

Caracterización de las resinas mediante espectroscopía NIRS (Near Infrared Reflectance Spectroscopy)

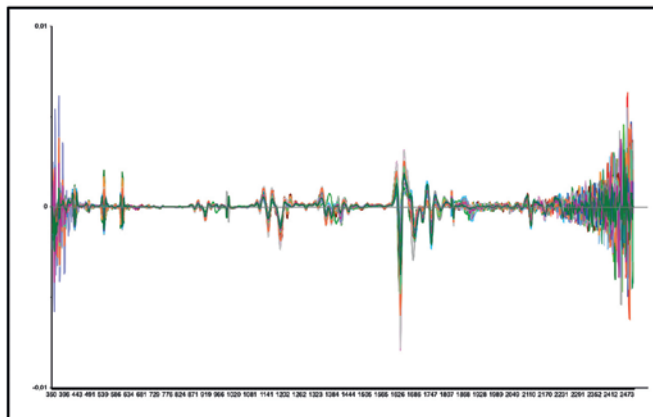
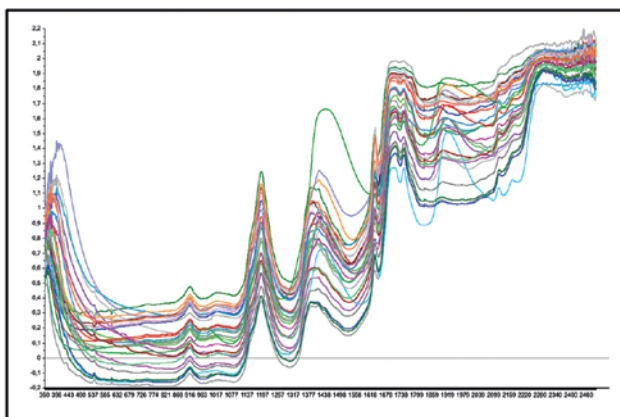
Para el desarrollo de este proyecto se llevaron a cabo ensayos en campo que incluyeron ocho localizaciones con individuos de dos especies (*Pinus pinaster* en Godos (Pontevedra), Culleredo (Coruña), Ferreira de Pantón (Lugo), Valdés (Asturias) y Coca (Segovia) y *Pinus radiata* en Culleredo (Coruña), Ferreira de Pantón (Lugo) y Pravia (Asturias), tres metodologías de resinación (comparando métodos cerrados innovadores vs. método tradicional; pica mecanizada circular y borehole, frente al sistema tradicional en abierto o pica ascendente), dos pastas estimulantes (pasta ASACIF (principio activo, ácido salicílico) y la CUNINGHAM (principio activo, ethephon) frente al control o no pasta) y tres remasas o momentos de recogida.

Todo ello llevó a la recopilación de más de 400 muestras, cuyos análisis para el estudio de calidad de la resina, mediante técnicas clásicas de laboratorio, supusieron un meticuloso trabajo que requirió horas de personal cualificado, gasto de reactivos y disolventes, así como la generación de residuos que requieren la correspondiente gestión para su desecho. Estos análisis incluían la hidroddestilación previa de resinas para obtener los componentes principales (colofonia y trementina) para el cálculo de rendimientos y los análisis de caracterización de colofonia, incluyendo índice de acidez (mediante valoración con KOH previamente normalizado), análisis de color mediante escala Gardner (previa disolución en tolueno), determinación de altura y tiempo de cristalización (previa disolución en acetona) y análisis de perfil terpénico y ácidos resínicos mediante cromatografía de gases.

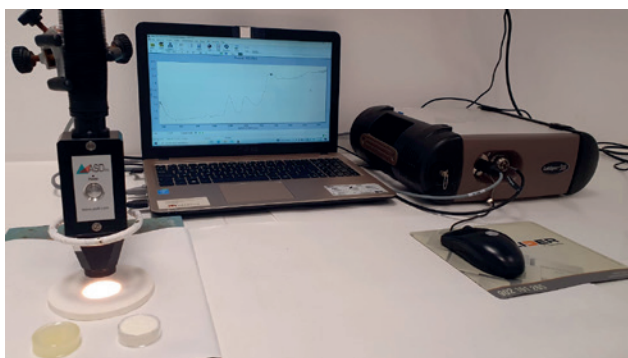
Por todo ello, y formando parte de este proyecto GO ACREMA, se ha trabajado en el desarrollo de una metodología mediante una técnica no destructiva, rápida y fácil de emplear que permita una caracterización de las resinas evitando todo el proceso de laboratorio citado. Dentro de este objetivo la tecnología de análisis basada en espectroscopía en el infrarrojo cercano (NIRS, por sus siglas en inglés Near Infrared Reflectance Spectroscopy) emerge como una herramienta de enorme

potencial. Esta es una técnica espectroscópica vibracional basada en la región espectral del infrarrojo cercano que va desde los 770 hasta los 2500 nm (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. Se producen distintos fenómenos cuando la energía radiante interactúa con la materia. Pueden ser fenómenos de absorción (la energía es absorbida por la materia), de reflectancia difusa (parte de la luz incidente que llega a la superficie, penetra en la muestra y es reflejada; contiene información sobre la muestra) o de transmisión (parte de la radiación atraviesa la muestra completamente, saliendo por el lado opuesto a la fuente de luz). También ocurren fenómenos de pérdida de energía por refracción, 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, y/o por último fenómenos de radiación dispersa (scatter) cuando 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. Estas interacciones de la radiación incidente con la muestra, proporciona una señal en el rango de longitudes de onda de medida que se denomina espectro NIR.

El primer paso del sistema de trabajo en el desarrollo de una herramienta de predicción NIR es la calibración, que supone el análisis mediante tecnologías clásicas (o de laboratorio) de un conjunto de muestras que sean representativas del parámetro de interés (denominada población de calibración). Al mismo tiempo, estas muestras serán analizadas mediante NIR, optimizando el proceso de forma que se obtengan espectros de calidad (sistema NIR, número de scans/muestra, presentación de la muestra al equipo, rango de longitud de onda). Los espectros se enfrentarán a los datos obtenidos por metodologías clásicas.



Izqda. Espectros de muestra de resina (sin transformación). Dcha. Espectros de muestra de resina transformados (segunda derivada)



sicas, constituyendo las bases de datos de trabajo con las que, mediante softwares de análisis multivariante, se desarrollarán modelos de predicción. Este primer paso, incluye el análisis de componentes principales de las bases de datos, la eliminación de *outliers* o muestras anómalas, así como el tratamiento matemático de los espectros que reduzca la influencia de determinados factores físicos en el espectro. La exactitud de los modelos de calibración está determinada por una serie de parámetros estadísticos como coeficiente de determinación de la calibración, error estándar de calibración, coeficiente de determinación para la validación cruzada, error estándar de validación cruzada, error estándar de predicción o el RPD.

El segundo paso es la validación, la aplicación de estos modelos en muestras no incluidas en la población de calibración, también analizadas mediante métodos clásicos, conociendo así el valor de referencia del parámetro a determinar (denominada población de validación). El estudio estadístico de estos resultados determinará el marco de aplicación de los modelos de predicción, restringiéndolo a un sistema de clasificación por categorías, o pudiendo ser aplicado en análisis cuantitativo.

Empleando un equipo de rango 350-2500 nm (Lab Spec 5000 (ASD, Malvern Panalytical)) con un accesorio denominado contact probe y la disposición en cápsulas Petri de la muestra correctamente homogeneizada (y molida en el caso de la colofonia), se han analizado muestras de resina, así como la colofonia obtenida de las mismas, enfrentando los espectros obtenidos a los datos procedentes de análisis de laboratorio correspondientes a porcentaje de colofonia, porcentaje de trementina, índice de acidez o color. Los espectros obtenidos son promediados para cada una de las muestras, obteniendo un espectro final por muestra y realizando el estudio de componentes principales y el procesamiento de datos espectrales, aplicando las transformaciones matemáticas anteriormente citadas, y desarrollando los modelos de calibración mediante regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS). Una vez estudiados los posibles modelos se lleva a cabo su validación

con la finalidad de ver su comportamiento sobre muestras ajenas a la población de calibración.

Los resultados mostrados por los estadísticos correspondientes indican que los modelos desarrollados para la predicción del porcentaje de colofonia presentan mejores estadísticos que los desarrollados para la predicción del contenido en trementina. Ello puede deberse al método empleado para la obtención de componentes principales (hidrodestilación) que acumula más error en la determinación del rendimiento en trementina que colofonia.

El desarrollo de modelos se estudió considerando un conjunto global de datos, y también clasificando la población de calibración por método, especie y ambos factores simultáneamente. Como era de esperar los valores de correlación mejoran cuando se restringe la variabilidad.

Como resultado global puede concluirse que, aunque se han obtenido coeficientes de correlación de 0.8 para algunos modelos, es necesario ampliar las poblaciones de calibración para poder seguir trabajando y desarrollando modelos robustos que permitan, si no una cuantificación, una clasificación de la resina de forma rápida y sencilla.

Todo ello, unido a la gran versatilidad de accesorios comerciales de los equipos NIR (portables y no portables) proporcionaría a las empresas una herramienta que permita no solo el control del producto, sino su comercialización con una garantía de trazabilidad y calidad.