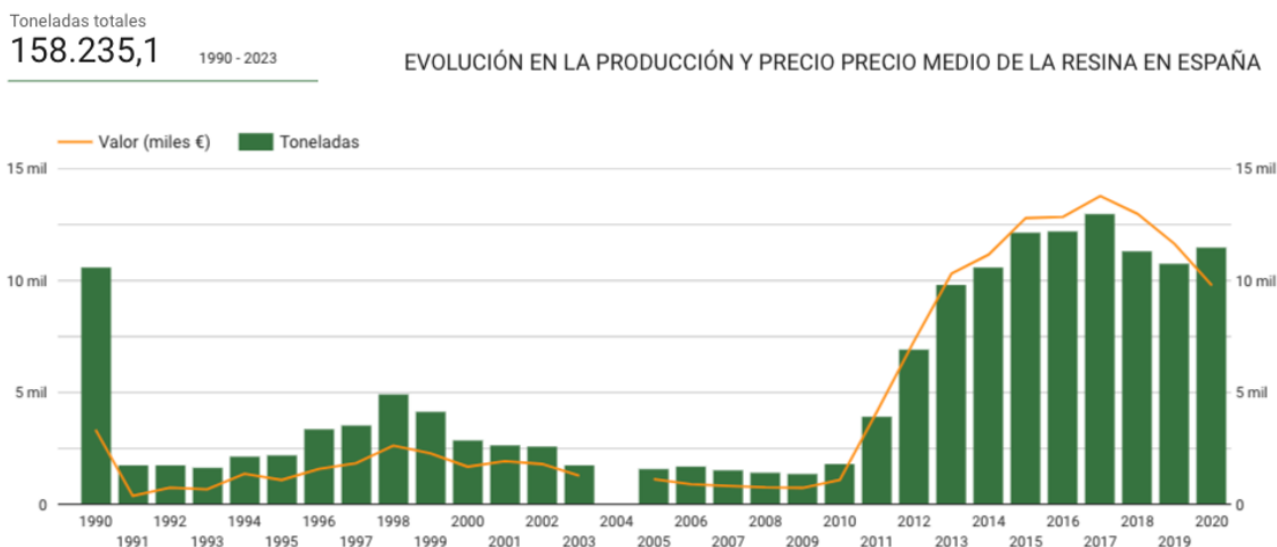


Fuente: The Center for Collective Learning (CCL)

La existencia de una brecha entre la importación y exportación en los mercados de la colofonia, trementina y de los derivados de las mismas, refleja la existencia de una demanda insatisfecha a nivel local y regional y con ello la existencia de un mercado capaz de absorber un incremento en la producción de productos derivados de las resinas naturales de coníferas. El desarrollo y comercialización de productos derivados de resinas naturales con unas características físico químicas que pudieran cubrir dicho gap de mercado no sólo permitiría a los productores de los sectores de tercera transformación reducir la dependencia de proveedores externos, sino que también posibilitará a los productores de productos derivados de las resinas de coníferas adquirir una experiencia de mercado que les permitiría poder competir con éxito en los mercados internacionales.

La evolución de la producción y el precio medio de la resina en España refleja de hecho dicha oportunidad de mercado para la industria resinera española, al tiempo que la propia evolución de los precios también sugiere la posibilidad de seguir trabajando en mejorar la rentabilidad del sector a través de una mayor innovación y diversificación en la oferta de productos derivados de la resina.

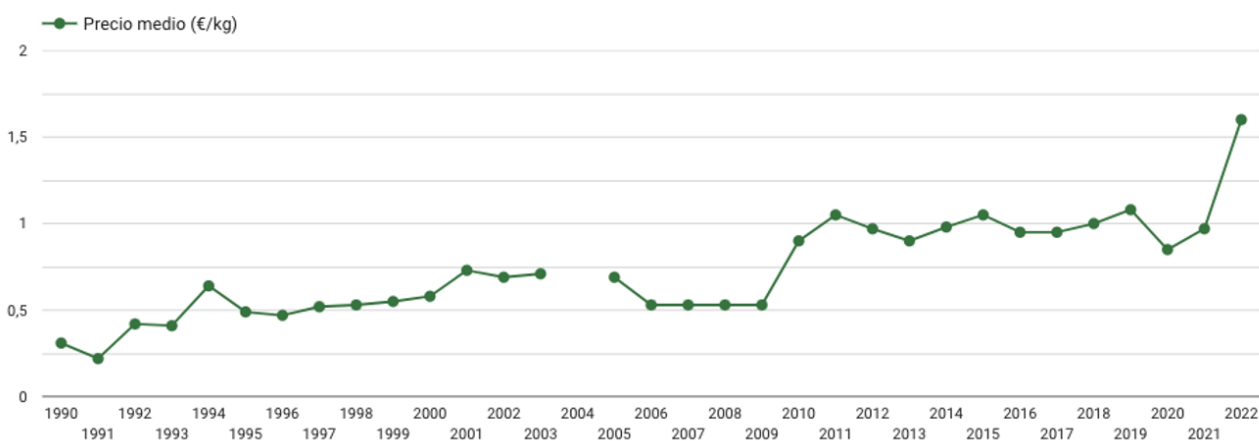
Gráfico 4.- Evolución de la producción y precio medio de la resina en España



Fuente: Observatorio de las resinas naturales.

Esta oportunidad que se refleja también en la propia evolución de los precios de la miera en España

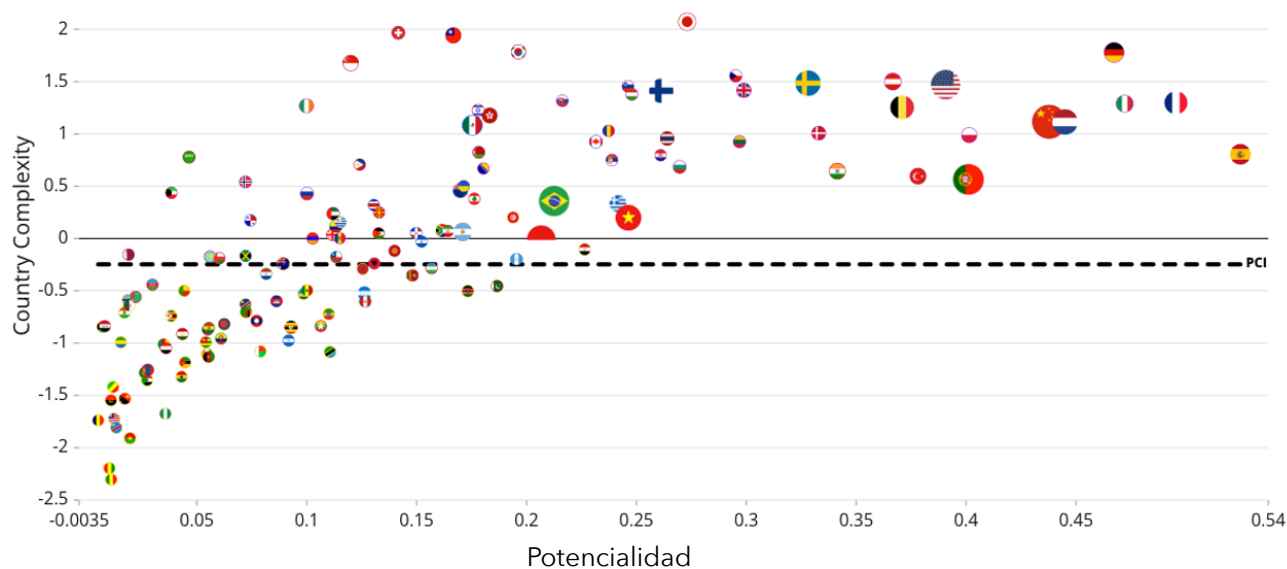
Gráfico 5.- Evolución del precio medio de la miera en España



Fuente: Observatorio de las resinas naturales.

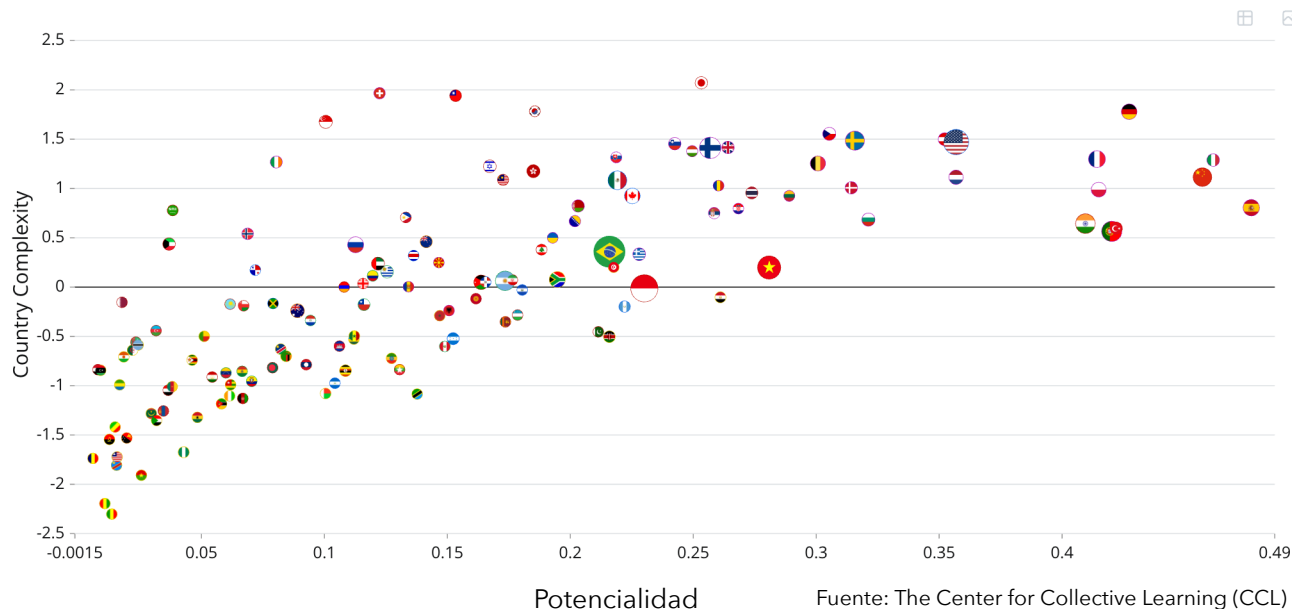
La oportunidad de mercado derivada de la brecha entre importaciones y exportaciones, se complementa con la posición que posee España en la matriz de potencialidad y complejidad, tanto para el mercado de las colofonias y sus derivados como para el de las trementinas⁴ (gráficas 6 y 7)

Gráfico 6.- Matriz Potencialidad-Complejidad mercados de colofonia y derivados por países



Fuente: The Center for Collective Learning (CCL)

Gráfico 7.- Matriz Potencialidad-Complejidad mercados de trementina y derivados por países



Fuente: The Center for Collective Learning (CCL)

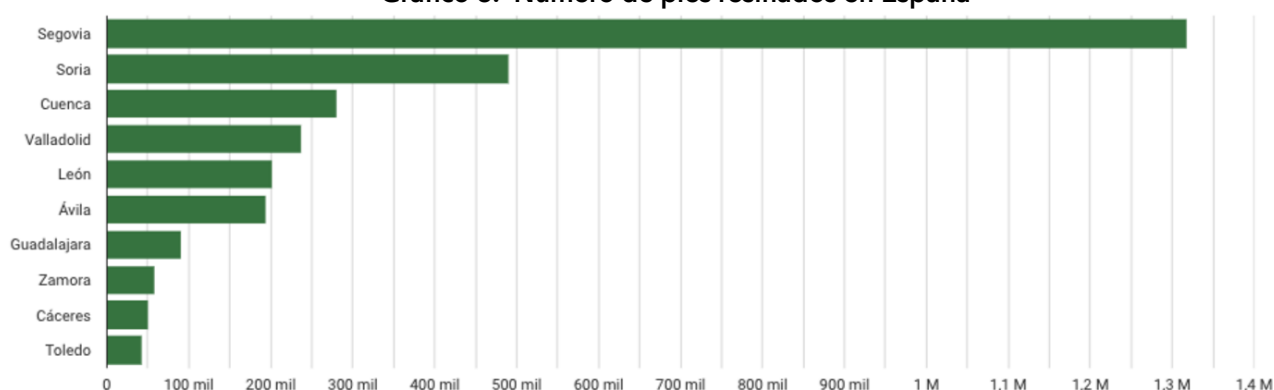
⁴ En éste gráfico, la potencialidad indica la probabilidad de que un país aumente sus exportaciones en este producto, mientras que la complejidad representa la capacidad del país para ofrecer productos más sofisticados y diversificados, lo cual se asocia con beneficios económicos a largo plazo, como mayores ingresos y menores desigualdades

Las matrices reflejan la alta potencialidad para el crecimiento del mercado de los colofonias, trementinas y los productos derivados de ellas en España, acompañada de una complejidad que permanece intermedia-baja en comparación con otros países occidentales. Este comportamiento sugiere que, las amplias oportunidades de expansión ya existentes en este sector al día de hoy se podrían incrementar aún más a través del desarrollo de productos más complejos y diversificados, adaptados a la necesidades de las industrias de tercera transformación. En consecuencia, la industria resinera en su conjunto podría mejorar su posicionamiento competitivo y aportar mayor valor añadido tanto a su consumo interno como a sus exportaciones.

1.4 La posición de las resinas gallegas en el mercado español de los productos derivados de resinas naturales.

La ausencia de las provincias gallegas tanto entre las diez primeras de España en número de pies resinados como en producción en toneladas de resina, evidencia la limitada participación de Galicia en el sector español de la resina. Este dato subraya la subexplotación de este producto en nuestra CCAA, así como la pequeña escala de las explotaciones resineras gallegas, en comparación con otras regiones donde la actividad resinera está significativamente más desarrollada y constituye una fuente relevante de producción forestal.

Gráfico 8.- Número de pies resinados en España



Fuente: Observatorio de las resinas naturales.

Tabla 1.- Producción resinera en España 2020

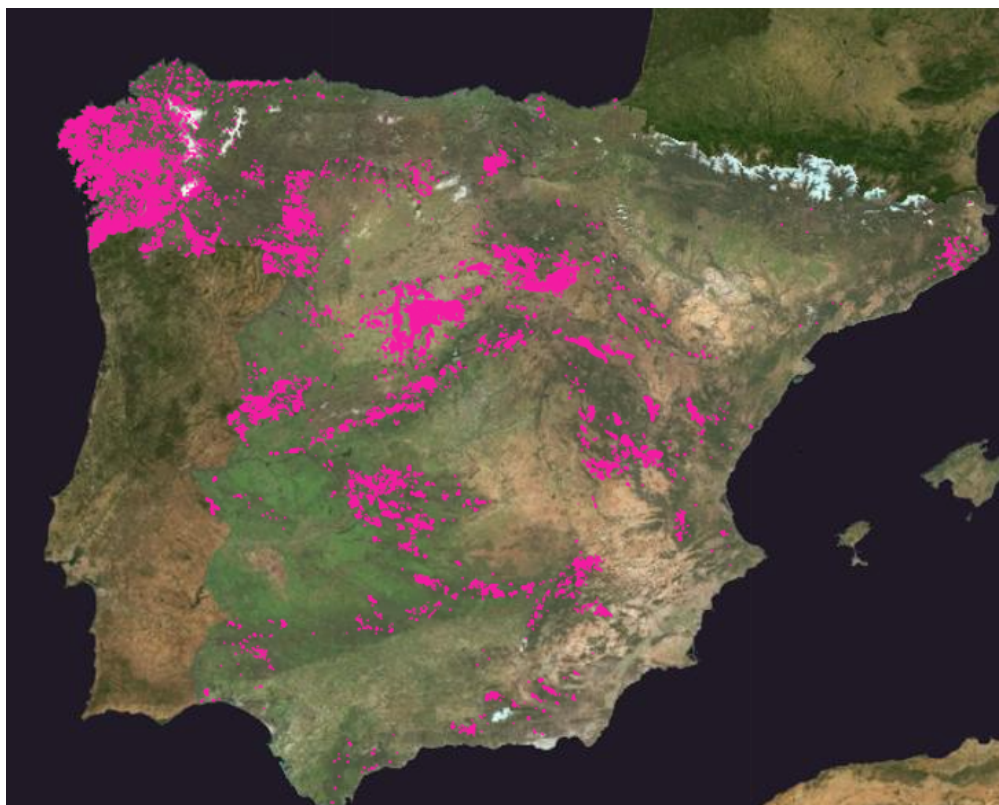
Provincia	M. ton/año
Segovia	6.703,39
Soria	1.100,00
Cuenca	796,18
Valladolid	763,23
Ávila	660,12
León	613,95
Cáceres	304,30
Guadalajara	186,00
Badajoz	185,00
Zamora	117,14
Burgos	28,30
Albacete	22,60
Salamanca	21,00

Fuente: Observatorio de las resinas naturales.

Esta situación que contrasta con:

- 1.- El potencial resinero de Galicia, tal y como refleja el visor de potencialidad del Observatorio nacional de la resina.
- 2.- Con la contribución que el desarrollo de dicho sector podría tener en el progreso y diversificación de la economía rural gallega y en la mejora de la competitividad, no sólo de su sector primario, sino también del industrial y del terciario.

Figura 16.- Mapa potencialidad resinera en España



Fuente: Observatorio de las resinas naturales.

CONCLUSIONES DE LA CONTEXTUALIZACIÓN DEL MERCADO

El mercado de las resinas naturales es un mercado i) amplio y diverso ii) profundo, iii) iii) concentrado, iv) estable/estancado y v) exigente y complejo.

Amplio y diverso debido al gran número de procesos en el se pueden utilizar los productos derivados de ellas

Profundo con actividades relacionadas en todos los sectores y con amplia capacidad de transformación en áreas rurales y perirurales

Concentrado y oligopólico (o casi) en las primeras etapas de transformación

Estancado, en contraposición al crecimiento de los productos derivados de las resinas sintéticas que muestran mucha más vitalidad.

Exigente en talento, conocimiento y recursos para poder desarrollar productos de segunda transformación de alto valor añadido que permitan dar un salto cuantitativo y cualitativo en toda la cadena de valor

En los mercados de la colofonia, trementina y de productos derivados de las mismas, existe una brecha comercial significativa a favor de las importaciones, tanto en España como en Europa, que se traduce en la existencia de un mercado capaz de absorber un incremento en la producción de productos derivados de las resinas naturales de coníferas

Existe un significativo potencial de crecimiento para los mercados de colofonia, trementina y para los productos derivados de ellas, asociado al potencial incremento del consumo de dicha tipología de productos en España tal y como se deduce de la posición de los mercados españoles y de muchos países europeos en las matrices de potencialidad-complejidad de ambos productos.

La presencia del sector resinero gallego se sitúa, a día de hoy, muy por debajo de su verdadero potencial, tanto por la riqueza de los recursos naturales de Galicia como por la capacidad transformadora que podría ofrecer en el desarrollo de las áreas rurales.

2.- ¿QUÉ CARACTERÍSTICAS DEMANDA EL MERCADO?

Con el fin de identificar las propiedades clave que el mercado demanda tanto a la resina como a los derivados de la misma, hemos desarrollado un estudio combinando técnicas de investigación cualitativas y cuantitativas, con el fin de extraer las necesidades y demandas del sector industrial de la cadena de valor, y proyectar a partir de ellas tendencias y potenciales oportunidades de mercado para el sector de las resinas naturales aprovechando la necesaria transición de los procesos productivos hacia prácticas más sostenibles y tecnológicamente avanzadas.

Para llevar a cabo esta investigación, combinamos entrevistas detalladas (enfoque cualitativo) con representantes de agentes clave del sector, buscando cubrir un abanico amplio de tecnologías empleadas y productos finales obtenidos, así como una encuesta estructurada (enfoque cuantitativo) distribuida a través de un cuestionario online. Dicho cuestionario fue cubierto por empresas de primera, segunda y tercera transformación de productos derivados de la resina, en Galicia y Portugal, logrando así un mapeo diverso y representativo que nos permita conocer las características más valoradas y los desafíos a lo largo de la cadena de suministro resinera.

Los resultados de este estudio⁵ nos han permitido realizar una primera aproximación a la determinación de aquellas características de la resina, la trementina, la colofonia, y los productos derivados de ellas, que las industrias transformadoras consideran esenciales. Se analizan desde propiedades físico-químicas específicas hasta aspectos como la trazabilidad, calidad, relevancia de las certificaciones, el origen o la sostenibilidad; recogiendo en este apartado del documento las conclusiones del mismo.

2.1.- Importancia de los parámetros previos

Las empresas de primera transformación encuestadas consideran que, tanto la presencia de impurezas como la cantidad de agua, son variables que influyen en el proceso y la calidad del producto final que elaboran, si bien priorizan la importancia de la pureza de la resina por encima de su contenido de agua.

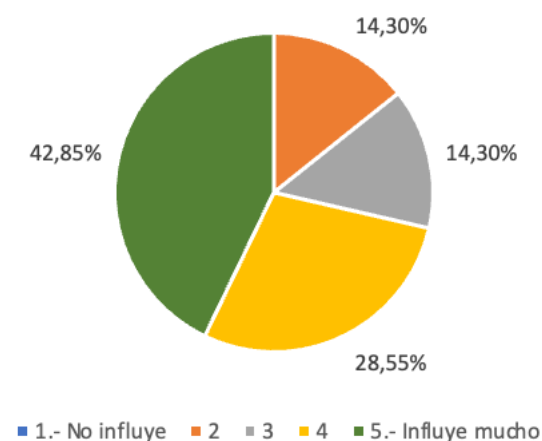
Un 71.4% de las empresas de primera transformación entrevistadas consideran que la no existencia de impurezas influye bastante o mucho en sus procesos (suma de las que le asignaron a este parámetro valores 4 o 5 de importancia), siendo el grupo más alto el que le otorga el valor máximo (42.85%).

En cuanto a la cantidad de agua, aunque también es importante, su influencia se percibe de manera más moderada que la presencia de impurezas, y así un 42.85% de las empresas asignan una influencia alta (valor 4) y otro 42.85% la perciben como moderada (valor 3). Estos valores sugieren que, aunque consideran que el contenido de agua en la resina puede impactar en la eficiencia del

⁵ La metodología del estudio se encuentra en el Anexo I

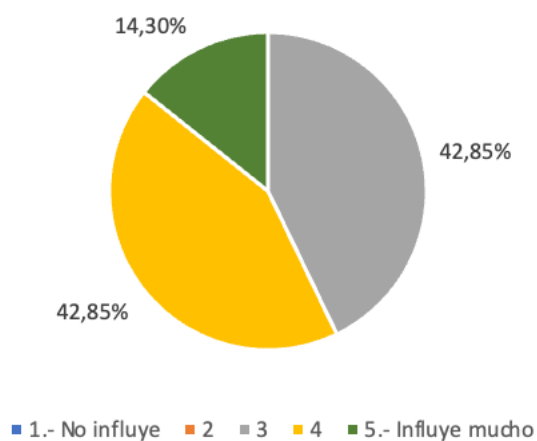
procesamiento, su efecto es menos crítico que el de la presencia de impurezas, al poder gestionarse este aspecto a través de procesos relativamente sencillos.

Gráfico 9 .- Importancia presencia de impurezas



Fuente: Elaboración propia.

Gráfico 10.- Importancia cantidad agua en la resina



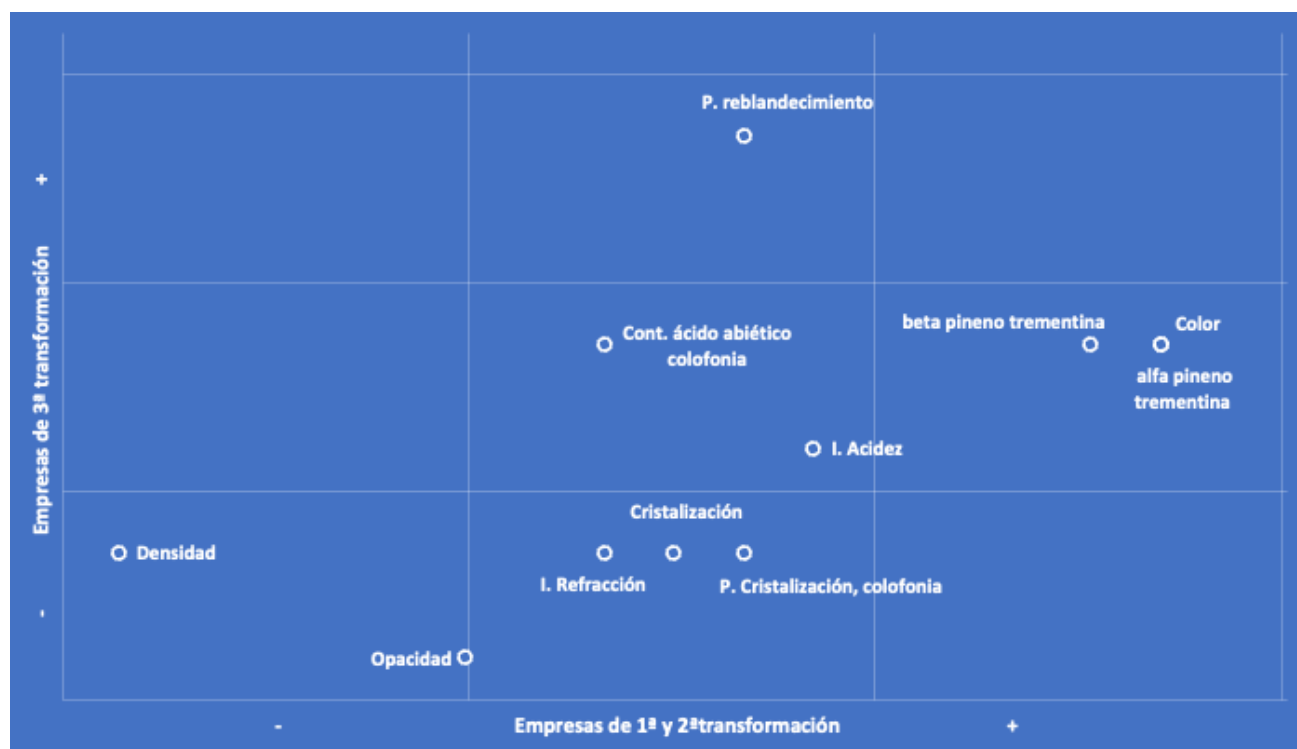
Fuente: Elaboración propia.

De los datos se deduce que, para satisfacer las demandas del sector de primera transformación, es crucial que el sector extractivo continúe trabajando en mejorar la limpieza y pureza de la resina natural, minimizando la presencia de impuros. Esto no solo optimizaría el proceso de transformación, sino que también elevaría la calidad del producto final, reduciendo costes asociados a la eliminación de impurezas en etapas posteriores

Además de ambos factores, de las entrevistas realizadas se obtiene que, para alguno de los entrevistados también son relevantes otras características adicionales como su grado de viscosidad, cristalización y oxidación, así como otras más específicas que vendrían asociadas a la variedad de conífera de la que se extrae la resina, el método de recolección de la misma o el embalaje utilizado.

2.2.- Importancia de distintos parámetros de las resinas en los subproductos que se obtienen tras su destilación (colofonia y trementina).

Gráfico 11 .- Relevancia de determinados parámetros



Fuente: Elaboración propia.

El gráfico 11 muestra la relevancia que los participantes en el estudio otorgan a determinados parámetros de las resinas en los subproductos que se obtienen de ellas. La opinión de las empresas de primera y segunda transformación figura en el eje X, y la de las empresas de 3ª transformación en el eje Y (la posición de cada parámetro en el gráfico indica la importancia relativa que cada tipo de empresa otorga a ese factor, desde baja influencia en los extremos inferiores de los ejes hasta alta influencia en los extremos superiores).

Entre los parámetros de mayor relevancia destacan el punto de reblandecimiento y el contenido de alfa y beta-pineno en la trementina, así como el color.

El punto de reblandecimiento es especialmente crítico para las empresas de tercera transformación, que requieren que la colofonia tenga un comportamiento específico a ciertas temperaturas para cumplir con los estándares necesarios de manipulación y uso en sus aplicaciones finales. Por otro lado, el contenido de alfa y beta-pineno en la trementina, así como el color de los subproductos resultan importantes para ambas transformaciones, especialmente para las empresas de 1ª y 2ª transformación. Estos parámetros afectan tanto la calidad visual como las propiedades físicoquímicas

de los productos derivados, lo cual es especialmente relevante en aquellos sectores donde la uniformidad en el color y en la composición química son aspectos esenciales para garantizar la aceptación y el rendimiento de los productos finales.

En cuanto a los parámetros de relevancia media-alta, destacan el contenido de ácido abiético y el índice de acidez. Ambos son parámetros de importancia media-alta tanto para las empresas que se dedican a las primeras etapas de transformación, como para las de tercera transformación. Así el contenido de ácido abiético puede influir, entre otras propiedades y actuaciones, en las capacidades adhesivas y en la estabilidad de la colofonia, mientras que el índice de acidez afecta la estabilidad química durante la primera y segunda transformación.

Otros parámetros como la cristalización también tienen una relevancia alta-moderada, particularmente para las empresas de primera y segunda transformación. Estos factores son importantes para asegurar la estructura y consistencia del producto durante las etapas iniciales, aunque en el caso de las empresas de tercera transformación su influencia disminuye en la tercera transformación. Finalmente, como parámetros de baja relevancia relativa se encontrarían la densidad, la opacidad y el índice de refracción.

Además de los parámetros sugeridos, conviene destacar la insistencia de los entrevistados en las empresas de tercera transformación en la necesidad de poder garantizar las características imprescindibles para su uso en sus procesos productivos, tal y como hacen las resinas sintéticas.

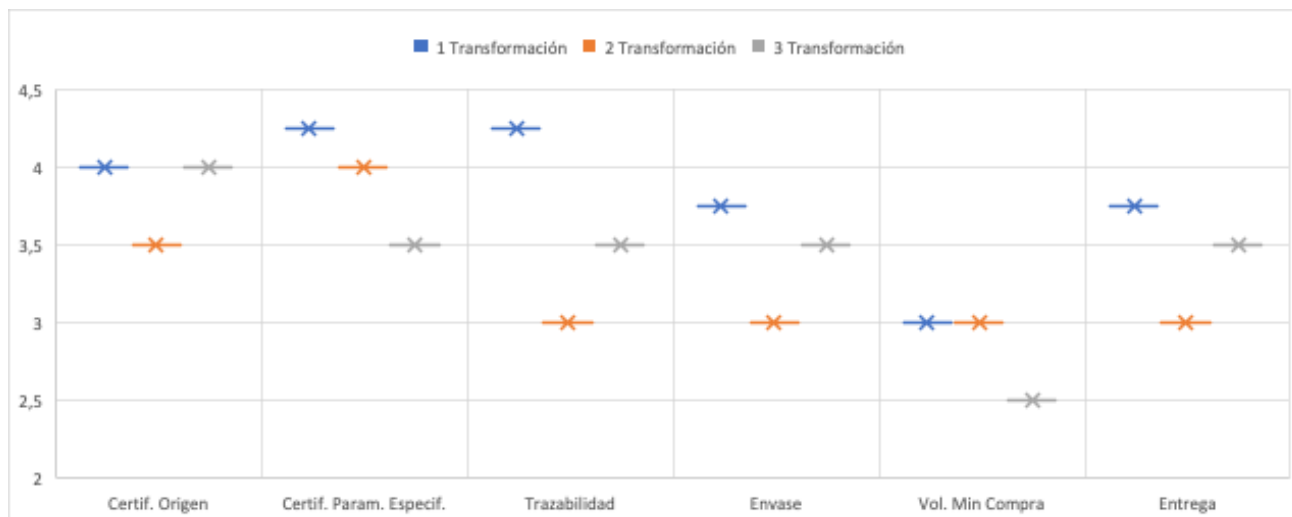
2.3.- Incidencia de certificaciones y otras características no físico-químicas en la elasticidad al precio

El gráfico 12 recoge la percepción de las empresas de primera, segunda y tercera transformación sobre el valor de ciertos elementos de certificación y comerciales, y en que medida estarían dispuestas a pagar más por ella.

En este sentido, se exploran diversos factores que podrían influir en el valor añadido de los productos derivados de la resina, como la certificación de origen (eco, premium, resina ibérica/nacional, o resina de Galicia), la certificación de parámetros de calidad, así como elementos relacionados con la trazabilidad, el tipo de envase, el volumen mínimo de compra y el tiempo de entrega.

Los resultados muestran cómo la industria de primera transformación otorga a algunas características analizadas unos valores superiores a los que, en general, les otorgan las empresas de 2ª y 3ª transformación. Concretamente se observa que las certificaciones de origen (especie, zona...) se consideran las características que pueden tener una mayor incidencia en el precio.

Gráfico 12 .- Posible Incidencia de algunas características no físico químicas en el precio



Fuente: Elaboración propia.

A su vez, **la incidencia de la certificación de parámetros en el precio resulta alta para las industrias transformadoras**, siendo especialmente significativo en las industrias de segunda transformación (donde sería la característica que más incidiría)

Otros elementos, como la trazabilidad, reciben una menor importancia tanto en la percepción de las empresas de primera transformación como en la valoración de las empresas de segunda y tercera transformación, con puntuaciones media altas (en torno a 3 en una escala de 1 a 5), esta valoración es similar a la que se otorga al envase.

Finalmente, aspectos como el volumen mínimo de compra o el tiempo de entrega tendrían una menor importancia para justificar aumentos de precio.

Por lo tanto podemos concluir, que el desarrollo de certificaciones de origen y calidad permitirán aumentar el valor percibido de los productos derivados de la resina, siendo factores especialmente valorados, reforzando así la percepción de calidad y sostenibilidad de la resina en el mercado y justificando un precio superior.

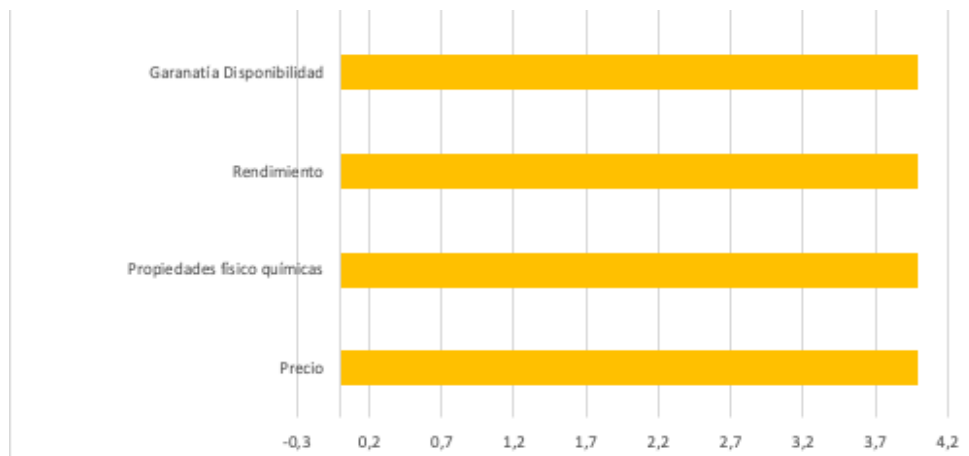
La certificación del cumplimiento de los estándares de parámetros específicos requeridos por las distintas empresas de tercera transformación es otro factor que podría también justificar un precio mayor de los productos. Los datos también constatan el valor específico que se otorga a la trazabilidad del producto, además del efecto que la mejora en este aspecto posee en la percepción de transparencia en la cadena de suministro. Respecto al envase, sigue siendo relevante seguir optimizándolo para cumplir con requisitos básicos de calidad y disminución de impurezas.

En relación con las certificaciones, **el 100% de los participantes en el estudio entienden que la posibilidad de obtener certificaciones eco o relacionadas con la sostenibilidad pueden ser la gran ventaja competitiva de las resinas naturales y sus derivados.**

2.4.- Otras consideraciones.

En cuanto a la preferencia que muestran algunas empresas de tercera transformación por las resinas sintéticas, ésta se basa en una combinación de factores económicos, técnicos y de suministro, que proporcionan a las empresas seguridad en el abastecimiento, rendimiento predecible, características físico-químicas controladas y una ventaja en costos.

Gráfico 13 .- Motivo preferencias compra de productos derivados de resinas sintéticas



Fuente: Elaboración propia.

Una parte significativa de las empresas de tercera transformación entrevistadas, y que ahora mismo utilizan productos derivados de resinas sintéticas o combinan el uso de estos con productos derivados de resinas naturales, consideran que podrían sustituir los primeros si se les garantizan las propiedades físico químicas que necesitan para sus procesos productivos. Este hecho obliga a seguir trabajando en la determinación de dichos estándares, así como en poder garantizar su continuidad para asegurar que el producto cumpla con los requerimientos específicos que los sectores de segunda y tercera transformación exigen a sus insumos.

Las entrevistas realizadas a empresas de tercer nivel de transformación de las resinas nos confirman pues la enorme diversidad de aplicaciones de las mismas. Así se utilizan sus derivados en sectores tan divergentes los de la construcción, textil, cosmética, alimentación, calzado, automóvil, mobiliario, papel, farmacéutica, confitería... requiriendo en muchas ocasiones cada uno de ellos características específicas que permitan incorporar productos derivados de las resinas a sus procesos productivos. Entre dichos sectores hay alguno en el cual el producto derivado de la resina obtenida de las coníferas puede llegar a ser el elemento central de alguno de sus productos (por ejemplo en cosmética, como materia prima para productos específicos, aunque requiere todavía la confirmación y certificación de los resultados alcanzados por ahora) o un insumo, en el caso de la gran mayoría de procesos productivos en los que interviene.

Independientemente de que las características técnicas requeridas varían ampliamente, existen una serie de parámetros recurrentes que aparecen entre los más citados en las entrevistas realizadas entre los que se encuentran el color, transparencia, índice de refracción, resistencia mecánica, punto de reblandecimiento y cristalización..... resultando imprescindible cumplir las especificaciones requeridas para cada uso-proceso tecnológico en los niveles exigidos, que cambian de uno a otro proceso.

Algunos sectores, como la química industrial y la industria del papel, demuestran una preferencia inicial por las resinas sintéticas debido a su bajo costo y disponibilidad. En estos sectores, el precio es el factor determinante y no existe interés en optar por resinas naturales o en pagar más por un producto diferenciado.

Todos los entrevistados coinciden en que el carácter sostenible de los productos derivados de las resinas naturales constituyen una significativa ventaja competitiva que puede ser clave en la medida en que el sector de la bioeconomía se expanda.

También se debe de tener presente que, en ciertos sectores, alimentación, cosmética o farmacéutico, existe una demanda de certificaciones y cumplimiento de normativas estrictas y exigentes, que muestran el largo camino que queda aún por recorrer.

Se ha detectado también, la existencia de un tejido empresarial que apuesta de una manera clara y decidida por la innovación, procurando la integración de productos derivados de las resinas naturales en nuevas formulaciones, en el marco del desarrollo de productos más sostenibles. Sin embargo, conviene indicar que el interés en este tipo de innovaciones es limitado a sectores específicos y a tipologías de empresas determinadas, y no se puede considerar generalizado en toda la industria de tercera transformación.

En resumen, las entrevistas reflejan una segmentación clara en las necesidades y percepciones de valor de los derivados de la resina, con sectores que priorizan el costo frente a otros que buscan propiedades específicas y certificados de calidad.

De todo ello podemos concluir que, para competir en un entorno tan competitivo como el actual, los productores de resinas naturales y de los productos de primera, y segunda transformación derivados de ellas, deben enfocarse en asegurar un suministro estable mediante una gestión forestal eficiente y la gestión y almacenamiento estratégico del producto, mejorar el rendimiento de sus productos a través de innovación, y garantizar la uniformidad de sus propiedades y su adaptación a los requerimientos "mínimos" de uso de cada sector/tecnología a las que vayan a incorporarse.

Además, las resinas naturales cuentan con un valor ecológico, de sostenibilidad y de producir economías externas intrínseco que debe de ser utilizado como un factor diferenciador clave frente a las sintéticas.

CONCLUSIONES DEL ESTUDIO ADHOC REALIZADO

Las empresas de primera transformación encuestadas consideran que tanto la presencia de impropios como la cantidad de agua son variables que influyen en el proceso y la calidad del producto final que elaboran, si bien priorizan la importancia de la pureza de la resina por encima de su contenido de agua

Entre los parámetros más valorados para subproductos como la colofonia y la trementina destacan el punto de reblandecimiento, el contenido de alfa y beta-pineno en trementina y el color. Estos factores son especialmente relevantes para un número significativo de empresas de tercera transformación.

Como parámetros de relevancia media-alta tanto para las empresas que se dedican a las primeras etapas de transformación como para las de tercera transformación destacan el contenido de ácido abiético y el índice de acidez.

Independientemente de su posición en la cadena de valor, las empresas transformadoras perciben que las certificaciones de origen y de calidad incrementan el valor añadido de los productos derivados.

La incidencia de la certificación de parámetros específicos en el precio, resulta alta para las industrias transformadoras, siendo especialmente significativo en las industrias de segunda transformación

El 100% de los participantes en el estudio entienden que la posibilidad de obtener certificaciones eco o relacionadas con la sostenibilidad pueden ser la gran ventaja competitiva de las resinas naturales y sus derivados.

En cuanto a la preferencia que muestran algunas empresas de tercera transformación por las resinas sintéticas, ésta se basa en una combinación de factores económicos, técnicos y de suministro, que proporcionan a las empresas seguridad en el abastecimiento, rendimiento predecible, características físico-químicas controladas y una ventaja en costo

Una parte significativa de las empresas de tercera transformación consideran que podrían sustituir los productos que utilizan derivados de las resinas sintéticas si se les garantiza las propiedades físico químicas que necesitan para sus procesos productivos

CONSIDERACIONES FINALES.- POSIBLES LINEAS DE ACTUACIÓN

1) La justificación de un precio más alto de las resinas naturales extraídas de coníferas y de los productos derivados de ellas pasa por resaltar sus atributos diferenciales ligados a la sostenibilidad, junto con el desarrollo de certificaciones de origen, calidad y trazabilidad “verde”. El trabajo en estos ámbitos, además de garantizar un suministro continuo cumpliendo las especificaciones indicadas y exigidas, atraerán a clientes comprometidos con la sostenibilidad que buscan reflejar y trasladar ese compromiso en su portafolio, ya sea con la presencia de productos 100% eco o con un mayor porcentaje de insumos con esa característica. Esto impulsará el posicionamiento de las resinas naturales como una alternativa competitiva y ecológica frente a las resinas sintéticas.

2) Es necesario caracterizar :

a) Las especificaciones demandadas para cada uso de los productos derivados de las resinas naturales en los posibles sectores y sub-sectores potenciales usuarios de los mismos.

b) Las características y propiedades físico-químicas y especificaciones que son requisitos imprescindibles para su utilización en los diferentes procesos de producción-tecnológicos de las empresas de tercera transformación.

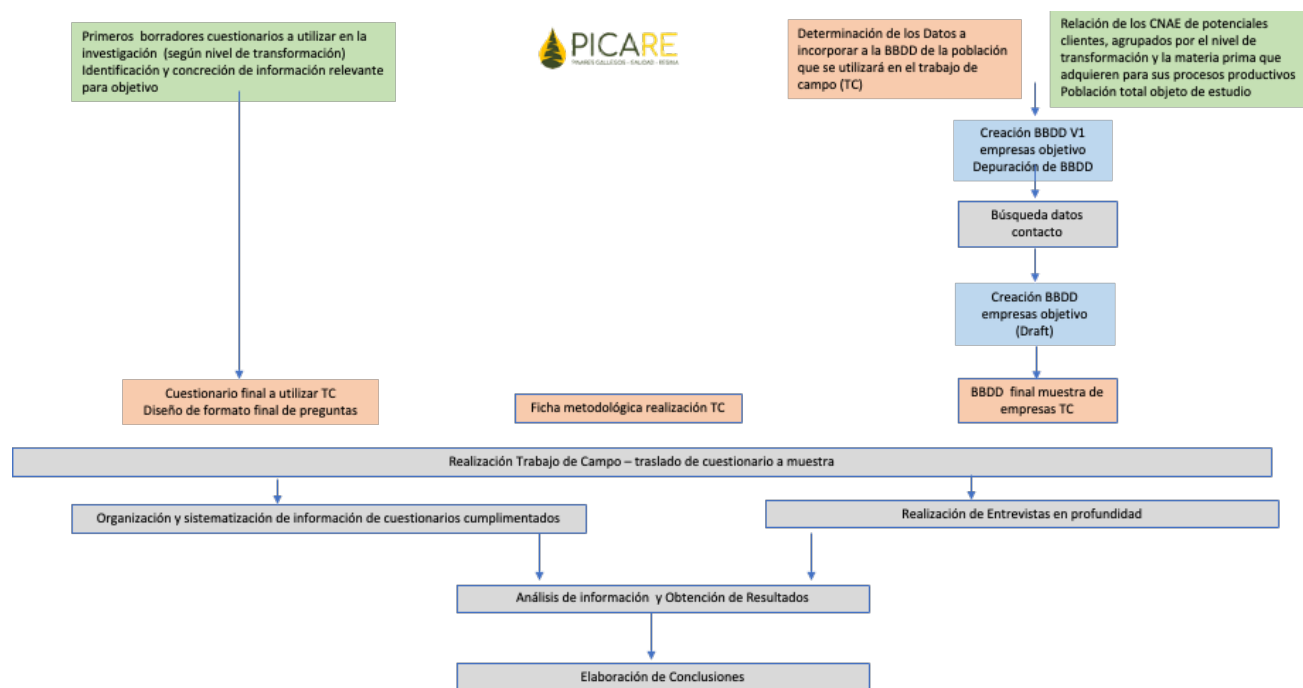
Dado el amplísimo abanico de procesos y productos en los que se pueden utilizar, y el precio que supone la certificación de estándares para cada uno de ellos **resultará conveniente seleccionar aquellos en los que las ventajas competitivas de la resina natural y sus derivados pueda aportar mayor valor**

3) Un número significativo de las organizaciones participantes en el estudio muestran su interés en colaborar con otros agentes del sector para mejorar sus productos y procesos y para profundizar en sus conocimientos; lo que contrasta con la **inexistencia de canales estructurados para el desarrollo de conocimiento, la transferencia y puesta en común del mismo, el desarrollo de sinergias o la puesta en común de los avances y buenas prácticas**. La creación de una plataforma o polo de innovación que englobe a los agentes más dinámicos de las distintas fases de los procesos de transformación de las resinas naturales derivadas de coníferas sería de gran utilidad para tener conjuntamente una dimensión que permita abordar proyectos exigentes tanto en términos financieros como de talento con el fin fortalecer el mercado de los productos derivados de las resinas naturales. Dicha colaboración parece imprescindible para poder aprovechar las oportunidades de penetración en ámbitos emergentes como los bioplásticos, la cosmética y cuidado personal, la medicina, o en procesos productivos que utilicen desarrollos tecnológicos exigentes

4) Con el fin de agilizar el proceso de expansión del uso de los productos derivados de las resinas naturales en la industria de segunda y tercera transformación, sería interesante encontrar partners dentro la industria química que actualmente se encuentren enfocados a la producción y comercialización de productos derivados de resinas sintéticas, y que quieran desarrollar productos para su portafolio a base de resinas naturales. De esta manera este sector industrial puede pasar a

ser partner en el proceso de validación de las especificaciones técnicas de los productos derivados de las resinas naturales derivadas de coníferas (ya que poseen tanto los recursos financieros y técnicos, como el conocimiento y la cultura de desarrollo de pruebas, muestras y ensayos) y posteriormente cliente.

ANEXO1.- METODOLOGIA DEL ESTUDIO REALIZADO



Tal y como se refleja en el gráfico adjunto, una vez contextualizado el mercado, la metodología seguida para el estudio de mercado realizado con la finalidad de recopilar datos primarios sobre las propiedades clave demandadas por la industria de transformación que utiliza la resina, trementina o colofonia como materias primas en sus procesos productivo se estructuró en varias fases, desde la preparación de los cuestionarios hasta la obtención de los resultados finales, tal y como se reflejan en el gráfico adjunto.

Tras la elaboración de distintos borradores de cuestionarios adaptados al nivel de transformación de las empresas (1ª, 2ª y 3ª transformación), y una vez que se identificaron y seleccionaron las preguntas clave que permitirían obtener una visión clara de las preferencias del mercado, se definieron los cuestionarios a testar con una empresa encuadrada en cada etapa del proceso de transformación, obteniendo de ellas los cuestionarios finales a utilizar.

Simultáneamente, se desarrolló una base de datos de empresas objetivo, que incluía la población total del estudio en Galicia, incluyéndose también empresas del norte de Portugal en el caso de empresas de primera y segunda transformación dada la limitación del número de estas en nuestra C.C.A.A. Esta base de datos fue refinada en varias versiones hasta alcanzar una lista definitiva de empresas de interés, agrupadas según su CNAE (Clasificación Nacional de Actividades Económicas)

para organizar los datos en función del nivel de transformación, el tipo de materia prima utilizada y el sector de actividad.

Con el cuestionario finalizado y la base de datos en su versión definitiva, se procedió a realizar el estudio de campo, enviando el cuestionario a la población seleccionada a través de correo electrónico. Para asegurar precisión y coherencia en la recolección de datos, se diseñó una ficha metodológica que guió el proceso y estableció el formato definitivo de las preguntas.

Simultáneamente a esta fase del estudio se realizaron entrevistas en profundidad con un mínimo de tres empresas situadas en cada fase del proceso de transformación/utilización de la resina así como con centros tecnológicos que las utilizan.

Finalizada la recopilación de datos, se organizó y sistematizó la información obtenida de los cuestionarios cumplimentados, obteniendo los resultados y conclusiones correspondientes.

En conjunto, la metodología estructurada permitió la recolección y análisis de datos primarios de manera robusta, proporcionando información relevante y confiable sobre las propiedades más demandadas en la industria de transformación que emplea productos derivados de la resina como insumos en sus procesos productivos.

Informe Técnico MBG-CSIC

“Efecto del ambiente y de la genética del pino en la composición química de la resina de *Pinus pinaster*”

Proyecto PICARE

2022-2024

Rafael Zas, Ana Cao, Luis Sampedro, Roberto Touza y Margarita Lema



Efecto del ambiente y de la genética del pino en la composición química de la resina de *Pinus pinaster*

Resumen

En este informe se presentan los resultados alcanzados en el objetivo 2 del proyecto PICARE: “Determinar los principales factores que modulan los parámetros de calidad de la resina de *Pinus pinaster* analizando cómo el ambiente y la genética modulan las características de la resina” desarrollado en la Misión Biológica de Galicia – Consejo Superior de Investigaciones Científicas en colaboración con el socio del Proyecto Roberto Touza, que coordinó y ejecutó los muestreos de resina.

Este objetivo se abordó analizando por cromatografía de gases el perfil terpénico de la resina muestreada en una red de ensayos genéticos de *Pinus pinaster* establecida en 2006 por la Dirección Xeral de Montes de la Xunta de Galicia en colaboración con el grupo Tragsa, ambos socios colaboradores del Proyecto PICARE. Aprovechando este valioso dispositivo experimental, se analizaron las propiedades químicas de la resina en un total de 14 poblaciones de *Pinus pinaster* de 7 regiones de procedencia, incluyendo orígenes atlánticos, mediterráneos y poblaciones mejoradas, establecidas en 7 sitios de ensayo (ambientes) diferentes, con un total de 1172 árboles muestreados y 588 análisis cromatográficos realizados.

Se identificaron un total de 12 monoterpenos, 15 sesquiterpenos y 17 diterpenos ácidos o ácidos resínicos. La fracción volátil está dominada el α -pineno, y en menor medida el b-pineno, limoneno, b-felandreno, canfeno, mirceno y α -terpinolene, longifolene, b-cariofileno y humuleno. La fracción no volátil está dominada por los ácidos abiético, palústrico y levopimárico, neoabiético, isopimárico, dehidroabiético y arquídico. El ambiente fue el factor principal determinando las fracciones totales de mono, sesqui y diterpenos, así como el contenido de prácticamente todos los diterpenos ácidos y de 3 monoterpenos (b-pineneno, limoneno+b-felandreno, y canfeno). En general, ningún factor climático, edáfico o selvícola explica con claridad la variación entre ambientes observada en la composición química. La parcela con peor estado sanitario (Xermeade) tiene una resina más rica en monoterpenos (en particular b-pineno y limoneno) y la parcela de menor crecimiento (Laza) tiene una resina enriquecida en ácido isopimárico y neoabiético. La genética del pino fue determinante del contenido de sesquiterpenos. Las poblaciones mediterráneas tienden a tener concentraciones mayores de α -Cubebene / α -Longipinene, Longifolene, α -Ylangene, longifolene, y ácido isopimárico mientras que las atlánticas y/o mejoradas tienden a producir resina enriquecida en β -pineno, β -caryophylleno, humuleno, Germacrene-D y ácido dehidroabiético. No obstante, la variabilidad dentro de estos grandes grupos es importante y algunas poblaciones se desvían de estos patrones generales.

Introducción

Durante los últimos años hay un tímido resurgir del aprovechamiento resinero de los pinares ibéricos como fuente de un bioproducto sostenible que sustituye a los derivados del petróleo [4, 10] con aumentos continuos en la superficie resinada, número de resineros y producción total [6]. En Galicia, donde los pinares ocupan una enorme superficie, el aprovechamiento resinero emerge como una interesante alternativa que podría ayudar a frenar las múltiples amenazas que éstos sufren (riesgo de incendio, problemas sanitarios, escasa rentabilidad, desidia forestal, rechazo social)[6].

A pesar de la buena oportunidad para afianzar el sector resinero tanto en España como en Galicia, el sector todavía está lejos de una implantación definitiva. La escasa rentabilidad de las explotaciones, la fuerte fluctuación de precios de mercado y la enorme competencia internacional por parte de países como China o Brasil, limita las opciones del sector resinero ibérico [16]. El proyecto PICARE se centra en estudiar la calidad de la resina como elemento diferenciador y determinante de la viabilidad del aprovechamiento resinero en la comunidad gallega.

La resina y sus derivados (trementina y colofonia) son materias primas utilizadas en la industria química, cosmética, alimentaria y farmacéutica, entre otras [8]. Su valor de mercado está directamente relacionado con su uso final, que viene determinado por su calidad, definida por sus propiedades físico-químicas [8]. Resultados previos sugieren que la resina producida por *P. pinaster* tiene cualidades específicas que la podrían convertir en un producto altamente competitivo en el mercado internacional [2, 13]. Sin embargo, el conocimiento sobre la composición química de la resina de *P. pinaster* es todavía muy limitado y todavía no se conoce con precisión qué factores (climáticos, edáficos, selvícolas, genéticos) determinan las propiedades químicas de la resina de esta especie [1, 2, 17].

Pinus pinaster es una especie de amplio rango de distribución con poblaciones naturales que se extienden desde el norte de África hasta Francia, habitando tanto en zonas mediterráneas, continentales y semiáridas como en zonas atlánticas, suaves y húmedas. Con una distribución natural muy fragmentada, la especie es conocida por su amplia variabilidad genética intraespecífica, con poblaciones fuertemente diferenciadas en multitud de caracteres, incluyendo caracteres relacionados con la producción de resina [11, 12] y/o terpenos [7]. También es bien conocida la fuerte plasticidad fenotípica de esta especie, es decir, la gran capacidad de que cada genotipo acomode su fenotipo en función del ambiente donde se desarrolle [15]. Sin embargo, hasta qué punto las propiedades químicas de la resina están determinadas por la genética del pino o por el ambiente donde crece todavía no se conoce bien. Esta información es, sin embargo, vital para conocer hasta qué punto se pueden esperar propiedades de la resina diferentes en función de la zona de producción y del tipo de masa forestal que se esté resinando. Sólo un trabajo previo intentó dar respuesta a estas preguntas en *P. pinaster*, y los resultados indicaron cierta variación entre procedencias y entre ambientes en algunos compuestos [2]. Sin embargo, este trabajo fue realizado con un escaso número de

procedencias establecidas en pocos ensayos, todos ellos situados en el centro de España [2]. En el proyecto PICARE se pretende ahondar en estas cuestiones abarcando un mayor número de procedencias de pino y de ambientes de ensayo, y sobre todo, concentrando los esfuerzos en el territorio gallego, dado su potencial para la producción de resina de *P. pinaster* de alta calidad.

Objetivos

Con la premisa de que es necesario un mayor esfuerzo de caracterización cualitativa de la resina producida por *P. pinaster* bajo diferentes ambientes, genéticas y métodos de extracción, en el proyecto PICARE se persiguieron varios objetivos:

1. Determinar las características físicas y químicas objetivo a conseguir en la materia prima producida en el monte en función de la demanda de los distintos sectores industriales.
- ➡ 2. Determinar los principales factores que modulan los parámetros de calidad de la resina de *Pinus pinaster* analizando cómo el ambiente y la genética modulan las características de la resina.
3. Poner a punto de una metodología innovadora basada en tecnología NIRs para determinar de forma rápida, eficaz y económica las propiedades de calidad de la resina.
4. Validar la nueva metodología a escala operacional, en busca de la optimización del aprovechamiento en envase cerrado.

El presente informe recoge los resultados alcanzados dentro del objetivo 2, desarrollado en la Misión Biológica de Galicia – Consejo Superior de Investigaciones Científicas, en colaboración con el socio del proyecto Roberto Touza, que coordinó y ejecutó los trabajos de campo asociados a los muestreos.

Aproximación metodológica

El trabajo se ha realizado sobre una red de ensayos genéticos de *Pinus pinaster* establecida por la Dirección Xeral de Montes de la Xunta de Galicia a través del Grupo Tragsa en 2006. La red incluye 7 ensayos situados en las provincias de Ourense y Lugo y denominados Avión, Castro, Fonsagrada, Laza, Saviñao, Parderrubias y Xermeade (Tabla 1, Figura 1). Todos los ensayos siguen el mismo diseño experimental e incluyen planta de 25 poblaciones de *Pinus pinaster* procedentes de 7 regiones de procedencia diferentes (Galicia Costa, Galicia Interior, Sierra de Gredos, Sierra de Guadarrama, Montaña Soria Burgos, Serranía de Cuenca y Las Landas) (Figura 2, Figura 3). Cada ensayo incluye 3 bloques experimentales en los que están representadas las 25 poblaciones en parcelas de 4 x 4 árboles con un espaciamiento de 3 x 3 m. El número total de árboles en cada ensayo es de 1200 (25 poblaciones * 16 árboles * 3 bloques), a los que hay que añadir dos líneas circundantes de árboles no experimentales para minimizar el efecto borde.

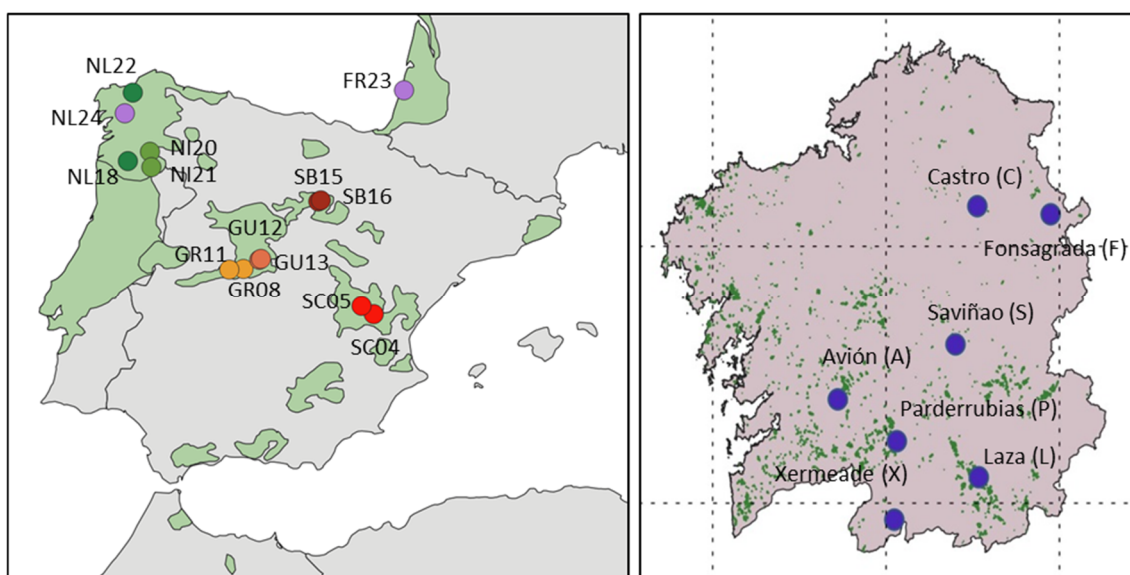


Figura 1. Localización de los 7 ensayos genéticos (derecha) y de las 14 poblaciones de *Pinus pinaster* (izquierda) incluidas en éstos y analizadas en el proyecto PICARE. La superficie sombreada en ambos mapas indica la distribución de *Pinus pinaster* según Euforgen y el IFN4.

Dentro del proyecto PICARE se ha trabajado sobre 14 poblaciones incluyendo representación de las 7 regiones de procedencia y de los distintos tipos de material genético que incluye material identificado (no seleccionado), material seleccionado procedente de rodales selectos y material mejorado genéticamente procedente de huertos semilleros (Tabla 2, Figura 1).

Esta red de ensayos donde distintos orígenes genéticos se establecen en distintos ambientes constituye un excelente dispositivo para discriminar el efecto del ambiente y de la genética sobre cualquier tipo de carácter fenotípico. En el proyecto PICARE, aprovechamos este excelente dispositivo para valorar hasta qué punto las propiedades de la resina de *Pinus pinaster* depende del sitio donde se produce, del origen genético o del nivel de selección genética de los árboles que la producen, o de una combinación de ambos.

En primavera de 2023 se procedió al muestreo de resinas en estas 14 poblaciones establecidas en los 7 ensayos, muestreándose 4 árboles seleccionados al azar de cada procedencia en cada bloque (12 árboles en total por población y sitio experimental). El muestreo de resina se realizó mediante técnicas de microrresinación (Figura 5, Figura 6) que no sólo permiten la recolección de resina sin impurezas sino también la evaluación rápida del potencial productivo de los árboles muestreados [10]. El colaborador del proyecto Roberto Touza coordinó los trabajos de campo asociados al muestreo. La microrresinación se realizó en junio de 2023, cuando los árboles tenían 16 años de edad, utilizando viales Falcon de 50 ml, pasta ácida convencional con ácido sulfúrico como estimulante, y 7 días de intervalo productivo. En total se muestrearon 1176 árboles, tomándose 2 muestras por árbol (cara norte y sur del tronco).

Tabla 1. Características generales de los 7 sitios de ensayo. MAP: Precipitación media anual, MAT: Temperatura media anual, MSP: Precipitación estival, TAR: Oscilación térmica anual, N, P y K, concentración de nitrógeno, fósforo y potasio en la capa superficial del suelo (0-20 cm), Profund: rofundidad del suelo; Índice de Sitio: altura dominante de la parcela a la edad de 13 años.

Ensayo	Altitud (m)	MAP (mm)	MAT (°C)	MSP (mm)	TAR (°C)	pH (H ₂ O) ²	N (%)	P (mg kg ⁻¹)	K (mg kg ⁻¹)	Profund. (cm)	Índice de sitio (m)
Avión	625	1587	12.22	119	20.79	4.74	0.35	4.91	0.40	62	7.89
Castro	420	926	11.18	79	25.33	5.00	0.15	3.12	0.33	60	7.74
Fonsagrada	850	1226	11.73	107	23.31	4.03	0.20	8.92	0.35	39	8.44
Laza	750	1331	12.07	97	28.52	4.91	0.34	3.48	0.36	40	4.64
Parderrubias	455	896	12.87	63	23.52	4.88	0.24	9.90	0.35	45	8.58
Saviñao	575	885	11.71	74	24.99	4.93	0.28	5.44	0.46	69	9.90
Xermeade	840	1286	12.11	91	24.78	4.95	0.25	5.71	0.42	54	6.92



Figura 2. Vista general de cuatro de los siete ensayos genéticos de *Pinus pinaster* analizados en el proyecto PICARE.

Las 2352 muestras resultantes se llevaron al laboratorio donde se pesaron (0.01 g) para determinar el flujo de resina. El análisis de las propiedades físico-químicas de los árboles se realizó en la mitad de los árboles (6 árboles por población y sitio a razón de 2 por bloque experimental, N = 588) analizando uno de los dos viales de cada árbol. Sobre esta colección de muestras se realizaron tres tipos de análisis:

- Determinación de la fracción volátil mediante gradiente térmico en mufla hasta alcanzar 150°C, siguiendo el método puesto a punto por el socio colaborador del proyecto CETEMAS. La fracción volátil se considera un proxy del porcentaje de trementina.
- Determinación del contenido de resina no volátil, estimada por gravimetría tras extracción doble en hexano en los discos de floema retirados en el momento de la resinación. Esta variable, complementaria al flujo de resina, cuantifica la acumulación de resina constitutiva en los tejidos del árbol.
- Determinación del contenido relativo de monoterpenos, sesquiterpenos y diterpenos en la resina estimada tras extracción en hexano por cromatografía de gases, con los compuestos cuantificados en un GC-FID e identificados en un GC-MS.

Para los análisis cromatográficos, las extracciones se hicieron en hexano ultrapuro usando dodecano y pentadecano como estándares internos. Tras vibración (vórtex), sonicación (20 min) y extracción en oscuridad a temperatura ambiente (24 h), el sobrenadante se recuperó en viales cromatográficos de 1.5 ml. Una segunda alícuota del extracto en hexano se secó bajo flujo de N₂, se rediluyó en metanol con ácido heptadecanoico como estándar interno, y se derivatizó añadiendo tetramethylammonio hidróxido. Tanto para terpenos volátiles como para no volátiles, la separación y cuantificación de terpenos se realizó por cromatografía de gases en un GC-FID (Clarus 500, Perkin Elmer, MA, USA) equipado con una columna capilar Elite-5 (30 m, ID 0.25 mm, film thickness 0.25 µm, Perkin Elmer, MA, USA) acoplada a un detector de ionización de llama (FID) y con la ayuda del software Total Chrom Navigator (Perkin Elmer, MA, USA) (Figura 4). Las condiciones del horno y del procedimiento empleado en la inyección de las muestras puede consultarse en [9]. La identificación de picos se realizó comparando los tiempos de retención y los índices Kovat (estimados a partir de series comerciales de alcanos inyectadas cada 10 muestras) con los tiempos de retención y los índices Kovats publicados en librerías públicas y en trabajos previos del equipo [5, 7]. Un subgrupo de muestras se inyectó en un GC-MS para verificar la identificación de los picos alineados. El área de detección mínima se fijó en 5000 unidades de área tanto para terpenos volátiles como para no volátiles. La estimación de la concentración de cada compuesto se determinó en relación a la señal de los estándares internos (dodecano y pentadecano en el caso de mono y sesquiterpenos y ácido heptadecanoico derivatizado en el caso de los diterpenos ácidos). La concentración se presenta en mg g⁻¹. En total se cuantificaron 12 monoterpenos, 15 sesquiterpenos y 11 diterpenos diferentes, la mayoría de ellos identificados en un total de N = 588 muestras.

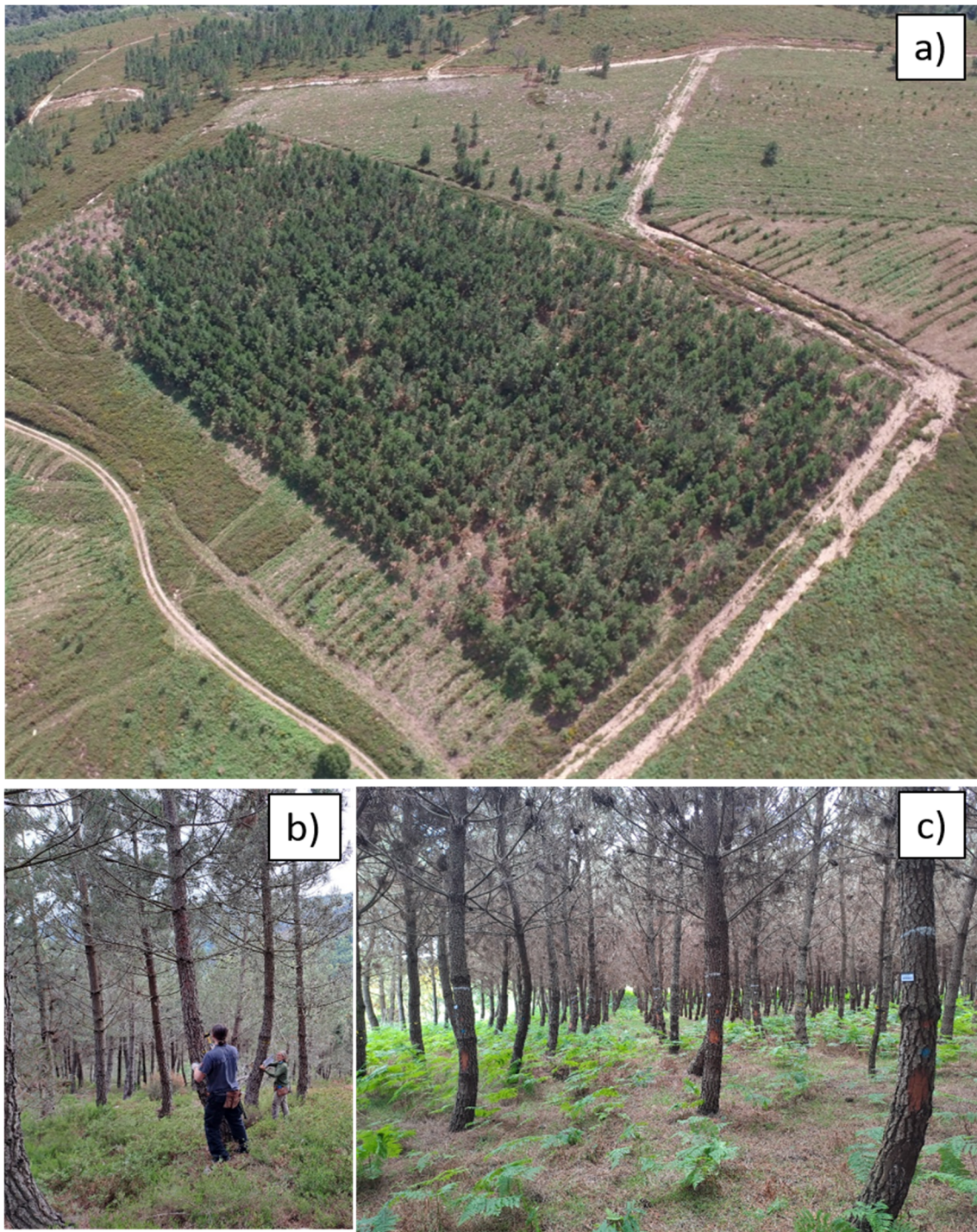


Figura 3. Imagen aérea del ensayo de Avión (A) 2 años antes de la microresinación realizada en el proyecto PICARE, y vistas interiores de las parcelas de Fonsagrada y Saviñao durante la toma de muestras del proyecto PICARE.

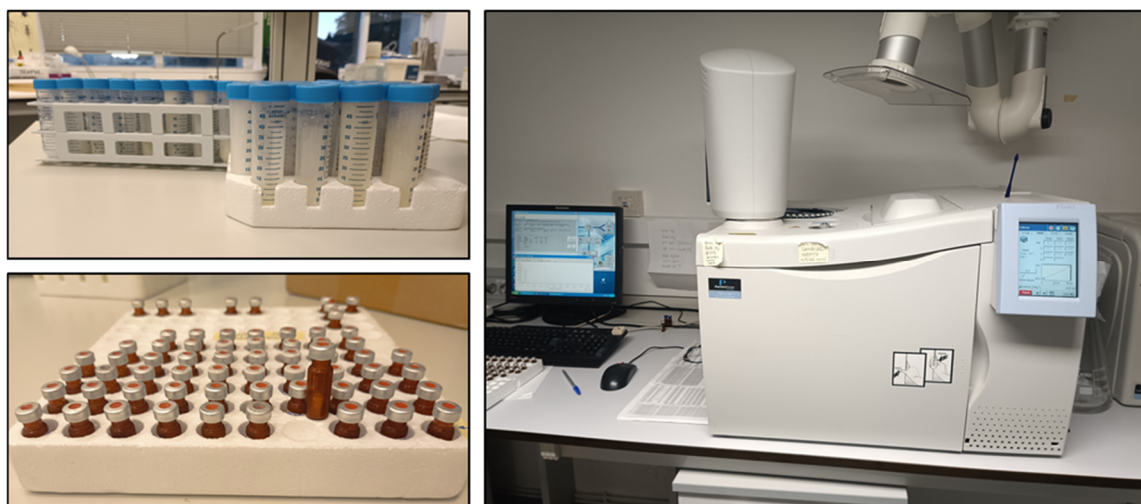


Figura 4. Viales Falcon de la resina muestreada en la red de parcelas de *Pinus pinaster*, viales de extracción en hexano para análisis cromatográficos y vista general del equipo cromatográfico utilizado para la cuantificación, un GC-FID Clarus 500, Perkin Elmer, MA, USA.

El efecto del ambiente (sitio de ensayo), de la genética del pino (población u origen) y de su interacción se analizó mediante modelos mixtos y análisis de componentes principales. El análisis se realizó en aquellos compuestos presentes en más del 50% de las muestras y que presentaban un contenido relativo de más del 0.5% respecto al conjunto de picos cuantificados en cada tipo de análisis cromatográfico (volátil y no volátil). En total se analizaron estadísticamente un total de 34 compuestos diferentes. Para evitar errores de tipo II (falsos positivos) asociados a la evaluación de la misma hipótesis en muchas variables intercorrelacionadas entre sí, todos los análisis se corrigieron mediante el método de Bonferroni. Según este método, el nivel de significación umbral se estimó en 0.0015. Los análisis estadísticos se completaron con análisis de componentes principales para explorar los patrones de variación multivariantes.

Tabla 2. Relación de poblaciones de *Pinus pinaster* analizadas en el proyecto PICARE. Para cada población se incluye la región de procedencia, el tipo de material (HS = Huerto Semillero, RS = Rodal Selecto, MI = Material Identificado), su código en el Catálogo Nacional de Materiales de Base y las principales características climáticas medias en la zona de origen (Precipitación anual (MAP) y estival (MSP), temperatura media anual (MAT) y oscilación térmica anual (TAR)).

Población	Material	Localización	Catálogo	Provincia	MAP (mm)	MAT (°C)	MSP (°C)	TAR (°C)
Montaña de Soria Burgos								
SB15	RS	San Leonardo II	RS-26/9/3	Soria	480	9.5	76	27.8
SB16	RS	Navaleno II	RS-26/9/4	Soria	550	8.8	87	27.3
Noroeste Interior								
NI20	MI	Vilar de Barrio	-	Ourense	1561	11.1	136	23.8
NI21	MI	Monterrei	-	Ourense	1980	13.3	149	24.1
Noroeste Litoral								
NL18	MI	Entrimo	-	Ourense	1447	12.3	121	23.1
NL22	MI	Unknown	-	Galicia	1076	13	182	23
Serranía de Cuenca								
SC04	RS	Talayuelas	RS-26/12/1	Cuenca	419	11.9	75	31.3
SC05	RS	Boniches	RS-26/12/2	Cuenca	466	11.2	86	31.6
Sierra de Gredos								
GR08	RS	Piedralaves	RS-26/6/1	Ávila	675	9.4	76	25.8
GR11	RS	Mombeltrán	RS-26/6/4	Ávila	429	12.6	51	27.2
Sierra de Guadarrama								
GU12	RS	Navas Marqués I	del RS-26/7/1	Ávila	451	10.9	65	27.4
GU13	RS	Navas Marqués II	del RS-26/7/2	Ávila	441	11.2	64	27.7
Material mejorado								
FR23	HS	Mimizan VF2	PP-VG-06	Las landas	1770	13.1	164	19.3
NL24	HS	Sergude	HS26LO1	Galicia Costa	1688	13.4	158	19.4



Figura 5. Operaciones de microresinación realizadas en las parcelas experimentales de *Pinus pinaster* analizadas en el proyecto PICARE: a) etiquetado de los árboles con etiquetas con código de barras, b) microdesroñe y c) instalación de los dispositivos de microresinación.

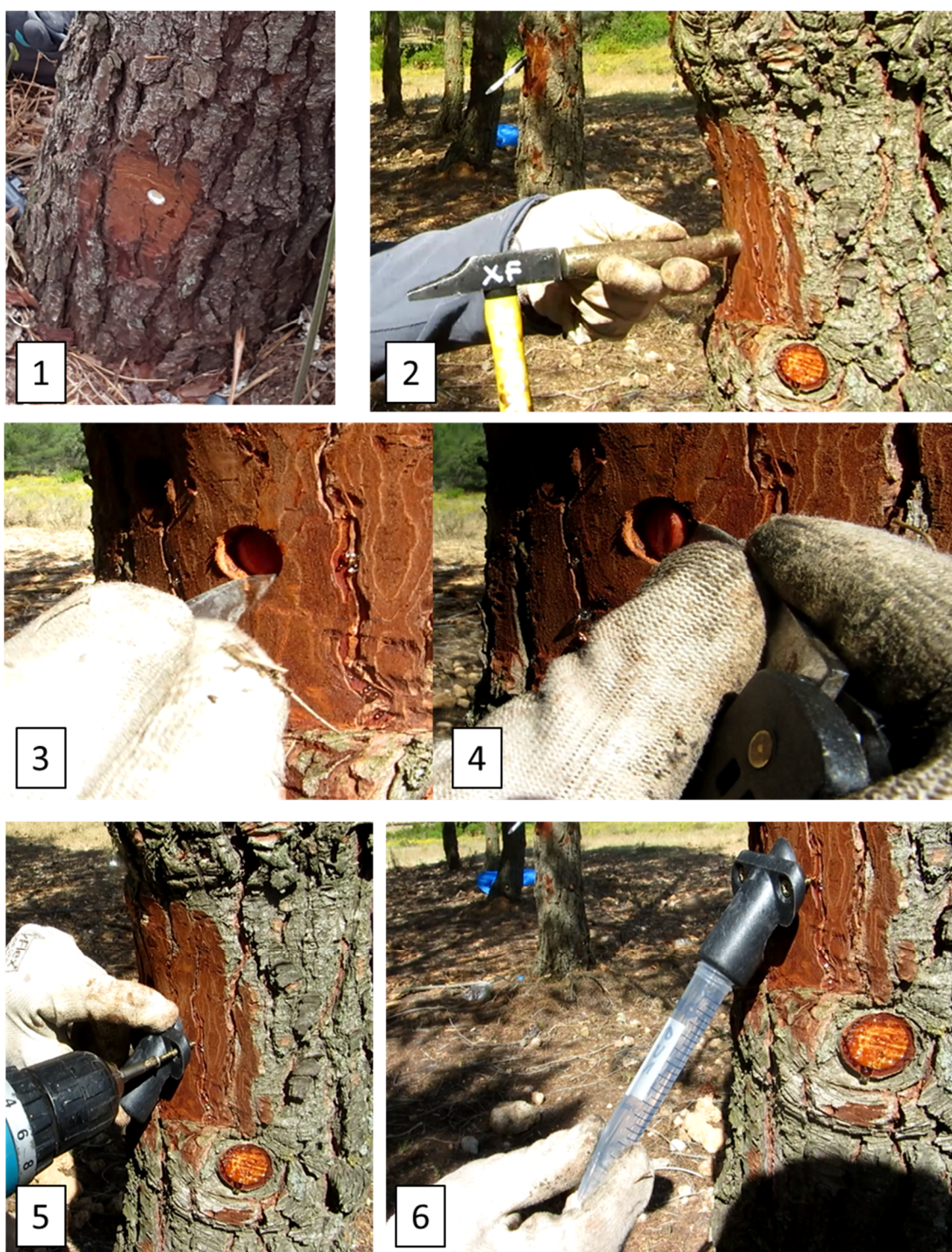


Figura 6. Esquema del procedimiento de extracción de resina mediante técnicas de microrresinación. (1) Microdesroñe dejando una superficie de corteza lisa, (2-4) Retirada del disco de floema y resto de corteza con la ayuda de un sacabocados de 15 mm de diámetro, (5) Instalación de los resinóforos atornillados al árbol, y (6) Colocación de los viales prepesados y etiquetado, enroscados en los resinóforos.

Resultados

Flujo de resina

En total se estimó el flujo de resina en 1172 árboles de la red de ensayos con dos viales por árbol. El flujo de resina obtenido mediante técnicas de microresinación varió entre 0 (un único árbol no produjo resina en ninguno de los dos viales) y 130.8 g de resina, con una distribución de frecuencias log-normal, claramente sesgada hacia valores pequeños (Figura 7). Los análisis estadísticos se han realizado transformando la variable ($\sqrt{x}$).

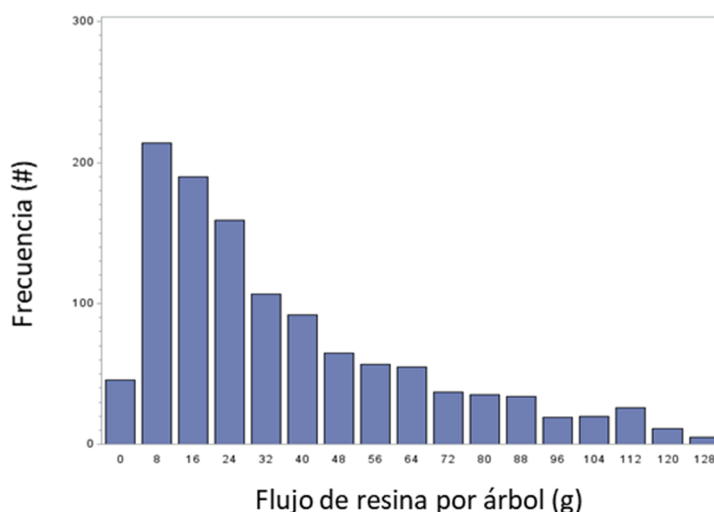


Figura 7. Histograma de frecuencias de la producción de resina por árbol en la red de ensayos genéticos de *Pinus pinaster*.

El análisis estadístico indica que tanto el ambiente (los sitios de ensayo) como el origen del material (las poblaciones de origen de *P. pinaster*) influyen significativamente en la producción de resina. La interacción entre ambos factores (interacción genotipo – ambiente o G x E) no resultó significativa indicando que la variación genética observada se conserva en todos los ensayos genéticos, independientemente del ambiente (Tabla 3).

Tabla 3. Resultados del análisis estadístico del flujo de resina, mostrando los grados de libertad, el F-ratio y el nivel de probabilidad asociado para los factores fijos de estudio: variación entre ambientes, entre poblaciones u orígenes genéticos y la interacción entre ambos.

Efecto	G.L.	F	p > F
Ambiente	6, 14	19.52	<0.001
Genética	13, 181	3.99	<0.001
G x E	78, 181	1.05	0.393

Comparando las estimas para los factores de estudio, se comprueba que la variación entre ambientes fue más importante que la variación entre orígenes genéticos. Los ambientes que más produjeron fueron los del centro de Galicia (Avión, Saviñao), con una producción promedio en estas parcelas de cerca de 50 g por árbol, alrededor del 50% más alto que el promedio global, mientras que la parcela de Laza, situada en el SE de la región fue la que menos produjo (14 g por árbol de media, que equivale a menos del 50% del promedio general).

A nivel genético la variación fue menor aun siendo claramente significativa. La genética de las poblaciones del centro de la Península fueron las más productivas, llegando a producir hasta el 20% más que el promedio general. Las poblaciones mejoradas (Huertos semilleros de Mimizán y Sergude) y atlánticas (Noroeste litoral y Noroeste interior) fueron las que menos resina produjeron (alrededor del 20% menos que la media), siendo especialmente baja la producción de la población mejorada de las Landas (HS de Mimizán) que sólo produjo, en promedio, el 50% de la media general .

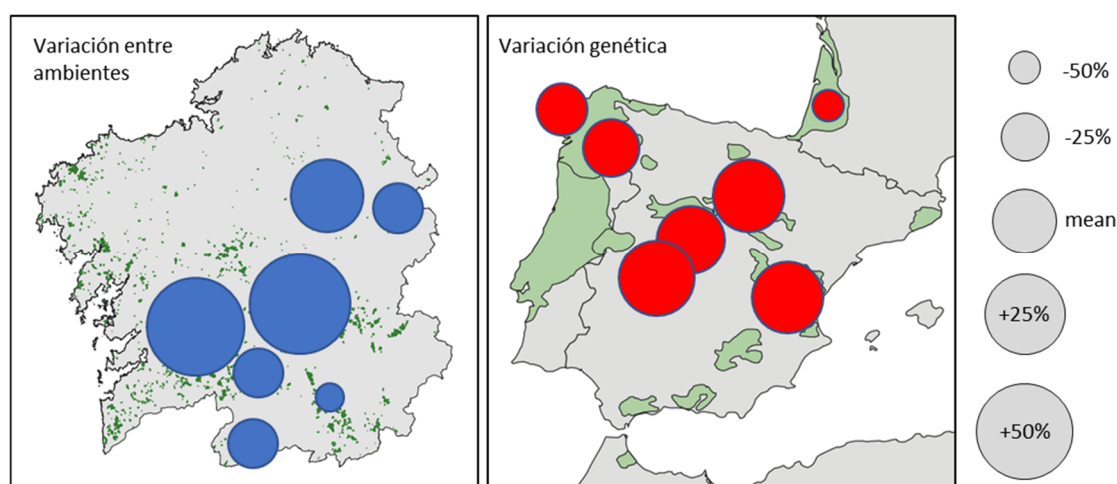


Figura 8. Variación entre sitios de ensayo (ambientes, izqda.) y poblaciones (orígenes genéticos, dcha) en el flujo de resina obtenido mediante técnicas de microresinación. En cada caso el tamaño de los círculos es directamente proporcional a la resina producida en porcentaje respecto al promedio global.

Estos resultados confirman resultados anteriores, donde se observa dominancia de los efectos ambientales sobre los genéticos en la producción de resina, y donde las procedencias de carácter más mediterráneo tienden a producir más que las de mayor crecimiento y origen atlántico [11, 12]. Sin embargo, hay diferencias notables en relación a la variación entre sitios. En un trabajo previo se analizó la variación en la producción de resina de 3 de los 14 orígenes estudiados en las mismas 7 parcelas y el patrón de variación observado entre sitios [14] no se corresponde con el observado ahora. Asumiendo que la interacción GxE no fue importante en ninguno de los dos trabajos, esta falta de correspondencia sugiere que la producción de resina depende más de las condiciones ambientales instantáneas que de las características climáticas promedio y/o edáficas del sitio. En relación a estas últimas sólo la profundidad del suelo ($R^2 = 0.80$, $p = 0.006$)

y, marginalmente, el índice de sitio ($R^2 = 0.50$, $p = 0.085$) se correlacionaron positivamente con la producción de resina.

Resina no volátil en tejido

Aprovechando el muestreo de los discos de floema realizado durante el procedimiento de microrresinación, se determinó el contenido de resina no volátil en el tejido como medida complementaria de la inversión en resina de los árboles. La resina no volátil es un carácter defensivo relevante en los pinos, y refleja el nivel de producción y acumulación de resina en los tejidos. El flujo de resina estima no sólo la producción sino también la capacidad de la resina para fluir y translocarse entre distintas partes del árbol.

El contenido de resina no volátil en el floema fue muy variable (desde 0.2 hasta 56.2 mg g⁻²) con una distribución logarítmica sesgada hacia los valores bajos. Para los análisis estadísticos se utilizó la variable transformada ($y = \log(x + 1)$).

El resultado del análisis estadístico indica que el contenido de la resina no volátil es un carácter plástico, altamente influenciado por el ambiente, pero poco variable genéticamente. Tampoco se observó interacción genotipo x ambiente, sugiriendo mismas respuestas plásticas a la variación ambiental en todos los orígenes genéticos.

Tabla 4. Resultados del análisis estadístico para el contenido de resina no volátil en los discos de floema, mostrando los grados de libertad, el F-ratio y el nivel de probabilidad asociado para los factores fijos de estudio: variación entre ambientes, entre poblaciones u orígenes genéticos y la interacción entre ambos.

Efecto	G.L.	F	p > F
Ambiente	6, 14	70.03	<0.001
Genética	13, 178	1.14	0.331
G x E	78, 178	1.03	0.423

El mayor contenido de resina no volátil La resina no volátil en el floema se dió en la parcela de Parderrubias y el menor en la parcela de Fonsagrada con el resto de parcelas mostrando un contenido intermedio (Figura 9). El patrón de variación entre sitios para el contenido de resina no está relacionado con el flujo de resina (Figura 9). Tampoco se relacionó la cantidad de resina no volátil con la fracción no volátil del flujo de resina (estimada ésta a partir del flujo de resina total y el porcentaje de trementina en la resina determinado por gravimetría y rampa térmica). Estos resultados sugieren que el flujo de resina no sólo depende de la cantidad de resina acumulada en los tejidos sino de otras propiedades como la fluidez de la resina o la capacidad de ser traslocada desde otras partes del árbol.

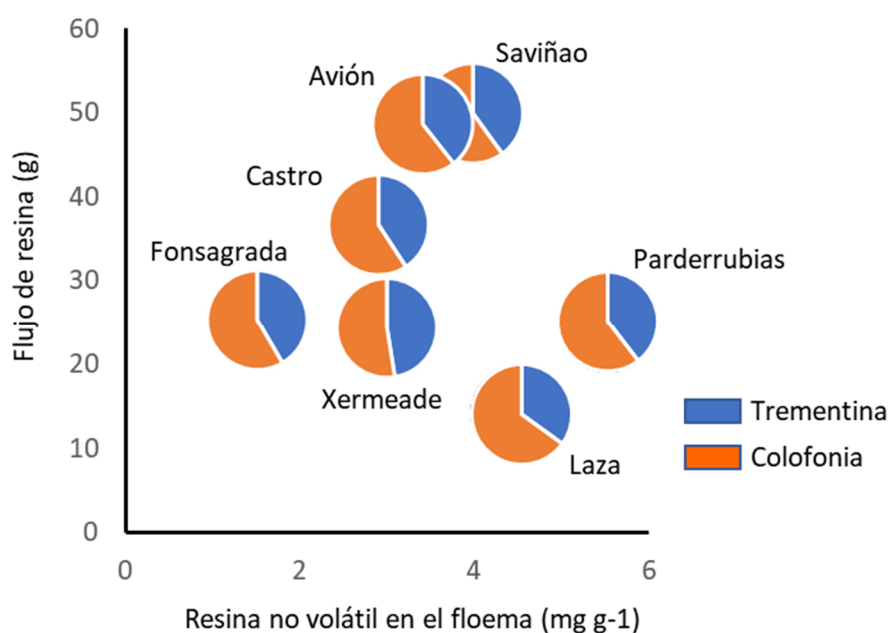


Figura 9. Representación del contenido de resina no volátil en el floema y el flujo de resina promedio en cada sitio de ensayo. En cada punto se señala el porcentaje de trementina (fracción volátil) y colofonia (fracción no volátil).

Propiedades químicas de la resina

El análisis de las propiedades químicas de la resina muestreada en la red de parcelas genéticas se realizó por cromatografía de gases realizándose dos análisis independientes: uno para terpenos volátiles (mono y sesquiterpenos) y otro para los terpenos no volátiles (ácidos resínicos). En la Figura 10 se muestran dos cromatogramas tipo de cada uno de estos análisis. A partir de la cuantificación de los primeros se obtiene una estima del porcentaje de trementina en la resina. Este porcentaje varió entre el 23.4 y el 67.22%, siendo el ambiente o sitio de ensayo el único factor que determina de forma significativa esta variación (Tabla 5). Ni la genética del pino ni la interacción G x E tuvo efectos en el porcentaje de trementina. El mayor porcentaje de trementina se dió en Xermeade (47.5%) y el menor en Laza (34.9%) (Figura 9). No se observó relación del porcentaje de trementina con ninguna de las variables que caracterizan los sitios de ensayo ni tampoco con la producción de resina o la calidad de estación.

Tabla 5. Resultados del análisis estadístico del porcentaje de trementina (estimado a partir de los análisis cromatográficos), mostrando los grados de libertad, el F-ratio y el nivel de probabilidad asociado para los factores fijos de estudio: variación entre ambientes, entre poblaciones u orígenes genéticos y la interacción entre ambos.

Efecto	G.L.	F	p > F
Ambiente	6, 14	21.45	<0.001
Genética	13, 181	0.80	0.664
G x E	78, 181	1.00	0.498

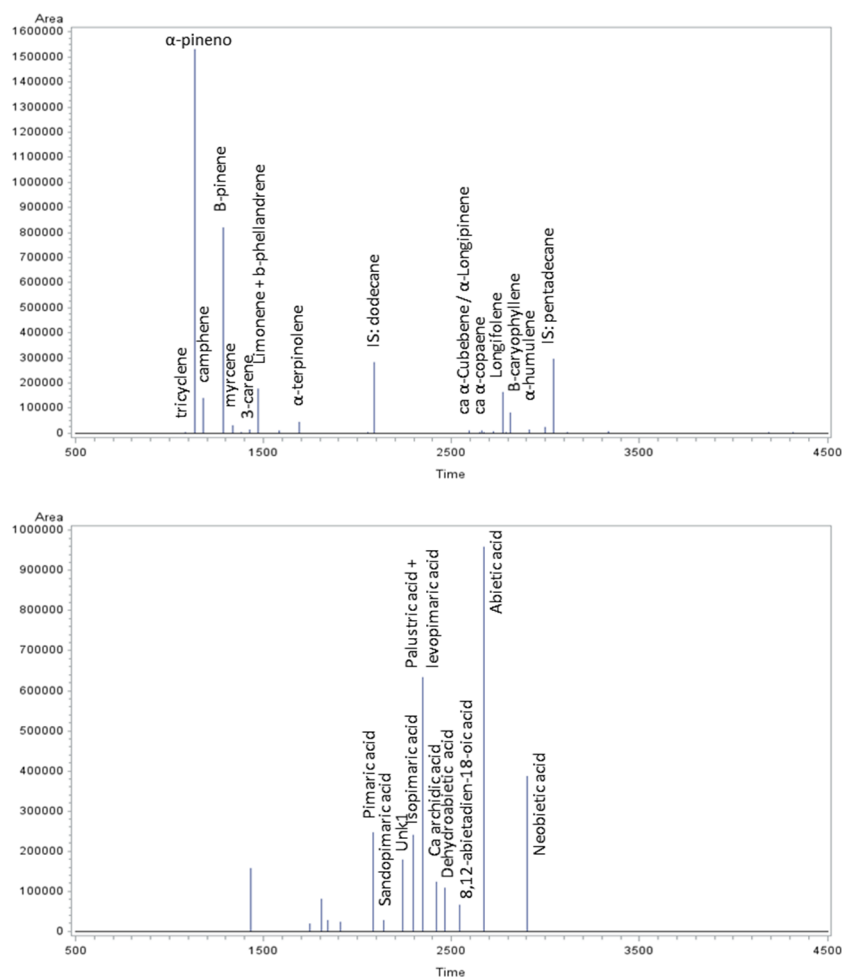


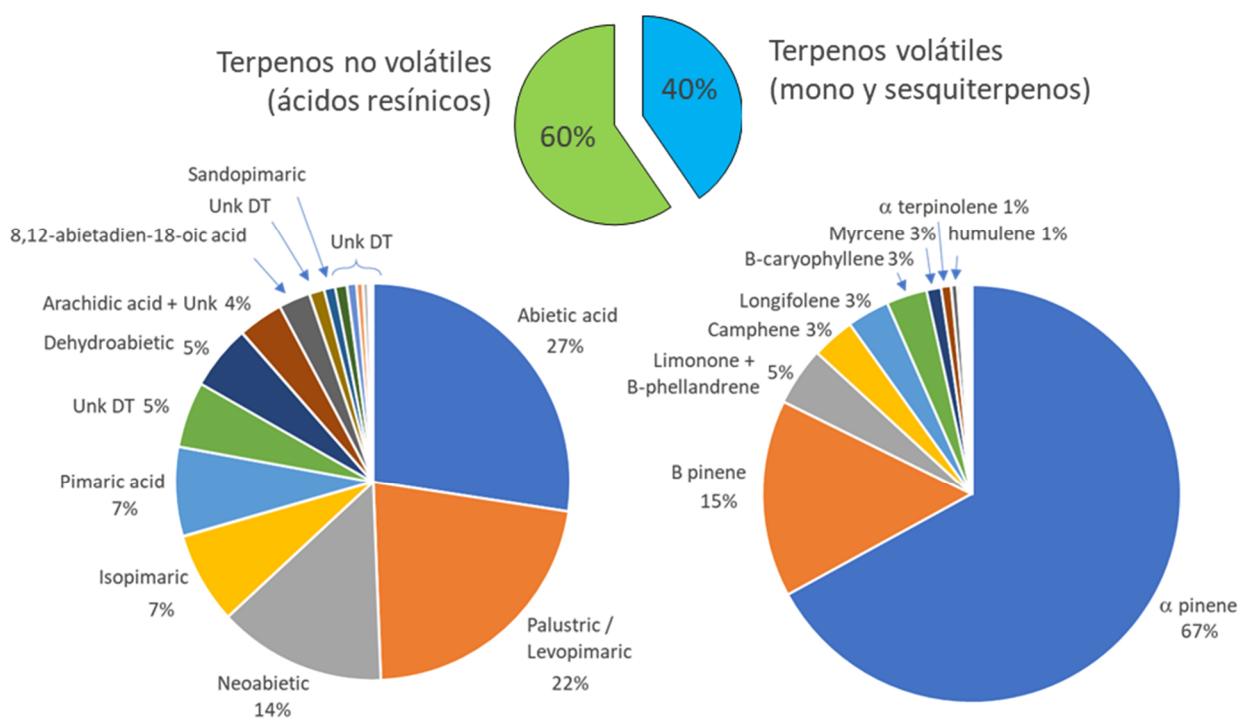
Figura 10. Ejemplo de cromatogramas tipo para (A) terpenos volátiles (mono y sesquiterpenos) y (B) terpenos no volátiles (ácidos resínicos o diterpenos ácidos). En cada caso, se muestran las unidades de área de señal FID detectada para cada tipo y tiempo de retención (en centésimas de minuto). Se señalan los compuestos principales identificados.

El análisis cromatográfico de las resinas muestreadas identificó un total de 12 monoterpenos, 15 sesquiterpenos y 17 diterpenos ácidos o ácidos resínicos (Tabla 6, Tabla 7). De estos, 10 monoterpenos, 7 sesquiterpenos y 17 diterpenos se detectaron en más de la mitad de las muestras analizadas y contribuyeron en concentración con más de un 0.5% en sus respectivas fracciones. Estos compuestos, marcados con un asterisco en la Tabla 6 y

La fracción no volátil, que constituye en promedio alrededor del 60% de la resina, está más distribuida entre distintos ácidos resínicos. Son mayoritarios el ácido abiético y el ácido palústrico y levopimárico, que coeluyen juntos en nuestros análisis cromatográfico y se cuantifican de forma conjunta (Figura 11, Tabla 7). Los ácidos neoabiético, isopimárico, dehidroabiético, arquídico, y un ácido resínico no identificado presentan también concentraciones relativas importantes (Figura 11, **Error! La autoreferencia al marcador no es válida.**).

Tabla 7, son los seleccionados para los análisis.

La fracción volátil de la resina, que representa en promedio aproximadamente el 40%, está dominada por los pinenos y, en especial, por el α -pineno (Figura 11). Aproximadamente el 82% de la fracción volátil está constituida por el α -pineno y el β -pineno. Otros monoterpenos importantes de la fracción volátil son el limoneno y el β -felandreno, que coeluyen juntos en



nuestro análisis cromatográfico y no pueden cuantificarse por separado, así como el canfeno, mirceno y α -terpinolene (Figura 11). Entre los sesquiterpenos destacan el longifolene, el β -cariofileno y el humuleno. Todos estos compuestos, además de mostrar las concentraciones más relevantes en la fracción volátil, están presentes en todas o prácticamente todas las muestras analizadas (Tabla 6).

Figura 11. Concentración relativa promedio de los terpenos identificados en las muestras de resina analizada. Se muestran por separado los terpenos volátiles (mono y sesquiterpenos, dcha.) y los terpenos no volátiles (diterpenos ácidos, izqda.). Las concentraciones se muestran en % dentro de cada fracción.

Tabla 6. Relación de terpenos volátiles (monoterpenos y sesquiterpenos) identificados y cuantificados. Para cada compuesto se presenta el número de muestras en las que fue detectado (de un total de 586 analizadas), el tiempo de retención promedio en los cromatogramas, el índice Kovat estimado en relación a las series de alcanos intercaladas en los análisis y la media, desviación estándar y mínimo y máximo de la concentración estimada. Los asteriscos indican los compuestos seleccionados para análisis cuantitativos (se seleccionan los compuestos que están presentes en más de la mitad de las muestras analizadas o que contribuyen con más de un 0.5% en promedio a la correspondiente fracción).

Compuesto	ID	N	Rt (min)	Kovat	Concentración (mg g-1)				
					Media	Std	Min	Max	
Monoterpenos									
Tricyclene	MT01		88	10.76	921	0.01	0.03	0.00	0.13
α pinene	MT02	*	586	11.21	936	272.45	62.38	99.68	521.94
Camphene	MT03	*	586	11.62	947	13.54	5.21	2.05	34.03
β pinene	MT04	*	586	12.66	976	62.09	39.01	4.90	210.34
Myrcene	MT05	*	586	13.16	990	4.56	1.12	1.67	9.66
α -phellandrene (?)	MT06		182	13.67	1004	0.13	0.22	0.00	1.12
α -terpinene / 3-carene	MT07	*	490	14.12	1016	0.74	0.56	0.00	3.00
Limonone + β -phellandrene	MT08	*	586	14.53	1028	18.38	4.21	9.85	38.47
γ -terpinene	MT09	*	458	15.66	1058	0.49	0.36	0.00	1.87
α -terpinolene	MT10	*	585	16.70	1088	3.02	1.56	0.00	12.18
α -terpineol	MT11	*	19	20.34	1190	0.01	0.09	0.00	1.37
bornyl acetate	MT12	*	42	23.59	1286	0.05	0.27	0.00	5.36
Sesquiterpenos									
α -Cubebene / α -Longipinene	SQ01	*	439	25.72	1353	0.88	0.74	0.00	3.71
α -Ylangene	SQ02	*	326	26.39	1374	0.44	0.50	0.00	2.26
a-copaene	SQ03		246	26.51	1379	0.20	0.25	0.00	1.38
β -Cubebene / Sativene	SQ04		283	26.94	1393	0.29	0.36	0.00	1.65
Longifolene	SQ05	*	505	27.49	1410	13.28	10.95	0.00	56.80
Unk SQ	SQ06		217	27.76	1417	0.19	0.27	0.00	1.33
b-caryophyllene	SQ07	*	565	27.90	1423	12.85	8.62	0.00	42.52
β -Gurjunene	SQ08		81	28.33	1434	0.05	0.14	0.00	0.91

trans-Isoeugenol P	SQ09		103	28.76	1453	0.06	0.14	0.00	0.59
humulene	SQ10	*	533	28.91	1457	1.92	1.24	0.00	6.04
α -Amorphene	SQ11		31	29.49	1479	0.02	0.07	0.00	0.49
Germacrene D	SQ12	*	116	29.70	1484	0.60	1.38	0.00	7.76
Phenethyl isovalerate	SQ13		33	29.93	1495	0.02	0.08	0.00	0.65
γ -Cadinene	SQ14	*	130	30.76	1519	0.13	0.28	0.00	2.44
Unk SQ	SQ15		81	30.89	1525	0.06	0.15	0.00	0.87

La fracción no volátil, que constituye en promedio alrededor del 60% de la resina, está más distribuida entre distintos ácidos resínicos. Son mayoritarios el ácido abiético y el ácido palústrico y levopimárico, que coeluyen juntos en nuestros análisis cromatográfico y se cuantifican de forma conjunta (Figura 11, Tabla 7). Los ácidos neoabiético, isopimárico, dehidroabiético, arquídico, y un ácido resínico no identificado presentan también concentraciones relativas importantes (Figura 11, **Error! La autoreferencia al marcador no es válida.**).

Tabla 7. Relación de terpenos no volátiles (ácidos resínicos o diterpenos ácidos) identificados y cuantificados. Para cada compuesto se presenta el número de muestras en las que fue detectado (de un total de 585 analizadas), el tiempo de retención promedio en los cromatogramas, el índice Kovat estimado en relación a las series de alcanos intercaladas en los análisis y la media, desviación estándar y mínimo y máximo de la concentración estimada. Los asteriscos indican los compuestos seleccionados para análisis cuantitativos (se seleccionan los compuestos que están presentes en más de la mitad de las muestras analizadas o que contribuyen con más de un 0.5% en promedio a la correspondiente fracción).

Compuesto	ID	N	Rt (min)	Kovat	Concentración				
					Media	Std	Min	Max	
Diterpenos ácidos									
Unk DT	DT01	*	283	16.41	2110.4	2.91	4.29	0.00	26.04
Unk DT	DT02	*	422	17.23	2136.6	2.51	2.03	0.00	11.03
Unk DT	DT03	*	363	17.83	2155.4	7.50	9.44	0.00	53.79
Unk DT	DT04	*	582	18.19	2166.7	5.52	1.79	0.00	14.51
Unk DT	DT05	*	541	18.84	2187.2	4.71	2.07	0.00	14.05
Unk DT	DT06	*	230	19.92	2218.2	1.25	1.79	0.00	8.59
Pimaric acid	DT07	*	585	20.52	2234.1	43.72	10.02	18.55	79.04
Sandopimaric acid	DT08	*	551	21.10	2249.6	5.56	2.15	0.00	11.95
Unk DT	DT09	*	585	22.09	2275.9	31.99	5.32	14.15	52.91
Isopimaric	DT10	*	585	22.65	2291.0	44.17	21.14	5.38	118.71
Palustric / Levopimaric acid	DT11	*	585	23.12	2303.0	130.61	18.89	78.09	196.16
Arachidic acid / Unk DT	DT12	*	585	23.85	2319.7	21.97	3.85	12.62	35.54
Dehydroabietic acid	DT13	*	585	24.33	2330.8	31.25	10.82	9.61	103.03

8,12-abietadien-18-oic acid	DT14	*	585	25.09	2348.3	15.23	2.97	5.07	23.81
Abietic acid	DT15	*	585	26.30	2376.2	162.98	22.79	87.61	231.57
Neoabietic acid	DT16	*	585	28.62	2426.6	81.49	14.28	36.43	137.27
Unk DT	DT17	*	185	31.42	2482.0	1.13	1.85	0.00	8.31

El análisis estadístico de cada uno de los compuestos se resume en la Tabla 8. Las fracciones totales de Mono-, Sesqui- y Di-terpenos variaron significativamente entre ambientes, pero no entre poblaciones (Tabla 8). La resina cosechada en Xermeade fue la que más monoterpenos tenía, mientras que la de Laza fue la que mostró valores más bajos para este tipo de compuestos (Figura 12). En relación a los sesquiterpenos, las parcelas de Saviñao y Castro fueron las de mayor concentración y Aviñón la de menor contenido (Figura 12). La resina de Laza y Xermeade presentó un contenido de diterpenos máximo y mínimo, respectivamente (Figura 12). Ningún factor ambiental (climático o edáfico) ni fisiológico (crecimiento, producción de resina) se relacionó de forma clara con esta variación entre fracciones.

Tabla 8. Resultados del análisis estadístico de los efectos ambientales y genéticos en la concentración de los distintos componentes en las muestras de resina analizadas. Para cada compuesto, se muestran los grados de libertad, el F-ratio y el nivel de probabilidad asociado para los factores fijos de estudio: variación entre ambientes, entre poblaciones u orígenes genéticos y la interacción entre ambos.

Compuesto	ID*	Ambiente		Genética		G x E		
		F _{13,181}	P > F	F _{6,14}	P > F	F _{78,181}	P > F	
Monoterpenos								
α pinene	MT02	S	6.7	0.0016	0.9	0.5095	0.8	0.8125
Camphene	MT03		10.8	0.0001	1.0	0.4415	1.0	0.5727
β pinene	MT04		12.1	<.0001	3.0	0.0006	1.3	0.0724
Myrcene	MT05	log	6.3	0.0022	1.3	0.2255	1.0	0.5158
α-Terpinene / 3-Carene	MT07	log	4.1	0.0140	1.3	0.2342	0.8	0.8330
Limonene + β-Phellandrene	MT08	log	14.7	<.0001	1.7	0.0652	1.2	0.2021
γ-Terpinene	MT09		6.4	0.0020	1.4	0.1572	0.8	0.8994
α-Terpinolene	MT10	log	2.0	0.1391	1.6	0.0883	0.7	0.9319
α-Terpineol	MT11		1.3	0.3344	1.1	0.4094	1.1	0.2749
Bornyl acetate	MT12	G	2.0	0.1393	1.1	0.3527	1.0	0.4602
α:β pinene ratio	A:B	log / G	6.4	0.0021	3.9	<.0001	1.4	0.0463
Monoterpenos totales	MT		19.8	<.0001	0.5	0.9427	1.0	0.5749
Sesquiterpenos								
α-Cubebene / α-Longipinene	SQ01	log	1.9	0.1531	4.8	<.0001	1.7	0.0013
α-Ylangene	SQ02	log / S	1.9	0.1524	5.1	<.0001	1.5	0.0198
Longifolene	SQ05	sqr	1.0	0.4693	5.1	<.0001	1.9	0.0002
β-caryophyllene	SQ07	S	5.6	0.0039	5.2	<.0001	1.4	0.0381
humulene	SQ10		6.7	0.0016	5.3	<.0001	1.3	0.0805
Germacrene D	SQ12	sqr / S	0.4	0.8600	9.3	<.0001	2.0	0.0001
γ-Cadinene	SQ14	log / S	2.4	0.0871	1.9	0.0309	0.9	0.7383
Pinenes : Volatiles ratio	P:V		6.3	0.0022	1.9	0.0303	0.9	0.7451
Sesquiterpenos totales	SQ		7.7	0.0008	2.5	0.0044	0.9	0.6100

Diterpenos

Unk DT	DT01	log / S	3.5	0.0248	3.6	<.0001	1.5	0.0185
Unk DT	DT02		3.8	0.0178	3.2	0.0002	1.2	0.2015
Unk DT	DT03	sqr	1.1	0.4145	3.0	0.0005	1.2	0.1737
Unk DT	DT04	log	9.8	0.0002	2.5	0.0034	0.9	0.6448
Unk DT	DT05		8.6	0.0005	1.3	0.2453	0.9	0.6115
Unk DT	DT06	log / S	8.4	0.0005	1.7	0.0737	0.9	0.7623
Pimaric acid	DT07	log / S	15.0	<.0001	0.9	0.5760	1.1	0.2731
Sandopimaric acid	DT08		14.6	<.0001	0.5	0.9484	1.1	0.3120
Unk DT	DT09		16.0	<.0001	1.9	0.0359	1.0	0.4198
Isopimaric	DT10	log / S	18.1	<.0001	5.0	<.0001	1.1	0.3277
Palustric / Levopimaric acid	DT11	log	11.5	0.0001	0.5	0.9113	1.1	0.2765
Arachidic acid / Unk DT	DT12		11.0	0.0001	2.5	0.0034	1.0	0.5872
Dehydroabietic acid	DT13	log	18.7	<.0001	7.7	<.0001	1.1	0.2466
8,12-abietadien-18-oic acid	DT14		29.3	<.0001	2.0	0.0263	0.9	0.6459
Abietic acid	DT15		14.0	<.0001	1.0	0.4508	1.0	0.4486
Neoabietic acid	DT16	S	14.2	<.0001	2.1	0.0147	0.8	0.9156
Unk DT	DT17	log	3.0	0.0440	2.0	0.0269	0.7	0.9437
Diterpenos totales	DT		17.4	<.0001	0.8	0.7117	1.0	0.5758

*NOTA: log y sqr indican transformación de la variable para alcanzar normalidad de los residuos, S y G indican ajustes de modelos de varianza heterogenea entre sitios y genotipos respectivamente. Los p-values en negrita indican efectos significativos tras la corrección de Bonferroni para el análisis de la misma hipótesis en muchas variables dependientes.

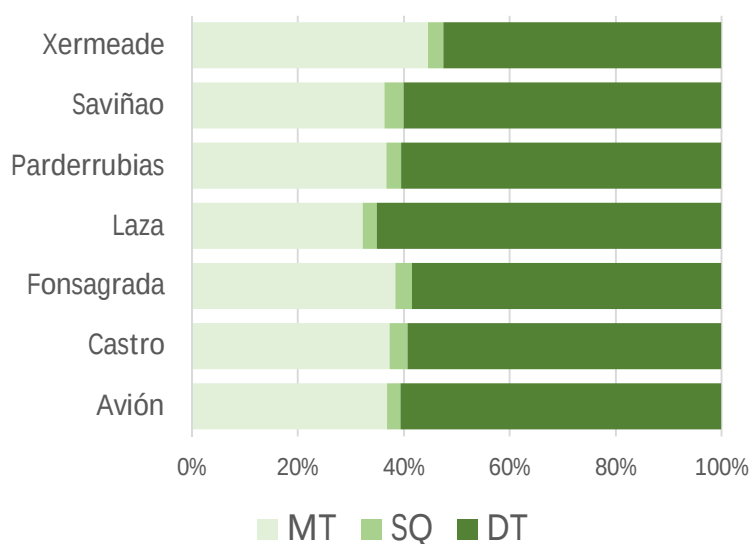


Figura 12. Variación del contenido total de Monoterpenos (MT), Sesquiterpenos (SQ) y Diterpenos (DT) entre sitios de ensayo.

Al analizar los compuestos de forma individual, 16 de los 34 compuestos analizados mostraron una variación significativa entre ambientes, mientras que la variación entre poblaciones u orígenes genéticos fue significativa en 12 de los 34 casos (Tabla 8). Sólo en tres compuestos se observó una interacción genotipo x ambiente significativa, si bien, esta interacción resultó cuantitativamente poco importante en relación a la variación genética observada para estos compuestos (Tabla 8).

La variación entre ambientes (i.e. plasticidad fenotípica) fue particularmente relevante en el caso de los diterpenos ácidos, para los que el efecto del sitio de ensayo fue significativo en 13 de los 17 compuestos cuantificados. En el caso de los terpenos volátiles, el β -pineno mostró una variación significativa entre ambientes, algo que podría tener que ver con diferencias en el ambiente biótico entre parcelas, ya que este compuesto es uno de los más inducibles a agresiones bióticas [3, 7]. En este sentido, la parcela de Xermeade, una de las que muestra el peor estado fitosanitario, fue la que produjo una resina más enriquecida en β -pineno (Figura 13). Por el contrario, las parcelas de Aviión y Parderrubias, ambas con un buen estado vegetativo y escasa presencia de sintomatologías, fueron las que produjeron resina con menos β -pineno. La variación de β -pineno entre unas y otras parcelas fue de casi del doble (Figura 13).

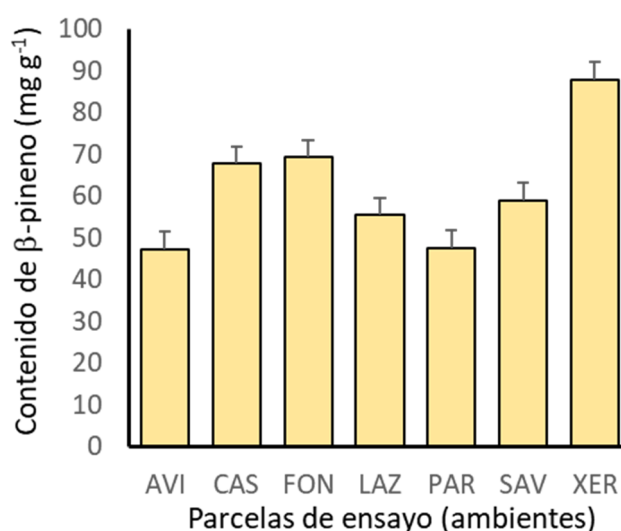


Figura 13. Contenido de β -pineno en la resina de *Pinus pinaster* según la parcela de ensayo (Variación entre ambientes). Se muestran las medias de mínimos cuadrados y correspondientes errores standard derivados de los modelos mixtos ajustados.

Entre el resto de terpenos volátiles, sólo el camphene y el limonene + β -phellandrene variaron significativamente entre ambientes (Tabla 8). El patrón de variación entre ambientes del limoneno y β -phellandrene fue muy similar al del β -pineno, con concentraciones más altas en Xermeade y menores en Aviión, Parderrubias y Laza. Los patrones de variación entre ambientes para ambos compuestos se relacionan positivamente ($r = 0.85$, $N = 7$, $p = 0.016$).

El monoterpene claramente mayoritario, el α -pineno, no mostró variación significativa entre ambientes (Tabla 8).

La variación entre ambientes para los distintos diterpenos ácidos no mostró un patrón constante, sino que éste depende de cada compuesto. Laza, la parcela de menor crecimiento, fue la que produjo una resina con más ácido isopimárico, ácido palúístico+levopimárico y ácido neoabiético. Avión y Parderrubias produjeron la resina con más ácido pimárico y ácido abiético, respectivamente. En sentido contrario, la concentración de ácido pimárico, palúístico+levopimárico y abiético fue mínima en Xermeade (la parcela con peor estado sanitario) y Avión y Parderrubias mostraron las concentraciones menores de Isopimárico y neoabiético, respectivamente (Figura 14).

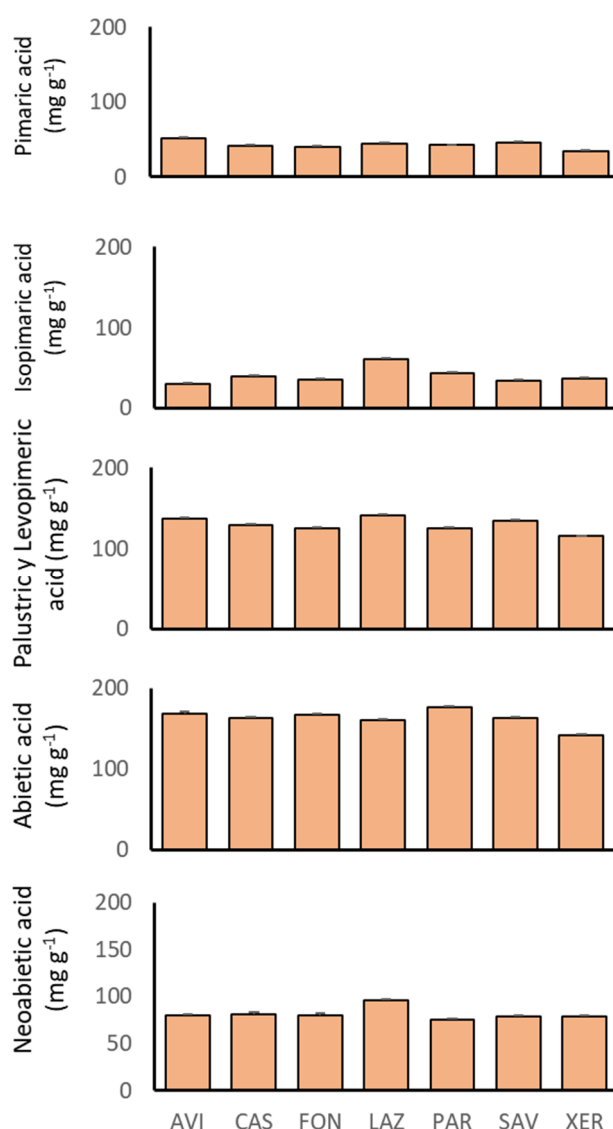


Figura 14. Contenido de los cinco diterpenos ácidos mayoritarios (ácido pimárico, ácido isopimárico, ácido palúístico + levopimarico, ácido abiético y ácido neoabiético) en la resina de *Pinus pinaster* según la parcela de ensayo (Variación entre ambientes). Se muestran las medias de mínimos cuadrados y correspondientes errores standard derivados de los modelos mixtos ajustados.

En cuanto a la variación genética, los compuestos más variables entre poblaciones fueron los sesquiterpenos, donde 6 de los 9 compuestos analizados mostraron variación significativa (Tabla 8). Estos sesquiterpenos con variación genética significativa fueron α -Cubebene / α -Longipinene, α -Ylangene, Longifolene, β -caryophyllene, humulene y Germacrene D. En tres de estos sesquiterpenos (α -Cubebene / α -Longipinene Longifolene y Germacrene D) la variación genética observada varió entre ambientes (interacción GxE significativa), si bien más por cuestiones de escala que por cambios notables en el patrón relativo de variación.

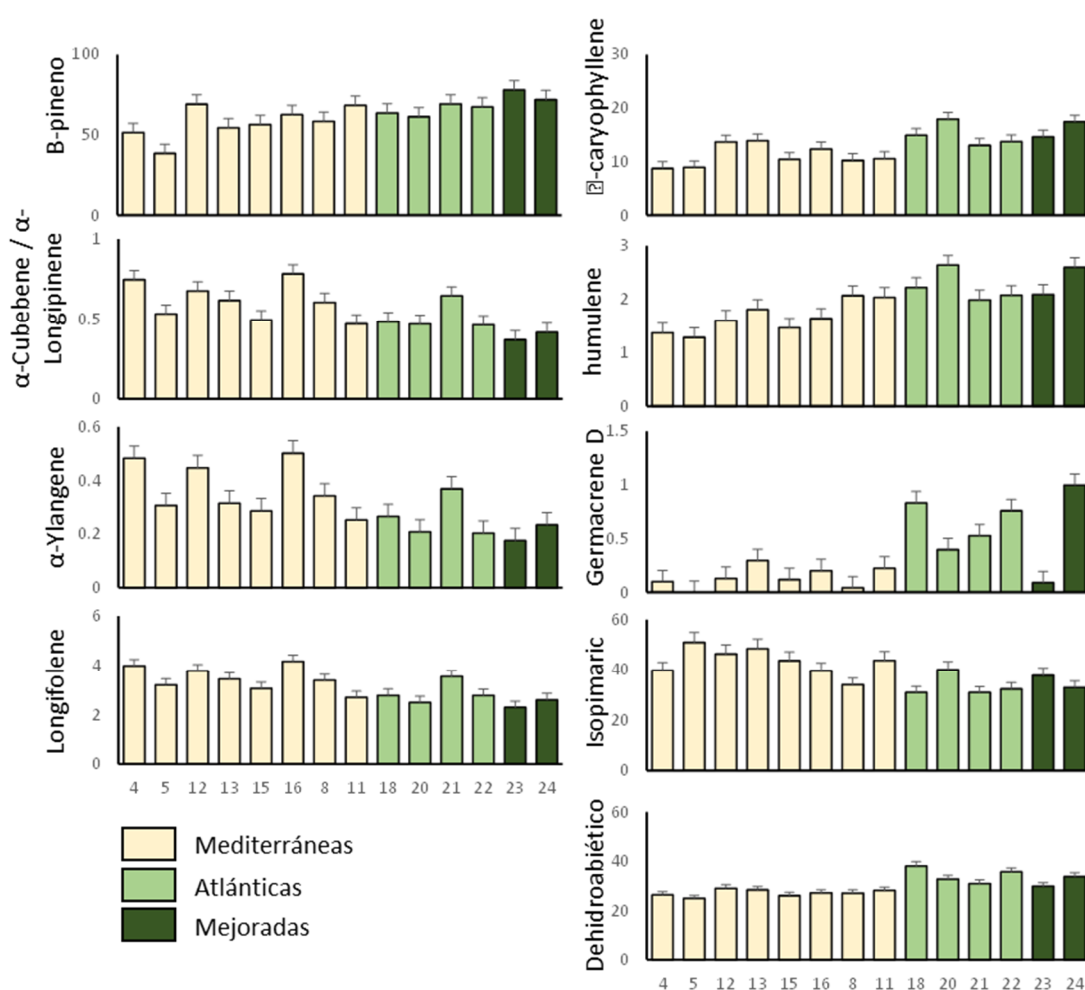


Figura 15. Variación entre poblaciones de *Pinus pinaster* en el contenido de terpenos específicos en la resina muestreada mediante técnicas de microrresinación. Las 14 poblaciones estudiadas (eje x) se identifican con un código numérico y se agrupan en tres categorías (poblaciones mediterráneas, atlánticas y mejoradas para producción) (ver Tabla 2). Se muestran las medias de mínimos cuadrados y correspondientes errores standard derivados de los modelos mixtos ajustados.

Otros compuestos con huella genética fueron el β -pineno, el ácido isopimárico y el ácido dehydroabietico, así como 3 diterpenos ácidos minoritarios no identificados (Tabla 8). El patrón de variación observada entre poblaciones (Figura 15) varía notablemente para los distintos

compuestos, pero se observan ciertas tendencias más o menos repetidas entre los tres grupos de poblaciones estudiadas (mediterráneas, atlánticas y poblaciones mejoradas para producción de madera). Así las concentraciones de β -pineno, β -caryophylleno, humuleno, Germacrene-D y ácido dehidroabiético tienden a ser mayores en las poblaciones de origen atlántico y las poblaciones mejoradas genéticamente para producción de madera (Figura 15). Por el contrario, las concentraciones de α -Cubebene / α -Longipinene, Longifolene, α -Ylangene, longifolene, y ácido isopimárico tienden a ser mayores en las poblaciones mediterráneas que en las atlánticas (Figura 15). No obstante, se observa una importante variación dentro de estos grupos dentro de estos patrones generales.

En la Figura 16 se comparan cuantitativamente los efectos ambientales y genéticos sobre el contenido de los principales compuestos identificados en la resina de *P. pinaster*. Se observa la predominancia de los efectos ambientales en el caso de los monoterpenos y sobretudo de los diterpenos, y de los efectos genéticos en el caso de los sesquiterpenos.

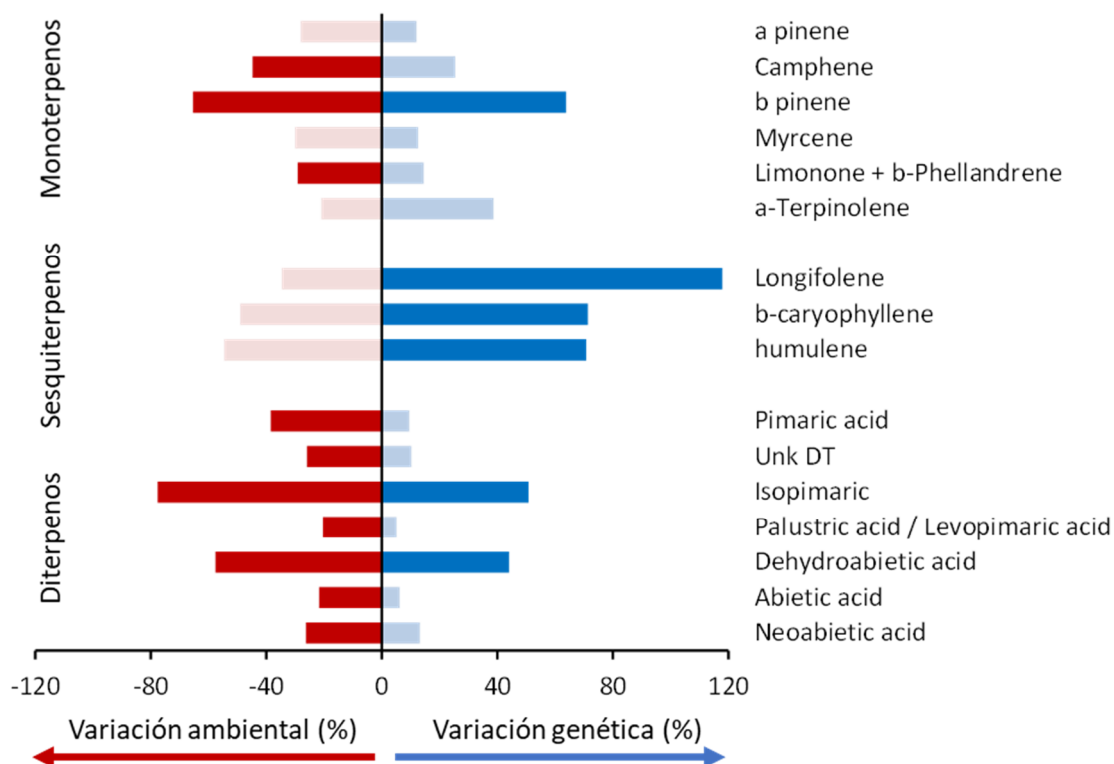
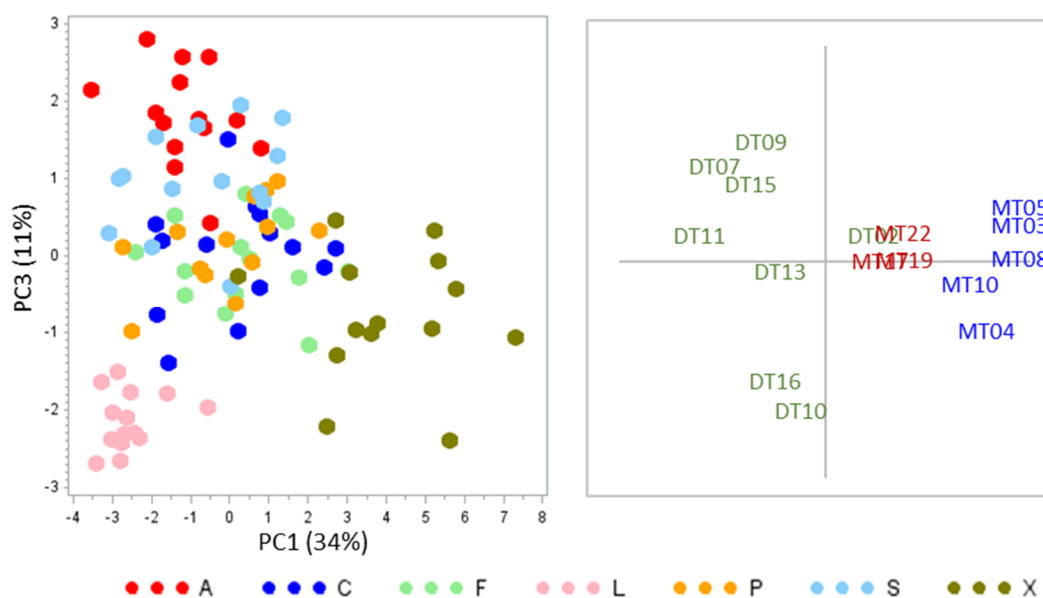


Figura 16. Contribución relativa de los efectos ambientales (en rojo) y genéticos (en azul) en la concentración de los principales compuestos presentes en la resina. Las barras de color intenso indican efectos significativos del correspondiente factor. La cuantificación del efecto se estimó a partir del rango de variación (en % respecto a la media) entre los niveles del correspondiente factor (los 7 ambientes y las 14 poblaciones).

La predominancia del efecto ambiental también se puede observar a nivel multivariante, a través de un análisis de componentes principales sobre los compuestos mayoritarios (Figura 17). Se observa una clara segregación entre ambientes con las parcelas de Xermeade, Laza y Avión mostrando los perfiles terpénicos más contrastados y el resto de parcelas apareciendo en una situación intermedia. Xermeade destaca por el alto contenido en monoterpenos y bajo en diterpenos, en contraposición a Laza y Avión que muestran el patrón inverso. Laza y Avión se distinguen principalmente porque la resina en la primera está más enriquecida en ácido isopimárico y neoabiético y la segunda contiene más ácido pimárico, ácido abiético y un ácido resínico no identificado (DT09) (Figura 17).

Figura 17. Variación multivariante en el perfil terpénico de la resina de *P. pinaster* en función del ambiente. Se representa la distribución del perfil terpénico sintetizado en dos componentes principales que absorben entre ambos el 45% de la variación total a nivel multivariante. En la figura de la izqda, cada punto es una población en un ensayo y los colores denotan los 7 ensayos. En la figura de la dcha se señala la contribución de los distintos compuestos en cada eje (monoterpenos en azul, sesquiterpenos en rojo y diterpenos en verde). Obsérvese la clara segregación entre ambientes.



Conclusiones

- Se identificaron un total de 12 monoterpenos, 15 sesquiterpenos y 17 diterpenos ácidos o ácidos resínicos. La fracción volátil está dominada el α -pineno, y en menor medida el b-pineno, limoneno, b-felandreno, canfeno, mirceno y a-terpinolene, longifolene, b-cariofileno y humuleno. La fracción volátil está dominada por los ácidos abiético, palústrico y levopimárico, neoabiético, isopimárico, dehidroabiético y arquídico.
- El flujo de resina depende tanto del ambiente como de la genética del pino, predominando el efecto ambiental.
- Los sitios con más profundidad de suelo y mayor índice de sitio producen más resina
- Las poblaciones mejoradas y de origen Atlántico tienden a producir menos resina que las de origen más mediterráneo.
- La acumulación de resina no volátil en los tejidos del árbol sólo varió entre ambientes, con un patrón de variación que no guarda relación con el del flujo de resina, sugiriendo que el flujo de resina depende no sólo de la producción sino de otros factores como la fluidez de la resina o la capacidad de traslocación desde otras partes del árbol.
- Las fracciones de monoterpenos, sesquiterpenos, y diterpenos virían entre ambientes pero no entre poblaciones.
- El ambiente fue el factor principal determinando el contenido de los diterpenos ácidos y de 3 monoterpenos (b-pieneno, limoneno+b-felandreno, y canfeno).
- Ningún factor climático, edáfico o selvícola explica con claridad esta variación de la composición química entre ambientes. La parcela con peor estado sanitario (Xermeade) tiene una resina más rica en monoterpenos (en particular b-pineno y limoneno) y la parcela de menor crecimiento (Laza) tiene una resina enriquecida en ácido isopimárico y neoabiético.
- La genética del pino fue determinante del contenido de sesquiterpenos (-Cubebene / α -Longipinene, α -Ylangene, Longifolene, β -caryophyllene, humulene y Germacrene D), del monoterpeno b-pineno y de los ácidos isopimárico y dehidroabiético.
- Las poblaciones mediterráneas tienden a tener concentraciones mayores de α -Cubebene / α -Longipinene, Longifolene, α -Ylangene, longifolene, y ácido isopimárico mientras que las atlánticas y/o mejoradas para producción de madera tienden a producir resina enriquecida en β -pineno, β -caryophylleno, humuleno, Germacrene-D y ácido dehidroabiético. No obstante la variabilidad dentro de estos grandes grupos es importante, y algunas poblaciones se desvían de estos patrones generales.

Referencias

1. Arrabal, et al. 2002. Pinus pinaster Oleoresin in Plus Trees. *Holzforschung* 56: 261-266.
2. Arrabal, et al. 2005. Differentiation among five Spanish Pinus pinaster provenances based on its oleoresin terpenic composition. *Biochemical Systematics and Ecology* 33: 1007-1016.
3. Sampedro, et al. 2010. Genetics, phosphorus availability, and herbivore-derived induction as sources of phenotypic variation of leaf volatile terpenes in a pine species. *J. Exp. Bot.* 61: 4437-47.
4. Palma, et al. 2016. Resin tapping activity as a contribution to the management of maritime pine forest. *For. Syst.* 25: eSC11.
5. López-Goldar, et al. 2018. Inducibility of plant secondary metabolites in the stem predicts genetic variation in resistance against a key insect herbivore in maritime pine. *Front. Plant. Sci.* 9: 1651.
6. Solino, et al. 2018. Resin-tapped pine forests in Spain: Ecological diversity and economic valuation. *Sci. Total Environ.* 625: 1146-1155.
7. López-Goldar, et al. 2019. Genetic variation in the constitutive defensive metabolome and its inducibility are geographically structured and largely determined by demographic processes in maritime pine. *J. Ecol.* 107: 2464-2477.
8. Neis, et al. 2019. Multiple industrial uses of non-wood pine products. *Ind. Crop. Prod.* 130: 248-258.
9. Suárez-Vidal, et al. 2019. Drought stress modifies early effective resistance and induced chemical defences of Aleppo pine against a chewing insect herbivore. *Environmental and Experimental Botany* 162: 550-559.
10. Zas, et al. 2020. Resin tapping potential of Atlantic maritime pine forests depends on tree age and timing of tapping. *Ind. Crop. Prod.* 157: 112940.
11. Zas, et al. 2020. Variation in resin flow among maritime pine populations: Relationship with growth potential and climatic responses. *For. Ecol. Manage.* 474: 118351.
12. Vázquez-Gonzalez, et al. 2021. Genetic variation in resin yield and covariation with tree growth at different genetic levels in *Pinus pinaster*. *For. Ecol. Manage.* 482: 118843.
13. Alonso-Esteban, et al. 2022. Chemical composition and industrial applications of Maritime pine (*Pinus pinaster* Ait.) bark and other non-wood parts. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*.
14. Zas, et al. 2022, Producción de resina en los pinares Atlánticos de Pinus pinaster: factores genéticos, ambientales y ontogenéticos, in *8 Congreso Forestal Español*. Sociedad Española de Ciencias Forestales: Leida.
15. de la Mata and Zas 2023. Plasticity in growth is genetically variable and highly conserved across spatial scales in a Mediterranean pine. *New Phytol.* 240: 542-554.
16. López-Álvarez, et al. 2023. Resin tapping: A review of the main factors modulating pine resin yield. *Ind. Crop. Prod.* 202: 117105.
17. Pinheiro, et al. 2023. Rosin from Pinus pinaster Portuguese forests shows a regular profile of resin acids. *Front Plant Sci* 14: 1268887.



PICARE

PINARES GALLEGOS - CALIDAD - RESINA

MANUAL DE USO:

ESPECTROSCOPÍA EN EL INFRARROJO CERCANO (NIRS) PARA EL ANÁLISIS DE RESINA Y COLOFONIA



CETEMAS

CENTRO TECNOLÓGICO FORESTAL Y DE LA MADERA

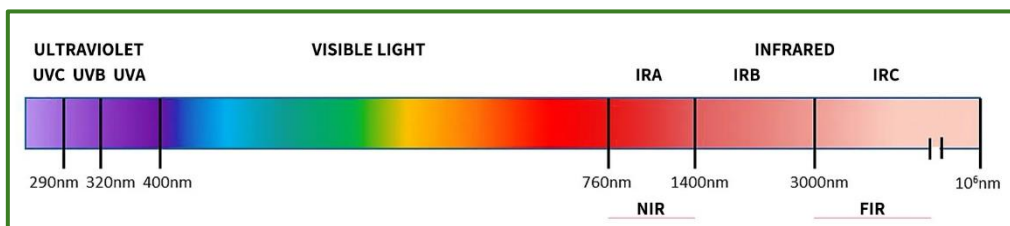
ÍNDICE

1. La técnica y el equipo.....	1
2. Análisis NIRS de resina.....	3
2.1. Materiales.....	3
2.2. Tipos de muestras.....	3
2.3. Preparación de muestra	3
2.4. Procedimiento	4
2.4.1. Parámetros instrumentales	4
2.4.2. Preparación del software de adquisición de datos	4
2.3.3. Análisis de la muestra.....	5
3. Hidrodestilación	8
4. Análisis NIRS de colofonia.....	10
4.1. Materiales.....	10
4.2. Preparación de muestra	10
4.3. Procedimiento	10
4.3.1. Parámetros instrumentales	10
4.3.2. Preparación del software de adquisición de datos	10
2.3.3. Análisis de la muestra.....	11
5. Cuantificación	14

1. La técnica y el equipo

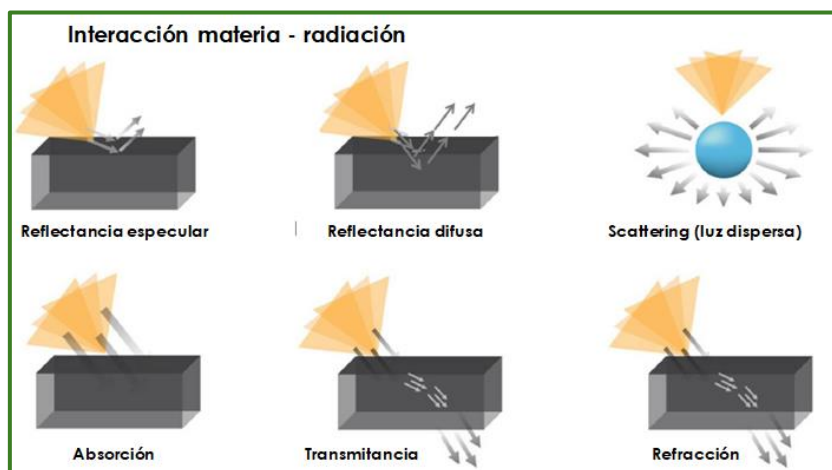
La espectroscopía de reflectancia en el infrarrojo cercano (NIRS, por sus siglas en inglés Near Infrared Reflectance Spectroscopy) es una técnica espectroscópica vibracional basada en la región espectral del infrarrojo cercano que va desde los 770 hasta los 2500nm (longitudes de onda), que consiste en la emisión de un haz de luz sobre la muestra.

Las longitudes de onda correspondientes al infrarrojo cercano son las más energéticas de todo el rango del infrarrojo y, por lo tanto, sus frecuencias características le proporcionan una serie de propiedades específicas.



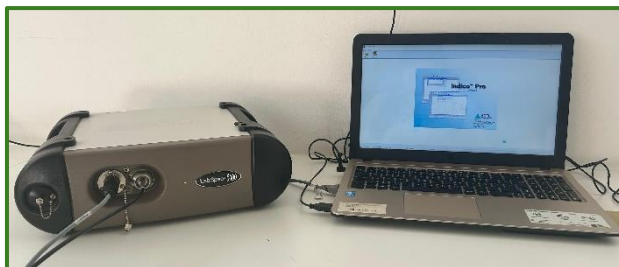
Cuando este haz de luz incide sobre la muestra, se producen distintos fenómenos, dada la interacción de la energía radiante con la materia. Estos pueden ser fenómenos de:

- **Absorción:** la energía es absorbida por la materia.
- **Reflectancia difusa:** cuando parte de la luz incidente que llega a la superficie, penetra en la muestra y es reflejada (contiene información sobre la muestra).
- **Transmisión:** parte de la radiación atraviesa la muestra completamente, saliendo por el lado opuesto a la fuente de luz.
- **Reflexión especular:** en la que la radiación llega a la superficie y es reflejada sin llegar a penetrar en la muestra y, por tanto, no tiene información sobre la misma al no interactuar con sus moléculas.
- **Radicación dispersa (scatter):** la radiación no reflejada que penetra la muestra es dispersada en múltiples direcciones, viéndose afectada por el tamaño de partícula y el índice de refracción.
- **Refracción:** la onda de luz cambia de dirección y velocidad al pasar de un medio a otro.



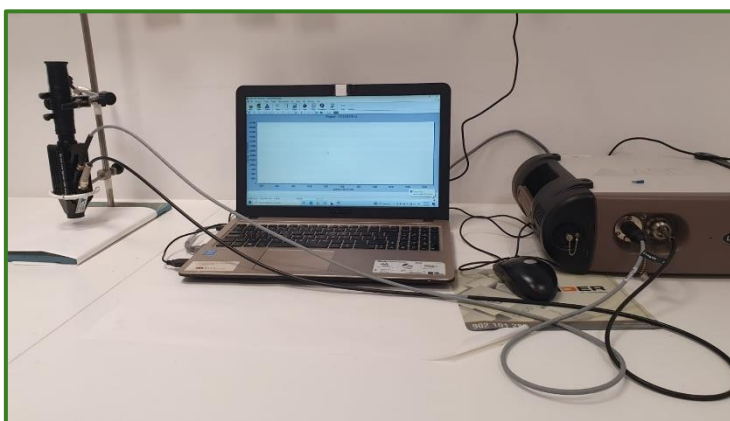
La tecnología NIRS se basa en la medida del resultado de esta interacción (espectro NIR) y su correspondencia con diferentes propiedades de la muestra.

El equipo empleado en el análisis NIRS de resina y colofonia del proyecto PICARE, es el instrumento *Lab Spec 5000* (ASD, *Analytical Spectral Device*). El software de adquisición de datos empleado es el *Indico Pro* (Malvern Panalytical).



Las muestras de resina y colofonia son escaneadas mediante el accesorio de recogida de espectros denominado *Contact Probe*.

Será necesario un soporte para sujetar la *Contact Probe*, de tal forma que la altura desde la muestra hasta la sonda sea siempre la misma. Esta altura se determinará de tal manera que esté lo más próximo a la muestra, pero sin tocarla, fijándola al principio del análisis para asegurar así la homogeneidad de las medidas.



Por lo tanto, el montaje final del equipo NIRS necesario para la realización de las medidas tanto de colofonia como de resinas se muestra en la figura.

2. Análisis NIRS de resina

2.1. Materiales

- Placa Petri de vidrio 12 x 44mm
- Spectralon
- Espátulas
- Pinzas
- Vaso de precipitados
- Etanol de limpieza 96°

2.2. Tipos de muestras

Principalmente, se puede distinguir dos tipos de muestras:

- **Macro-resinación:** Se utilizan dos tipos de recipientes de extracción: abiertos (potes) o cerrados (bolsas).
- **Micro-resinación:** Se recoge directamente en un tubo.



Dentro de la macro-resinación, se distinguen tres tipos de muestra en función del método de extracción de la misma.



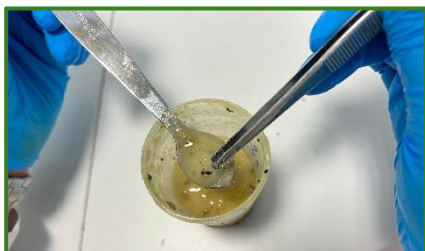
- **Método Tradicional o de pote abierto**
- **Método de entalladura circular o de taladro** (en envase cerrado): incisión sobre el tronco eliminando corteza y cambium.
- **Método Borehole o entalladura en profundidad** (en envase cerrado):

realización de taladros de forma circular, perforando entre 8 a 10 cm, atravesando corteza, cambium y traspasando.

2.3. Preparación de muestra

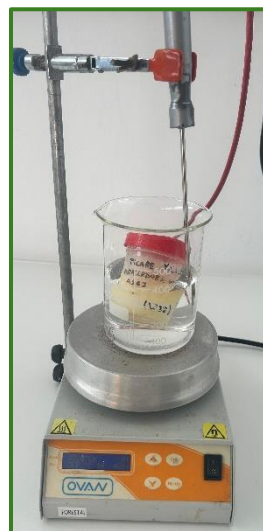
La preparación de la muestra de resina consistirá en la homogenización de esta, con ayuda de una espátula o varilla.





En el caso de existir impurezas dentro de la resina (residuos forestales, acículas, etc.) se extraerán con ayuda de unas pinzas, prestando especial atención a las resinas obtenidas por el método tradicional, ya que son las más sucias.

Si una resina se encuentra solidificada y no es posible su homogenización de forma manual, se calentará a baño maría a una temperatura de 60°C para reblandecer la muestra y conseguir su homogeneización previamente a su análisis. Es importante controlar la muestra en todo momento para observar si hay algún cambio que indique algún tipo de degradación, y retirarla cuando sea posible la homogeneización para evitar pérdidas por evaporación de volátiles.

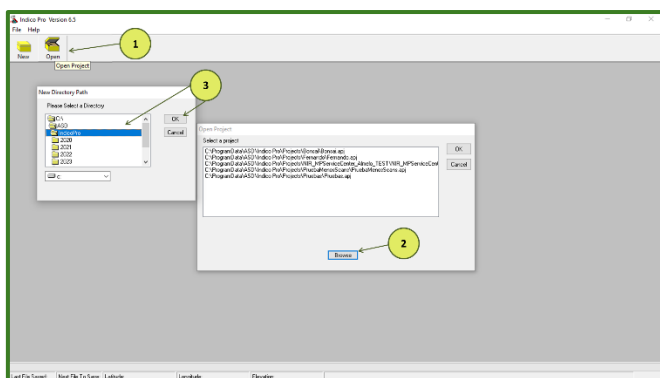


2.4. Procedimiento

2.4.1. Parámetros instrumentales

- Tiempo de adquisición de espectro: 1 segundo
- Resolución: 10nm
- Rango de longitud de onda: 350-2500nm
- Rango de temperatura operacional: 0-40 °C

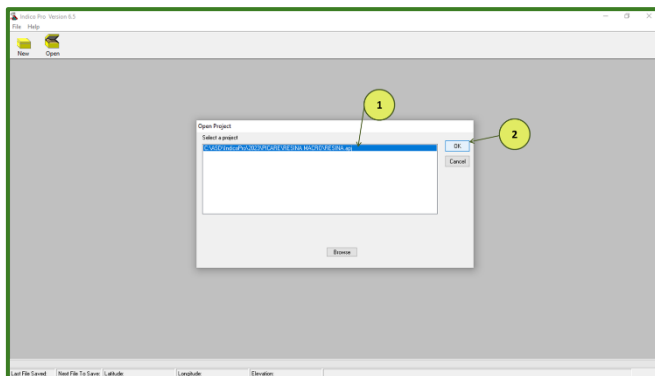
2.4.2. Preparación del software de adquisición de datos



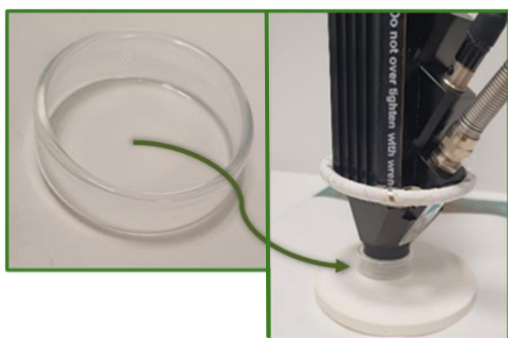
Para abrir un método guardado se seguirá el siguiente esquema:

open > browse > ASD > carpeta deseada > OK.

Tras los pasos previos, aparecerá una ventana emergente, en la que se selecciona la carpeta requerida y se pincha en “OK” nuevamente.



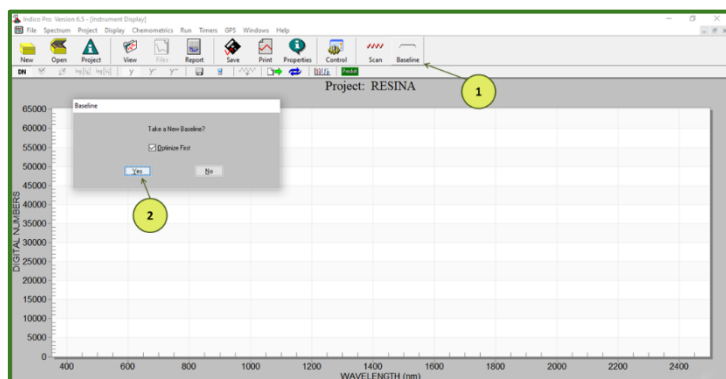
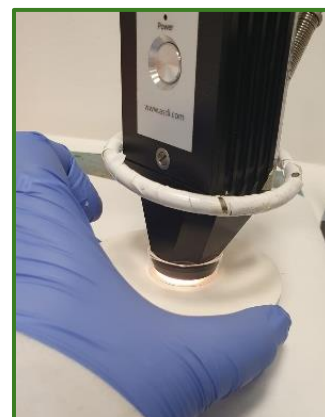
2.3.3. Análisis de la muestra



En primer lugar, será necesario realizar un blanco que, además, deberá repetirse entre cada muestra analizada, no entre réplicas de la misma.

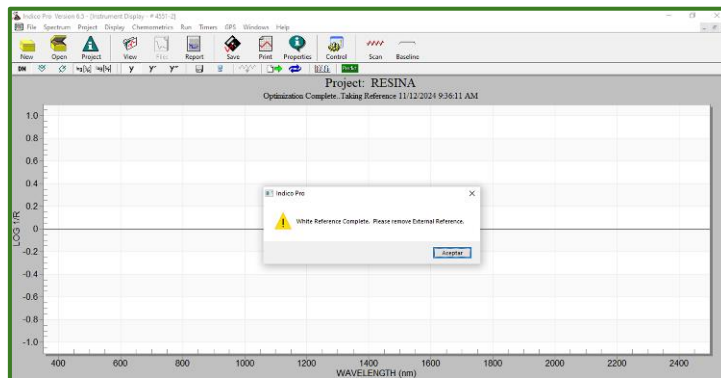
Para ello, se usa una placa Petri limpia y vacía, que se coloca sobre el *Spectralon*.

Para la medida posterior, se levanta manualmente la placa Petri de tal forma que la *Contact Probe* esté en contacto con la placa, y la luz llegue directamente al *Spectralon*.



Para la realización del blanco, se selecciona la opción del software “Baseline”. En la ventana emergente se hace “click” en “Yes” para comenzar el análisis.

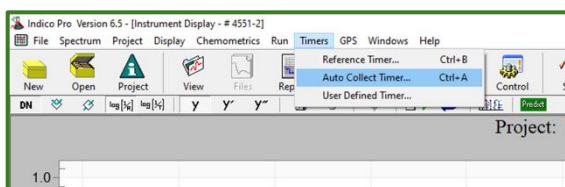
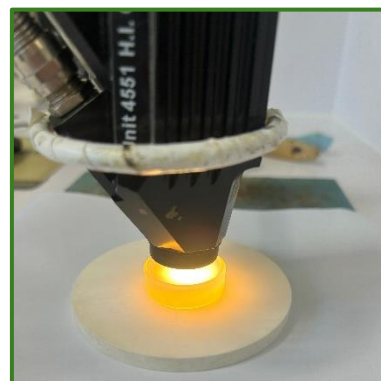
Cuando la medida del blanco ha finalizado, aparece una ventana emergente en la que se hace “click” en “Aceptar”.



Una vez realizado el blanco, se procede al análisis de la muestra de resina. En este caso, se rellenan por cada muestra dos placas *Petri* con la resina correspondiente, previamente homogenizada.

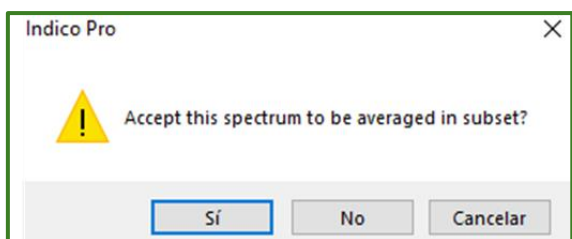
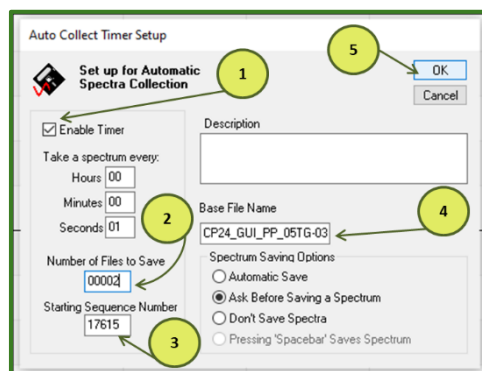
Para el análisis, se coloca la placa petri sobre el *Spectralon* y se procede a tomar la medida oportuna. Para cada cápsula, se realizará un “scan” promedio de 5 espectros tomados en un rango de tiempo de 1 segundo. Obteniendo así dos “scan” promedios para cada muestra de resina.

Si no hay muestra suficiente para rellenar dos placas, se toma una primera medida y se devuelve la resina al envase donde se volverá a homogenizar y se rellenará la segunda placa.



Para la adquisición de la medida de la muestra de resina se accede en el menú “Timers” a la opción “Auto Collect Timer”.

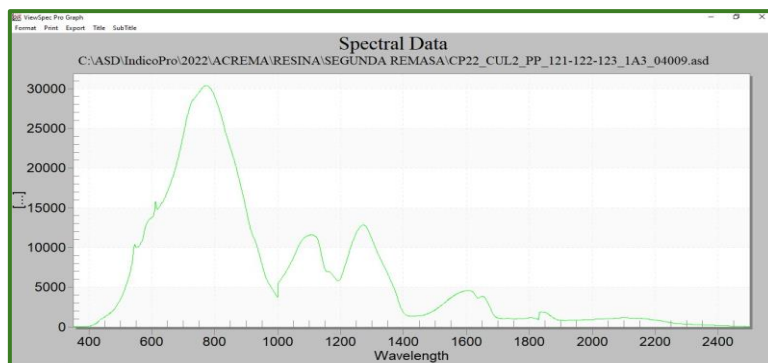
- En la ventana emergente, se marca la opción “Enable Timer”
- Se fija el número de “scans” en dos (File to Save)
- Se comprueba que el número de la secuencia es correcto
- Se modifica el nombre del archivo
- Se acepta (OK) y se procede al análisis.



Para evitar errores de escaneo, se comprueba tanto cada espectro por separado como el promedio final. En caso de que alguno no sea correcto, se dará la opción de “no aceptar” para su repetición, o en su defecto, se cancelará el guardado y se repetirá la medida.



Al finalizar la medición, la muestra es devuelta al envase y se obtiene un espectro promedio para cada réplica de muestra de la resina analizada.



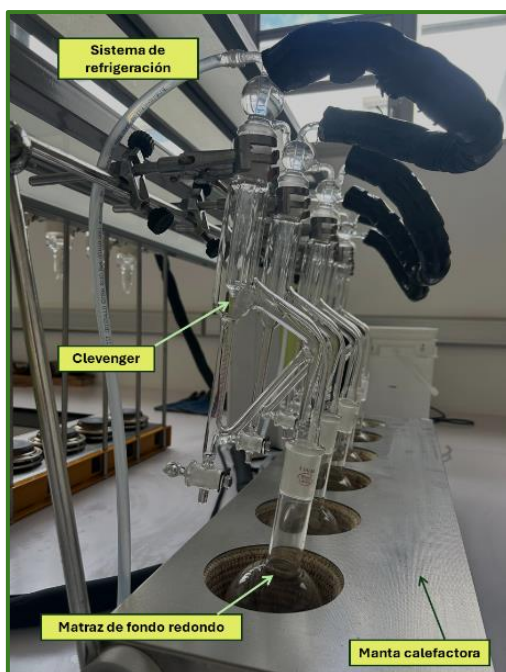
3. Hidrodestilación

Para llevar a cabo el análisis NIRs de la colofonia, uno de los componentes principales de la resina de pino, es necesario obtenerla a partir de la misma. Para conseguir separar la resina en sus dos componentes principales, trementina y colofonia, se sigue el método de hidrodestilación.

En este método se hace uso de agua para favorecer la evaporación completa de la trementina. De esta forma, el vapor de agua arrastra consigo la trementina contenida en la resina inicial, dejando la colofonia en el matraz de destilación.



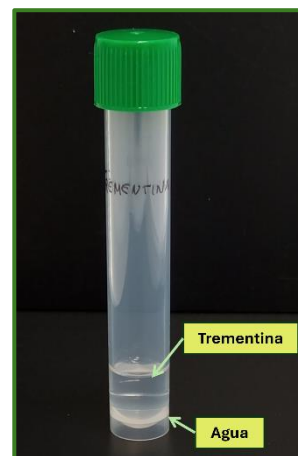
En la siguiente figura se muestra el montaje del mismo:



El proceso de destilación comienza añadiendo, en un matraz de fondo redondo, aproximadamente 40mL de agua por cada 15g de resina que se va a someter a la hidrodestilación. Este se calienta con ayuda de la manta calefactora, unido a su vez a un Clevenger con sistema de refrigeración que permitirá recoger la fracción evaporada.

Este proceso dura tres horas desde el momento en que empieza a destilar. Una vez finalizado, se obtendrán dos fases: por un lado, la trementina con el agua evaporada y, por otro, la colofonia en el matraz de destilación.

Para el caso de la trementina, se realizará una separación liquido-liquido con ayuda de una pipeta, para así obtener la trementina separada del agua con la que destiló conjuntamente. Se calculará la densidad de la trementina gravimétricamente, pesando un mililitro en una balanza de precisión.



En el caso de la colofonia, se descartará el agua contenida, y se dejará secar. Esta colofonia deberá estar cristalizada y presentará diferentes tonalidades (marrón, naranja, amarillo o blanquecino).

Si la colofonia no está cristalizada, puede deberse a una incompleta destilación o que la resina presenta alguna peculiaridad.

4. Análisis NIRs de colofonia

4.1. Materiales

- Placa Petri de vidrio 12 x 44mm
- Spectralon
- Espátulas
- Pinzas
- Vaso de precipitados
- Etanol de limpieza 96º
- Mortero de Agatha

4.2. Preparación de muestra

La muestra de colofonia, procedente de la hidrodestilación previa, se transvasará a un mortero de Agatha donde se molerá finamente.

Es importante que la muestra quede pulverizada y homogénea antes de su medida.

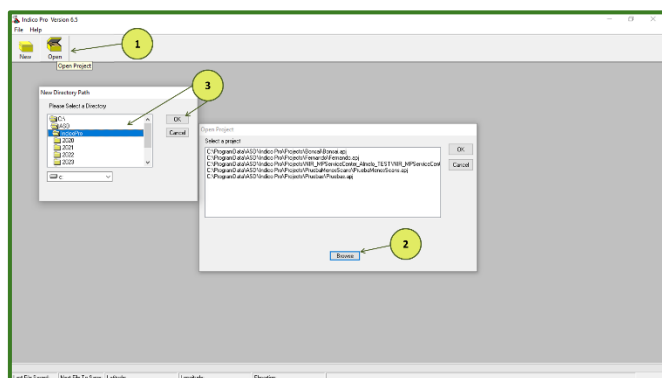


4.3. Procedimiento

4.3.1. Parámetros instrumentales

- Tiempo de adquisición de espectro: 1 segundo
- Resolución: 10nm
- Rango de longitud de onda: 350-2500nm
- Rango de temperatura operacional: 0-40 °C

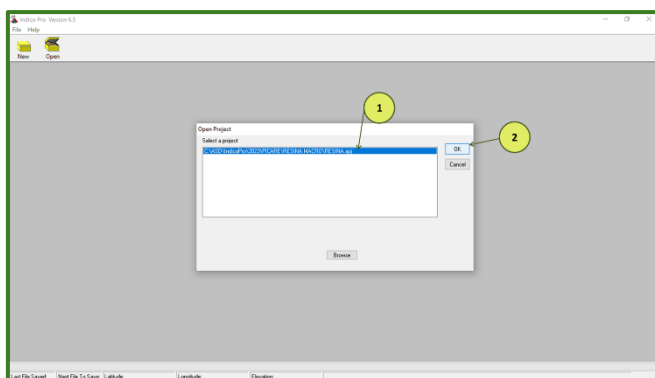
4.3.2. Preparación del software de adquisición de datos



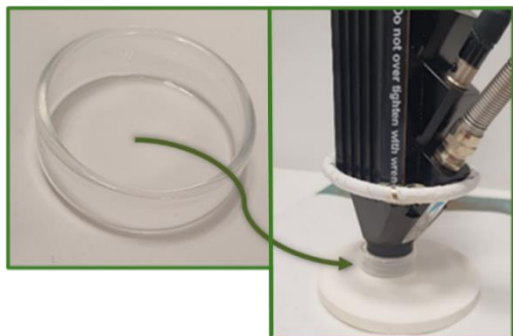
Para abrir un método guardado se seguirá el siguiente esquema:

open > browse > ASD > carpeta deseada > OK.

Tras los pasos previos, aparecerá una ventana emergente, en la que se selecciona la carpeta requerida y se pincha en “OK” nuevamente.



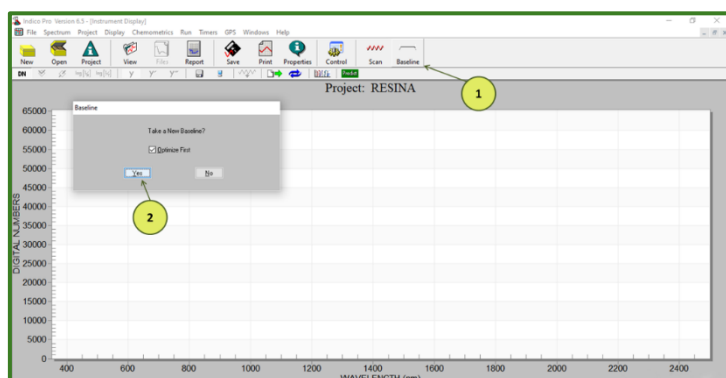
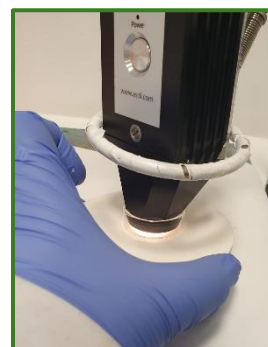
2.3.3. Análisis de la muestra



En primer lugar, será necesario realizar un blanco que, además, deberá repetirse entre cada muestra analizada, no entre réplicas de la misma.

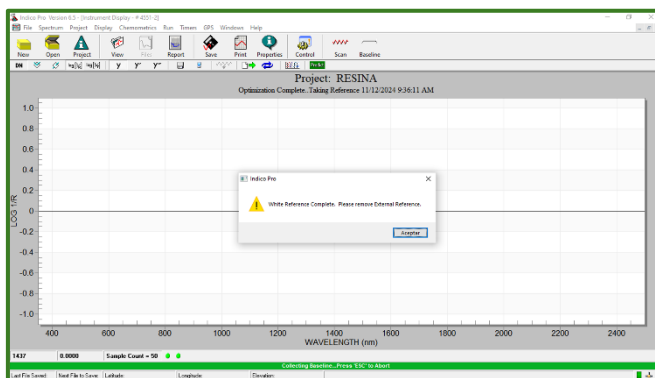
Para ello, se usa una placa Petri limpia y vacía, que se coloca sobre el *Spectralon*.

Para la medida posterior, se levanta manualmente la placa Petri de tal forma que la *Contact Probe* esté en contacto con la placa, y la luz llegue directamente al *Spectralon*.



Para la realización del blanco, se selecciona la opción del software “Baseline”. En la ventana emergente se hace “click” en “Yes” para comenzar el análisis.

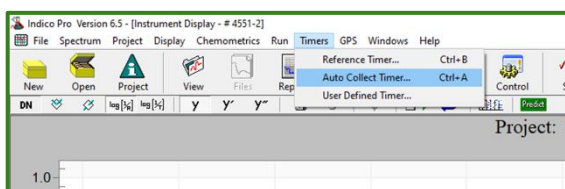
Cuando la medida del blanco ha finalizado, aparece una ventana emergente en la que se hace “click” en “Aceptar”.



Una vez realizado el blanco, se procede al análisis de la muestra de colofonia. En este caso, se rellenan por cada muestra dos placas Petri con la colofonia correspondiente, previamente homogenizada.

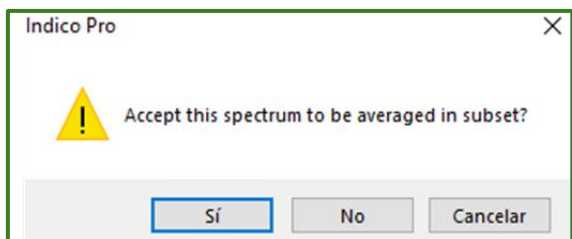
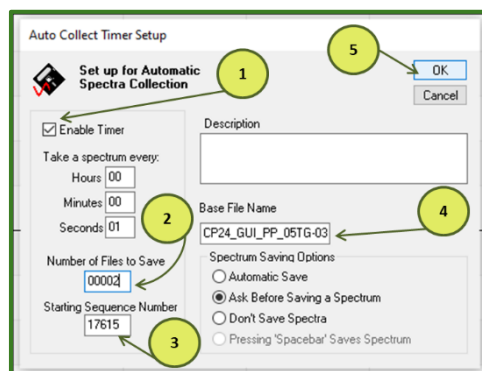
Para el análisis, se coloca la placa Petri sobre el *Spectralon* y se procede a tomar la medida oportuna. Para cada cápsula, se realizará un “scan” promedio de 5 espectros tomados en un rango de tiempo de 1 segundo. Obteniendo así dos “scan” promedios para cada muestra de resina.

Si no hay muestra suficiente para rellenar dos placas, se toma una primera medida y se devuelve la colofonia al envase donde se volverá a homogenizar y se rellenará la segunda placa.



Para la adquisición de la medida de la muestra de colofonia se accede en el menú “Timers” a la opción “Auto Collect Timer”.

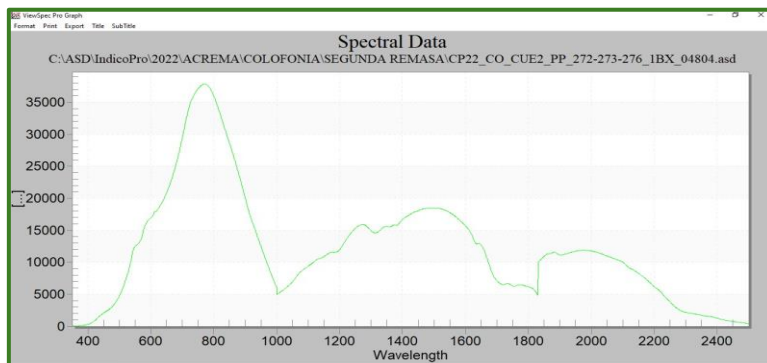
- En la ventana emergente, se marca la opción “Enable Timer”
- Se fija el número de “scans” en dos (File to Save)
- Se comprueba que el número de la secuencia es correcto
- Se modifica el nombre del archivo
- Se acepta (OK) y se procede al análisis.



Para evitar errores de escaneo, se comprueba tanto cada espectro por separado como el promedio final. En caso de que alguno no sea correcto, se dará la opción de “no aceptar” para su repetición, o en su defecto, se cancelará el guardado y se repetirá la medida.



Al finalizar la medición, la muestra es devuelta al envase y se obtiene un espectro promedio para cada réplica de muestra de la colofonia analizada.



5. Cuantificación

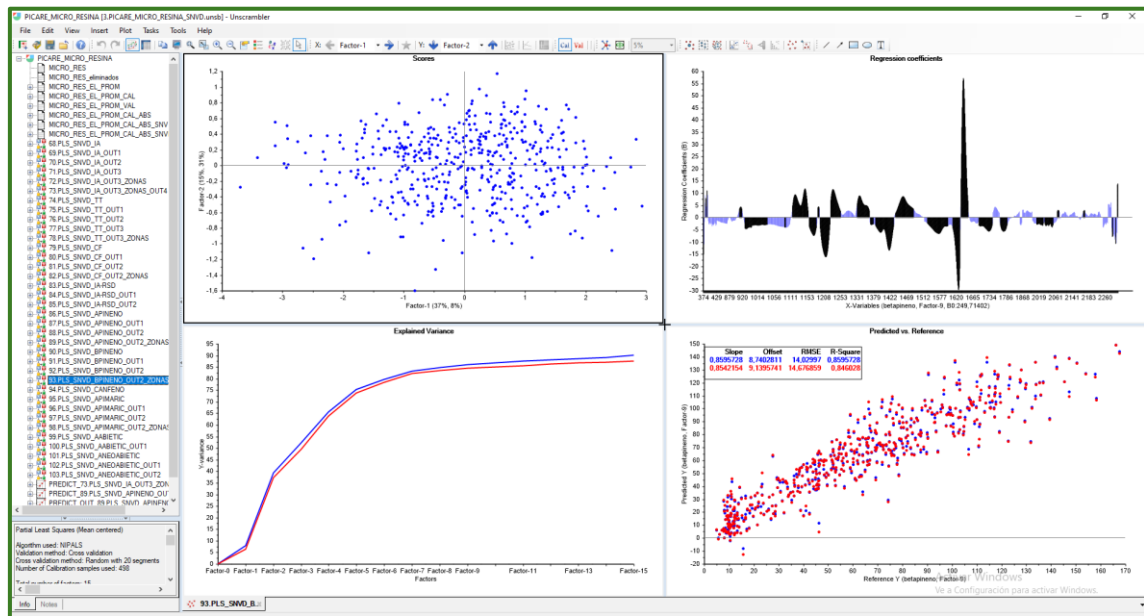
La etapa final del análisis NIRs es la predicción mediante la aplicación de modelos de calibración



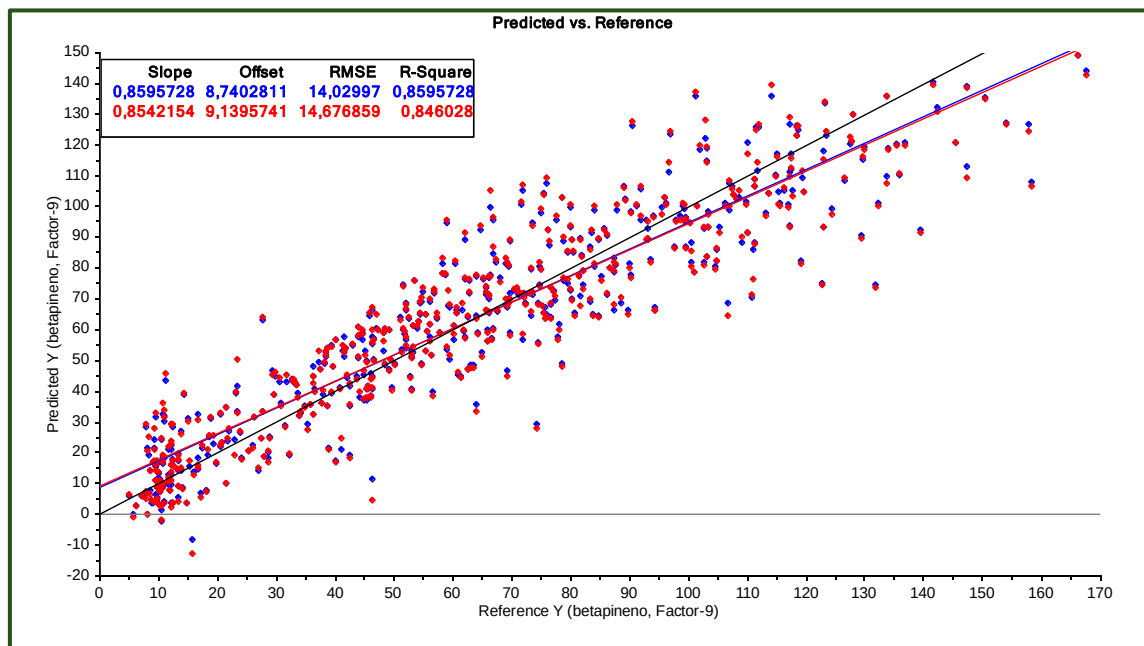
previamente desarrollados y validados. El software de desarrollo de modelos empleado es el Unscrambler 11.0 (Aspentech, Bedford, MA 01730) que es aplicado a los espectros adquiridos a través

del software de OLUP (Prediction engine).

A continuación, pueden verse algunos de los modelos desarrollados durante la ejecución del proyecto PICARE.

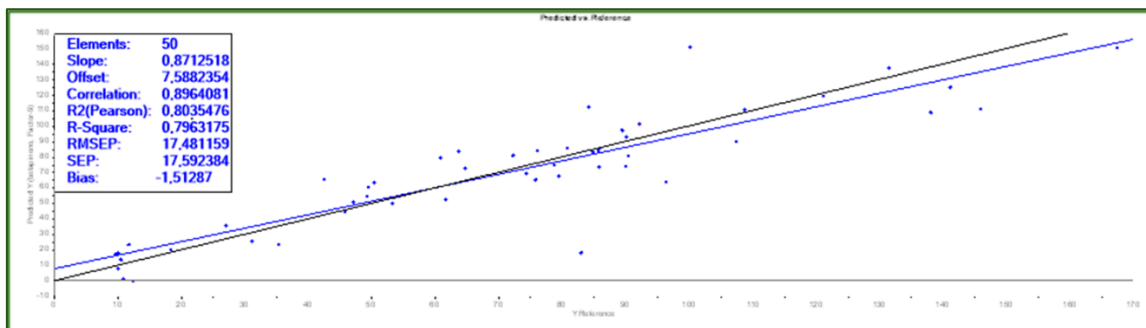


Resultado Unscrambler. Modelo de predicción de β pineno (93.PLS_SNVD_BPINENO_OUT2_ZONAS)



Resultado Unscrambler. Detalle del modelo de predicción de β pineno (93.PLS_SNVD_BPINENO_OUT2_ZONAS)

Los modelos que se desarrollan son validados con muestras de parámetros y características conocidas para confirmar su aplicabilidad en un futuro sobre muestras desconocidas de resina o colofonia.



Resultado Unscrambler. Validación del modelo de predicción de θ pineno (93.PLS_SNVD_BPINENO_OUT2_ZONAS)

En caso de dudas pueden contactar con el Centro Tecnológico Forestal y de la Madera (CETEMAS):

Área de Bioproductos, Materiales sostenibles y Construcción.

Contacto: Amelia González Arrojo

Teléfono: +34 984 500 000

INFORME FINAL DE RESULTADOS – 2024

CETEMAS



PICARE

PINARES GALLEGOS - CALIDAD - RESINA



XUNTA
DE GALICIA



Xacobeo 21-22



GOBERNO DE GALICIA
INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN
E AGROPECUARIA



Unión Europea
Fondo Europeo Agrario de Desarrollo Rural
Banco Europeo de Iniciativas Rurales

PROXECTO COFINANCIADO POLO FEADER E QUE SE ENMARCA DENTRO DO PROGRAMA DE DESENVOLVEMENTO RURAL DE GALICIA 2014-2020, MEDIDA 16, SUBMEDIDA 16.12, PRIORIDADE 1, FOMENTAR A TRANSFERENCIA DE COÑECEMENTO E A INNOVACIÓN NA AGRICULTURA, NA SILVICULTURA E ZONAS RURAIS.

Investimento: 178.000 €

Axuda pública :100 % 178.000 €



CSIC



XAGOAZA
PINASTER



ASOCIACIÓN DE RESINEROS DE GALICIA



AGENCIA GALEGA DA CALIDADE ALIMENTARIA

1.INTRODUCCIÓN

Dentro del proyecto GO PICARE “Revalorización de los Pinares gallegos a través de la CALIDAD de la Resina” el Centro Tecnológico Forestal y de la Madera (en adelante CETEMAS) tenía dos objetivos fundamentales:

Objetivo 2. Determinar los principales factores que modulan los parámetros de calidad de la resina de *Pinus pinaster* analizando cómo el ambiente y la genética modulan las características físicas y químicas de la resina. (Coordina: MBG-CSIC con participación de RESTOUZA y CETEMAS y colabora TRAGSA).

Objetivo 3: Puesta a punto de una metodología innovadora basada en tecnología NIRs para determinar de forma rápida, eficaz y económica las propiedades de calidad de la resina (Coordina CSIC y colabora CETEMAS).

Objetivo 4: Validación de la nueva metodología a escala operacional, en busca de la optimización del aprovechamiento en envase cerrado (Coordina FORSIN con la colaboración del CIF Lourizán y CETEMAS).

Y más concretamente:

Objetivo 2: A2.5. Análisis de propiedades industriales

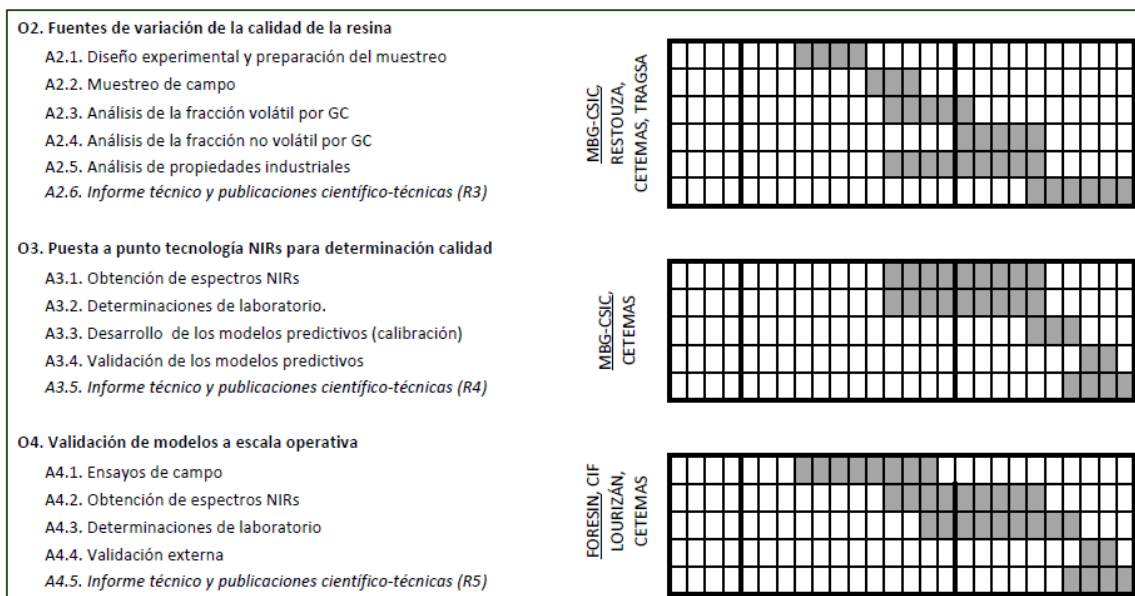
Objetivo 3: A3.1. Obtención de espectros NIRs

A3.2. Determinaciones de laboratorio

A3.3. Desarrollo de los modelos predictivos

A3.4. Validación de los modelos predictivos

Objetivo 4: A4.4. Validación externa



2. ANÁLISIS DE PROPIEDADES INDUSTRIALES (OBJETIVO 2: A2.5)

En este primer objetivo abordado, CETEMAS llevó a cabo la determinación de propiedades de interés industrial mediante las técnicas clásicas o de laboratorio que son empleadas de forma rutinaria en las muestras correspondientes a muestras obtenidas mediante proceso de microresinación o de macroresinación. Estas propiedades están relacionadas con la composición química de las resinas y tendrán repercusión en los procesos posteriores de transformación de las mismas.

A continuación, podrá verse detallado tanto la procedencia y método de muestreo de las muestras de resina en campo, como los procedimientos llevados a cabo para el análisis de propiedades mediante vía clásica.

2.1. Descripción de la muestra

▪ Ensayos de microresinación (MICRO):

Se reciben un total de 588 muestras de resina almacenadas en tubos Falcon de 50 mL, con textura líquida y color blanquecino. De estas, se analizan 247 muestras, cuya procedencia se detalla a continuación en la Tabla 1.

Tabla 1. Procedencia de las resinas de los ensayos de microresinación

Procedencia	Cantidad
Saviñao	35
Avion	35
Castro	35
Fonsagrada	36
Parderrubias	35
Laza	35
Xermeade	36

▪ Ensayos de macroresinación (MACRO):

Se reciben 30 muestras de resina, almacenadas en botes de plástico de 125 mL, provenientes de 2 procedencias y obtenidas a través de distintos métodos de extracción. Los detalles se presentan a continuación en la Tabla 2 y Tabla 3.

Tabla 2. Procedencia de las resinas de los ensayos de macroresinación.

Procedencia	Cantidad
Culleredo	9
Guitiriz	30

Tabla 3. Métodos de extracción y características de las resinas de los ensayos de macroresinación.

Método de Extracción	Cantidad	Características
Tradicional	11	Sólida, oscura, con residuos forestales como acículas, corteza, insectos, etc.
Borehole	7	Dos fases (sólida y líquida), amarillenta-blanquecina.
Entalladura circular	12	

2.2. Metodología de los ensayos

▪ *Preparación de la Muestra*

Para el análisis de las muestras de resina, se requiere de una homogenización previa mediante agitación y mezcla con espátula. En el caso de la resina obtenida por macroresinación, es necesario retirar los residuos forestales presentes en la muestra (acículas, corteza e insectos) teniendo especial cuidado en las de método tradicional ya que se recogen en envase abierto.

Por otra parte, la colofonia obtenida al separar los componentes principales de la resina, se transfiere a un mortero de ágata, donde se muele hasta obtener una muestra pulverizada y homogénea.

▪ *Separación de los componentes de la resina por hidrodestilación (macroresinación)*

Las resinas obtenidas en los ensayos de macroresinación se someten a un proceso de hidrodestilación, que permite separar de forma eficiente sus componentes principales: trementina y colofonia. Este método se basa en las diferencias de volatilidad entre ambos compuestos, aprovechando que la trementina es volátil y puede ser destilada, mientras que la colofonia, al no ser volátil, queda como residuo sólido. En este método se añade agua a la muestra para favorecer la destilación arrastrando a la trementina. Al finalizar el proceso, se determinan los porcentajes de trementina y colofonia obtenidos en cada muestra para evaluar su rendimiento.

El procedimiento se lleva a cabo utilizando un equipo de destilación Clevenger, constituido por un sistema de tubos de virio que permiten la ebullición y la condensación de la trementina obtenida. Así mismo, es necesario equipamiento constituido por: matraces redondos, manta calefactora, bomba de circulación y equipo de refrigeración.

Tras el montaje del equipo, en cada matraz redondo se introducen 15 g de la resina homogenizada y se añaden 40 mL de agua mili-Q. Posteriormente, se enciende todo el sistema dejando que la hidrodestilación ocurra durante un tiempo aproximado de tres horas.

Obtención de trementina

Transcurrido el tiempo establecido, se procede a la cuantificación de la trementina, llevando a cabo previamente una extracción líquido-líquido. Gracias a su diferencia de densidad, se obtienen dos fases: la fase superior, que corresponde a la trementina; y por otro lado, la fase inferior, que consiste en el agua evaporada durante el proceso. Se registra la cantidad de trementina obtenida y se almacena en un tubo debidamente etiquetado con el objetivo de mantener la trazabilidad de las muestras. Se registra también la cantidad de agua obtenida para valorar posibles pérdidas durante el proceso.

Obtención de Colofonia

Tras el proceso de destilación, el contenido del matraz es transferido a un nuevo recipiente y se deja enfriar a temperatura ambiente. Se observan dos fases: una líquida, que corresponde al agua residual no evaporada durante la destilación; y una fase sólida, que corresponde a la colofonia, el residuo sólido obtenido a partir de la resina.

Si el proceso ha funcionado correctamente, la colofonia deberá estar cristalizada. En este estado presenta diferentes tonalidades, ya sean marrón, naranja, amarillo o blanquecino. Sin embargo, en caso de que no se cristalice, esto podría indicar una destilación incompleta o particularidades en la composición de la resina utilizada.

- **Determinación de los componentes principales de la resina por gradiente térmico (microresinación)**

En el caso de las muestras de microresinación, dado que el muestreo lleva a obtener una cantidad de muestra que no permite una separación de componentes mediante hidrodestilación, la estimación de cada uno de ellos se lleva a cabo mediante un proceso de evaporación mediante un gradiente térmico en mufla a 150°C. Durante este proceso, la trementina, junto con el agua y cualquier otro componente volátil, se evaporan, obteniéndose un residuo. De esta manera, el % evaporado se aproxima como % de trementina y el % residuo se aproxima a % colofonia.

Previamente al ensayo, se preparan los crisoles realizando una calcinación en mufla para eliminar cualquier impureza que pudiera afectar la determinación de la composición. El proceso de calcinación se lleva a cabo con el siguiente programa (Figura 1).

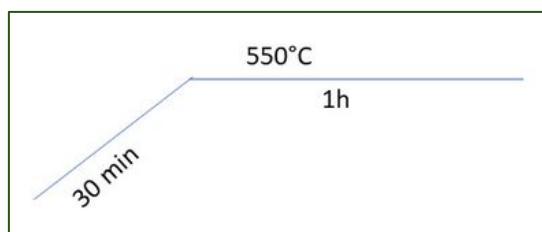


Figura 1. Programa de temperatura para la calcinación de los crisoles.

Una vez calcinados, los crisoles se preparan colocando un cuadrado de papel de horno en su interior sobre el cual se añaden 2 g de la muestra. Luego, se cubren con papel de aluminio y se coloca la tapa del crisol. Durante este proceso, se registran los pesos necesarios para el futuro cálculo de resultados.

Finalmente, los crisoles preparados se colocan en la mufla, donde se someten al siguiente programa de temperatura (Figura 2), durante 4.5 horas.

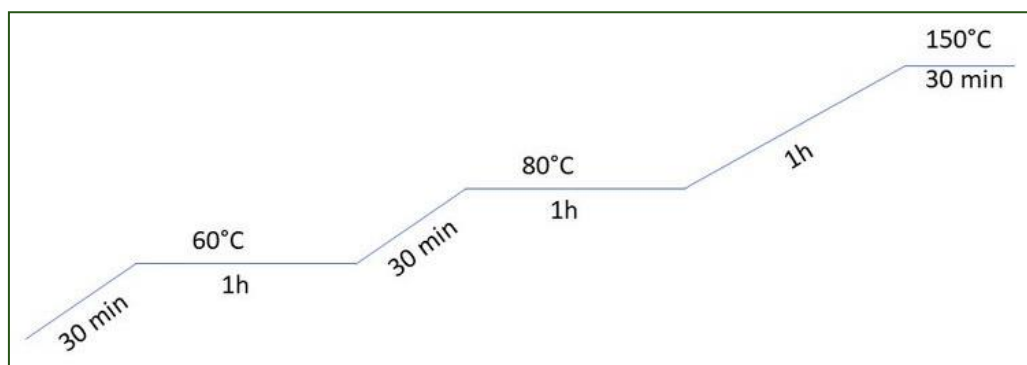


Figura 2. Programa de temperatura para la evaporación de las muestras de resina.

Tras transcurrir el tiempo de calcinación, los crisoles se retiran de la mufla y se colocan en un desecador durante 30 minutos para enfriar. Una vez transcurrido este tiempo, se procede a pesar los crisoles, registrando los datos necesarios para los cálculos de análisis. Además, se anotan

observaciones sobre el estado de la muestra, como posibles cambios de color, si está blanda o si esta quemada.

En caso de que las colofonias resulten blandas después de la calcinación, el crisol se somete a un proceso adicional de calcinación a 180°C, siguiendo el programa de rampa de temperatura que se muestra en la Figura 3. Después de este proceso, se repite el enfriamiento en el desecador y el pesaje.

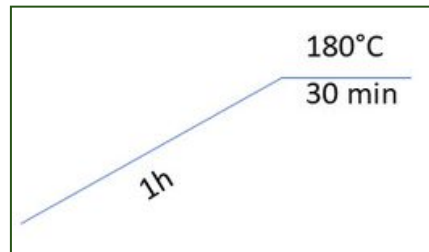


Figura 3. Programa de temperatura para las colofonias blandas.

Los resultados obtenidos del proceso en la mufla se expresan como el porcentaje de residuo y porcentaje de evaporado. Para calcular estos valores, primero se determina la cantidad de gramos evaporados utilizando los pesos registrados durante el ensayo, de la siguiente manera:

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

Una vez obtenido el peso del evaporado, su porcentaje en relación con la muestra se calcula con la siguiente fórmula:

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

Para calcular el porcentaje de colofonia, se determina el peso del residuo y se utiliza este resultado para calcular su proporción en la composición de la muestra de resina, de la siguiente manera:

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

▪ **Análisis de la resina y sus componentes**

Densidad de la trementina

Para determinar la densidad, se toman 0,5 mL de trementina con una micropipeta y se pesan en una balanza analítica.

Análisis de resina y colofonia

Las resinas obtenidas en los ensayos de macro y microresinación, así como la colofonia obtenida de los procesos de hidrodestilación y gradiente térmico, se caracterizan mediante los siguientes parámetros de calidad:

1. Índice de acidez: determinado por valoración con KOH (para resina o colofonia).
2. Color: evaluado según la escala Gardner.
3. Punto y altura de cristalización (sólo para colofonias).

1. Determinación del índice de acidez:

El índice de acidez se determina a través de una valoración ácido-base empleando una disolución de KOH 0,5M, la cual es previamente estandarizada utilizando ftalato ácido de potasio como patrón primario.

La concentración de la disolución valorante (KOH) se calcula de la siguiente manera:

$$C_{KOH}(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) = \frac{m_F}{M_F} * \frac{1000}{V_{KOH}}$$

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_{KOH} " es el volumen (en mL) de disolución de KOH empleado.

Adicionalmente, para la valoración de las muestras de resina y colofonia, se pesan 1,5 g de muestra y se disuelven en 10 mL de tolueno. Luego, se realiza la valoración de la muestra utilizando una disolución de KOH previamente preparada y fenolftaleína al 1% (v/v) como indicador. Se registra el volumen de disolución de KOH utilizado hasta que la solución presente un viraje de color a rosa intenso. Posteriormente, se calcula el índice de acidez de la muestra utilizando la siguiente expresión:

$$I_A(mg_{KOH} * g_{colofonia}^{-1}) = \frac{V_{KOH} M_{KOH} C_{KOH}}{m_{col}}$$

Donde " V_{KOH} " es el volumen (en mL) de disolución de KOH empleada, " M_{KOH} " es la masa molar del KOH (56,10 g/mol), " C_{KOH} " es la concentración de la disolución de KOH (mol/L) y " m_{col} " es la masa de colofonia o " m_{res} " masa de resina empleada (en g).

2. Determinación del análisis de color

Este procedimiento consiste en la valoración cualitativa del color de la muestra disuelta en tolueno, mediante su comparación con patrones de color graduados de la escala Gardner. El objetivo es clasificar el color de la muestra dentro de un rango de tonos predeterminados, lo que facilita la interpretación de su calidad visual.

Para ello, se pesan 3 g de colofonia o resina en un tubo de ensayo y se disuelven las muestras en 3 mL de tolueno. Posteriormente, se compara el color de la disolución con los patrones de color de la escala Gardner, registrando el índice de color o el intervalo con el que la disolución muestra mayor similitud como se muestra en la Figura 4.

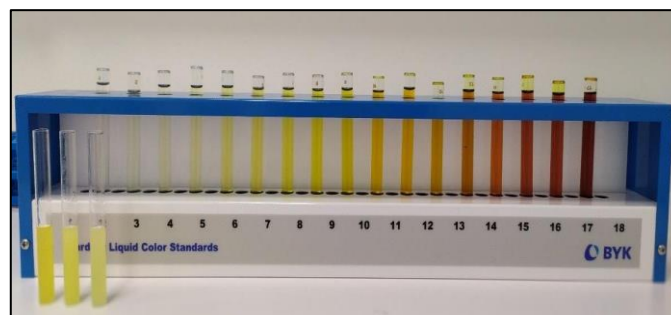


Figura 4. Comparación de las muestras con la escala de color de Gardner

3. Determinación del punto de cristalización de las colofonias

La determinación este parametro de calidad se realiza en función de su punto de cristalización conforme a los criterios establecidos que se indican en la siguiente Tabla 4.

Tabla 4. Criterios de calidad de las resinas en base a su tiempo de cristalización.

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

Para determinar el punto de cristalización, se pesa 1 g de colofonia y se añaden 5 mL de acetona grado analítico. La disolución se deja en reposo y se revisa su estado a intervalos de tiempo: cada 5 minutos hasta los 30 minutos, cada 10 minutos hasta los 90 minutos y cada 30 minutos hasta los 240 minutos. Se registra el momento exacto en que se observa la formación de cristales. En caso de que se formen cristales, tras 24 horas, se mide la altura de estos utilizando un calibre.

2.3.RESULTADOS OBTENIDOS

Resultados del análisis de resina

A continuación, se presentan los resultados de los análisis realizados a las muestras de resina obtenidas de los ensayos de macro y microresinación, antes de la separación de sus componentes principales.

Índice de acidez de la resina

Estos resultados corresponden a la determinación del índice de acidez (IA) mediante valoración ácido-base, expresado en miligramos de hidróxido potásico (KOH) por gramo de muestra.

Tabla 5. Resultados del índice de acidez en muestras de resinas de macroresinación

Procedencia	ID Cetemas	Método	Pasta	Arbol	IA resina (mg KOH/g muestra)
CULLEREDO	1293	Entalladura circular	Cunningham	A056	71,15
	1292	Tradicional	Cunningham	A068/A069	117,58
	1291	Tradicional	Cunningham	A073/A074	128,94
	1287	Entalladura circular	Cunningham	A095/A096	84,41
	1288	Entalladura	Salicilico	A095/A096	97,61
	1290	Tradicional	Salicilico	A364/A363/A370	134,10
	1289	Tradicional	Salicilico	A377/A378/A	123,18
	1285	Producción (Entalladura)	Cunningham	-	83,34
	1286	Producción (Entalladura)	Cunningham	-	53,26
GUITIRIZ	1300	Tradicional	Control	4TG/1TG	124,69
	1314	Entalladura circular	Control	5TG/3TG	133,98
	1307	Borehole	Control	6TG/7TG	120,93
	1297	Tradicional	Cunningham	B42/B47/B54	113,43
	1298	Tradicional	Cunningham	B43/B48/B56	107,33
	1299	Tradicional	Cunningham	B45/B50/B57	149,19
	1306	Borehole	Cunningham	B59/B66/B73	79,95
	1304	Borehole	Cunningham	B60/B67/B75	96,06
	1305	Borehole	Cunningham	B62/B69/B76	99,98
	1313	Entalladura circular	Cunningham	B77/B79/B82	114,20
	1312	Entalladura circular	Cunningham	B81/B84/B87	71,40
	1311	Entalladura circular	Cunningham	B90/B92/B94	100,70
	1296	Tradicional	Salicilico	B262/B266/B268	114,49
	1295	Tradicional	Salicilico	B263/B270/B275	110,97
	1294	Tradicional	Salicilico	B264/B269/B274	107,79
	1303	Borehole	Salicilico	B280/B285/B292	94,94
	1301	Borehole	Salicilico	B281/B287/B356	89,21
	1302	Borehole	Salicilico	B282/B283/B295	130,82
	1309	Entalladura circular	Salicilico	B298/B342/B347	94,91
	1310	Entalladura circular	Salicilico	B300/B343/B348	128,07
	1308	Entalladura circular	Salicilico	B345/B349/B352	91,50

Como se muestra en la Figura 5 y Figura 6, los valores del índice de acidez varían entre 53 y 149 ($\text{mg}_{\text{KOH}} \cdot \text{g}_{\text{muestra}}^{-1}$), con un promedio de 105,60 ($\text{mg}_{\text{KOH}} \cdot \text{g}_{\text{muestra}}^{-1}$) y una desviación estándar de $\pm 22,06$ ($\text{mg}_{\text{KOH}} \cdot \text{g}_{\text{muestra}}^{-1}$).

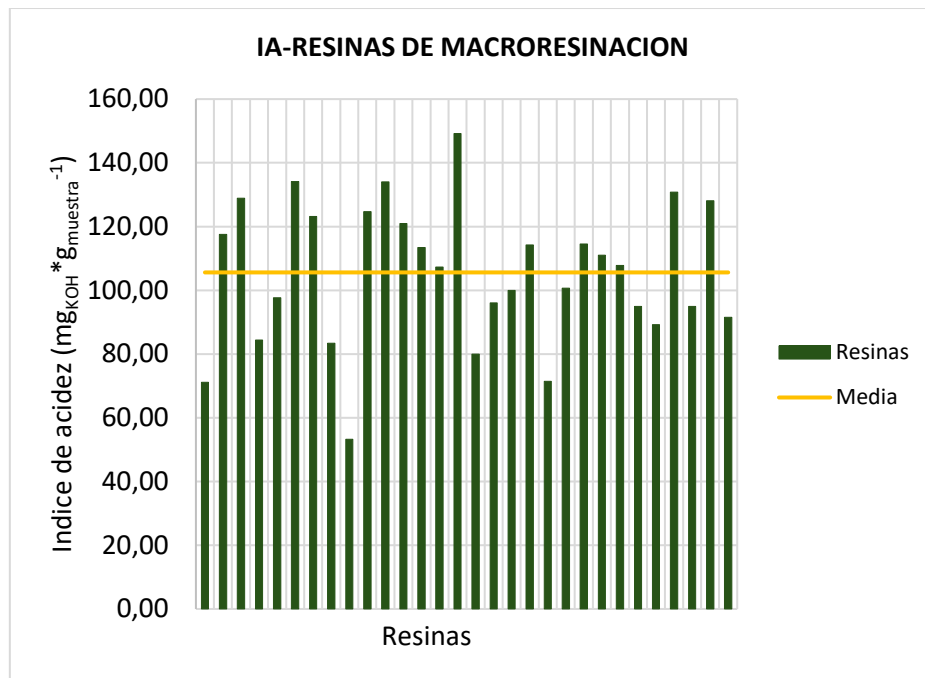


Figura 5. Gráfico de barras del índice de acidez en resinas de macroresinación.

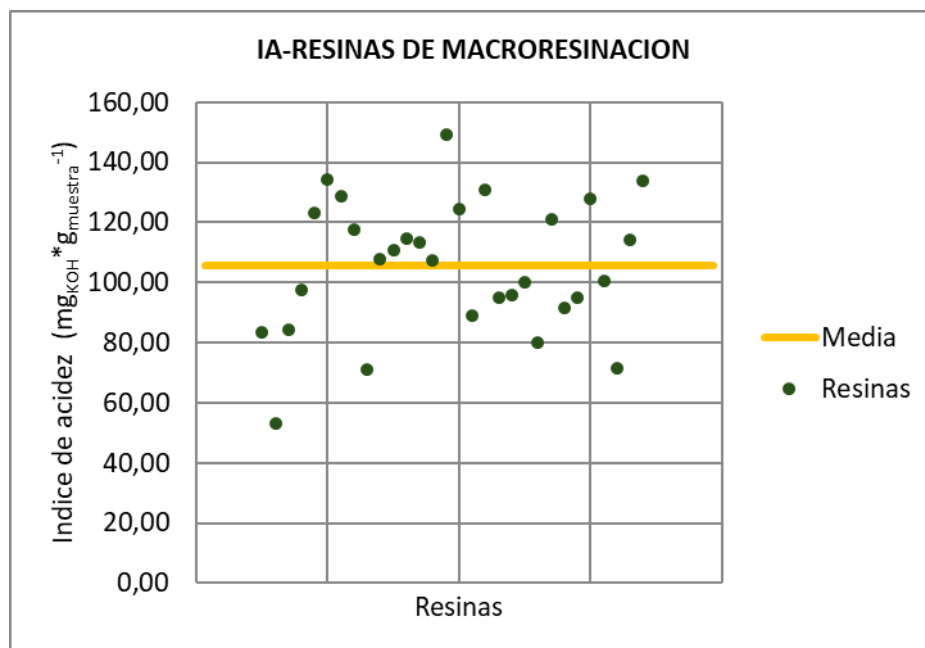


Figura 6. Distribución del índice de acidez en resinas de macroresinación.

En el caso de las muestras obtenidas de los ensayos de microresinación, no se realizó el análisis del índice de acidez en todas las resinas debido a la cantidad limitada de muestra disponible. Se decidió priorizar su uso en otros ensayos con el propósito de obtener una mayor cantidad de información sobre las características de las muestras.

Tabla 6. Resultados del índice de acidez en muestras de resinas de microresinación

Procedencia	ID CETEMAS	ID VIAL	IAresina (mg KOH/g muestra)	Procedencia	ID CETEMAS	ID VIAL	IAresina (mg KOH/g muestra)	Procedencia	ID CETEMAS	ID VIAL	IAresina (mg KOH/g muestra)
SAVIÑO	698	Q00366	110,11	AVION	781	Q00882	122,10	CASTRO	868	Q02262	116,03
	699	Q00416	104,21		784	Q00986	117,80		872	Q01966	119,34
	700	Q00446	103,51		785	Q00852	114,56		875	Q02301	115,69
	702	Q00401	113,33		787	Q00973	103,81		876	Q02259	99,74
	703	Q00591	96,92		788	Q00898	110,90		880	Q00976	103,42
	707	Q00606	97,62		789	Q01028	112,29		881	Q01947	104,51
	710	Q00321	105,14		792	Q00849	100,03		885	Q02241	114,77
	713	Q00629	101,78		793	Q00801	118,65		886	Q02220	108,32
	714	Q00354	107,45		796	Q01046	115,90		889	Q01967	110,27
	716	Q00612	101,99		800	Q00864	122,03		895	Q01937	118,73
	718	Q00324	103,61		803	Q00806	109,20		896	Q01902	117,18
	719	Q00635	102,23		806	Q00990	104,37		899	Q02329	117,29
	721	Q00433	97,28		808	Q01102	114,55		900	Q02322	116,26
	722	Q00541	100,24		810	Q00814	112,11		904	Q01916	116,41
	723	Q00567	95,12		815	Q00866	112,63		907	Q00781	116,88
	726	Q00624	81,58		816	Q00875	110,59		908	Q00704	117,88
	727	Q00610	86,66		819	Q00841	115,69		909	Q00758	114,66
	725	Q00523	64,10		822	Q00884	111,07		910	Q00763	113,62
	732	Q00582	73,67		823	Q00917	115,26		913	Q00725	120,56
	735	Q00621	109,56		826	Q00896	109,94		914	Q00953	120,38
	738	Q00384	120,52		829	Q01137	118,73		917	Q01948	114,32
	741	Q00339	124,52		833	Q01084	108,41		918	Q01899	119,55
	743	Q00322	111,83		834	Q01100	101,75		923	Q02337	115,57
	744	Q00666	104,95		837	Q00855	113,63		924	Q01699	103,15
	748	Q00426	111,48		838	Q00832	114,38		927	Q00738	107,53
	752	Q00673	125,62		840	Q01107	107,41		928	Q00710	132,42
	753	Q00520	115,41		841	Q01119	108,12		931	Q02238	114,15
	756	Q00406	114,05		842	Q01076	105,78		932	Q01943	121,49
	757	Q00516	110,65		844	Q01065	106,65		935	Q00766	110,00
	758	Q00332	105,36		846	Q00939	121,02		936	Q01698	121,42
	766	Q00441	129,58		851	Q01117	96,78		937	Q01915	124,79
	769	Q00338	127,12		855	Q01144	117,87		938	Q02276	118,52
	772	Q00497	127,06		857	Q01096	127,51		942	Q01925	122,66
	775	Q00331	126,84		860	Q01135	119,19		945	Q01778	122,67
	778	Q00546	119,70		862	Q00865	120,29				

Tabla 6. Resultados del índice de acidez en muestras de resinas de microresinación (cont)

Procedencia	ID CETEMAS	ID VIAL	IAresina (mg KOH/g muestra)	Procedencia	ID CETEMAS	ID VIAL	IAresina (mg KOH/g muestra)	Procedencia	ID CETEMAS	ID VIAL	IAresina (mg KOH/g muestra)
FONSAGRADA	946	Q00739	121,82	PANDERRUBIAS	1033	Q01536	119,717	LAZA	1120	Q02018	138,094
	951	Q01293	113,53		1034	Q01528	124,048		1121	Q00693	101,580
	952	Q01855	117,33		1035	Q01394	119,620		1122	Q02037	122,663
	955	Q01877	125,06		1036	Q01345	113,914		1124	Q02083	118,807
	956	Q01871	124,06		1039	Q02183	128,983		1129	Q05073	127,391
	959	Q01791	117,43		1040	Q02212	118,002		1131	Q05436	121,844
	963	Q01873	118,06		1043	Q01383	120,756		1132	Q05432	127,400
	964	Q01879	118,65		1049	Q01358	110,804		1135	Q01566	128,383
	965	Q01861	117,41		1053	Q01422	116,976		1136	Q01625	122,132
	969	Q01821	121,63		1057	Q01423	119,002		1137	Q05461	127,681
	970	Q01738	110,32		1058	Q01409	128,901		1140	Q05002	117,988
	973	Q01751	101,88		1061	Q01492	106,745		1141	Q02134	132,461
	979	Q01319	109,98		1062	Q01385	117,975		1142	Q02038	117,142
	980	Q01327	122,45		1063	Q01664	108,705		1145	Q01609	-
	983	Q01266	125,70		1064	Q01647	128,521		1146	Q05133	-
	984	Q01296	121,69		1067	Q01371	132,790		1148	Q01559	113,925
	987	Q01832	116,33		1068	Q01648	125,910		1156	Q01619	122,677
	988	Q01814	120,56		1071	Q02154	126,823		1157	Q01225	124,008
	991	Q01833	112,28		1072	Q01448	138,196		1158	Q05096	-
	993	Q01188	114,36		1077	Q02157	126,896		1164	Q05036	-
	994	Q01007	117,64		1078	Q02129	126,489		1167	Q05061	-
	997	Q01781	124,09		1081	Q01469	124,946		1168	Q05274	-
	1001	Q01849	115,39		1082	Q02211	117,753		1166	Q05052	131,685
	1002	Q01838	118,99		1086	Q01434	124,051		1171	Q02060	-
	1007	Q01180	112,06		1089	Q02153	116,096		1172	Q05471	-
	1011	Q00719	115,28		1092	Q01412	126,419		1178	Q05026	119,421
	1015	Q00938	114,65		1095	Q02210	124,453		1179	Q05478	121,257
	1016	Q01209	-		1099	Q01463	129,540		1180	Q02025	129,630
	1019	Q01181	116,20		1100	Q01418	122,913		1181	Q05420	130,578
	1020	Q01003	117,24		1105	Q01508	120,949		1182	Q05411	-
	1021	Q01771	114,77		1106	Q02180	112,883		1184	Q05132	117,966
	1022	Q01198	122,38		1109	Q01458	119,437		1185	Q05140	-
	1025	Q01172	114,41		1110	Q01388	117,694		1191	Q05022	-
	1026	Q01248	117,13		1113	Q02163	119,954		1192	Q01958	126,335
	1029	Q01215	122,17		1114	Q02148	117,682		1197	Q01210	-
	1030	Q01200	132,37								

Tabla 6. Resultados del índice de acidez en muestras de resinas de microresinación (cont)

Procedencia	ID CETEMAS	ID VIAL	IAresina (mg KOH/g muestra)
X E R M E A D E	1202	Q05064	116,568
	1203	Q05379	115,385
	1205	Q05174	111,410
	1206	Q05358	118,430
	1209	Q05347	-
	1214	Q01643	120,676
	1215	Q05374	117,299
	1218	Q02068	122,101
	1219	Q05381	121,400
	1223	Q05088	120,056
	1233	Q05308	114,881
	1234	Q05156	118,491
	1236	Q05194	113,725
	1237	Q05247	120,092
	1239	Q05271	119,776
	1243	Q01591	119,998
	1245	Q05318	112,063
	1246	Q05371	115,439
	1248	Q05315	118,702
	1249	Q05377	123,509
	1255	Q01580	113,516
	1258	Q05261	117,931
	1259	Q05355	117,365
	1262	Q05316	119,524
	1263	Q05278	121,820
	1266	Q05209	113,388
	1267	Q05166	116,436
	1268	Q05204	130,746
	1270	Q05161	120,525
	1271	Q05335	120,375
	1273	Q05341	120,808
	1276	Q05384	113,478
	1277	Q05287	-
	1278	Q05260	-
	1279	Q05193	-

Como se muestra en la Figura 7 y Figura 8, los valores del índice de áidez oscilaron entre 64-138 ($\text{mg}_{\text{KOH}} \cdot \text{g}_{\text{muestra}}^{-1}$), con una media de 116,18 ($\text{mg}_{\text{KOH}} \cdot \text{g}_{\text{muestra}}^{-1}$) y una desviación estándar de $\pm 9,64$ ($\text{mg}_{\text{KOH}} \cdot \text{g}_{\text{muestra}}^{-1}$).

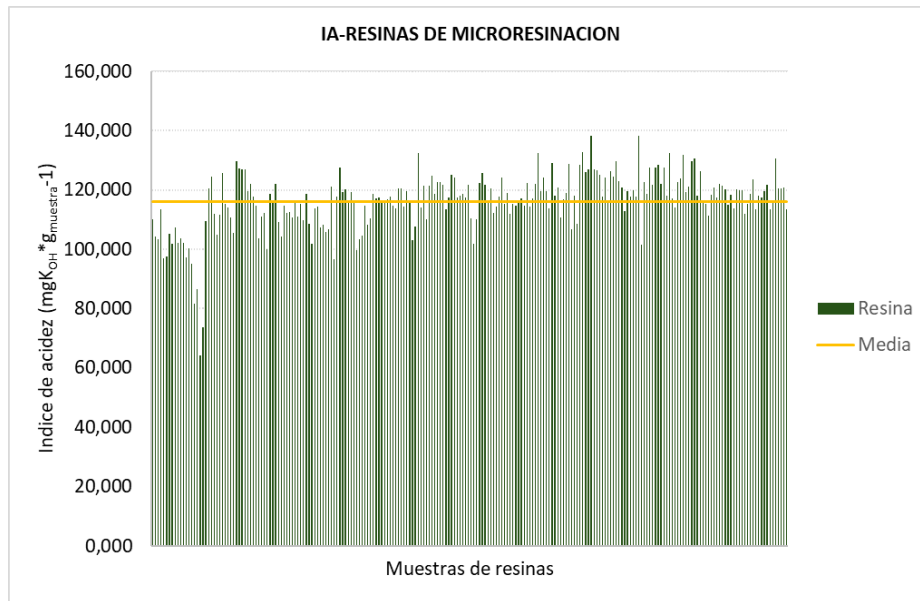


Figura 6. Gráfico de barras del índice de acidez en resinas de microresinación

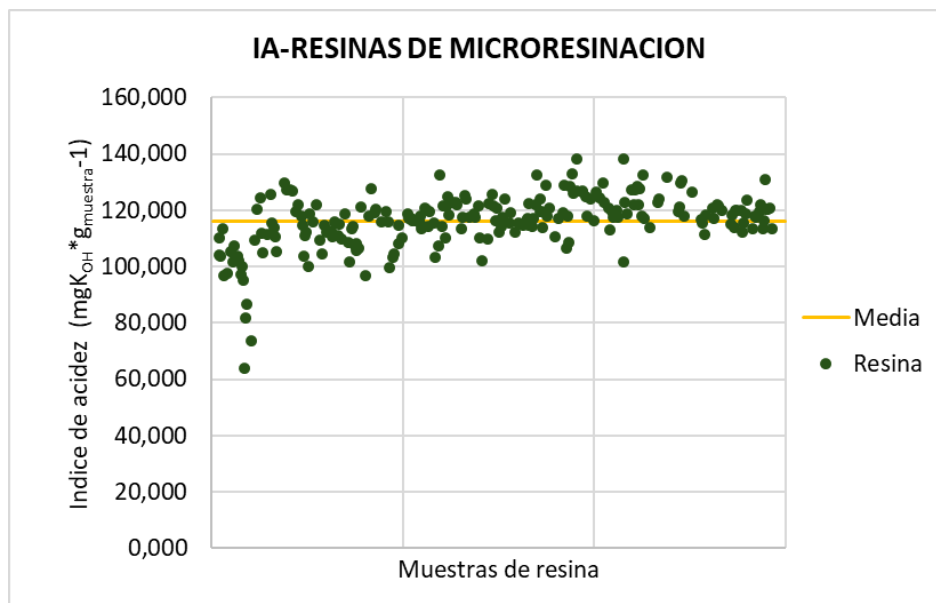


Figura 7. Distribución del índice de acidez en resinas de microresinación.

Como se observa en la Tabla 7, los valores promedio del índice de acidez para las microresinas son mayores y presentan una menor desviación estándar en comparación con los datos de macroresina. Este resultado era previsible debido a la variabilidad de las muestras obtenidas mediante macroresinación, no sólo en lo referente a localización, sino en cuanto a metodología de resinación (pote abierto, circular o borehole) y pastas (cunningham y salicícola).

En el caso de las macroresinas, además de contar con una población más reducida, se emplearon tres métodos diferentes de extracción: borehole, tradicional y entalladura circular. Cada método presenta diferencias, como el tipo de envase utilizado para la recolección. Es así que, en los envases abiertos, como los utilizados en la pica tradicional, es razonable suponer una mayor pérdida de compuestos volátiles, así como un aumento en el contenido de agua, lo que podría diluir los ácidos presentes en la resina.

Tabla 7. Comparación del índice de acidez entre microresinación y macroresinación

(mg _{KOH} /g _{RESINA})	Macroresinación	Microresinación
Rango	53-149	64-138
Promedio	105,6	116,17
Desviación estándar	22,06	9,64

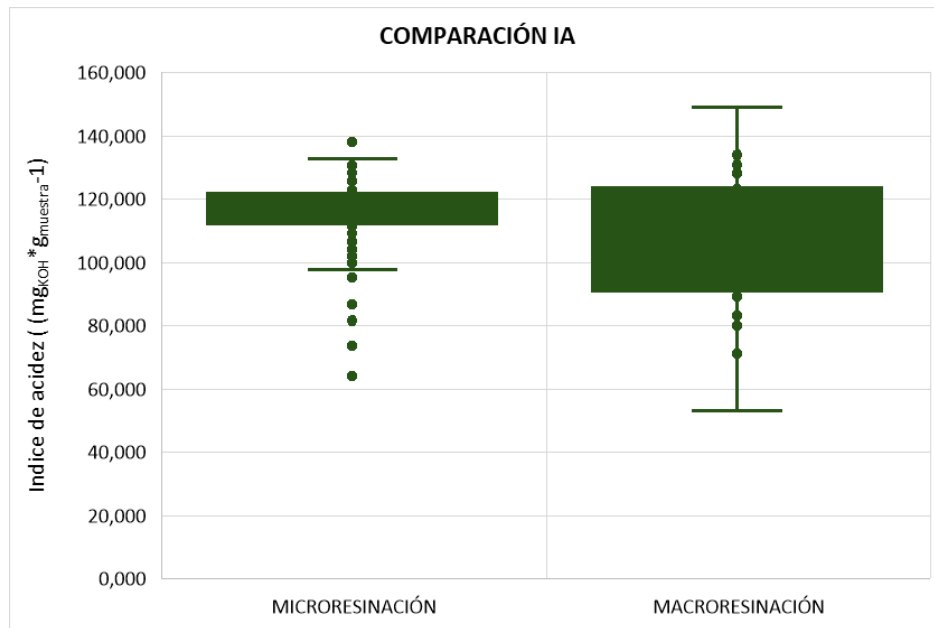


Figura 8. Distribución de las muestras de resina en relación con la media del índice de acidez

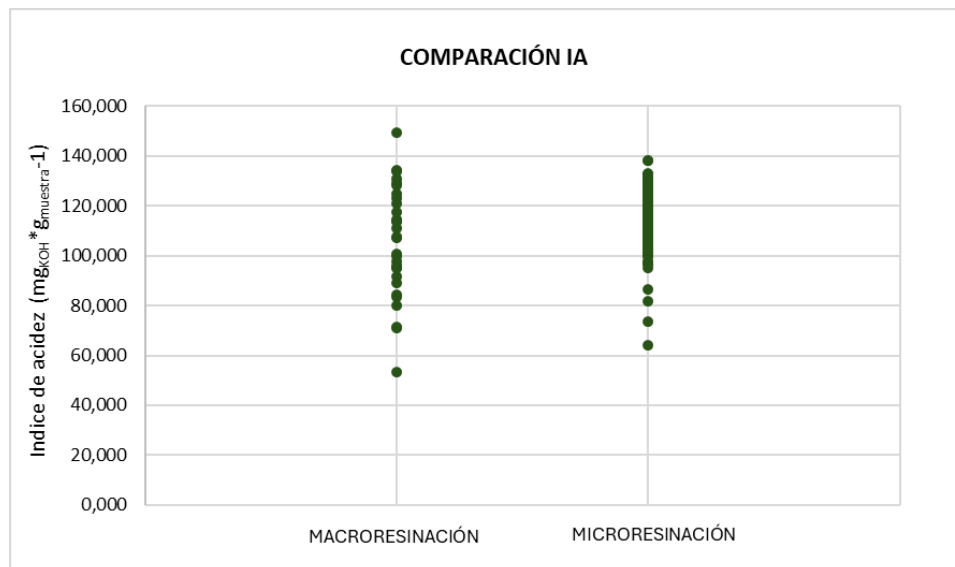


Figura 9. Distribución de las muestras en relación con la media del índice de acidez

Resultados obtenidos del proceso de hidrodestilación

El método de hidrodestilación se aplicó únicamente a las muestras de macroresinación, ya que en el caso de la microresinación la cantidad de muestra disponible fue insuficiente para realizar el ensayo.

En la Tabla 8 se presentan los resultados obtenidos para los parámetros de calidad evaluados de la colofonia y la trementina obtenidas de las muestras de macroresinación.

Tabla 8. Resultados de los parámetros de calidad en colofonia y trementina de muestras de macroresinación

Procedencia	ID Cetemas	Método	Pasta	Arbol	% Trementina	% Colofonia	Recuperación % TOTAL	Densidad trementina	IA colofonia hidro (mg KOH/g muestra)	Cristalización	Color
CULLEREDO	1293	Entalladura circular	Cunningham	A056	31,50	51,07	82,57	0,82	128,40	NO	2
	1292	Tradicional	Cunningham	A068/A069	15,41	77,25	92,66	0,81	141,63	NO	5
	1291	Tradicional	Cunningham	A073/A074	12,01	82,49	94,50	0,81	152,78	NO	4
	1287	Entalladura circular	Cunningham	A095/A096	27,13	71,82	98,95	0,82	141,80	NO	4
	1288	Entalladura	Salicilico	A095/A096	25,26	61,17	86,43	0,82	145,30	NO	4
	1290	Tradicional	Salicilico	A364/A363/A370	<5	87,49	87,49	-	149,12	NO	4
	1289	Tradicional	Salicilico	A377/A378/A	12,08	81,44	93,51	0,82	156,99	NO	4
	1285	Producción (Entalladura)	Cunningham	-	27,09	59,90	86,98	0,83	145,88	NO	3
GUITIRIZ	1286	Producción (Entalladura)	Cunningham	-	27,09	37,84	64,93	0,85	135,56	NO	4
	1300	Tradicional	Control	4TG/1TG	14,96	82,34	97,30	0,85	129,76	NO	8
	1314	Entalladura circular	Control	5TG/3TG	11,02	88,71	99,73	0,79	139,76	NO	4
	1307	Borehole	Control	6TG/7TG	12,08	81,90	93,98	0,82	132,65	NO	5
	1297	Tradicional	Cunningham	B42/B47/B54	20,72	75,19	95,91	0,82	141,13	NO	3
	1298	Tradicional	Cunningham	B43/B48/B56	15,93	75,76	91,69	0,85	132,09	NO	4
	1299	Tradicional	Cunningham	B45/B50/B57	20,57	72,28	92,85	0,83	139,51	NO	2
	1306	Borehole	Cunningham	B59/B66/B73	20,90	52,92	73,82	0,86	145,99	NO	4
	1304	Borehole	Cunningham	B60/B67/B75	23,41	67,56	90,97	0,83	138,11	NO	4
	1305	Borehole	Cunningham	B62/B69/B76	30,20	67,25	97,45	0,82	137,41	NO	4
	1313	Entalladura circular	Cunningham	B77/B79/B82	19,13	80,69	99,81	0,81	137,73	NO	4
	1312	Entalladura circular	Cunningham	B81/B84/B87	20,12	60,33	80,46	0,82	145,66	NO	3
	1311	Entalladura circular	Cunningham	B90/B92/B94	24,17	68,31	92,47	0,83	141,22	NO	4
	1296	Tradicional	Salicilico	B262/B266/B268	19,13	74,28	93,40	0,84	138,95	NO	3
	1295	Tradicional	Salicilico	B263/B270/B275	13,64	81,83	95,47	0,80	145,20	NO	4
	1294	Tradicional	Salicilico	B264/B269/B274	18,04	70,94	88,98	0,83	151,53	NO	4
	1303	Borehole	Salicilico	B280/B285/B292	16,98	68,14	85,12	0,84	152,30	NO	4
	1301	Borehole	Salicilico	B281/B287/B356	28,85	69,12	97,97	0,84	138,65	NO	4
	1302	Borehole	Salicilico	B282/B283/B295	<5	86,62	86,62	-	138,01	NO	6
	1309	Entalladura circular	Salicilico	B298/B342/B347	29,13	67,44	96,57	0,82	139,61	NO	3
	1310	Entalladura circular	Salicilico	B300/B343/B348	12,42	82,39	94,81	0,87	135,26	NO	5
	1308	Entalladura circular	Salicilico	B345/B349/B352	23,14	71,12	94,26	0,83	140,51	NO	4

En la Tabla 9 se observan los valores medios para los parámetros de interés y sus desviaciones estándar.

Tabla 9. Resultados de los parámetros de calidad en colofonia y trementina de macroresinación

	Max	Min	Media	Desviación estándar
%Trementina	31,50	11,02	20,43	6,26
%Colofonia	88,71	37,84	71,85	11,66
Densidad (trementina g/mL)	0,87	0,79	0,83	0,02
I. acidez (mg KOH/g muestras)	156,99	128,40	141,28	6,84
Color (Escala Gardner)	8	2	4	1

En las siguientes figuras (Fig.10 y 11) se muestra la distribución de las muestras en relación con la media de los resultados del índice de acidez.

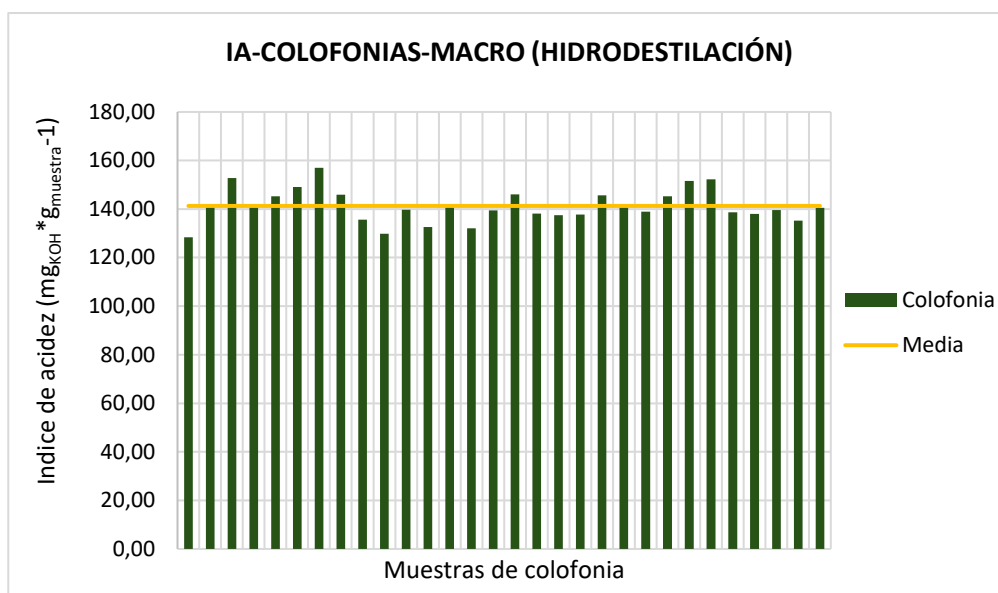


Figura 10. Gráfico de barras del índice de acidez en colofonias de macroresinación

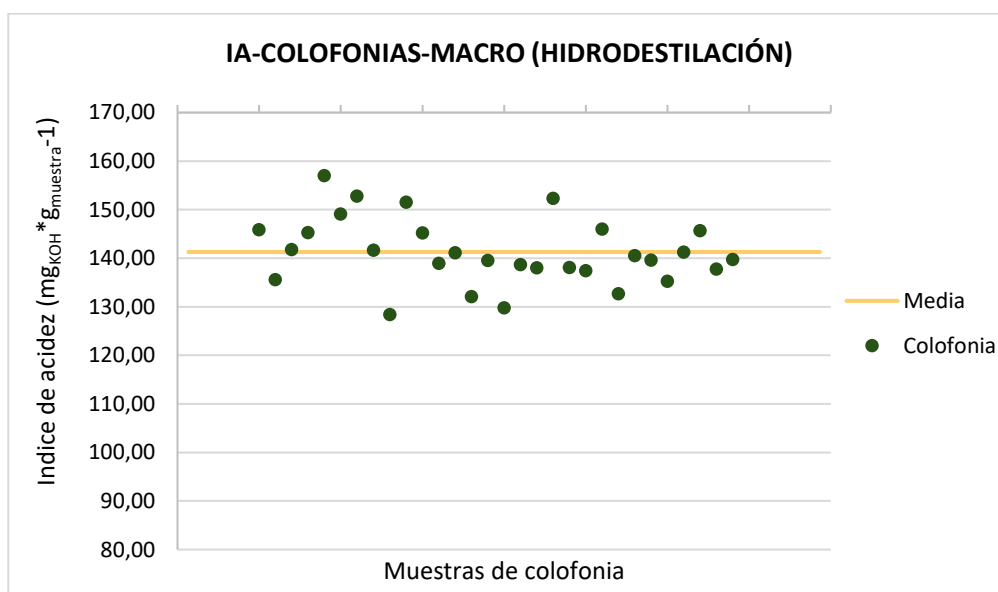


Figura 11. Distribución del índice de acidez en colofonias de macroresinación

▪ **Resultados obtenidos mediante el método de gradiente térmico**

En la *Tabla 10* se presentan los resultados obtenidos para los parámetros de calidad evaluados de la colofonia obtenida de las muestras de macroresinación.

Tabla 10. Resultados de los parámetros de calidad en colofonia de muestras de macroresinación

Procedencia	ID Cetemas	Método	Pasta	Arbol	%Evaporado	%Residuo (Colofonia)	IA colofonia mufla (mg KOH/g muestra)	Cristalización	Color
CULLEREDO	1293	Entalladura circular	Cunningham	A056	62,16	37,84	140,71	-	4
	1292	Tradicional	Cunningham	A068/A069	23,33	76,67	149,00	NO	5
	1291	Tradicional	Cunningham	A073/A074	20,17	79,83	147,78	NO	6
	1287	Entalladura circular	Cunningham	A095/A096	37,56	62,44	148,10	NO	6
	1288	Entalladura	Salicilico	A095/A096	31,63	68,37	154,09	NO	5
	1290	Tradicional	Salicilico	A364/A363/A370	15,49	84,51	155,68	NO	6
	1289	Tradicional	Salicilico	A377/A378/A	24,40	75,60	152,13	NO	7
	1285	Producción (Entalladura)	Cunningham	-	48,69	51,31	148,49	NO	4
GUITRIZ	1286	Producción (Entalladura)	Cunningham	-	67,74	32,26	157,55	-	5
	1300	Tradicional	Control	4TG/1TG	17,12	82,88	134,57	NO	12
	1314	Entalladura circular	Control	5TG/3TG	16,39	83,61	137,68	NO	6
	1307	Borehole	Control	6TG/7TG	19,56	80,44	132,88	NO	6
	1297	Tradicional	Cunningham	B42/B47/B54	21,68	78,32	135,54	-	6
	1298	Tradicional	Cunningham	B43/B48/B56	20,70	79,30	129,90	NO	4
	1299	Tradicional	Cunningham	B45/B50/B57	20,60	79,40	132,25	NO	4
	1306	Borehole	Cunningham	B59/B66/B73	48,78	51,22	140,83	NO	4
	1304	Borehole	Cunningham	B60/B67/B75	28,43	71,57	134,95	NO	4
	1305	Borehole	Cunningham	B62/B69/B76	20,13	79,87	124,72	NO	3
	1313	Entalladura circular	Cunningham	B77/B79/B82	16,70	83,30	126,04	NO	4
	1312	Entalladura circular	Cunningham	B81/B84/B87	42,73	57,27	138,77	NO	4
	1311	Entalladura circular	Cunningham	B90/B92/B94	33,41	66,59	132,58	NO	5
	1296	Tradicional	Salicilico	B262/B266/B268	22,98	77,02	142,64	NO	3
	1295	Tradicional	Salicilico	B263/B270/B275	20,96	79,04	144,79	NO	4
	1294	Tradicional	Salicilico	B264/B269/B274	24,33	75,67	139,58	NO	4
	1303	Borehole	Salicilico	B280/B285/B292	36,37	63,63	140,09	NO	4
	1301	Borehole	Salicilico	B281/B287/B356	30,84	69,16	129,54	-	4
	1302	Borehole	Salicilico	B282/B283/B295	14,49	85,51	138,27	NO	7
	1309	Entalladura circular	Salicilico	B298/B342/B347	29,74	70,26	131,58	NO	4
	1310	Entalladura circular	Salicilico	B300/B343/B348	16,48	83,52	133,59	NO	5
	1308	Entalladura circular	Salicilico	B345/B349/B352	32,44	67,56	129,59	NO	5

En la *Tabla 11* se observan los valores medios para los parámetros de interés y sus desviaciones estándar.

Tabla 11. Resultados de los parámetros de calidad analizados en colofonia de macroresinación.

	Max	Min	Media	Desviación estándar
%Evaporado	67,74	14,49	28,87	13,59
%Colofonia	85,51	32,26	71,13	13,59
I. acidez (mg KOH/g muestras)	157,55	124,72	139,46	8,93
Color (Escala Gardner)	12	3	5	2

En las siguientes figuras (*Figura 12* y *Figura 13*) se muestra la distribución de las muestras en relación con la media de los resultados del índice de acidez.

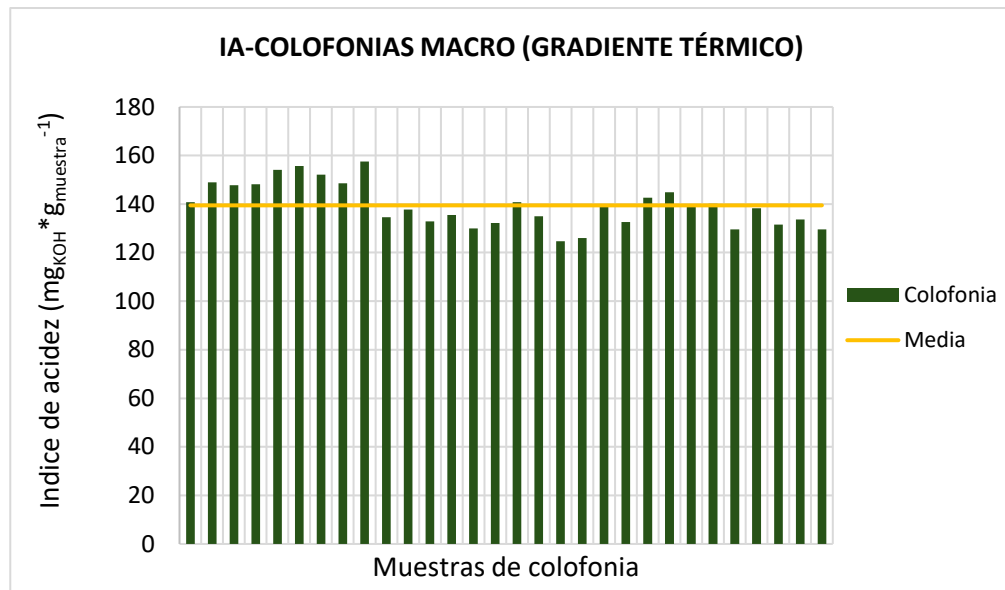


Figura 12. Gráfico de barras del índice de acidez en colofonias de macroresinación

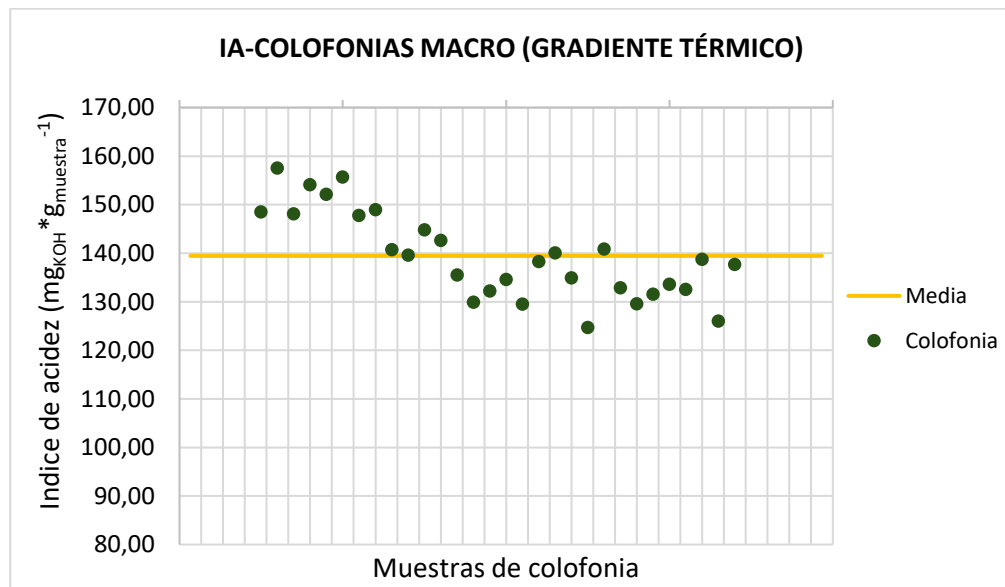


Figura 13. Distribución del índice de acidez en colofonias de macroresinación

En la *Tabla 12* se presentan los resultados obtenidos para los parámetros de calidad evaluados de la colofonia obtenida de las muestras de microresinación.

Tabla 12. Resultados de los análisis de colofonia de microresinación obtenida mediante gradiente térmico

Procedencia	ID CETEMAS	ID VIAL	% Evaporado 150°C	% Evaporado 180°C	% Residuo (Colofonia) 150°C	% Residuo (Colofonia) 180°C	IA colofonia mufla (mg KOH/g muestra)	Cristalización	Color
SAVIÑO	698	Q00366	23,27	-	76,73	-	155,73	NO	3
	699	Q00416	31,22	-	68,78	-	153,55	NO	3
	700	Q00446	26,10	40,91	73,90	59,09	162,26	NO	8
	702	Q00401	25,96	-	74,04	-	165,02	NO	
	703	Q00591	28,01	38,27	71,99	61,73	176,14	NO	6
	707	Q00606	34,40	50,28	65,60	49,72	161,98	NO	8
	710	Q00321	24,01	39,21	75,99	60,79	169,34	NO	8
	713	Q00629	24,63	39,24	75,37	60,76	162,21	NO	5
	714	Q00354	23,25	38,86	76,75	61,14	165,11	NO	11
	716	Q00612	27,84	-	75,52	-	156,20	NO	4
	718	Q00324	22,19	-	77,81	-	152,80	NO	8
	719	Q00635	35,38	63,74	64,52	36,26	163,98	NO	8
	721	Q00433	22,20	-	77,80	-	157,71	NO	6
	722	Q00541	27,53	-	72,47	-	157,42	NO	5
	723	Q00567	28,30	-	71,70	-	156,42	NO	6
	725	Q00624	66,39	-	33,61	-	161,96	NO	6
	726	Q00610	29,92	-	70,08	-	150,66	NO	7
	727	Q00523	25,50	-	74,50	-	146,63	NO	4
	732	Q00582	37,24	-	62,70	-	160,48	NO	5
	735	Q00621	29,75	-	70,20	-	157,00	NO	5
	738	Q00384	23,45	-	76,50	-	165,89	NO	4
	741	Q00339	21,66	-	78,30	-	153,53	NO	4
	743	Q00322	25,05	-	74,90	-	154,07	NO	7
	744	Q00666	26,61	31,55	73,40	68,40	154,22	NO	9
	748	Q00426	30,11	-	69,90	-	155,72	NO	7
	752	Q00673	25,59	-	74,40	-	159,48	NO	7
	753	Q00520	28,95	-	71,10	-	161,71	NO	6
	758	Q00332	27,30	-	72,70	-	157,00	NO	8
	766	Q00441	30,36	-	69,60	-	160,68	NO	8
	768	Q00338	32,41	-	67,60	-	165,11	NO	7
	769	Q00497	23,89	-	76,10	-	157,82	NO	9
	772	Q00331	24,56	-	75,40	-	161,87	NO	8
	775	Q00546	22,20	-	77,80	-	161,99	NO	5
AVION	781	Q00882	25,69	-	74,30	0,00	153,55	NO	4
	784	Q00986	20,90	34,58	79,10	-	165,50	NO	6
	785	Q00852	18,38	29,54	81,60	70,50	166,25	NO	9
	787	Q00973	29,75	40,26	70,20	59,70	151,61	NO	8
	788	Q00898	28,25	-	71,80	-	150,12	NO	6
	789	Q01028	26,53	-	73,50	-	155,41	NO	7
	792	Q00849	44,86	-	55,10	-	172,41	NO	5
	793	Q00801	23,81	-	76,20	-	154,79	NO	3
	796	Q01046	27,52	-	72,50	-	158,21	NO	4
	800	Q00864	23,84	-	76,20	-	161,03	NO	4
	803	Q00806	22,87	29,66	77,10	70,30	151,64	NO	5
	806	Q00990	32,82	-	67,20	-	162,99	NO	5
	808	Q01102	26,24	-	73,80	-	155,48	NO	2
	810	Q00814	15,52	32,12	84,50	67,90	142,55	NO	12
	815	Q00866	29,18	-	70,80	-	163,49	NO	4
	816	Q00875	20,72	32,95	79,30	67,10	139,86	NO	11
	819	Q00841	26,84	-	73,20	-	160,28	NO	3
	822	Q00884	24,28	-	75,70	-	160,35	NO	3
	823	Q00917	24,00	-	76,00	-	159,29	NO	3
	826	Q00896	22,08	-	77,90	-	152,22	NO	2
	829	Q01137	19,80	-	80,20	-	162,62	NO	4
	833	Q01084	27,36	-	72,60	-	154,62	NO	3
	834	Q01100	26,74	-	73,30	-	155,22	NO	4
	837	Q00855	28,52	-	71,50	-	160,66	NO	4
	838	Q00832	23,84	-	76,20	-	153,35	NO	4
	840	Q01107	13,04	26,98	87,11	72,43	154,26	NO	6
	841	Q01119	29,24	-	70,80	-	152,99	NO	4
	842	Q01076	26,13	-	73,90	-	153,95	NO	4
	844	Q01065	24,25	-	75,80	-	156,94	NO	2
	846	Q00939	23,05	-	76,90	-	156,50	NO	2
	851	Q01117	36,56	-	63,40	-	159,74	NO	3
	856	Q01144	24,80	-	75,20	-	156,06	NO	2
	857	Q01096	20,04	-	80,00	-	159,64	NO	2
	860	Q01135	24,71	-	75,30	-	140,99	NO	3
	862	Q00865	18,69	-	81,30	-	150,59	NO	2

Tabla 12. Resultados de los análisis de colofonia de microresinación obtenida mediante gradiente térmico (cont.)

Procedencia	ID CETEMAS	ID VIAL	% Evaporado 150°C	% Evaporado 180°C	% Residuo (Colofonia) 150°C	% Residuo (Colofonia) 180°C	IA colofonia mufla (mg KOH/g muestra)	Cristalización	Color
CASTRO	868	Q02262	17,02	29,68	83,00	70,30	163,92	NO	9
	872	Q01966	16,26	35,46	83,70	64,50	133,96	NO	10
	875	Q02301	16,09	30,20	83,90	69,80	155,99	NO	6
	876	Q02259	27,09	-	72,90	-	144,79	NO	2
	880	Q00976	23,05	-	77,00	-	147,90	NO	3
	881	Q01947	20,61	-	79,40	-	147,11	NO	6
	885	Q02241	21,73	-	78,30	-	132,79	NO	4
	886	Q02220	23,37	-	76,60	-	144,91	NO	2
	889	Q01967	25,69	-	74,30	-	149,23	NO	2
	895	Q01937	21,88	-	78,10	-	151,69	NO	6
	896	Q01902	22,94	-	77,10	-	152,46	NO	3
	899	Q02329	22,40	-	77,60	-	146,79	NO	7
	900	Q02322	25,92	-	74,10	-	157,00	NO	7
	904	Q01916	23,46	30,83	76,50	69,20	157,56	NO	10
	907	Q00781	27,61	-	72,40	-	155,59	NO	4
	908	Q00704	26,28	-	73,70	-	-	NO	4
	909	Q00758	26,02	-	74,00	-	161,09	NO	7
	910	Q00763	25,39	-	74,60	-	-		
	913	Q00725	21,89	-	78,10	-	149,54	NO	4
	914	Q00953	26,15	-	73,80	-	155,62	NO	3
	917	Q01948	19,42	28,14	80,60	71,90	153,52	NO	8
	918	Q01899	25,89	-	74,10	-	132,45	NO	1
	923	Q02337	22,08	-	77,90	-	131,38	NO	2
	924	Q01699	23,46	30,83	76,50	69,20	145,84	NO	9
	927	Q00738	27,96	-	72,00	-	122,56	NO	3
	928	Q00710	22,53	-	77,50	-	150,20	NO	4
	932	Q01943	23,03	-	77,00	-	140,73	NO	3
	935	Q00766	27,65	-	72,40	-	141,17	NO	4
	936	Q01698	25,95	-	74,10	-	142,31	NO	5
	937	Q01915	22,16	-	77,80	-	140,16	NO	3
	938	Q02276	23,43	-	76,60	-	138,39	NO	4
	942	Q01925	24,48	42,51	75,50	57,50	143,53	NO	13
	945	Q01778	24,60	-	76,06	-	146,10	NO	4
FONSAGRADA	946	Q00739	20,17	30,50	79,80	69,50	143,65	NO	10
	951	Q01293	67,04	77,69	33,00	22,20	143,81	NO	10
	952	Q01855	24,29	-	75,70	-	129,11	NO	5
	955	Q01877	24,91	-	75,10	-	126,04	NO	5
	956	Q01871	20,85	-	79,20	-	130,38	NO	6
	959	Q01791	26,52	-	73,50	-	132,58	NO	5
	963	Q01873	26,38	-	73,60	-	126,94	NO	4
	964	Q01879	17,40	-	82,60	-	126,65	NO	7
	965	Q01861	17,33	26,35	82,70	73,70	151,88	NO	9
	969	Q01821	20,37	-	79,60	-	124,34	NO	8
	970	Q01738	25,41	34,-1	74,60	66,00	148,42	NO	9
	973	Q01751	47,66	-	52,30	-	131,42	NO	4
	979	Q01319	22,30	33,75	77,70	66,20	148,22	NO	7
	980	Q01327	24,15	-	75,63	-	157,68	NO	4
	983	Q01266	26,83	-	73,20	-	163,25	NO	6
	984	Q01296	25,63	-	74,40	-	162,05	NO	4
	987	Q01832	27,06	-	72,90	-	162,99	NO	6
	988	Q01814	22,88	-	77,10	-	153,41	NO	6
	991	Q01833	26,82	-	73,20	-	157,24	NO	8
	993	Q01188	25,20	-	74,80	-	153,61	NO	4
	994	Q01007	26,03	-	73,70	-	153,11	NO	8
	997	Q01781	21,34	-	78,70	-	154,15	NO	7
	1001	Q01849	26,57	-	73,40	-	159,25	NO	4
	1002	Q01838	17,06	27,04	82,90	73,00	149,97	NO	9
	1007	Q01180	25,48	-	74,50	-	149,71	NO	4
	1011	Q00719	18,72	29,39	81,30	70,60	156,40	NO	7
	1015	Q00938	26,54	-	73,50	-	156,28	NO	7
	1016	Q01209	20,32	-	79,70	-	148,37	NO	6
	1019	Q01181	22,27	31,33	77,70	68,70	-	-	-
	1020	Q01003	27,44	-	72,60	-	148,28	NO	5
	1021	Q01771	23,97	-	76,00	-	147,42	NO	7
	1022	Q01198	24,19	-	75,80	-	153,97	NO	8
	1025	Q01172	22,15	-	77,90	-	160,17	NO	7
	1026	Q01248	24,99	-	75,00	-	149,96	NO	8
	1029	Q01215	20,70	-	79,30	-	155,35	NO	5

Tabla 12. Resultados de los análisis de colofonia de microresinación obtenida mediante gradiente térmico
(cont.)

Procedencia	ID CETEMAS	ID VIAL	% Evaporado 150°C	% Evaporado 180°C	% Residuo (Colofonia) 150°C	% Residuo (Colofonia) 180°C	IA colofonia mufla (mg KOH/g muestra)	Cristalización	Color
PANDERRUBIAS	1033	Q01536	19,20	-	80,80	-	149,87	NO	4
	1034	Q01528	18,21	27,05	81,80	72,90	165,42	NO	4
	1035	Q01394	26,10	-	73,90	-	160,65	NO	6
	1036	Q01345	30,78	-	69,20	-	155,79	NO	6
	1040	Q02212	27,55	-	72,50	-	153,25	NO	7
	1043	Q01383	27,62	-	72,40	-	161,50	NO	8
	1049	Q01358	24,91	37,65	75,10	62,30	-	-	-
	1053	Q01422	23,31	-	75,76	-	144,91	NO	3
	1057	Q01423	22,51	-	77,50	-	199,50	NO	7
	1058	Q01409	17,99	-	82,00	-	147,12	NO	5
	1061	Q01492	21,90	31,22	78,10	68,80	148,78	NO	7
	1062	Q01385	20,21	26,00	79,80	74,00	145,15	NO	5
	1063	Q01664	22,86	32,93	77,10	67,10	152,42	NO	8
	1064	Q01647	17,80	-	82,20	-	142,13	NO	4
	1067	Q01371	22,35	-	77,70	-	150,52	NO	3
	1068	Q01648	24,00	-	76,00	-	151,07	NO	3
	1071	Q02154	27,71	-	72,30	-	158,06	NO	5
	1072	Q01448	20,10	-	79,90	-	159,69	NO	5
	1077	Q02157	27,40	-	72,60	-	158,12	NO	6
	1078	Q02129	21,77	-	78,20	-	151,36	NO	5
	1081	Q01469	27,80	-	72,20	-	149,05	NO	3
	1082	Q02211	22,08	28,31	77,90	71,70	153,02	NO	4
	1086	Q01434	14,32	24,82	85,70	75,20	159,73	NO	7
	1089	Q02153	35,48	-	64,40	-	147,00	NO	5
	1092	Q01412	14,10	27,00	85,90	73,00	162,98	NO	7
	1095	Q02210	20,77	-	79,20	-	150,21	NO	5
	1099	Q01463	14,66	-	85,30	-	152,14	NO	3
	1105	Q01418	24,58	-	75,40	-	142,37	NO	6
	1106	Q01508	26,09	-	73,90	-	143,68	NO	5
	1109	Q02180	24,27	-	75,70	-	150,43	NO	6
	1110	Q01458	25,65	-	74,30	-	146,80	NO	4
	1113	Q01388	21,53	-	78,50	-	146,78	NO	5
LAZA	1120	Q02163	18,54	-	81,40	-	146,85	NO	3
	1121	Q00693	21,86	-	78,10	-	140,94	NO	4
	1122	Q02037	18,16	-	81,80	-	141,27	NO	3
	1129	Q05073	21,96	-	78,00	-	156,25	NO	4
	1131	Q05436	22,37	29,48	77,60	70,50	161,15	NO	5
	1132	Q05432	13,29	-	86,60	-	159,69	NO	2
	1135	Q01566	13,78	24,88	86,20	75,10	-	NO	8
	1136	Q01625	15,88	24,81	84,10	75,20	165,50	NO	9
	1137	Q05461	29,97	-	79,00	-	155,67	NO	3
	1140	Q05002	22,54	-	77,40	-	150,34	NO	4
	1141	Q02134	34,94	-	65,10	-	147,09	NO	5
	1145	Q01609	17,74	26,83	82,30	73,10	164,50	NO	9
	1148	Q01559	26,61	-	73,40	-	162,47	NO	2
	1156	Q01619	13,49	-	86,50	-	148,57	NO	5
	1157	Q01225	18,16	-	81,80	-	153,65	NO	3
	1158	Q05096	14,94	-	85,00	-	148,82	NO	4
	1164	Q05036	17,36	-	82,60	-	154,02	NO	5
	1166	Q05061	17,04	-	83,00	-	156,73	NO	3
	1167	Q05274	15,74	25,90	84,30	74,10	159,88	NO	8
	1168	Q05052	20,36	-	79,60	-	156,63	NO	5
	1178	Q05026	27,72	37,01	72,30	63,00	160,26	NO	7
	1179	Q05478	21,25	-	78,80	-	154,13	NO	4
	1180	Q02025	17,67	-	82,30	-	150,52	NO	4
	1181	Q05420	15,71	-	84,30	-	154,43	NO	5
	1182	Q05411	20,36	-	79,60	-	158,03	NO	5
	1184	Q05132	22,62	-	77,40	-	150,08	NO	3
	1185	Q05140	17,30	-	82,70	-	155,35	NO	4
	1191	Q05022	21,18	-	78,80	-	158,33	NO	5
	1192	Q01958	22,71	-	77,30	-	155,33	NO	5
	1197	Q01210	15,33	-	84,70	-	156,48	NO	3

Tabla 12. Resultados de los análisis de colofonia (residuo) de microresinación obtenida mediante gradiente térmico (cont.)

Procedencia	ID CETEMAS	ID VIAL	% Evaporado 150°C	% Evaporado 180°C	% Residuo (Colofonia) 150°C	% Residuo (Colofonia) 180°C	IA colofonia mufla (mg KOH/g muestra)	Cristalización	Color
X E R M E A D E	1202	Q05064	18,15	28,95	81,80	71,00	149,40	NO	4
	1203	Q05379	27,06	42,70	72,90	57,30	170,76	NO	8
	1205	Q05174	19,95	32,54	80,10	67,50	177,55	NO	8
	1206	Q05358	22,02	-	78,25	-	150,06	NO	4
	1209	Q05347	20,68	-	79,30	-	152,04	NO	5
	1214	Q01643	24,46	-	75,50	-	151,92	NO	3
	1215	Q05374	23,74	-	76,30	-	155,28	NO	4
	1218	Q02068	22,44	-	77,60	-	151,56	NO	4
	1219	Q05381	22,48	-	77,50	-	156,35	NO	5
	1223	Q05088	22,07	-	77,90	-	155,48	NO	2
	1233	Q05308	25,41	-	74,60	-	148,21	NO	4
	1234	Q05156	23,00	28,63	77,00	71,40	118,49	NO	5
	1236	Q05194	19,46	31,23	80,50	68,20	113,73	NO	8
	1237	Q05247	28,32	-	70,91	-	162,96	NO	7
	1239	Q05271	27,80	40,57	72,20	60,20	151,03	NO	10
	1243	Q01591	17,80	28,51	82,20	70,00	162,54	NO	6
	1245	Q05318	23,22	-	76,80	-	145,49	NO	2
	1246	Q05371	24,25	-	75,70	-	150,87	NO	5
	1248	Q05315	23,57	-	76,40	-	154,16	NO	4
	1249	Q05377	19,86	-	80,10	-	150,20	NO	3
	1255	Q01580	22,96	-	77,00	-	153,65	NO	4
	1258	Q05261	20,41	30,15	79,60	67,20	159,95	NO	8
	1259	Q05355	24,11	-	75,90	-	153,93	NO	5
	1262	Q05316	20,06	-	79,90	-	156,01	NO	4
	1263	Q05278	18,09	-	81,90	-	148,54	NO	5
	1266	Q05209	16,76	31,60	83,20	66,90	159,62	240s 6,32-11,35 mm	7
	1267	Q05166	16,78	30,75	83,20	67,90	158,04	NO	8
	1268	Q05204	14,15	24,40	85,54	76,28	-	-	-
	1270	Q05161	26,03	-	74,00	-	155,16	NO	4
	1271	Q05335	24,44	-	75,60	-	154,80	NO	5
	1273	Q05341	25,82	-	74,20	-	159,29	NO	4
	1276	Q05384	23,53	-	6,50	-	155,09	NO	3
	1277	Q05287	22,17	-	77,80	-	153,30	NO	5
	1278	Q05260	21,58	-	78,40	-	152,97	NO	5
	1279	Q05193	17,81	-	82,20	-	149,97	NO	5

En la *Tabla 13* se observan los valores medios para los parámetros de interés y sus desviaciones estándar.

Tabla 13. Medidas descriptivas de los parámetros de calidad analizados en colofonia (residuo) de microresinación

	Max	Min	Media	Desviación estándar
%Evaporado	67,04	13,04	23,94	14,91
%Colofonia	87,11	33,00	75,80	7,80
I. acidez (mg KOH/g muestra)	199,50	113,73	152,95	10,03
Color (Escala Gardner)	13	1	5	2

En las siguientes figuras (*Figura 14* y *Figura 15*) se muestra la distribución de las muestras en relación con la media de los resultados del índice de acidez.

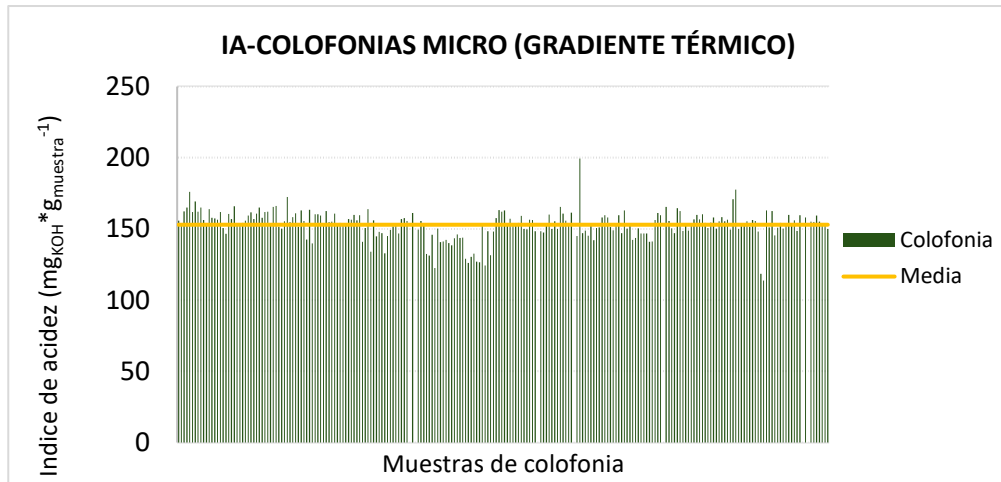


Figura 14. Gráfico de barras del índice de acidez en colofonias (residuo) de microresinación

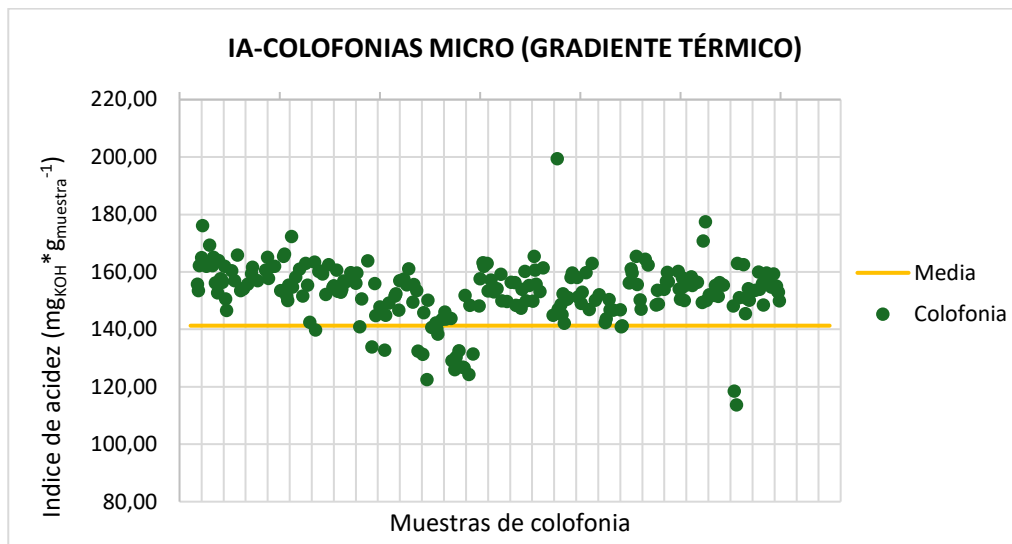


Figura 15. Distribución del índice de acidez en colofonias (residuo) de microresinación

En la Tabla 14 se observa como las muestras de microresinación al tratarse de un método con envase cerrado, conservan mejor la trementina que las muestras de macroresinación. Si bien ya en la recepción se podía diferenciar su textura siendo esta más líquida, en los resultados del método de gradiente térmico se ve este fenómeno en las diferencias de % evaporado y por lo tanto de %colofonia.

Tabla 14. Comparación de los parámetros de calidad entre microresinas y macroresinas

	Parámetro	Rango	Promedio	Desviación estándar
Microresinación	%Evaporado	13-67	23,94	14,91
	%Colofonia	33-87	75,80	7,80
	I. acidez (mg KOH/g muestras)	113-199	152,95	10,03
	Color (Escala Gardner)	1-13	5	2
Macroresinación	%Evaporado	14-67	28,87	13,59
	%Colofonia	32-85	71,13	13,59
	I. acidez (mg KOH/g muestras)	124-157	139,46	8,93
	Color (Escala Gardner)	3-12	5	2

Por otro lado, en las resinas provenientes de macroresinación existen unos rangos más amplios tanto de índice de acidez como de color en comparación con la microrresinación.

Como se comentó en el apartado anterior, estos resultados eran previsibles debido a la cantidad heterogeneidad de la recogida de muestras. En el caso de las muestras de macroresinación, además de contar con una población más reducida, se emplearon tres métodos diferentes de extracción que derivan por tanto en mayores diferencias en los parámetros de calidad de la colofonia. Este fenómeno se puede apreciar en las siguientes figuras (Fig. 16 y 17):

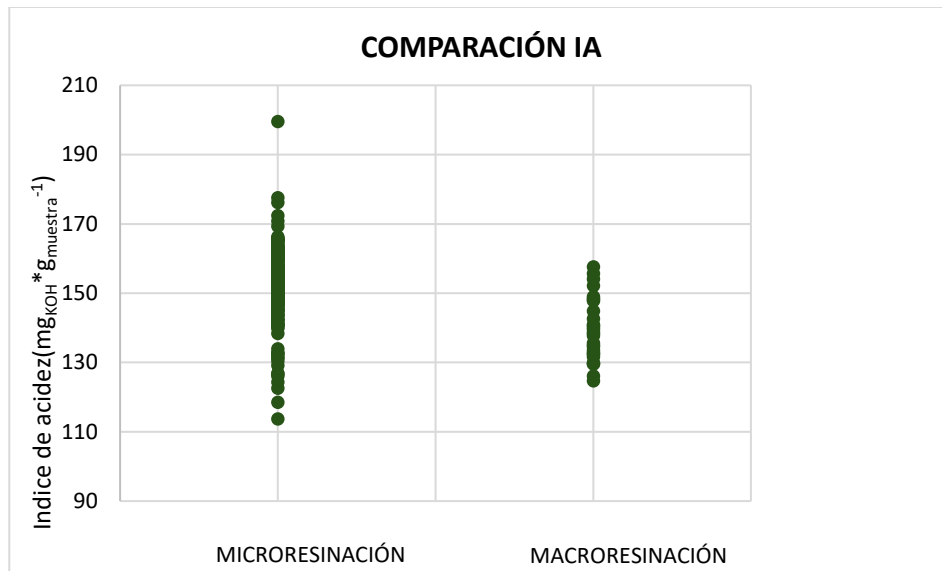


Figura 19. Distribución de las muestras de colofonia en relación con índice acidez

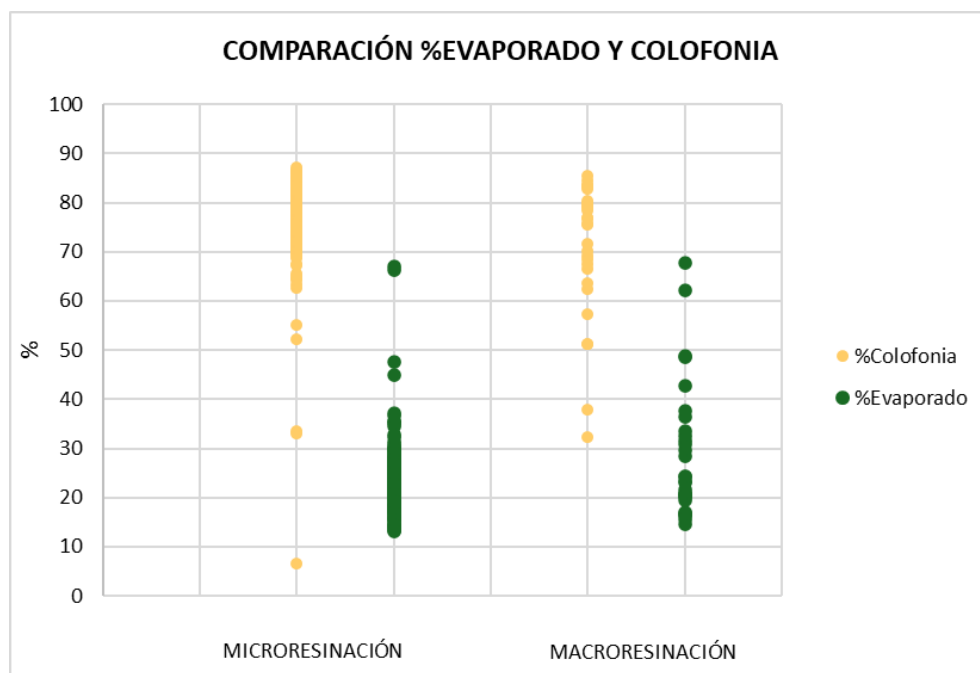


Figura 20. Distribución de las muestras de resina en relación con el % de residuo (aprox colofonia) y % evaporado (aprox trementina)

Aspectos relevantes objetivo 2.

Los métodos de análisis que se han aplicado sobre las muestras de resina, colofonia (residuo de gradiente térmico) han permitido caracterizar las muestras procedentes de microresinación y macroresinación, y constituirán uno de los bloques fundamentales de parámetros de referencia a la hora de construir la base de datos para el desarrollo de modelos NIRs de predicción.

Los resultados de las muestras procedentes de microresinación (más de 200 muestras analizadas, obtenidas en un tiempo de 7 días de resinación) proporcionan unos resultados con rangos similares a las muestras de macroresinación analizadas.

Las muestras de macroresinación analizadas presentan una gran variabilidad en cuanto a metodología (pica tradicional, pica circular y borehole), pasta estimulante (cunningham y salicilica) y tiempo de pica (21 días), además de la diferencia en cuanto a localización. Esta variabilidad ha dado lugar a unos resultados con mayores desviaciones estándar.

Los resultados correspondientes a los ensayos realizados sobre los residuos de muestras de macroresinación obtenidos en gradiente térmico frente a la colofonia obtenida mediante hidrodestilación muestran ciertas diferencias. Los % de trementina mediante hidrodestilación son menores (dado que hay menor rendimiento que en aplicación directa de calor hasta 150°C) así como el color (posiblemente por el efecto de la temperatura sobre los componentes de la colofonia de una forma directa (no ocurre en el arrastre de vapor), mientras que el índice de acidez es superior, y los % de colofonia son similares.

Todo ello es posible esté causado por las diferencias en las metodologías de obtención de la colofonia (hidrodestilación) o fracción asimilable a la colofonia (residuo de gradiente térmico), sin embargo son valores que nos permiten la caracterización de muestras procedentes de microresinación, donde la cantidad de muestra es pequeña.

3. PUESTA A PUNTO DE UNA METODOLOGÍA INNOVADORA BASADA EN TECNOLOGÍA NIRS PARA DETERMINAR DE FORMA RÁPIDA, EFICAZ Y ECONÓMICA LAS PROPIEDADES DE CALIDAD DE LA RESINA (OBJETIVO 3) Y VALIDACIÓN DE LA NUEVA METODOLOGÍA A ESCALA OPERACIONAL (OBJETIVO 4)

Tal y como se detallaba en la introducción de esta memoria justificativa, CETEMAS ha participado en el objetivo 3 y 4 estudiando la puesta a punto de una metodología basada en tecnología NIRs que permita predecir las propiedades de la resina de interés industrial que definan en cierta forma su “calidad” entendida esta como aquellos parámetros que la industria requiere en los diferentes procesos en los que interviene la resina o cualquiera de sus componentes.

Para mejor comprensión y continuidad del desarrollo de estos objetivos se han considerado los dos en conjunto (desarrollo de modelos y su validación).

El proceso a seguir en el desarrollo de modelos de calibración NIRs, y en el caso del proyecto PICARE, es el siguiente:

- Análisis clásico o de referencia de las muestras correspondientes a la población de calibración y validación.
- Análisis NIRs (tras puesta a punto) de las muestras correspondientes a la población de calibración y validación.
- Construcción de base de datos para desarrollo de modelos mediante población de calibración.
- Validación de modelos mediante población de validación.

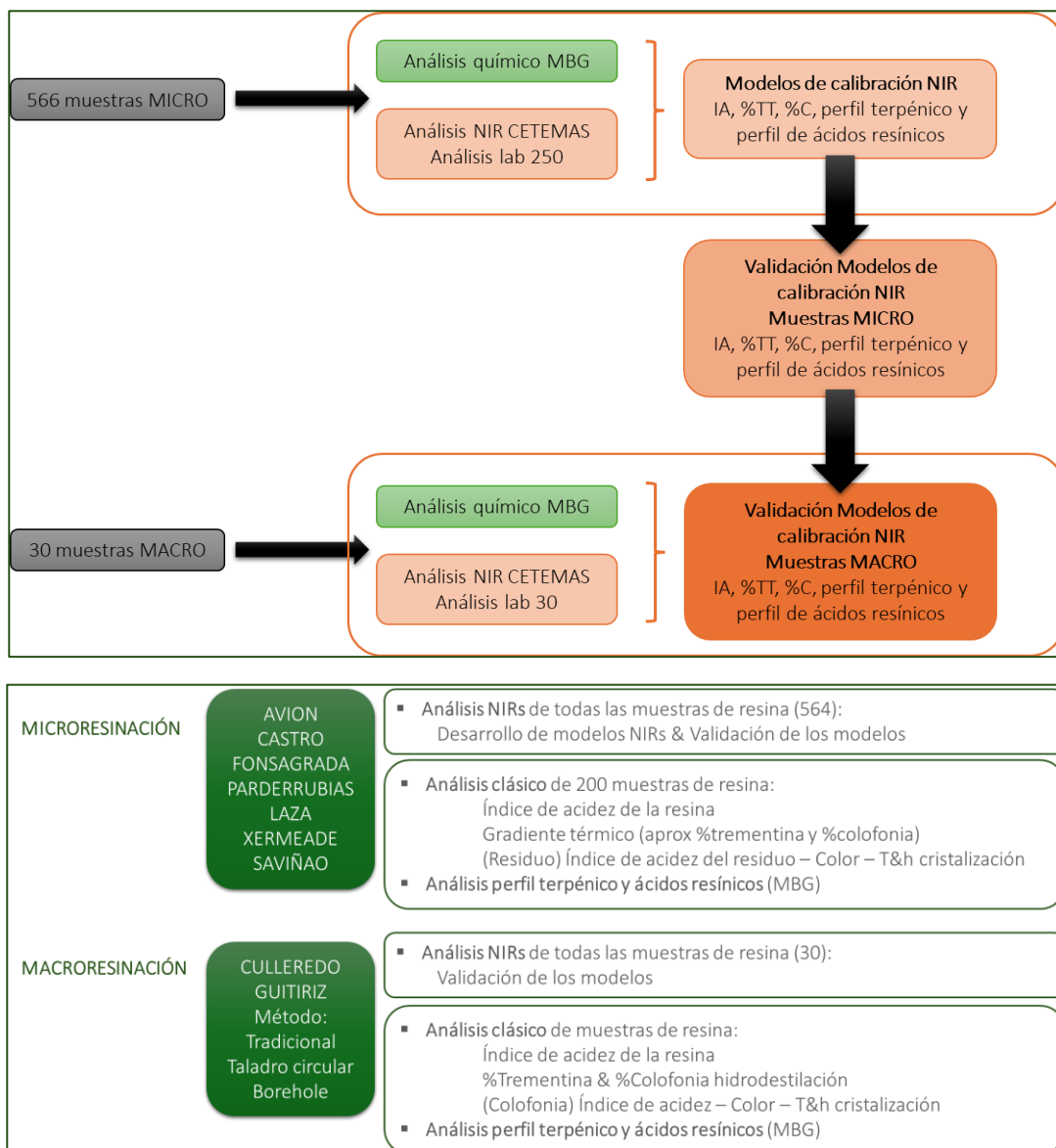


Esquema de trabajo en el desarrollo de modelos de predicción NIRs

3.1. Análisis clásico o de referencia de las muestras correspondientes a la población de calibración y validación.

Este punto ya ha sido detallado y abordado en el punto 2 de esta memoria justificativa, correspondiéndose con el objetivo 2 del proyecto.

A continuación puede verse el esquema organizativo de las muestras analizadas. Más de 200 muestras de resina procedentes de micro y macro resinación fueron analizadas en los laboratorios de CETEMAS para determinar parámetros de caracterización de interés. Al mismo tiempo más de 500 muestras fueron analizadas mediante tecnología NIRs para configurar las matrices de calibración y validación. Al mismo tiempo se cuenta con los resultados de análisis de perfil terpénico y ácidos resínicos llevados a cabo por la Misión Biológica de Galicia (MBG CSIC) que formarán parte de la base de datos empleada para el desarrollo de modelos de calibración.



Esquema organizativo de muestras empleadas en el desarrollo de los modelos NIRs

3.2. Análisis NIRs de las muestras correspondientes a la población de calibración y validación.

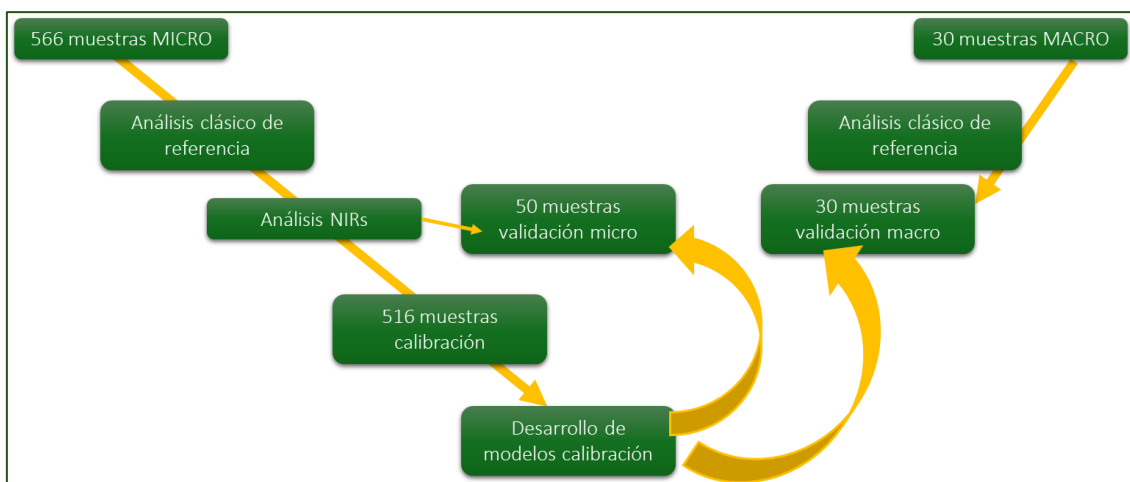
En referencia a este punto y como entregable adicional a esta memoria, se ha elaborado dentro del desarrollo del proyecto, un **“Manual de análisis de muestras mediante tecnología NIRs”** aplicado a resina (ver entregable correspondiente). En él se encontrarán todos los detalles técnicos e instrumentales para el análisis NIRs de resina.

Brevemente, la tecnología NIRs o espectroscopía de reflectancia en el infrarrojo cercano (NIRS, por sus siglas en inglés Near Infrared Reflectance Spectroscopy) es una técnica espectroscópica vibracional basada en la región espectral del infrarrojo cercano que va desde los 770 hasta los 2500nm (longitudes de onda) o lo que es lo mismo desde los 12900 cm^{-1} hasta los 4000 cm^{-1} (número de onda), que consiste en la emisión de un haz de luz sobre la muestra. Las longitudes de onda correspondientes al infrarrojo cercano son las más energéticas de todo el rango del infrarrojo y por lo tanto, sus frecuencias características le proporcionan una serie de propiedades específicas que dan lugar a distintos fenómenos que se producen cuando la energía radiante interactúa con la materia.

El resultado de esta interacción es una señal denominada espectro NIR que es característica de cada muestra y que se hará corresponder con unos parámetros de caracterización por métodos clásicos, constituyendo así la base de datos de trabajo para el desarrollo de modelos NIRs.

Dentro del conjunto de muestras analizado, las muestras procedentes de microresinación (566) se emplearán para el desarrollo de modelos NIRs, de estas 566, habrá un conjunto de 50 muestras que constituirán la población de validación y servirán para comprobar la bondad de los modelos desarrollados. Son muestras cuyos parámetros de caracterización también ha sido determinados de forma clásica o de referencia pero que no forman parte del grupo de muestras empleado en el desarrollo de los modelos. Una vez que se hayan obtenido estos últimos, se aplicarán sobre estas muestras de validación y se comprobará cómo funcionan.

Así mismo se aplicarán sobre las muestras procedentes de macroresinación para conocer cómo predicen esta tipología de muestras, haciendo así una validación sobre muestras de campo en condiciones de resinación reales y rutinarias.



Esquema de trabajo para el desarrollo de los modelos NIRs y su validación en micro y macro resinación

3.3.Construcción de base de datos para desarrollo de modelos mediante población de calibración.

3.4. Validación de modelos mediante población de validación

A continuación, puede verse una muestra de las bases de datos que se construyen tanto para macro como micro.

En el caso de la base de datos de macro, los parámetros determinados fueron: índice de acidez de la resina (IA), %trementina y % colofonia mediante hidrodestilación, índice de acidez, color y tiempo y altura de cristalización de la colofonia obtenida; y a partir del gradiente térmico: %evaporado (aproximación %trementina), % residuo (aproximación %colofonia), índice de acidez, color y tiempo y altura de cristalización del residuo.

Tabla de datos de referencia para muestras de resina procedentes de macroresinación (hidrodestilación)

SPECTRA PICARE_MACRO_COLOFONIA	Lugar	Nº Cetemas	Método	Pasta	Arbol	IAresina (mg KOH/g muestra)	% Trementina	% Colofonia	Densidad trementina (g/mL)	IA colofonia hidro (mg KOH/g muestra)	Cristalización	Color
CP24_CUL_PP_A056-0000-0000_2CX_17528.asd	CULLEREDO	1293	Pote pechado	Cunningham	A056	71,15	31,5	51,1	0,82	128,40	NO	2
CP24_CUL_PP_A068-A069-0000_2BX_17524.asd	CULLEREDO	1292	Tradicional	Cunningham	A068/A069	117,58	15,4	77,3	0,81	141,63	NO	5
CP24_CUL_PP_A074-A073-0000_2BX_17520.asd	CULLEREDO	1291	Tradicional	Cunningham	A073/A074	128,94	12,0	82,5	0,81	152,78	NO	4
CP24_CUL_PP_A096-A095-0000_2AX_17504.asd	CULLEREDO	1287	Entalladura	Cunningham	A095/A096	84,41	27,1	71,8	0,82	141,80	NO	4
CP24_CUL_PP_A282-0000-0000_1AX_17508.asd	CULLEREDO	1288	Entalladura	Salicilico	A095/A096	97,61	25,3	61,2	0,82	145,30	NO	4
CP24_CUL_PP_A364-A363-A370_1BX_17516.asd	CULLEREDO	1290	Tradicional	Salicilico	A364/A363/A370	134,10	<5	87,5	-	149,12	NO	4
CP24_CUL_PP_A377-A378-AXXX_1BX_17512.asd	CULLEREDO	1289	Tradicional	Salicilico	A377/A378/A	123,18	12,1	81,4	0,82	156,99	NO	4
CP24_CUL_PP_PRODUCCION-001_2AX_17496.asd	CULLEREDO	1285	Entalladura	(Cunningham)		83,34	27,1	59,9	0,83	145,88	NO	3
CP24_CUL_PP_PRODUCCION-002_2AX_17500.asd	CULLEREDO	1286	Entalladura	(Cunningham)		53,26	27,1	37,8	0,85	135,56	NO	4
CP24_GUI_PP_04TG-01TG-0000_3BX_17556.asd	GUITIRIZ	1300	Tradicional	Control	4TG/1TG	124,69	15,0	82,3	0,85	129,76	NO	8
CP24_GUI_PP_05TG-03TG-0000_3AX_17612.asd	GUITIRIZ	1314	Pote pechado	Control	5TG/3TG	133,98	11,0	88,7	0,79	139,76	NO	4
CP24_GUI_PP_06TG-07TG-0000_3CX_17584.asd	GUITIRIZ	1307	Borehole	Control	6TG/7TG	120,93	12,1	81,9	0,82	132,65	NO	5
CP24_GUI_PP_B042-B047-B054_2BX_17544.asd	GUITIRIZ	1297	Tradicional	Cunningham	B42/B47/B54	113,43	20,7	75,2	0,82	141,13	NO	3
CP24_GUI_PP_B043-B048-B056_2BX_17548.asd	GUITIRIZ	1298	Tradicional	Cunningham	B43/B48/B56	107,33	15,9	75,8	0,85	132,09	NO	4
CP24_GUI_PP_B045-B050-B057_2BX_17552.asd	GUITIRIZ	1299	Tradicional	Cunningham	B45/B50/B57	149,19	20,6	72,3	0,83	139,51	NO	2
CP24_GUI_PP_B059-B066-B073_2CX_17580.asd	GUITIRIZ	1306	Borehole	Cunningham	B59/B66/B73	79,95	20,9	52,9	0,86	145,99	NO	4
CP24_GUI_PP_B060-B067-B075_2CX_17572.asd	GUITIRIZ	1304	Borehole	Cunningham	B60/B67/B75	96,06	23,4	67,6	0,83	138,11	NO	4
CP24_GUI_PP_B062-B069-B076_2CX_17576.asd	GUITIRIZ	1305	Borehole	Cunningham	B62/B69/B76	99,98	30,2	67,3	0,82	137,41	NO	4
CP24_GUI_PP_B077-B079-B082_2AX_17608.asd	GUITIRIZ	1313	Pote pechado	Cunningham	B77/B79/B82	114,20	19,1	80,7	0,81	137,73	NO	4
CP24_GUI_PP_B081-B084-B087_2AX_17604.asd	GUITIRIZ	1312	Pote pechado	Cunningham	B81/B84/B87	71,40	20,1	60,3	0,82	145,66	NO	3
CP24_GUI_PP_B090-B092-B094_2AX_17600.asd	GUITIRIZ	1311	Pote pechado	Cunningham	B90/B92/B94	100,70	24,2	68,3	0,83	141,22	NO	4
CP24_GUI_PP_B262-B266-B268_1BX_17540.asd	GUITIRIZ	1296	Tradicional	Salicilico	B262/B266/B268	114,49	19,1	74,3	0,84	138,95	NO	3
CP24_GUI_PP_B263-B270-B275_1BX_17536.asd	GUITIRIZ	1295	Tradicional	Salicilico	B263/B270/B275	110,97	13,6	81,8	0,80	145,20	NO	4
CP24_GUI_PP_B264-B269-B274_1BX_17532.asd	GUITIRIZ	1294	Tradicional	Salicilico	B264/B269/B274	107,79	18,0	70,9	0,83	151,53	NO	4
CP24_GUI_PP_B280-B285-B292_1CX_17568.asd	GUITIRIZ	1303	Borehole	Salicilico	B280/B285/B292	94,94	17,0	68,1	0,84	152,30	NO	4
CP24_GUI_PP_B281-B287-B356_1CX_17560.asd	GUITIRIZ	1301	Borehole	Salicilico	B281/B287/B356	89,21	28,8	69,1	0,84	138,65	NO	4
CP24_GUI_PP_B282-B288-B295_1CX_17564.asd	GUITIRIZ	1302	Borehole	Salicilico	B282/B283/B295	130,82	<5	86,6	-	138,01	NO	6
CP24_GUI_PP_B298-B342-B347_1AX_17592.asd	GUITIRIZ	1309	Pote pechado	Salicilico	B298/B342/B347	94,91	29,1	67,4	0,82	139,61	NO	3
CP24_GUI_PP_B300-B343-B348_1AX_17596.asd	GUITIRIZ	1310	Pote pechado	Salicilico	B300/B343/B348	128,07	12,4	82,4	0,87	135,26	NO	5
CP24_GUI_PP_B345-B349-B352_1AX_17588.asd	GUITIRIZ	1308	Pote pechado	Salicilico	B345/B349/B352	91,50	23,1	71,1	0,83	140,51	NO	4

Tabla de datos de referencia para muestras de resina procedentes de macroresinación (gradiente térmico)

SPECTRA PICARE_MACRO_COLOFONIA	Lugar	Nº Cetemas	Método	Pasta	Arbol	%Evaporado	%Residuo (Colofonia)	IA colofonia mufla (mg KOH/g muestra)	Crystalización	Color (Gardner)
CP24_CUL_PP_A056-0000-0000_2CX_17528.asd	CULLEREDO	1293	Pote pechado	Cunningham	A056	62,16	37,84	140,71	-	4
CP24_CUL_PP_A068-A069-0000_2BX_17524.asd	CULLEREDO	1292	Tradicional	Cunningham	A068/A069	23,33	76,67	149,00	NO	5
CP24_CUL_PP_A074-A073-0000_2BX_17520.asd	CULLEREDO	1291	Tradicional	Cunningham	A073/A074	20,17	79,83	147,78	NO	6
CP24_CUL_PP_A096-A095-0000_2AX_17504.asd	CULLEREDO	1287	Entalladura	Cunningham	A095/A096	37,56	62,44	148,10	NO	6
CP24_CUL_PP_A282-0000-0000_1AX_17508.asd	CULLEREDO	1288	Entalladura	Salicilico	A095/A096	31,63	68,37	154,09	NO	5
CP24_CUL_PP_A364-A363-A370_1BX_17516.asd	CULLEREDO	1290	Tradicional	Salicilico	A364/A363/A370	15,49	84,51	155,68	NO	6
CP24_CUL_PP_A377-A378-AXXX_1BX_17512.asd	CULLEREDO	1289	Tradicional	Salicilico	A377/A378/A	24,40	75,60	152,13	NO	7
CP24_CUL_PP_PRODUCCION-001_2AX_17496.asd	CULLEREDO	1285	Entalladura	(Cunningham)		48,69	51,31	148,49	NO	4
CP24_CUL_PP_PRODUCCION-002_2AX_17500.asd	CULLEREDO	1286	Entalladura	(Cunningham)		67,74	32,26	157,55	-	5
CP24_GUI_PP_04TG-01TG-0000_3BX_17556.asd	GUITIRIZ	1300	Tradicional	Control	4TG/1TG	17,12	82,88	134,57	NO	12
CP24_GUI_PP_05TG-03TG-0000_3AX_17612.asd	GUITIRIZ	1314	Pote pechado	Control	5TG/3TG	16,39	83,61	137,68	NO	6
CP24_GUI_PP_06TG-07TG-0000_3CX_17584.asd	GUITIRIZ	1307	Borehole	Control	6TG/7TG	19,56	80,44	132,88	NO	6
CP24_GUI_PP_B042-B047-B054_2BX_17544.asd	GUITIRIZ	1297	Tradicional	Cunningham	B42/B47/B54	21,68	78,32	135,54	-	6
CP24_GUI_PP_B043-B048-B056_2BX_17548.asd	GUITIRIZ	1298	Tradicional	Cunningham	B43/B48/B56	20,70	79,30	129,90	NO	4
CP24_GUI_PP_B045-B050-B057_2BX_17552.asd	GUITIRIZ	1299	Tradicional	Cunningham	B45/B50/B57	20,60	79,40	132,25	NO	4
CP24_GUI_PP_B059-B066-B073_2CX_17580.asd	GUITIRIZ	1306	Borehole	Cunningham	B59/B66/B73	48,78	51,22	140,83	NO	4
CP24_GUI_PP_B060-B067-B075_2CX_17572.asd	GUITIRIZ	1304	Borehole	Cunningham	B60/B67/B75	28,43	71,57	134,95	NO	4
CP24_GUI_PP_B062-B069-B076_2CX_17576.asd	GUITIRIZ	1305	Borehole	Cunningham	B62/B69/B76	20,13	79,87	124,72	NO	3
CP24_GUI_PP_B077-B079-B082_2AX_17608.asd	GUITIRIZ	1313	Pote pechado	Cunningham	B77/B79/B82	16,70	83,30	126,04	NO	4
CP24_GUI_PP_B081-B084-B087_2AX_17604.asd	GUITIRIZ	1312	Pote pechado	Cunningham	B81/B84/B87	42,73	57,27	138,77	NO	4
CP24_GUI_PP_B090-B092-B094_2AX_17600.asd	GUITIRIZ	1311	Pote pechado	Cunningham	B90/B92/B94	33,41	66,59	132,58	NO	5
CP24_GUI_PP_B262-B266-B268_1BX_17540.asd	GUITIRIZ	1296	Tradicional	Salicilico	B262/B266/B268	22,98	77,02	142,64	NO	3
CP24_GUI_PP_B263-B270-B275_1BX_17536.asd	GUITIRIZ	1295	Tradicional	Salicilico	B263/B270/B275	20,96	79,04	144,79	NO	4
CP24_GUI_PP_B264-B269-B274_1BX_17532.asd	GUITIRIZ	1294	Tradicional	Salicilico	B264/B269/B274	24,33	75,67	139,58	NO	4
CP24_GUI_PP_B280-B285-B292_1CX_17568.asd	GUITIRIZ	1303	Borehole	Salicilico	B280/B285/B292	36,37	63,63	140,09	NO	4
CP24_GUI_PP_B281-B287-B356_1CX_17560.asd	GUITIRIZ	1301	Borehole	Salicilico	B281/B287/B356	30,84	69,16	129,54	-	4
CP24_GUI_PP_B282-B288-B295_1CX_17564.asd	GUITIRIZ	1302	Borehole	Salicilico	B282/B288/B295	14,49	85,51	138,27	NO	7
CP24_GUI_PP_B298-B342-B347_1AX_17592.asd	GUITIRIZ	1309	Pote pechado	Salicilico	B298/B342/B347	29,74	70,26	131,58	NO	4
CP24_GUI_PP_B300-B343-B348_1AX_17596.asd	GUITIRIZ	1310	Pote pechado	Salicilico	B300/B343/B348	16,48	83,52	133,59	NO	5
CP24_GUI_PP_B345-B349-B352_1AX_17588.asd	GUITIRIZ	1308	Pote pechado	Salicilico	B345/B349/B352	32,44	67,56	129,59	NO	5

Tabla de datos de referencia para muestras de resina procedentes de macroresinación (perfil terpénico mg/g-MBG)

SPECTRA PICARE_MACRO_COLOFONIA	a-pinene	camphene	(-)-b-pinene	b-myrcene	caa-terpinene / 3-carene	limonene + β-phellandrene	a-Terpinolene
CP24_CUL_PP_A056-0000-0000_2CX_17528.asd	377,99	4,36	53,03	3,72	9,73	1,87	0,42
CP24_CUL_PP_A068-A069-0000_2BX_17524.asd	134,84	5,87	262,31	2,45	11,00	1,04	1,39
CP24_CUL_PP_A074-A073-0000_2BX_17520.asd	341,72	4,60	77,01	3,80	10,57	1,24	1,16
CP24_CUL_PP_A096-A095-0000_2AX_17504.asd	294,39	4,44	84,80	3,62	10,52	2,03	5,77
CP24_CUL_PP_A282-0000-0000_1AX_17508.asd	212,37	3,29	60,21	2,55	7,54	1,43	3,70
CP24_CUL_PP_A364-A363-A370_1BX_17516.asd	239,27	3,44	57,66	3,29	8,42	1,11	1,28
CP24_CUL_PP_A377-A378-AXXX_1BX_17512.asd	219,24	3,63	84,95	2,56	8,46	1,49	2,23
CP24_CUL_PP_PRODUCCION-001_2AX_17496.asd	191,14	2,65	51,78	2,09	6,26	0,76	0,95
CP24_CUL_PP_PRODUCCION-002_2AX_17500.asd	197,86	2,23	31,41	2,59	4,81	2,14	0,00
CP24_GUI_PP_04TG-01TG-0000_3BX_17556.asd	272,17	3,40	53,17	2,88	7,59	2,20	2,02
CP24_GUI_PP_05TG-03TG-0000_3AX_17612.asd	334,05	3,96	54,20	3,32	8,28	1,79	1,85
CP24_GUI_PP_06TG-07TG-0000_3CX_17584.asd	333,62	4,18	77,29	3,87	10,35	2,67	2,95
CP24_GUI_PP_B042-B047-B054_2BX_17544.asd	265,77	3,44	69,53	3,29	8,43	1,91	1,81
CP24_GUI_PP_B043-B048-B056_2BX_17548.asd	318,86	4,08	56,17	3,45	10,12	3,40	4,30
CP24_GUI_PP_B045-B050-B057_2BX_17552.asd	297,35	3,41	48,82	2,86	7,62	4,23	1,23
CP24_GUI_PP_B059-B066-B073_2CX_17580.asd	242,19	2,75	29,02	1,29	4,87	1,06	0,00
CP24_GUI_PP_B060-B067-B075_2CX_17572.asd	387,72	4,26	98,80	6,22	11,93	3,15	0,99
CP24_GUI_PP_B062-B069-B076_2CX_17576.asd	406,72	5,32	69,14	4,42	11,64	2,39	2,05
CP24_GUI_PP_B077-B079-B082_2AX_17608.asd	369,45	4,74	87,88	4,31	11,17	4,24	1,88
CP24_GUI_PP_B081-B084-B087_2AX_17604.asd	462,77	6,00	105,79	6,55	14,87	3,53	0,71
CP24_GUI_PP_B090-B092-B094_2AX_17600.asd	356,14	4,12	55,61	4,01	9,15	4,14	0,41
CP24_GUI_PP_B262-B266-B268_1BX_17540.asd	419,49	5,21	77,82	6,32	13,36	3,91	0,61
CP24_GUI_PP_B263-B270-B275_1BX_17536.asd	244,05	3,04	58,86	2,02	6,90	0,73	0,00
CP24_GUI_PP_B264-B269-B274_1BX_17532.asd	326,09	5,24	87,51	5,40	12,66	3,94	1,12
CP24_GUI_PP_B280-B285-B292_1CX_17568.asd	460,11	6,72	122,56	8,43	18,02	4,11	0,72
CP24_GUI_PP_B281-B287-B356_1CX_17560.asd	252,13	2,98	36,94	4,38	8,67	3,12	1,28
CP24_GUI_PP_B282-B288-B295_1CX_17564.asd	231,51	2,56	20,22	3,87	6,89	1,94	0,43
CP24_GUI_PP_B298-B342-B347_1AX_17592.asd	276,51	3,82	84,34	5,65	11,16	3,48	0,39
CP24_GUI_PP_B300-B343-B348_1AX_17596.asd	291,32	3,64	63,85	5,28	10,90	2,63	0,75
CP24_GUI_PP_B345-B349-B352_1AX_17588.asd	174,15	2,30	32,98	2,38	6,38	0,86	3,25

Tabla de datos de referencia para muestras de resina procedentes de macroresinación (perfil ácidos resinicosmg/g-MBG)

SPECTRA PICARE_MACRO_COLOFONIA	Oleic acid	Pimaric	Sandopimaric	Isopimaric	Palustric + Levopimaric	Arachidic acid C20:0 / Unk DT2	Dehydroabietic	8,12-abietadien-18-oic acid	Abietic	Neoabietic
CP24_CUL_PP_A056-0000-0000_2CX_17528.asd	0,00	54,49	7,02	51,16	101,01	13,96	58,46	10,90	116,01	42,65
CP24_CUL_PP_A068-A069-0000_2BX_17524.asd	0,00	40,45	7,27	12,78	174,44	19,05	68,91	25,20	97,95	78,67
CP24_CUL_PP_A074-A073-0000_2BX_17520.asd	0,81	45,66	7,17	20,26	116,55	15,99	79,96	14,64	122,61	44,23
CP24_CUL_PP_A096-A095-0000_2AX_17504.asd	1,74	49,88	7,88	13,35	126,25	22,16	51,03	12,38	124,18	58,71
CP24_CUL_PP_A282-0000-0000_1AX_17508.asd	2,51	64,40	10,18	18,79	163,81	26,47	61,64	16,60	156,23	73,23
CP24_CUL_PP_A364-A363-A370_1BX_17516.asd	0,00	69,08	10,02	24,50	152,85	25,42	53,14	15,42	151,82	64,19
CP24_CUL_PP_A377-A378-AXXX_1BX_17512.asd	1,23	63,47	8,59	45,31	148,70	21,99	55,62	15,07	128,10	62,35
CP24_CUL_PP_PRODUCCION-001_2AX_17496.asd	10,88	75,25	10,04	42,43	156,87	24,80	66,40	17,19	157,94	71,61
CP24_CUL_PP_PRODUCCION-002_2AX_17500.asd	0,00	47,88	0,00	70,17	154,19	20,90	75,25	20,46	174,11	68,19
CP24_GUI_PP_04TG-01TG-0000_3BX_17556.asd	6,37	54,62	8,84	31,59	144,33	21,30	54,61	15,20	142,88	64,66
CP24_GUI_PP_05TG-03TG-0000_3AX_17612.asd	5,17	54,70	8,76	24,25	134,35	22,50	42,69	12,29	115,14	56,83
CP24_GUI_PP_06TG-07TG-0000_3CX_17584.asd	2,91	47,95	8,63	3,82	136,20	21,92	42,63	13,66	130,89	61,81
CP24_GUI_PP_B042-B047-B054_2BX_17544.asd	3,78	55,98	8,70	21,28	128,70	20,14	51,29	14,44	145,77	71,96
CP24_GUI_PP_B043-B048-B056_2BX_17548.asd	5,02	42,78	7,76	26,51	123,84	21,34	55,66	13,40	119,71	61,88
CP24_GUI_PP_B045-B050-B057_2BX_17552.asd	7,23	56,41	8,46	48,91	144,03	22,91	43,82	12,97	118,63	67,78
CP24_GUI_PP_B059-B066-B073_2CX_17580.asd	4,63	62,02	10,81	27,12	155,28	24,64	79,17	16,08	139,27	71,36
CP24_GUI_PP_B060-B067-B075_2CX_17572.asd	5,15	1,66	8,69	24,19	134,03	22,44	2,24	8,79	114,84	56,67
CP24_GUI_PP_B062-B069-B076_2CX_17576.asd	2,62	53,57	10,04	10,98	112,62	18,42	60,86	9,00	82,77	42,44
CP24_GUI_PP_B077-B079-B082_2AX_17608.asd	2,26	54,07	8,28	12,72	107,48	19,38	46,17	12,45	112,21	50,37
CP24_GUI_PP_B081-B084-B087_2AX_17604.asd	1,29	24,11	4,18	22,75	75,75	10,83	33,23	8,17	69,40	40,64
CP24_GUI_PP_B090-B092-B094_2AX_17600.asd	2,31	50,08	7,70	25,83	110,48	16,34	57,06	13,92	120,64	59,10
CP24_GUI_PP_B262-B266-B268_1BX_17540.asd	1,51	40,07	6,44	25,52	94,73	14,82	36,41	9,20	87,74	49,76
CP24_GUI_PP_B263-B270-B275_1BX_17536.asd	6,04	81,90	14,11	31,55	135,34	20,00	83,72	14,20	135,23	61,77
CP24_GUI_PP_B264-B269-B274_1BX_17532.asd	19,36	35,39	4,75	38,67	99,03	15,24	37,34	11,19	122,48	58,37
CP24_GUI_PP_B280-B285-B292_1CX_17568.asd	8,28	26,08	3,12	12,72	72,07	12,28	22,62	8,23	80,77	39,93
CP24_GUI_PP_B281-B287-B356_1CX_17560.asd	12,24	53,05	7,97	28,95	144,27	23,07	56,64	15,12	147,33	78,08
CP24_GUI_PP_B282-B288-B295_1CX_17564.asd	9,24	67,62	10,47	40,99	162,94	24,32	48,12	20,03	172,93	75,34
CP24_GUI_PP_B298-B342-B347_1AX_17592.asd	7,70	53,35	7,28	36,21	124,10	19,70	27,58	16,12	138,73	66,95
CP24_GUI_PP_B300-B343-B348_1AX_17596.asd	3,43	43,08	6,68	33,24	117,02	19,23	42,88	14,29	148,63	65,76
CP24_GUI_PP_B345-B349-B352_1AX_17588.asd	6,95	58,98	8,28	65,96	151,93	22,32	52,45	16,61	172,16	93,19

Tabla de datos de referencia para muestras de resina procedentes de microresinación (gradiente térmico). Detalle.

SPECTRA PICARE_MACRO_COLOFONIA	Lugar	Nº Cetemas	IAresina (mg KOH/g muestra)	% Evaporado 150°C	% Evaporado 180°C	% Residuo (Colofonia) 150°C	% Residuo (Colofonia) 180°C	IA colofonia mufla (mg KOH/g muestra)	Crystallización	Color
CP23_MCR_RES_0698_11706.asd	SAVIÑO	698	110,11	23,27	0	76,73	0	155,73	NO	3
CP23_MCR_RES_0699_11710.asd	SAVIÑO	699	104,21	31,22	0	68,78	0	153,55	NO	3
CP23_MCR_RES_0700_11714.asd	SAVIÑO	700	103,51	26,1	40,91	73,9	59,09	162,26	NO	8
CP23_MCR_RES_0702_11718.asd	SAVIÑO	702	113,33	25,96	0	74,04	0	165,02	NO	
CP23_MCR_RES_0703_11722.asd	SAVIÑO	703	96,92	28,01	38,27	71,99	61,73	176,14	NO	6
CP23_MCR_RES_0738_11786.asd	SAVIÑO	738	120,53	23,45	0	76,5	0	165,89	NO	4
CP23_MCR_RES_0741_11790.asd	SAVIÑO	741	124,52	21,66	0	78,3	0	153,53	NO	4
CP23_MCR_RES_0743_11794.asd	SAVIÑO	743	11,83	25,05	0	74,9	0	154,07	NO	7
CP23_MCR_RES_0744_11798.asd	SAVIÑO	744	104,95	26,61	31,55	73,4	68,4	154,22	NO	9
CP23_MCR_RES_0748_11802.asd	SAVIÑO	748	111,49	30,11	0	69,9	0	155,72	NO	7
CP23_MCR_RES_0752_11806.asd	SAVIÑO	752	125,62	25,59	0	74,4	0	159,48	NO	7
CP23_MCR_RES_0753_11810.asd	SAVIÑO	753	115,41	28,95	0	71,1	0	161,71	NO	6
CP23_MCR_RES_0758_11822.asd	SAVIÑO	758	114,05	27,3	0	72,7	0	157,00	NO	8
CP23_MCR_RES_0766_11826.asd	SAVIÑO	766	110,65	30,36	0	69,6	0	160,68	NO	8
CP23_MCR_RES_0768_12474.asd	SAVIÑO	768	105,36	32,41	0	67,6	0	165,11	NO	7
CP23_MCR_RES_0769_11830.asd	SAVIÑO	769	127,12	23,89	0	76,1	0	157,82	NO	9
CP23_MCR_RES_0772_11834.asd	SAVIÑO	772	127,06	24,56	0	75,4	0	161,87	NO	8
CP23_MCR_RES_0775_11838.asd	SAVIÑO	775	126,84	22,2	0	77,8	0	161,99	NO	5
CP23_MCR_RES_0778_11842.asd	SAVIÑO	778	119,70	27,37	0	72,6	0	155,76	NO	3
CP23_MCR_RES_0781_11846.asd	AVION	781	122,10	25,69	0	74,3	0	153,55	NO	4
CP23_MCR_RES_0784_11850.asd	AVION	784	117,80	20,9	34,58	79,1	65,4	165,50	NO	6
CP23_MCR_RES_0785_11854.asd	AVION	785	117,80	18,38	29,54	81,6	70,5	166,25	NO	9
CP23_MCR_RES_0786_12706.asd	AVION	786								
CP23_MCR_RES_1179_12718.asd	LAZA	1179	121,26	21,25	0	78,8	0	154,13	NO	4
CP23_MCR_RES_1180_12722.asd	LAZA	1180	129,63	17,67	0	82,3	0	150,52	NO	4
CP23_MCR_RES_1181_12726.asd	LAZA	1181	130,58	15,71	0	84,3	0	154,43	NO	5
CP23_MCR_RES_1182_12730.asd	LAZA	1182		20,36	0	79,6	0	158,03	NO	5
CP23_MCR_RES_1184_12734.asd	LAZA	1184	117,97	22,62	0	77,4	0	150,08	NO	3
CP23_MCR_RES_1185_12738.asd	LAZA	1185	0,00	17,3	0	82,7	0	155,35	NO	4
CP23_MCR_RES_1191_12742.asd	LAZA	1191	0,00	21,18	0	78,8	0	158,33	NO	5
CP23_MCR_RES_1192_12746.asd	LAZA	1192	136,34	22,71	0	77,3	0	155,33	NO	5
CP23_MCR_RES_1197_12750.asd	LAZA	1197	0,00	15,33	0	84,7	0	156,48	NO	3
CP23_MCR_RES_1202_13078.asd	XERMEADE	1202	116,57	18,15	28,95	81,8	71	149,40	NO	4
CP23_MCR_RES_1267_13182.asd	XERMEADE	1267	116,44	16,78	30,75	83,2	67,9	158,04	NO	8
CP23_MCR_RES_1268_13186.asd	XERMEADE	1268	130,75	14,15	24,4	85,54	76,28	-		
CP23_MCR_RES_1270_13190.asd	XERMEADE	1270	120,53	26,03	0	74	0	155,16	NO	4
CP23_MCR_RES_1271_13194.asd	XERMEADE	1271	120,38	24,44	0	75,6	0	154,80	NO	5
CP23_MCR_RES_1273_13198.asd	XERMEADE	1273	120,81	25,82	0	74,2	0	159,29	NO	4
CP23_MCR_RES_1276_13202.asd	XERMEADE	1276	113,48	23,53	0	6,5	0	155,09	NO	3
CP23_MCR_RES_1277_13206.asd	XERMEADE	1277	0,00	22,17	0	77,8	0	153,30	NO	5
CP23_MCR_RES_1278_13210.asd	XERMEADE	1278	0,00	21,58	0	78,4	0	152,97	NO	5
CP23_MCR_RES_1279_13214.asd	XERMEADE	1279	0,00	17,81	0	82,2	0	149,97	NO	5

Datos de referencia para muestras de resina procedentes de microresinación (perfil terpénico mg/g- MBG). Detalle

SPECTRA PICARE_MACRO_COLOFONIA	Lugar	Nº Cetemas	I (resina (mg KOH/g muestra))	a pinene	camphene	b pinene	myrcene	ca a-terpinene / 3-carene	Limonone + b-phellandrene	ca c-terpinene	a-terpinolene	a-humulene
CP23_MCR_RES_0698_11706.asd	SAVIAÑO	698	110,11	234,51	14,15	90,15	4,25	1,05	18,58	0,68	2,10	2,88
CP23_MCR_RES_0699_11710.asd	SAVIAÑO	699	104,21	303,59	16,86	8,70	4,65	1,15	19,17	0,75	3,37	0,75
CP23_MCR_RES_0700_11714.asd	SAVIAÑO	700	103,51	254,68	12,80	7,12	4,62	0,35	14,34	0,32	2,08	2,60
CP23_MCR_RES_0702_11718.asd	SAVIAÑO	702	113,33	330,24	16,10	9,62	6,71	0,57	19,27	0,63	2,67	0,35
CP23_MCR_RES_0703_11722.asd	SAVIAÑO	703	96,92	228,10	14,65	31,87	5,26	1,22	17,46	0,73	3,24	2,69
CP23_MCR_RES_0738_11786.asd	SAVIAÑO	738	120,53	275,61	11,83	52,98	2,76	0,75	14,63	0,51	5,92	3,97
CP23_MCR_RES_0741_11790.asd	SAVIAÑO	741	124,52	299,78	15,85	102,78	5,63	1,14	23,14	0,66	7,92	3,54
CP23_MCR_RES_0743_11794.asd	SAVIAÑO	743	11,83	302,43	17,61	85,90	5,05	0,00	23,34	0,34	3,98	3,40
CP23_MCR_RES_0744_11798.asd	SAVIAÑO	744	104,95	270,95	17,46	99,41	4,33	0,42	21,31	0,71	1,35	2,98
CP23_MCR_RES_0748_11802.asd	SAVIAÑO	748	111,49	248,79	18,85	89,47	3,72	0,47	21,95	0,77	4,43	3,05
CP23_MCR_RES_0752_11806.asd	SAVIAÑO	752	125,62	304,78	18,65	12,06	4,59	1,50	21,27	1,00	4,16	3,10
CP23_MCR_RES_0753_11810.asd	SAVIAÑO	753	115,41	277,08	11,69	76,76	4,65	0,75	16,51	0,47	1,79	2,25
CP23_MCR_RES_0758_11822.asd	SAVIAÑO	758	114,05	354,31	11,42	39,46	6,03	0,46	16,28	0,41	2,69	1,07
CP23_MCR_RES_0766_11826.asd	SAVIAÑO	766	110,65	263,29	11,75	100,59	4,92	0,68	16,48	0,34	1,40	3,32
CP23_MCR_RES_0768_12474.asd	SAVIAÑO	768	105,36	362,97	12,39	58,93	5,68	0,74	18,00	0,29	4,20	2,89
CP23_MCR_RES_0769_11830.asd	SAVIAÑO	769	127,12	242,69	4,43	105,35	3,69	0,00	17,64	0,00	2,13	1,73
CP23_MCR_RES_0772_11834.asd	SAVIAÑO	772	127,06	244,70	15,71	104,92	4,04	0,28	20,88	0,32	2,22	2,97
CP23_MCR_RES_0775_11838.asd	SAVIAÑO	775	126,84	209,47	10,89	100,18	3,81	0,39	17,07	0,50	2,89	1,53
CP23_MCR_RES_0778_11842.asd	SAVIAÑO	778	119,70	354,12	17,58	35,38	4,75	1,12	20,86	0,80	4,79	1,73
CP23_MCR_RES_0781_11846.asd	AVION	781	122,10	313,71	13,65	75,85	5,38	0,46	18,75	0,50	2,23	1,76
CP23_MCR_RES_0784_11850.asd	AVION	784	117,80	231,36	3,45	22,91	3,79	0,00	10,09	0,00	0,91	0,00
CP23_MCR_RES_0785_11854.asd	AVION	785	117,80	302,10	2,40	8,09	4,34	0,00	11,78	0,00	1,58	1,96
CP23_MCR_RES_0786_12718.asd	AVION	786		242,71	11,12	56,94	4,58	0,71	14,64	0,34	1,84	1,53
CP23_MCR_RES_1179_12718.asd	LAZA	1179	121,26	158,06	8,21	75,88	2,79	0,53	13,92	0,00	5,89	1,87
CP23_MCR_RES_1180_12722.asd	LAZA	1180	129,63	192,19	12,70	66,45	2,66	0,00	3,84	0,00	3,84	2,60
CP23_MCR_RES_1181_12726.asd	LAZA	1181	130,58	184,54	7,18	76,27	4,52	1,42	20,01	0,84	3,79	2,39
CP23_MCR_RES_1182_12730.asd	LAZA	1182		282,07	10,87	43,88	4,34	0,64	14,96	0,45	3,01	2,89
CP23_MCR_RES_1184_12734.asd	LAZA	1184	117,97	273,48	2,54	36,33	2,76	0,00	10,12	0,00	0,47	0,35
CP23_MCR_RES_1185_12738.asd	LAZA	1185	0,00	171,99	12,41	131,56	2,91	0,73	17,85	0,46	1,49	2,50
CP23_MCR_RES_1191_12742.asd	LAZA	1191	0,00	312,22	21,05	12,16	4,57	2,03	23,12	1,07	5,40	2,13
CP23_MCR_RES_1192_12746.asd	LAZA	1192	136,34	269,19	3,35	63,88	3,46	0,41	13,25	0,34	2,88	2,85
CP23_MCR_RES_1197_12750.asd	LAZA	1197	0,00	189,73	11,59	99,44	3,74	0,61	16,13	0,54	3,02	3,53
CP23_MCR_RES_1202_13078.asd	XERMEADE	1202	116,57	332,75	9,55	19,28	3,83	0,53	13,47	0,00	1,24	1,37
CP23_MCR_RES_1267_13182.asd	XERMEADE	1267	116,44	363,03	25,81	85,13	6,36	2,17	30,41	1,27	4,95	2,18
CP23_MCR_RES_1268_13186.asd	XERMEADE	1268	130,75	258,17	13,22	132,17	4,56	0,41	19,68	0,00	2,54	0,89
CP23_MCR_RES_1270_13190.asd	XERMEADE	1270	120,53	241,88	24,11	167,69	6,58	2,08	30,80	1,29	4,49	4,53
CP23_MCR_RES_1271_13194.asd	XERMEADE	1271	120,38	294,18	16,24	107,50	5,52	1,18	21,37	0,73	2,39	0,45
CP23_MCR_RES_1273_13198.asd	XERMEADE	1273	120,81	285,82	14,82	123,54	6,09	0,48	21,11	0,56	1,89	1,71
CP23_MCR_RES_1276_13202.asd	XERMEADE	1276	113,48	339,17	20,45	119,71	5,55	0,38	26,99	0,88	4,16	3,04
CP23_MCR_RES_1277_13206.asd	XERMEADE	1277	0,00	284,47	19,69	201,74	5,24	1,44	27,08	0,86	3,61	0,89
CP23_MCR_RES_1278_13210.asd	XERMEADE	1278	0,00	369,04	15,23	71,23	5,37	0,90	21,36	0,64	3,72	4,67
CP23_MCR_RES_1279_13214.asd	XERMEADE	1279	0,00	205,64	22,23	215,33	4,35	1,70	28,28	0,81	3,92	2,34

Datos de referencia para muestras de resina procedentes de microresinación (perfil ácidos resínicos mg/g- MBG). Detalle.

SPECTRA PICARE_MACRO_COLOFONIA	Lugar	Nº Cetemas	I (resina (mg KOH/g muestra))	Pimaric	ca Sandopimaric	Isopimaric	Palustric + Levopimaric	Dehydroabietic	8,12-abietadien-18-oic acid	Abietic	Neoabietic
CP23_MCR_RES_0698_11706.asd	SAVIAÑO	698	110,11	53,74	7,40	31,80	142,68	35,61	12,08	148,62	97,19
CP23_MCR_RES_0699_11710.asd	SAVIAÑO	699	104,21	51,35	6,04	51,18	144,70	31,47	23,20	171,44	57,81
CP23_MCR_RES_0700_11714.asd	SAVIAÑO	700	103,51	54,15	8,24	79,89	151,27	34,66	20,22	169,94	71,27
CP23_MCR_RES_0702_11718.asd	SAVIAÑO	702	113,33	45,94	5,34	24,30	140,50	34,85	17,59	177,22	84,36
CP23_MCR_RES_0703_11722.asd	SAVIAÑO	703	96,92	58,09	9,11	64,06	129,25	22,67	16,78	172,29	81,89
CP23_MCR_RES_0738_11786.asd	SAVIAÑO	738	120,53	47,38	7,18	21,39	135,83	40,52	15,58	155,72	72,60
CP23_MCR_RES_0741_11790.asd	SAVIAÑO	741	124,52	39,16	4,73	16,79	129,12	34,53	12,80	124,49	65,85
CP23_MCR_RES_0743_11794.asd	SAVIAÑO	743	11,83	35,84	4,61	19,21	131,72	40,49	14,87	147,50	63,57
CP23_MCR_RES_0744_11798.asd	SAVIAÑO	744	104,95	40,37	6,91	46,12	117,80	30,88	11,11	129,39	77,70
CP23_MCR_RES_0748_11802.asd	SAVIAÑO	748	111,49	41,96	6,16	23,89	117,51	39,96	16,44	170,43	65,70
CP23_MCR_RES_0752_11806.asd	SAVIAÑO	752	125,62	44,01	6,33	55,79	149,28	36,03	13,22	126,11	77,77
CP23_MCR_RES_0753_11810.asd	SAVIAÑO	753	115,41	46,15	7,01	26,53	131,51	41,10	20,42	176,70	53,72
CP23_MCR_RES_0758_11822.asd	SAVIAÑO	758	114,05	41,91	6,44	18,66	126,34	41,83	12,19	128,87	65,23
CP23_MCR_RES_0766_11826.asd	SAVIAÑO	766	110,65	47,46	5,85	32,72	131,46	26,52	13,28	141,47	80,04
CP23_MCR_RES_0768_12474.asd	SAVIAÑO	768	105,36	36,65	5,00	10,65	131,15	32,36	14,36	152,38	62,64
CP23_MCR_RES_0769_11830.asd	SAVIAÑO	769	127,12	50,47	7,14	65,56	130,10	28,34	13,62	152,42	75,77
CP23_MCR_RES_0772_11834.asd	SAVIAÑO	772	127,06	44,00	7,04	37,01	132,84	38,59	13,66	164,32	75,87
CP23_MCR_RES_0775_11838.asd	SAVIAÑO	775	126,84	51,59	7,18	27,94	160,97	29,64	17,50	165,85	92,63
CP23_MCR_RES_0778_11842.asd	SAVIAÑO	778	119,70	40,57	4,43	40,12	108,12	26,72	13,29	163,69	74,99
CP23_MCR_RES_0781_11846.asd	AVION	781	122,10	41,34	5,07	35,41	140,07	25,95	16,87	142,70	69,44
CP23_MCR_RES_0784_11850.asd	AVION	784	117,80	72,40	8,93	15,73	179,25	26,48	21,78	209,05	94,01
CP23_MCR_RES_0785_11854.asd	AVION	785	117,80	50,82	8,09	68,27	165,40	28,10	20,31	140,28	72,53
CP23_MCR_RES_0786_12718.asd	AVION	786		77,95	7,60	29,87	130,37	24,87	15,14	183,05	84,70
CP23_MCR_RES_1179_12718.asd	LAZA	1179	121,26	50,68	6,34	75,40	129,59	51,23	12,13	160,10	117,28
CP23_MCR_RES_1180_12722.asd	LAZA	1180	129,63	47,99	4,55	59,91	145,44	43,88	14,74	158,02	82,67
CP23_MCR_RES_1181_12726.asd	LAZA	1181	130,58	49,67	7,65	36,83	158,14	43,93	13,60	172,03	99,12
CP23_MCR_RES_1182_12730.asd	LAZA	1182		47,74	5,34	51,33	157,90	38,69	14,19	131,56	77,20
CP23_MCR_RES_1184_12734.asd	LAZA	1184	117,97	49,14	6,51	59,00	152,95	29,89	13,72	164,13	94,31
CP23_MCR_RES_1185_12738.asd	LAZA	1185	0,00	54,73	6,32	57,35	144,74	35,75	12,43	160,06	77,56
CP23_MCR_RES_1191_12742.asd	LAZA	1191	0,00	32,69	5,50	54,73	135,13	25,94	13,35	170,86	86,08
CP23_MCR_RES_1192_12746.asd	LAZA	1192	136,34	39,40	6,46	47,42	128,97	40,01	13,66	184,24	84,38
CP23_MCR_RES_1197_12750.asd	LAZA	1197	0,00	42,26	5,36	48,51	141,52	48,39	14,10	156,51	109,47
CP23_MCR_RES_1202_13078.asd	XERMEADE	1202	116,57	40,56	5,92	64,73	123,65	14,28	13,63	158,83	81,11
CP23_MCR_RES_1267_13182.asd	XERMEADE	1267	116,44	29,83	4,17	23,58	91,29	19,71	10,70	126,93	68,40
CP23_MCR_RES_1268_13186.asd	XERMEADE	1268	130,75	26,55	4,44	43,15	123,92	14,61	13,19	167,79	60,35
CP23_MCR_RES_1270_13190.asd	XERMEADE	1270	120,53	29,83	4,40	33,50	101,79	22,73	11,60	130,34	70,12
CP23_MCR_RES_1271_13194.asd	XERMEADE	1271	120,38	33,23	6,07	23,06	120,88	18,76	11,77	140,77	97,15
CP23_MCR_RES_1273_13198.asd	XERMEADE	1273	120,81	43,76	5,87	24,83	133,55	23,54	11,55	126,50	77,81
CP23_MCR_RES_1276_13202.asd	XERMEADE	1276	113,48	32,09	4,59	20,44	106,13	23,48	8,23	110,92	74,90
CP23_MCR_RES_1277_13206.asd	XERMEADE	1277	0,00	27,53	3,16	21,39	114,60	27,25	6,51	100,68	76,73
CP23_MCR_RES_1278_13210.asd	XERMEADE	1278	0,00	32,50	4,41	28,94	105,06	25,04	10,93	125,26	68,45
CP23_MCR_RES_1279_13214.asd	XERMEADE	1279	0,00	29,46	4,24	30,28	112,47	31,35	7,24	116,70	99,19

Detalle de datos espectrales para la población de calibración

Espectra		350	351	352	353	354	355	356	357	358	2496	2497	2498	2499	2500
CP23_MCR_RES_0697_11986.asd	1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	2147	2148	2149	2150	2151
CP23_MCR_RES_0699_11710.asd	2	0,1083	0,1097	0,1088	0,1012	0,1015	0,1071	0,1107	0,1098	0,1113	0,1111	0,1114	0,1114	0,1113	0,1113
CP23_MCR_RES_0700_11714.asd	3	0,0976	0,1019	0,1034	0,0983	0,1021	0,1115	0,1178	0,1211	0,1245	0,0079	0,0083	0,0084	0,0084	0,0084
CP23_MCR_RES_0701_11990.asd	4	0,0506	0,0448	0,0236	0,0485	0,0501	0,0372	0,0365	0,0336	0,0381	0,0076	0,0072	0,0071	0,0073	0,0073
CP23_MCR_RES_0702_11718.asd	5	0,0750	0,0685	0,0447	0,0716	0,0720	0,0681	0,0580	0,0502	0,0538	0,0183	0,0185	0,0186	0,0187	0,0185
CP23_MCR_RES_0703_11722.asd	6	0,0526	0,0518	0,0482	0,0381	0,0368	0,0420	0,0460	0,0454	0,0439	0,0100	0,0103	0,0103	0,0102	0,0100
CP23_MCR_RES_0704_11994.asd	7	0,0668	0,0651	0,0591	0,0484	0,0466	0,0514	0,0553	0,0544	0,0530	0,0077	0,0077	0,0077	0,0076	0,0076
CP23_MCR_RES_0705_11988.asd	8	0,0753	0,0709	0,0515	0,0743	0,0750	0,0634	0,0637	0,0586	0,0638	0,0099	0,0101	0,0101	0,0099	0,0099
CP23_MCR_RES_0706_12002.asd	9	0,0584	0,0532	0,0337	0,0582	0,0574	0,0438	0,0438	0,0372	0,0416	0,0100	0,0099	0,0098	0,0096	0,0098
CP23_MCR_RES_0708_12006.asd	10	0,1158	0,1181	0,1192	0,1112	0,1128	0,1219	0,1301	0,1333	0,1346	0,0130	0,0126	0,0126	0,0123	0,0122
CP23_MCR_RES_0709_12010.asd	11	0,0570	0,0572	0,0536	0,0458	0,0465	0,0525	0,0507	0,0567	0,0551	0,0178	0,0181	0,0182	0,0182	0,0182
CP23_MCR_RES_0710_12014.asd	12	0,0537	0,0539	0,0498	0,0404	0,0412	0,0479	0,0507	0,0491	0,0486	0,0172	0,0171	0,0171	0,0170	0,0171
CP23_MCR_RES_0711_12014.asd	13	0,0997	0,1018	0,1010	0,0913	0,0914	0,0995	0,1073	0,1105	0,1120	0,0095	0,0096	0,0098	0,0097	0,0097
CP23_MCR_RES_0712_12018.asd	14	0,0552	0,0548	0,0505	0,0425	0,0425	0,0485	0,0532	0,0505	0,0485	0,0240	0,0245	0,0245	0,0245	0,0244
CP23_MCR_RES_0713_11734.asd	15	0,0691	0,0697	0,0530	0,0565	0,0561	0,0610	0,0655	0,0655	0,0666	0,0162	0,0161	0,0161	0,0159	0,0159
CP23_MCR_RES_0714_11738.asd	16	0,0533	0,0550	0,0515	0,0428	0,0416	0,0460	0,0501	0,0529	0,0543	0,0072	0,0072	0,0071	0,0072	0,0073
CP23_MCR_RES_0715_12022.asd	17	0,0486	0,0483	0,0466	0,0368	0,0365	0,0422	0,0448	0,0450	0,0459	0,0080	0,0077	0,0076	0,0077	0,0076
CP23_MCR_RES_0716_11742.asd	18	0,0633	0,0651	0,0635	0,0551	0,0561	0,0642	0,0709	0,0715	0,0718	0,0108	0,0109	0,0109	0,0105	0,0102
CP23_MCR_RES_0719_12026.asd	19	0,0492	0,0500	0,0498	0,0385	0,0370	0,0431	0,0474	0,0465	0,0458	0,0072	0,0070	0,0071	0,0073	0,0072
CP23_MCR_RES_0720_12030.asd	20	0,0742	0,0771	0,0745	0,0670	0,0685	0,0764	0,0830	0,0817	0,0811	0,0140	0,0142	0,0143	0,0146	0,0148
		0,0647	0,0618	0,0563	0,0490	0,0516	0,0597	0,0643	0,0639	0,0643	0,0126	0,0127	0,0128	0,0129	0,0130

Resultados del desarrollo de modelos de calibración

La extracción de información relevante de los espectros NIR se complica debido a la presencia de numerosas fuentes de error que afectan al dato espectral, que según Williams (1996), pueden estar relacionadas con el instrumento (relación señal/ruido, exactitud y precisión en la longitud de onda, linealidad de la señal, tipo y tamaño de cápsula, etc.), relacionadas con la muestra (homogeneidad, densidad, textura, granulometría, estabilidad ante fluctuaciones en temperatura, etc.) y las operacionales (preparación de muestra, errores de analista, estrategias y procedimientos estadísticos empleados. Todo ello provoca que sea necesario emplear herramientas quimiométricas complejas en el tratamiento de los datos espectrales con el fin de obtener la información relevante (Geladi y Dãbakk, 1995), entre las cuales destacan los métodos de análisis multivariante, que en el caso de la tecnología NIRS, se empleará para estimar cualquier propiedad de la muestra (físico-química, fundamentalmente) a partir de múltiples variables espectrales (valores de absorbancia a diferentes longitudes de onda).

El procesamiento de los datos espectrales requiere de la aplicación de algunas transformaciones matemáticas capaces de eliminar cambios de línea de base, cambios de pendiente y curvilinearidad de espectros, es decir, reducir la influencia de determinados factores físicos en el espectro. Por todo ello, el primer paso para el desarrollo de modelos de calibración NIRs es el tratamiento de los espectros recogidos. Los modelos se desarrollaron en base a los siguientes tratamientos:

- Sin tratamiento previo (NONE) – Eliminación de outliers
- Standard Normal Variate (SNV)
- Standard Normal Variate (SNV) + Detrend (SNVD)
- SNVD + primera derivada (Savitsky Golay 1441) (SNVD_SG1441)
- SNVD + segunda derivada (Savitsky Golay 2552) (SNVD_SG2552)

Más de 200 modelos elaborados sin/con tratamiento previo espectral. El rango espectral empleado ha sido 350-2500nm, aunque también se han estudiado diferentes zonas espectrales donde se mostraba una significancia destacada, y así hay modelos desarrollados en el rango espectral 740-1070nm, 1000-1800nm o 1500-1800nm. También se han utilizado algunos de los rangos plasmados en bibliografía y trabajos previos.

Para cada uno de los tratamientos aplicados, se estudió el desarrollo de modelos que predijeran los siguientes parámetros de caracterización de la resina:

IA resina, %colofonia, % trementina, alfa pineno, beta pineno, canfeno, ácido pimarico, ácido abiético y ácido neoabiético. Estos fueron seleccionados en base a su importancia a nivel industrial.

Para cada uno de los modelos se obtuvieron los correspondientes parámetros estadísticos que indican la bondad de los mismos, y de aquellos que presentaban resultados satisfactorios se calcularon los estadísticos RER y RPD que indican su posible aplicabilidad de predicción. Estos han sido:

- Coeficiente de determinación de la calibración (R^2) – Medida de la bondad del ajuste del modelo de regresión utilizado, que establece una correlación entre los datos obtenidos por el método de referencia (vía húmeda) y los predichos por las ecuaciones de calibración para un determinado parámetro.
- Error estándar de calibración (RMSEC) – Se define como la desviación típica de los residuales, es decir el error asociado a las diferencias entre los resultados obtenidos por el método de

referencia y el valor estimado por la ecuación NIRS para los parámetros analíticos determinados en las muestras utilizadas en la calibración.

- Coeficiente de determinación para la validación cruzada (r^2) – Medida de la correlación entre los datos del método de referencia y predichos por las ecuaciones de calibración, cuando la ecuación se desarrolla dividiendo el conjunto de muestras de calibración en varios grupos de validación cruzada, de forma que uno se reserva para validar mientras los restantes se usan para calibrar, hasta que todos los grupos hayan participado una vez en la validación.
- Error estándar de validación cruzada (RMSECV)- Error asociado a las diferencias entre los resultados obtenidos por el método de referencia y los análisis NIRS para los parámetros analíticos determinados en las muestras utilizadas en la validación cruzada.
- Error estándar de predicción (en el caso de la validación - SEP) – Desviación típica de las diferencias, para un colectivo de validación o error asociado a las diferencias entre los resultados obtenidos por método de referencia y el valor estimado mediante el análisis NIRS, utilizando una ecuación de calibración específica sobre muestras que no hayan intervenido en la calibración.
- RPD – Relaciona la desviación típica de los datos de referencia para la población de validación y el error típico de validación cruzada o de predicción. Este estadístico, junto con el CV, facilita la comparación de los resultados obtenidos con diferentes colectivos de validación. Williams (2001), recomienda que su valor debe ser al menos igual a 3,0, aunque un valor de 2,5 es aceptable (Williams y Sobering, 1996).
RPD= Desviación típica / SECV
- RER – Al igual que el anterior, este estadístico facilita la comparación de los resultados obtenidos con diferentes colectivos de validación. Es la relación entre el intervalo de composición de los datos de referencia para la población de calibración y el error típico de validación cruzada. Williams (2001), recomienda que su valor debe ser al menos igual a 10.

RER= Rango / SECV

A continuación pueden verse las tablas de datos correspondientes al rango de datos estudiados, y los estadísticos descriptivos de los correspondientes modelos desarrollados. En principio, valores de $RER < 4$ no son aceptables para una predicción cuantitativa, $4 < RER < 8$ el modelo distingue entre altos y bajos, $8 < RER < 12$ el modelo predice cuantitativamente y $RER > 12$ describe un modelo que proporciona una buena predicción. En el caso del RPD se considera que $RPD \geq 3$ indica una buena predicción (2.5 aceptable). (Millmeyer *et al.* 2000; Williams 2001)

Tabla de rangos de datos

Estadísticos descriptivos	IAresina (mg KOH/g muestra)	% Evaporado 150°C TT	% Residuo (Colofonia) 150°C	α pineno (mg/g)	β pineno (mg/g)	Canfeno (mg/g)	Ac. Pimaric (mg/g)	Ac. Abietico (mg/g)	Ac. Neoabietico (mg/g)
Max	162,53	77,69	86,6	534,53	215,33	34,84	77,95	222,92	135,31
Min	-	13,29	6,5	138,24	5,02	2,1	-	-	-
Median	117,24	25,545	74,45	277,505	60,305	14,16	42,17	161,65	77,48
Q1	110,46	22,47	71,7	237,4175	30,96	10,965	35,33	144,49	70,25
Q3	121,33	28,2625	77,525	324,33	89,69	17,315	48,23	176,35	88,56

Tabla de modelos desarrollados a partir de muestras de microresinación (I). Estadísticos.

VARIABLE	TRATAMIENTO	REGIÓN	RMSEC	R2	RMSECV	r2	RER	RPD
IA	NONE	6.PLS 350-2500	5,0533218	0,6142432	5,7875738	0,4988732	8,89	1,41
IA	NONE	6.PLS 350-2500	5,085393	0,609331	5,6524653	0,5208341	6,48	1,13
IA	NONE	6B.PLS 350-2500	4,1038656	0,6698679	4,5712662	0,05883471	7,83	1,39
TT	NONE	11.PLS 350-2500	2,743145	0,6463303	3,037291	0,5716232	10,53	1,93
CF	NONE	17.PLS 350-2500	2,5146663	0,6938562	2,822948	0,6190999	8,94	1,32
ALFA PINENO	NONE	20.PLS 350-2500	39,247963	0,5629639	40,359531	0,5393734	0,64	0,09
BETA PINENO	NONE	25.PLS 350-2500	15,077882	0,8440091	15,894684	0,8267732	13,66	2,81
AC PIMARICO	NONE	31.PLS 350-2500	7,3614936	0,3063946	8,1080437	0,1616932	x	x
AC ABIETICO	NONE	33.PLS 350-2500	22,77359	0,0404955	22,956055	0,0260745	0,00	0,00
AC NEOABIETICO	NONE	35.PLS 350-2500	13,145008	0,1063279	13,446009	0,069714	0,00	0,00
IA	NONE	211.PLS 1150-1800	4,3837142	0,5853807	4,7913847	0,5036176	6,22	1,09
IA	NONE	203.PLS 740-1070	4,2287273	0,6026648	4,8414865	0,4749903	5,62	1,08
ALFA PINENO	NONE	212.PLS 740-1040	38,131634	0,5861686	39,108643	0,5674844	5,79	1,16
BETA PINENO	NONE	214.PLS 1150-1800	13,602364	0,86936	14,103778	0,8591523	10,40	2,50
IA	SNV	39.PLS 350-2500	4,6599545	0,6201404	5,4740844	0,4839881	6,09	1,09
IA	SNV	40.PLS 350-2500	4,9713497	0,567677	5,5269403	0,4712877	5,35	1,03
TT	SNV	43.PLS 350-2500	2,8805263	0,6655816	3,2770693	0,5774999	8,66	1,24
TT	SNV	44.PLS 350-2500	2,9308698	0,6537901	3,1671853	0,6055806	9,51	1,28
CF	SNV	47.PLS 350-2500	2,8872416	0,6600385	3,3324459	0,5537926	8,37	1,21
CF	SNV	48.PLS 350-2500	3,0294113	0,6257345	3,2880034	0,5658192	8,25	1,19
IA-RSD	SNV	51.PLS 350-2500	6,8906322	0,339082	7,8132348	0,1574907	0,00	0,00
ALFA PINENO	SNV	54.PLS 350-2500	41,864468	0,5338301	42,646049	0,5208445	5,26	1,05
BETA PINENO	SNV	57.PLS 350-2500	14,695827	0,8505655	15,391038	0,8374464	11,66	2,28
CANFENO	SNV	58.PLS 350-2500	5,4350061	0,0051316	5,4601588	NA	0,00	0,00
AC PIMARICO	SNV	61.PLS 350-2500	8,324707	0,2511404	8,5053968	0,2208455	0,00	0,00
AC ABIETICO	SNV	63.PLS 350-2500	22,87446	0,0197184	23,062426	0,0082647	0,00	0,00
AC NEOABIETICO	SNV	67.PLS 350-2500	12,997911	0,1171836	13,266088	0,0827089	0,00	0,00
IA	SNV	216.PLS 740-1070	3,8279195	0,6687943	4,636539	0,5231833	6,95	1,17
IA	SNV	219.PLS 1150-1800	4,0524144	0,6480296	4,8339534	0,5118362	6,64	1,16
TT	SNV	220.PLS 740-1070	3,185473	0,5910273	3,5644996	0,4961238	7,01	1,07
TT	SNV	223.PLS 1150-1800	2,3836055	0,5754605	2,6546171	0,4699725	5,74	1,06
CF	SNV	226.PLS 740-1070	2,490196	0,6177755	2,7829051	0,5321578	6,50	1,16
APINENO	SNV	229.PLS 740-1070	35,700935	0,6446097	37,064995	0,6192773	6,35	1,30
APINENO	SNV	231.PLS 1000-1800	35,973171	0,6477367	37,366398	0,623144	6,26	1,31
BPINENO	SNV	233.PLS 740-1070	13,000649	0,8802725	13,46927	0,872052	13,73	2,65
BPINENO	SNV	236.PLS 1000-1800	13,706862	0,8622755	14,375056	0,8495193	9,78	2,37

IA: índice de acidez; NONE: sin tratamiento espectral; SNV: standard normal variate; PLS: partial least square; RMSEC, R2, RMSECV, r2, RER, RPD: estadísticos de caracterización.

Tabla de modelos desarrollados a partir de muestras de microresinación (II). Estadísticos

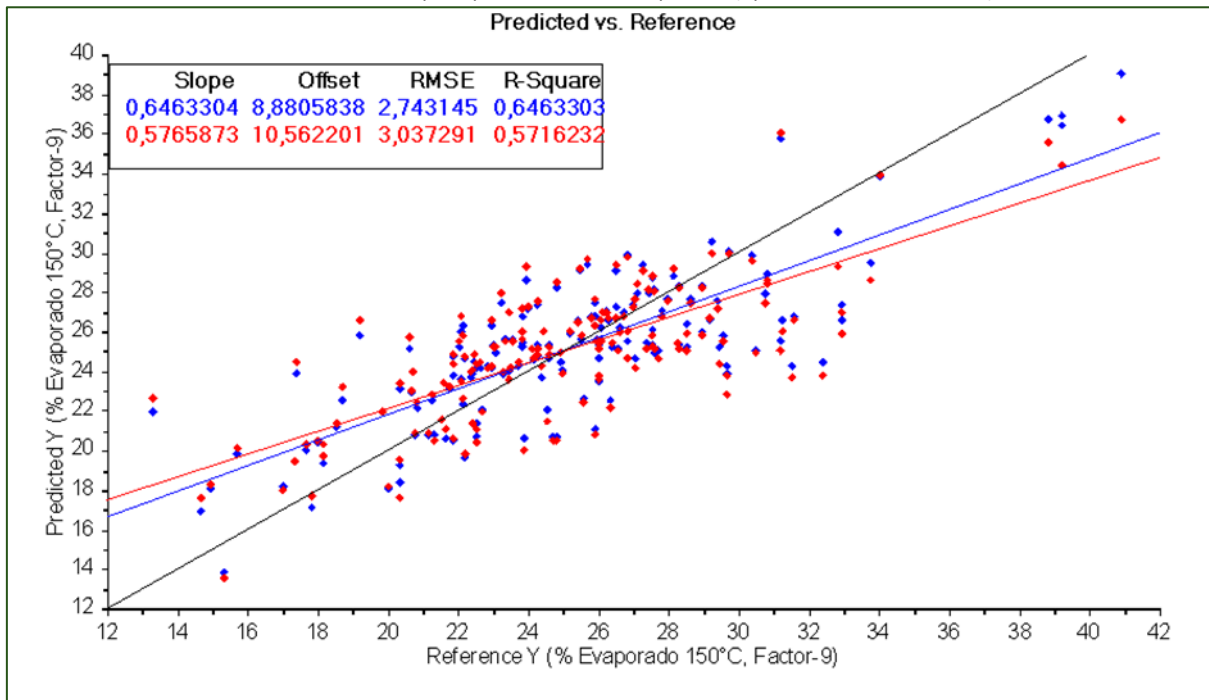
VARIABLE	TRATAMIENTO	REGIÓN	RMSEC	R2	RMSECV	r2	RER	RPD
IA	SNVD	72.PLS 350-2500	5,1025987	0,653444	5,7328181	0,5648642	7,23	1,23
IA	SNVD	73.PLS 350-2500	4,2232919	0,6666768	4,7424321	0,5726053	6,89	1,26
TT	SNVD	77.PLS 350-2500	2,4280224	0,6033463	2,751991	0,5006635	7,28	1,09
TT	SNVD	78.PLS 350-2500	2,4630013	0,5918352	2,6692331	0,5285357	7,60	1,11
CF	SNVD	82.PLS 350-2500	3,2287598	0,5566767	3,49771	0,4881534	6,32	1,04
ALFA PINENO	SNVD	88.PLS 350-2500	39,109428	0,56626	40,294853	0,542965	5,76	1,11
ALFA PINENO	SNVD	89.PLS 350-2500	39,185089	0,56458	39,997139	0,5496421	5,48	1,12
BETA PINENO	SNVD	92.PLS 350-2500	14,470453	0,8506166	15,29614	0,83330083	10,08	2,26
BETA PINENO	SNVD	93.PLS 350-2500	14,02997	0,8595728	14,676859	0,846028	10,72	2,37
AC PIMARICO	SNVD	98.PLS 350-2500	7,5119367	0,3465664	7,7880287	0,2989482	5,23	0,70
IA	SNVD	241.PLS 1500-1800	5,9117331	0,5253306	7,0317035	0,3616593	5,22	0,90
TT	SNVD	242.PLS 740-1070	2,53299	0,5683088	2,8176075	0,4765361	5,24	1,02
TT	SNVD	245.PLS 1500-1800	2,6478848	0,5282583	2,9186187	0,4336868	5,63	0,96
CF	SNVD	248.PLS 740-1070	2,5058169	0,5983189	2,7585733	0,5081431	6,02	1,10
CF	SNVD	250.PLS 1500-1800	2,7170463	0,5403323	3,0171933	0,4405405	5,19	0,97
ALFA PINENO	SNVD	252.PLS 1500-2300	37,676392	0,5978907	39,041683	0,5717328	5,54	1,18
BETA PINENO	SNVD	254.PLS 1000-1800	13,276635	0,8734775	13,754206	0,8640206	10,53	2,54
IA	SNVD+SG1	107.PLS 350-2500	4,4370003	0,6646263	6,4490237	0,3136097	5,50	0,97
IA	SNVD+SG1	108.PLS 350-2500	5,4141641	0,5006413	5,9139915	0,4239716	4,87	0,92
TT	SNVD+SG1	113.PLS 350-2500	2,2881269	0,636856	2,5284834	0,5464201	6,90	1,20
CF	SNVD+SG1	118.PLS 350-2500	3,0151827	0,5737954	3,2771993	0,5001233	6,06	1,07
ALFA PINENO	SNVD+SG1	123.PLS 350-2500	39,912647	0,5632096	41,489723	0,5295674	5,47	1,09
BETA PINENO	SNVD+SG1	127.PLS 350-2500	13,03691	0,8777969	13,562717	0,8676118	11,12	2,58
AC NEOABIETICO	SNVD+SG1	141.PLS 350-2500	7,6493239	0,6484386	8,5449429	0,5640727	7,13	1,22
IA	SNVD+SG1	300.PLS 1100-1800	5,3520083	0,5120405	6,1003432	0,3862779	5,86	0,89
TT	SNVD+SG1	301.PLS 740-1070	2,5368752	0,5536075	2,7607152	0,4547821	5,35	1,02
CF	SNVD+SG1	303.PLS 640-1700	2,6234908	0,5711322	2,8769798	0,4814571	6,28	1,04
ALFA PINENO	SNVD+SG1	305.PLS 1500-1800	39,580887	0,55440462	40,180321	0,5423883	5,24	1,10
BETA PINENO	SNVD+SG1	306.PLS 1100-1800	13,351879	0,8718208	13,81209	0,8625312	11,32	2,52
AC NEOABIETICO	SNVD+SG1	308.PLS 800-1800	7,9833636	0,6170637	8,7462263	0,5437155	7,08	1,17
IA	SNVD+SG2	147.PLS 350-2500	4,2722392	0,6592725	5,3180227	0,4823576	6,55	1,12
ALFA PINENO	SNVD+SG2	161.PLS 350-2500	35,002605	0,6468892	36,304043	0,6222046	6,33	1,31
BETA PINENO	SNVD+SG2	165.PLS 350-2500	12,561429	0,8855016	13,362038	0,8713123	10,92	2,62
IA	SNVD+SG2	182.PLS 740-1070	4,8917265	0,5407226	5,360148	0,4546127	6,21	0,99
ALFA PINENO	SNVD+SG2	185.PLS 740-1070	35,563461	0,6399191	36,4757	0,623314	6,45	1,30
BETA PINENO	SNVD+SG2	188.PLS 740-1070	14,597781	0,856981	14,948752	0,8508346	11,85	2,39
ALFA PINENO	SNVD+SG2	320.PLS 1000-1800	40,401672	0,5512422	41,142586	0,5384843	5,57	1,09
BETA PINENO	SNVD+SG2	321.PLS 1000-1800	13,403757	0,869631	13,74201	0,8638557	10,76	2,52
A PIMARICO	SNVD+SG2	322.PLS 800-1800	7,4129505	0,2954473	7,5977044	0,2591393	3,43	0,63

IA: índice de acidez; NONE: sin tratamiento espectral; SNVD: standard normal variate&detrend;
 SG1: derivada primera Savitzky -Golay; SG2: derivada segunda Savitzky -Golay; PLS: partial least
 square; RMSEC, R2, RMSECV, r2, RER, RPD: estadísticos de caracterización.

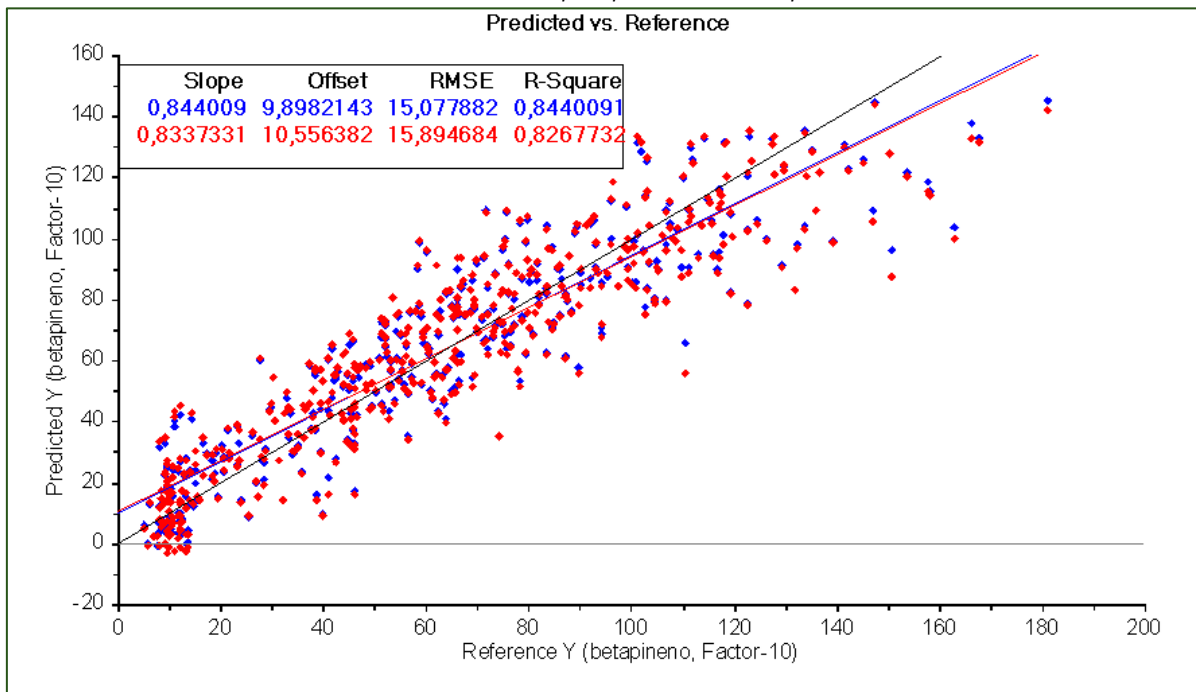
Como puede verse en la tabla de resultados, existen modelos bastante prometedores con coeficientes de regresión superiores a 0,7 y valores de RER y RPD dentro del rango de aceptables para la predicción. Es importante destacar que la tecnología NIRs requiere de gran variabilidad de datos y poblaciones de calibración amplias.

A continuación pueden verse algunos ejemplos de los modelos obtenidos.

Modelo de calibración para predicción de %evaporado (aproximación trementina)



Modelo de calibración para predicción de betapineno

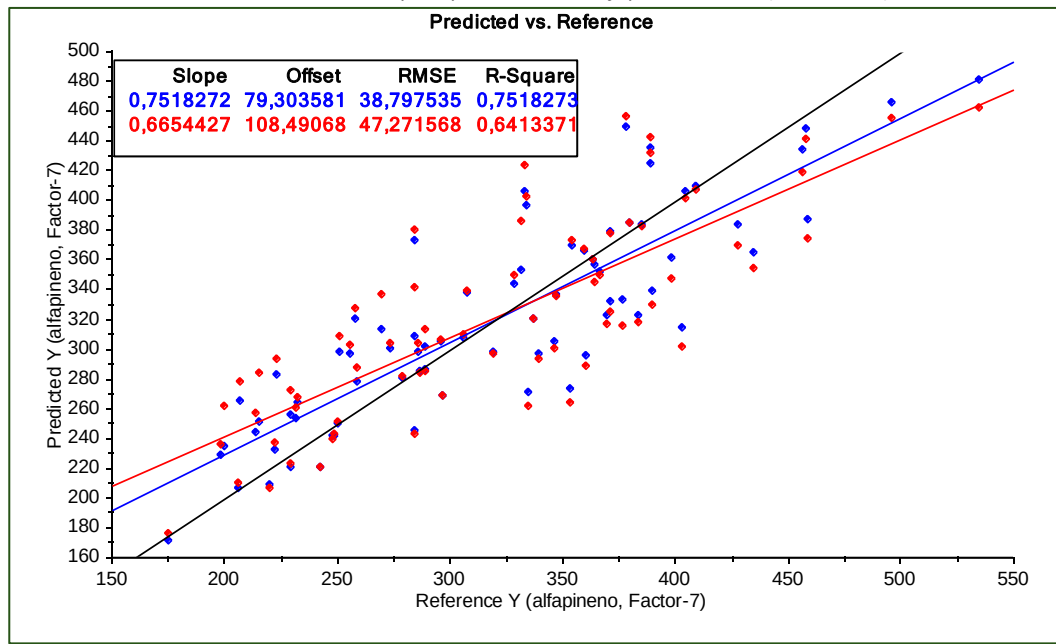


Dado que los resultados de los parámetros de caracterización en función de factor genético y factor localización, mostraron que hay un efecto correspondiente a la localización de los pies resinados, se llevó a cabo un estudio de modelos de predicción en una de las zonas de muestreo (Xermeade) respecto a dos de los parámetros que habían mostrado un resultado preliminar prometedor, como es el caso del alfa pineno y beta pineno.

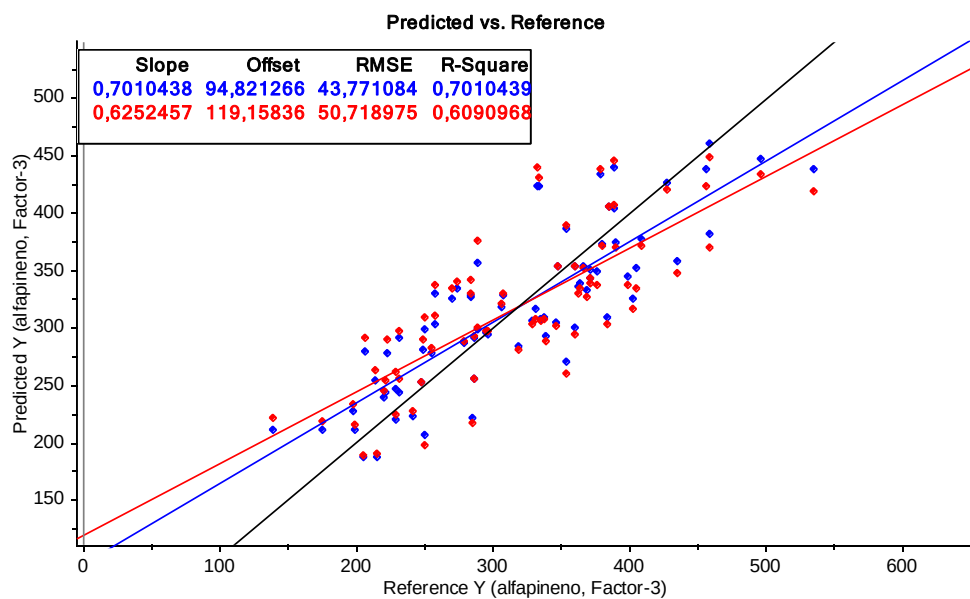
En este caso la población de calibración cuenta con menos muestras (77) lo que merma su capacidad predictiva. Sin embargo para el caso del alfa pineno se producen algunas mejoras en los estadísticos de algunos modelos. Este enfoque mejoraría, una vez aumentado el muestreo y el desarrollo de modelos, la predicción, pero desde el punto de vista práctico complicaría todo el proceso, al tener que mantener una trazabilidad en el proceso de recogida y clasificación de las muestras, además de impactar en el procesado a nivel industrial.

A continuación pueden verse algunos de los modelos desarrollados.

Modelo de calibración para predicción de alfafineno - none (XERMEADE)



Modelo de calibración para predicción de alfafineon- SNVD+SG1 (XERMEADE)



Resultados de la validación

Una vez seleccionados los modelos de calibración más adecuados desarrollados a partir de la población de calibración construida con las muestras de microresinación, se emplaron en predecir las muestras correspondientes a la población de validación procedente de microresinación (construida con muestras de microresinación). En la tabla inferior pueden verse los resultados obtenidos.

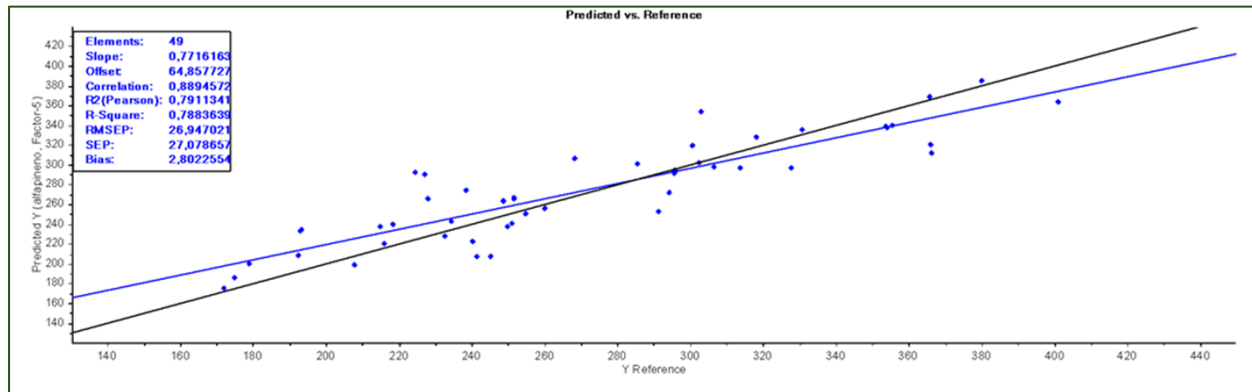
Como puede observarse, variables como el beta-pineno que ya había dado lugar a estadísticos descriptivos satisfactorios en los modelos de calibración, muestra coef de correlación >0,8 con errores standard de predicción (SEP) bajos y bajos BIAS.

Variable	Modelo	Tratamiento	R ²	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	0,3	7,33	-1,49
%residuo (CF)	PLS48	SNV	0,4	4,76	0,75
β pineno	PLS57	SNV	0,84	14,95	-1,22
β pineno	PLS233	SNV	0,87	13,62	-1,05
β pineno	PLS236	SNV	0,87	13,67	-2,37
α pineno	PLS229	SNV	0,69	32,58	4
α pineno	PLS89	SNVD	0,67	34,06	-0,24
β pineno	PLS93	SNVD	0,8	17,59	-1,51
β pineno	PLS254	SNVD	0,82	16,6	-1,35
β pineno	PLS306	SNVD	0,81	16,87	-1,2
β pineno	PLS321	SNVD	0,8	17,43	-0,23
Ac Neoabiético	PLS308	SNVD	0,59	9,11	0,28
%residuo (CF)	PLS118	SNVD+SG1der	0,55	4,86	0,09
α pineno	PLS123	SNVD+SG1der	0,69	32,91	3,23
β pineno	PLS127	SNVD+SG1der	0,88	13,52	-1,7
Ac Neoabiético	PLS141	SNVD+SG1der	0,52	8,95	-0,46

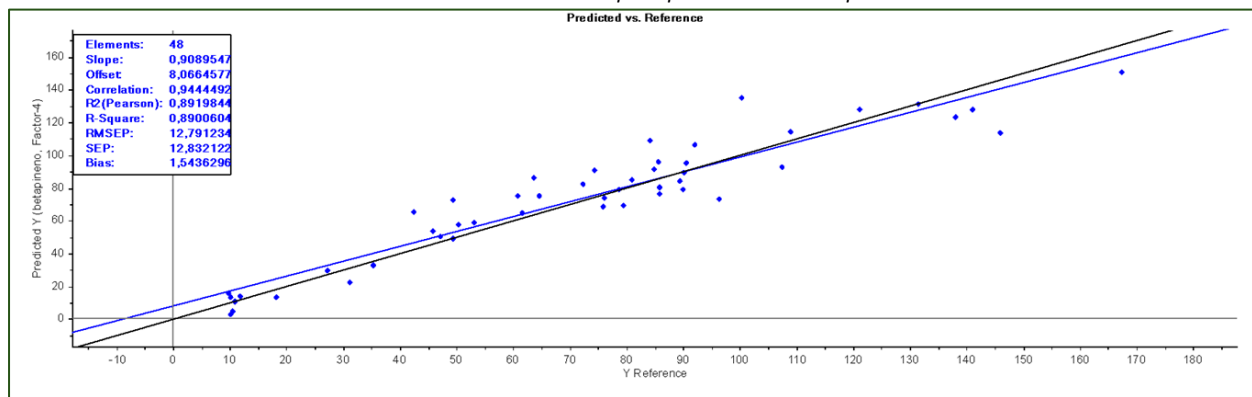
La validación de los modelos más prometedores con muestras de microresinación confirmó la validez de la aplicación de la tecnología NIRs para predecir parámetros de interés en la resina.

A continuación se muestran unos ejemplos de los procesos de validación en muestras procedentes de microresinación.

Modelo de validación para predicción de alfa-pineno

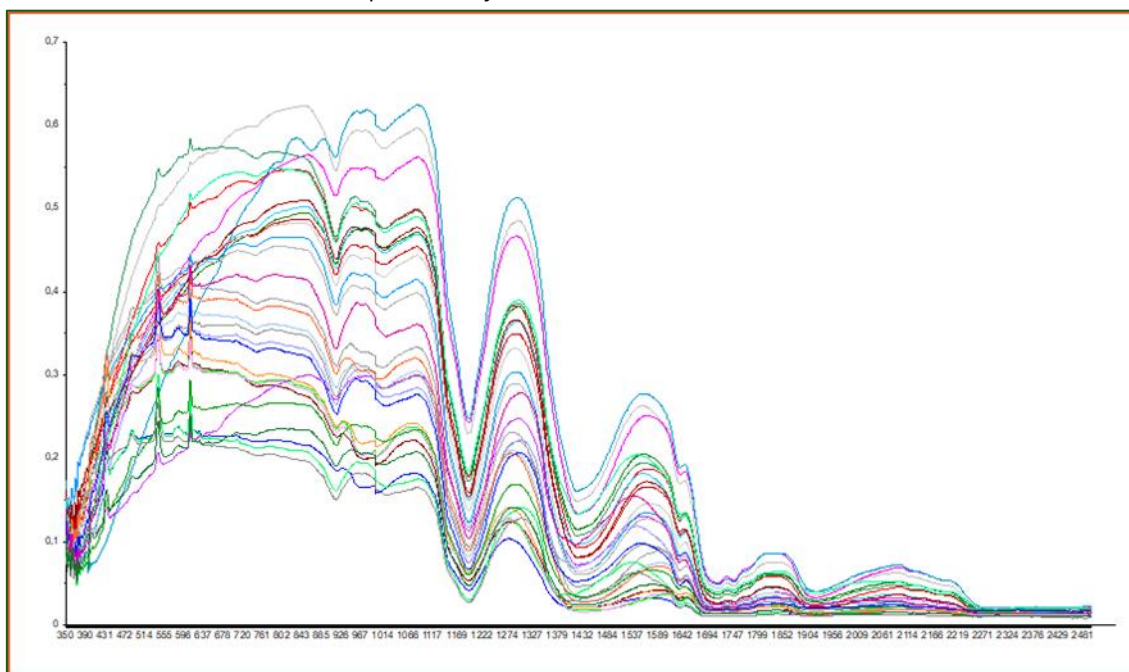


Modelo de validación para predicción de beta-pineno

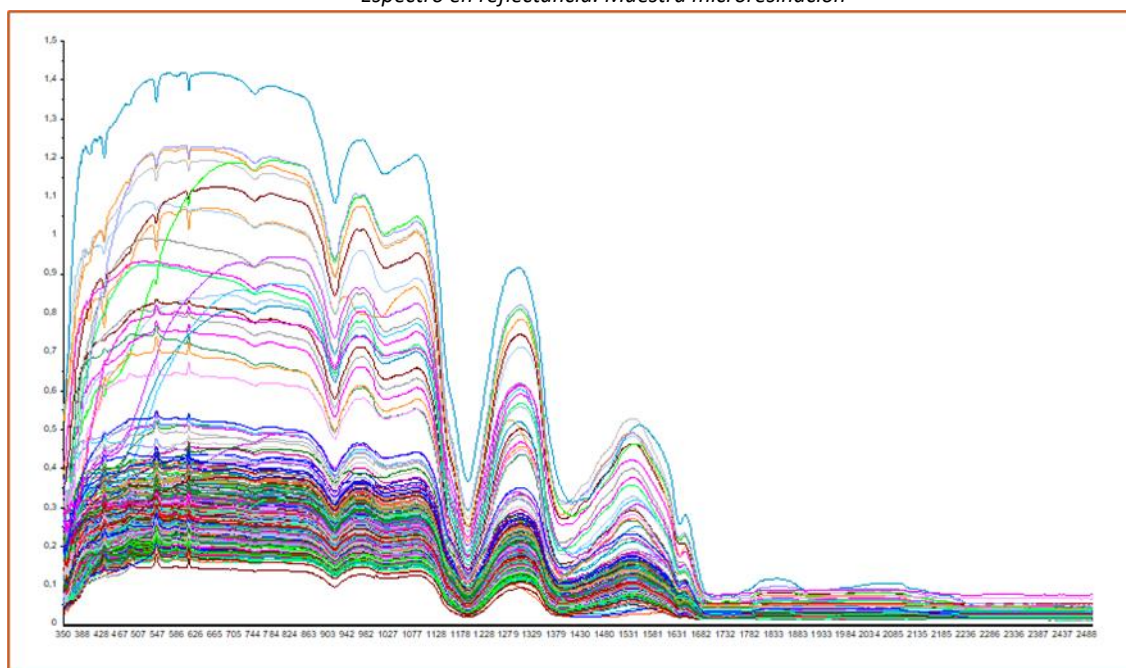


Tras la validación aplicada a muestras procedentes de microresinación, se procedió a aplicar los modelos sobre muestras de macroresinación, viendo que la validación en esta tipología de muestras no es posible. La obtención de estos resultados, llevó al análisis de las posibles causas y aunque espectralmente las diferencias no eran visiblemente notables, si es necesario señalar que la textura de ambas tipologías de muestras difería sustancialmente. Mientras las muestras procedentes de microresinación son más homogéneas, menos densas y de coloración más clara, las muestras procedentes de macroresinación presentan una textura más heterogénea, con formación de dos fases previa preparación de la muestra para el análisis. Eslo puede explicarse teniendo en cuenta que las muestras de microresinación tienen un escaso contacto con agentes del exterior (tiempo de pica 7 días) como el aire, la luz solar o la humedad, mientras que sí lo sufren las muestras procedentes de macroresinación, que además presentan mayor variabilidad de condiciones técnicas de muestreo.

Espectro en reflectancia. Muestra macroresinación.



Espectro en reflectancia. Muestra microresinación



ASPECTOS DESTACADOS

- Al análisis NIRS desarrollado a partir de muestras procedentes de microresinación han permitido obtener resultados prometedores para varios de los parámetros de caracterización de la resina.
- Más de 500 muestras procedentes del proceso de microresinación se han analizado mediante tecnología NIRs
- Toda la información obtenida ha permitido el estudio quimiométrico de los datos con la finalidad de desarrollar modelos de predicción rápidos, eficaces y no destructivos que permitan la caracterización de las resinas.
- Los modelos desarrollados a partir de muestras de microresinación muestran coeficientes de correlación y de validación cruzada mayores de 0,5 para el % de evaporación (se correspondería al %trementina y compuestos volátiles presentes), % residuo (se correspondería al %colofonia) y el ácido neoabiético, mayores de 0,6 para el α pineno y mayores de 0,8 para el β pineno.
- Los valores RER para ellos indican que muchos de los modelos obtenidos pueden emplearse para una predicción semicuantitativa (valores RPD en torno a 2.5) y cuantitativa (valores RPD por encima de 2,5).
- La validación de los modelos de predicción NIRs obtenidos a partir de las muestras de microresinación sobre muestras de macroresinación, no han resultado satisfactorios. La diferencia en cuanto a textura de la muestra, la variabilidad del muestreo (método, localización y pasta) generan una variabilidad no representada en la población de calibración empleada en el desarrollo de los métodos.
- Se puede concluir, que la tecnología NIRs es una herramienta prometedora en el análisis y caracterización de la resina, que es necesario continuar nutriendo las poblaciones de calibración, tanto en muestras de macro como de micro resinación, para mejorar los modelos obtenidos.

REFERENCIAS

- Geladi P y Dåbakk E (1995) "An overview of chemometrics applications in near infrared spectrometry". J. Near Infrared Spectrosc., 3, 119
- Millmier A, Lorimor J, Hurburgh C, Fulhage C, Hattey J, Zhang H (2000) "Near-infrared sensing of manure nutrients". Trans ASAE, 43, 903-908.
- Williams PC, Sobering DC (1996) "How do we do it: a brief summary of the methods we use in developing near infrared calibrations". In: Near Infrared Spectroscopy: the future waves. Davies A.M.C., Williams P. (Eds.). NIR Publications, Chichester, UK, pp: 185-188.
- Williams P, Norris K (Eds) (2001) "Near-Infrared Technology in the Agricultural and Food Industries". American Association of Cereal Chemists Inc., St Paul, Minnesota, USA.