

Aplicaciones de la espectroscopía NIR para el estudio de la madera en el LATU

Fernando Bonfiglio, Javier Doldán

Departamento de Proyectos Forestales
Laboratorio Tecnológico del Uruguay
Unidad Tecnológica Fray Bentos
Parque Industrial, Barrio Anglo
Fray Bentos, Uruguay
(598) 4562 0638 int 510
www.latu.org.uy

Introducción

Al momento de evaluar la adecuación de plantaciones o maderas para su uso en diversos emprendimientos, se suelen determinar sus propiedades químicas, físicas, mecánicas o de procesamiento -por lo general varias simultáneamente-, las cuales insumen cierto tiempo, y pueden ser destructivas de la muestra utilizada.

Como ejemplo, la evaluación del rendimiento de plantaciones para su utilización en la producción de celulosa se realiza mediante la determinación de parámetros como rendimiento bruto y densidad básica, entre otros. La forma convencional de determinar el rendimiento bruto consiste en realizar cocciones de chips de madera en digestores batch, variando el porcentaje de álcali activo para lograr un contenido de lignina residual constante estimado mediante el método de Kappa. En el caso de la densidad básica las rodajas (o chips) deben ser sumergidas en agua durante al menos 48 horas para luego poder realizar una primera medida, y después ser secadas hasta peso constante, lo que también lleva de dos a tres días.

Una de las técnicas desarrolladas para aumentar la eficiencia y rapidez de estas y otras determinaciones ha sido la Espectroscopía del Infrarrojo Cercano (NIR). Si bien esta técnica es usada hace unos años en distintos países industrializados, siendo probada su utilidad, hasta el momento no se ha registrado en Uruguay su uso directo con fines forestales.

La metodología de trabajo para realizar estas determinaciones por medio de la Espectroscopía NIR comienza por obtener los espectros de muestras cuyas propiedades son conocidas. Una vez obtenido los espectros de muestras con sus propiedades determinadas por el método convencional, se procede a realizar el tratamiento estadístico de los mismos, lo que consiste principalmente en 'simplificar' el espectro para poder extraer los aspectos del mismo que son relevantes en las propiedades analizadas. La calibración se lleva a cabo

probando varios tratamientos, y luego que los parámetros de exactitud y precisión -entre otros- alcancen valores aceptables, se puede proceder a la determinación de las propiedades con muestras desconocidas, simplemente mediante la medición de su espectro en el equipo NIR.

Desde fines del 2010, el Departamento de Proyectos Forestales del Laboratorio Tecnológico del Uruguay en la Unidad Tecnológica Fray Bentos, cuenta con un equipo NIR de última generación, y se encuentra realizando la calibración de rendimiento bruto y densidad básica para especies de *Eucalyptus* originarios de plantaciones del Uruguay.



Figura 1 - Unidad Tecnológica Fray Bentos (UTFB)

Sobre la técnica de espectroscopía NIR

La espectroscopía NIR es una espectroscopía de absorción, es decir que se mide la cantidad de luz absorbida por un compuesto en función de la longitud de onda de la luz. Una fuente de luz irradia una muestra, y se mide la cantidad de luz transmitida en varias longitudes de onda mediante un detector. En el espectro infrarrojo las vibraciones moleculares son las encargadas de absorber energía.

El espectro infrarrojo abarca el rango de 780 a 10^6 nm y se divide en cercano, medio y lejano. La región del infrarrojo cercano (Near Infrared, NIR, según su sigla en inglés) comprende desde los 780 nm a 2500 nm (12820 a 4000 cm^{-1}), aunque la región que suele dar mayor información comienza en los 1000 nm (10000 cm^{-1}).

El espectro NIR básicamente consiste en sobretonos y bandas combinadas de las vibraciones fundamentales de estiramiento de los grupos funcionales O-H, N-H y C-H, por lo que lo hace especialmente adecuado para el análisis de compuestos orgánicos (Schimleck, 2008; NirCal 5.2 Software Manual).

Precisamente, entre los problemas para el análisis en el NIR se encuentran la ausencia de picos agudos, abundancia de superposición de picos y

'hombros', la pérdida de sensibilidad con respecto al infrarrojo medio, y por lo tanto la dificultad de hacer asignaciones de banda por la presencia de esos sobretonos y bandas de combinación (Burns & Margoshes, 1992).

Con el avance tecnológico estas y otras restricciones fueron superadas. La aparición de instrumentos espectroscópicos de alta precisión permitió detectar pequeñas diferencias en los espectros debido al mejoramiento de la relación señal/ruido. Otro de los aspectos tecnológicos que permitió el desarrollo de la técnica NIR fue el aumento de la potencia de las computadoras, lo que habilitó realizar los cálculos complejos involucrados en el análisis multivariado y la quimiometría (Barton, 2002; Wold, 1995).

Las ventajas de la espectroscopía NIR son múltiples:

- rapidez de las determinaciones;
- fácil preparación de la muestra;
- posibilidad de realizar varios análisis en una sola operación;
- el análisis en sí mismo no es destructivo, lo que permite seguir utilizando la muestra (Schimleck, 2008).

El tratamiento estadístico consiste en el tratamiento del espectro original aplicando conversiones del estilo de normalizaciones, derivadas primeras y segundas, etc, para luego proceder al análisis por componentes principales (Principal Component Analysis, PCA). Las herramientas quimiométricas para usar la información del espectro NIR en determinaciones cuantitativas son comúnmente regresión lineal múltiple (Multiple Linear Regression, MLR), regresión del componente principal (Principal Component Regression, PCR) y mínimos cuadrados parciales (Partial Least Square, PLS) (Pasquini, 2003).

Trabajo experimental en el Departamento de Proyectos Forestales

Se realizan curvas de calibración de densidad y rendimiento bruto de varias especies de *Eucalyptus* (*E. globulus*, *E. dunnii*, *E. maidenni*, *E. bicostata*, *E. grandis* e híbridos).

Una primera parte del trabajo consiste en la determinación de las propiedades por métodos convencionales, para luego poder utilizar esos datos en la calibración.

Una vez determinadas las propiedades, una parte pequeña representativa de la muestra es molida hasta lograr un polvo fino. Este polvo fino se acondiciona en una cámara climatizada a 23 °C y 50 % de humedad relativa (figuras 2 y 3).



Figura 2 - Muestras de *Eucalyptus* acondicionándose



Figura 3 - Cámara Climatizada de UTFB

Luego de acondicionada la muestra se obtiene su espectro infrarrojo en el equipo NIR por triplicado (figuras 4 y 5), donde cada uno de los tres espectros obtenidos por muestra corresponde al promedio de 32 barridos en el rango del infrarrojo cercano. Estos múltiples barridos se realizan con el fin de evitar posibles variaciones aleatorias. El equipo del Departamento de Proyectos Forestales recientemente adquirido es un equipo Büchi NIRFlex N-500, de origen suizo.

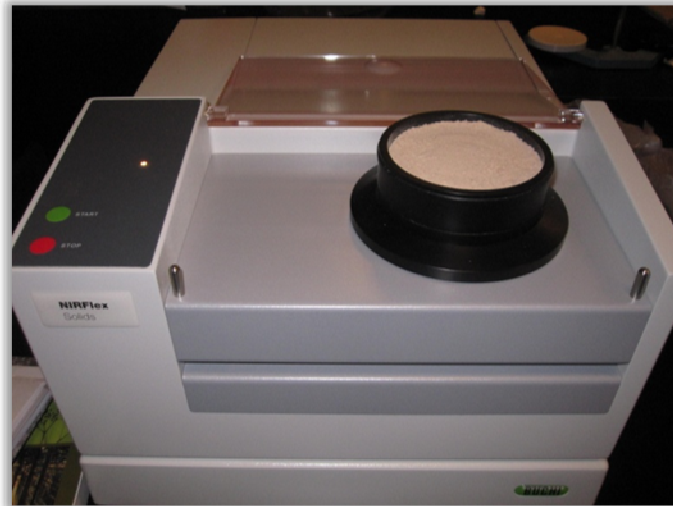


Figura 4 - Equipo NIR con muestra

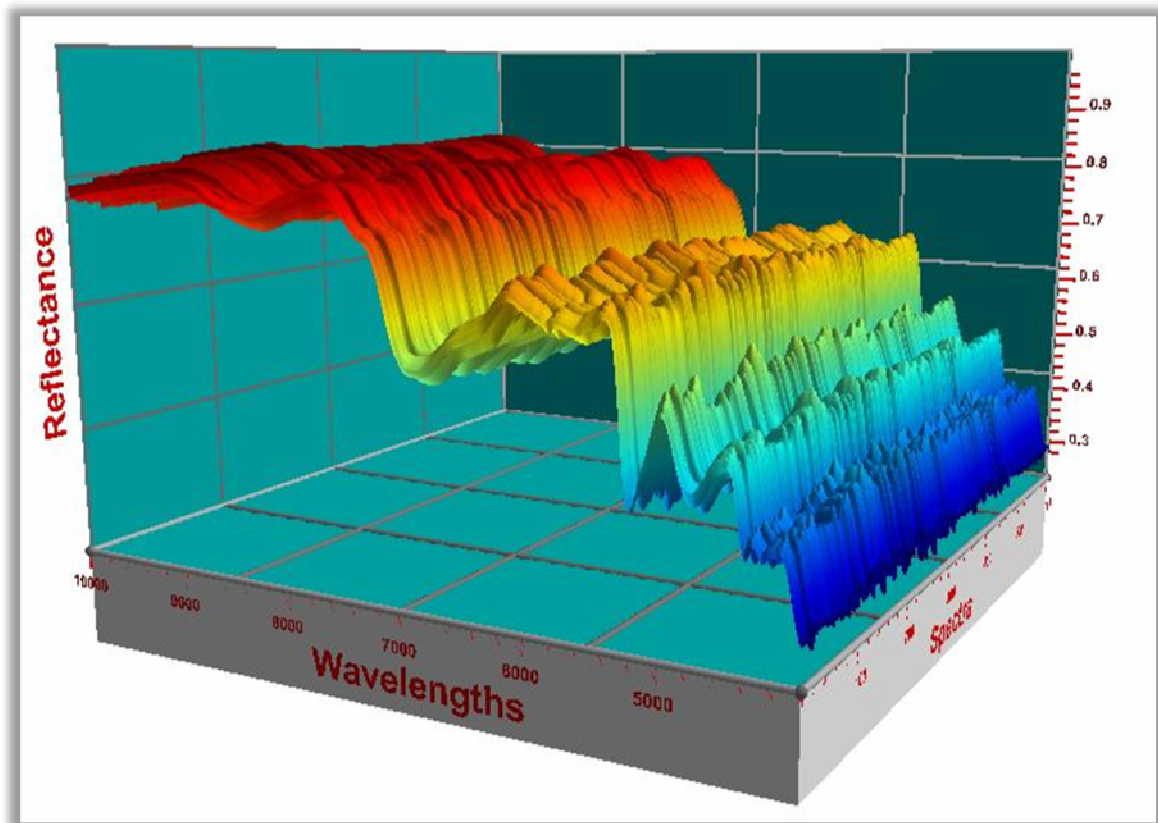


Figura 5 - Espectro tridimensional de todas las muestras usadas en la calibración de densidad

Una vez obtenidos los espectros de todas las muestras, se procede al tratamiento estadístico. Se utiliza el programa del equipo (NIRCal 5.2.3000 de Büchi) que sugiere distintos tratamientos estadísticos posibles, los cuales son evaluados a través del parámetro Q. El valor Q es determinado matemáticamente en función de otros cálculos, conceptualmente definidos como rechazo de valores conocidos, rechazo de valores desconocidos,

consistencia relativa, sesgo de la calibración, validez, comparabilidad, precisión y exactitud. El valor máximo de Q es 1, indicando que la calibración es perfecta (valor solo alcanzable teóricamente).

RESULTADOS

En el caso de la densidad aparente básica el rango de la calibración comprende de 0.366 a 0.642 g/cm³, con un error en la determinación por el método de espectroscopía NIR de 0.017 g/cm³ (correspondiente a 3.2% respecto al promedio del rango), que es indicado en la calibración como Error Estándar de Predicción (Standard Error of Prediction, SEP) (tabla 1). Los espectros con el tratamiento realizado se muestran en la figura 6. mientras que en la figura 7 se observa el ajuste de valor original vs valor predicho.

Tabla 1 – Resultados Datos de la calibración para Densidad Básica

	Densidad Básica	
	Set de Calibración	Set de Validación (Predicción)
Nº de muestras	127	35
Mínimo	0.366 g/cm ³	0.376 g/cm ³
Máximo	0.642 g/cm ³	0.637 g/cm ³
Promedio	0.527 g/cm ³	0.526 g/cm ³
SD	0.049 g/cm ³	0.049 g/cm ³
SEP	0.017 g/cm ³	
Valor Q	0.84	

SD: Desviación Estándar; SEP: Error estándar de Predicción

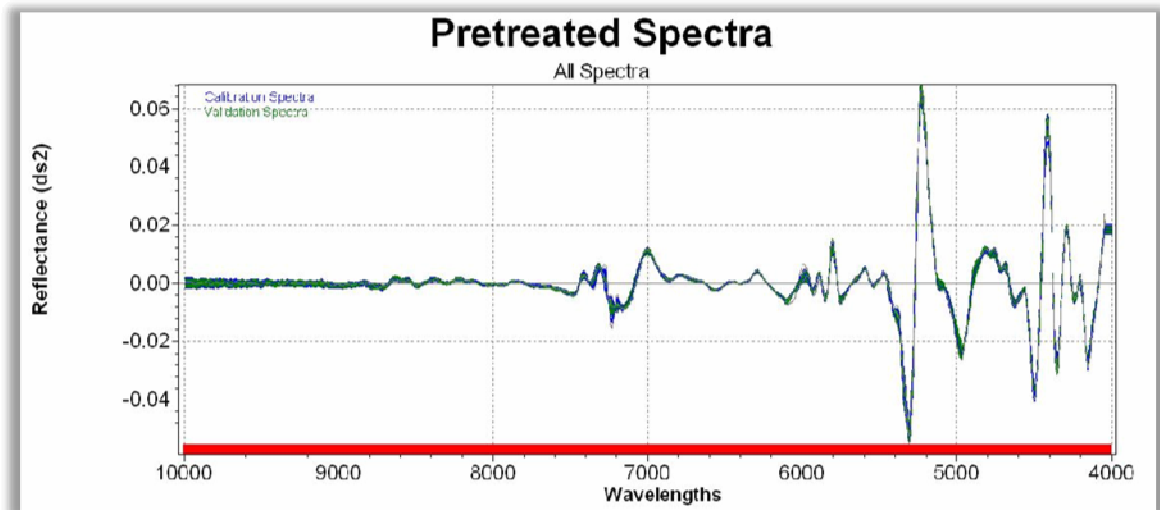


Figura 6 - Espectros pretratados

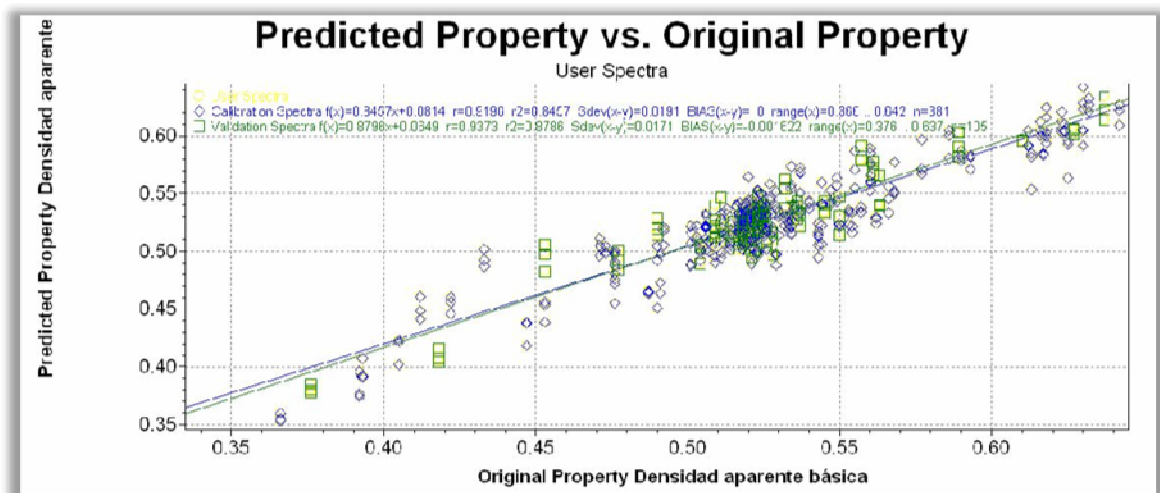


Figura 7 - Ajuste propiedad original vs propiedad predicha para Densidad Aparente Básica

Para el rendimiento bruto (%RB) se indican las condiciones de cocción para las cuales es realizada la calibración (tabla 2); otras condiciones pueden afectar el rendimiento. El rango comienza en 43.7 %RB llegando hasta el 57.4 %RB, con un error en la determinación (SEP) por el método NIR de 0.9 %RB (tabla 3). También se muestra la curva de calibración mediante el ajuste valor original vs valor predicho (figura 8).

Tabla 2 - Condiciones de cocción Kraft

Tiempo subida/a temp máx	90 min / 50 min
Temperatura máx (°C)	165 °C
Sulfidez	25%
Relación licor/madera	3.5 g/g
Factor H	570

Tabla 3 - Resultados de la calibración para Rendimiento Bruto

	Set de Calibración	Set de Validación (Predicción)
Nº de muestras	60	23
Mínimo	43.7 %RB	44.9 %RB
Máximo	57.4 %RB	56.5 %RB
Promedio	50.8 %RB	50.9 %RB
SD	2.6 %RB	3.1 %RB
SEP		0.9 %RB
Valor Q		0.69

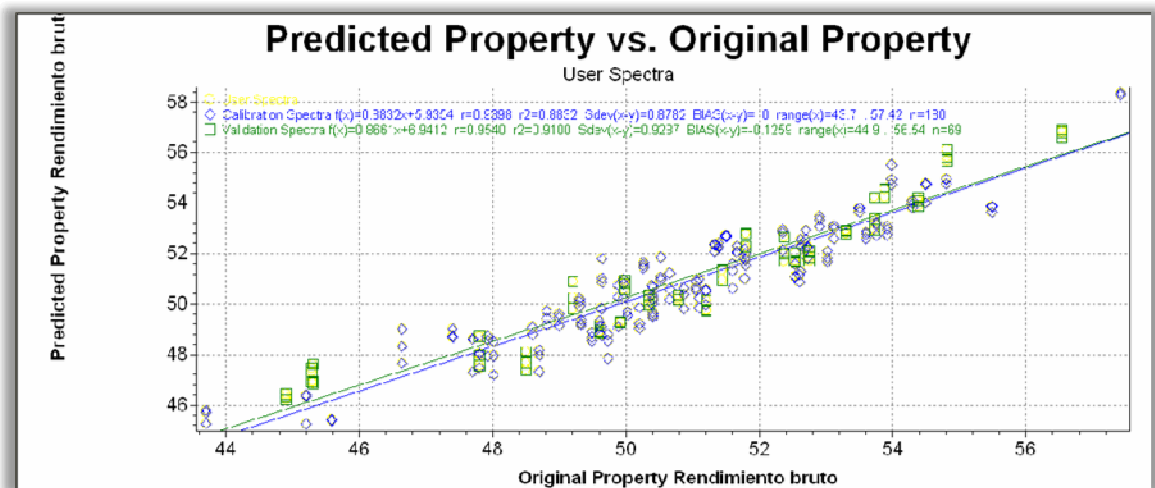


Figura 8 - Valor predicho vs original rendimiento bruto

Uno de los principales desafíos al realizar la curva de calibración es lograr una distribución homogénea de los datos originales en la totalidad del rango. En el caso de las muestras que se han estudiado, se observa mayor concentración de puntos en los rangos medios y menor concentración en los extremos, lo que puede llevar a una disminución de la exactitud en los extremos. Por lo tanto para aquellas muestras cuyos valores predichos pertenezcan a rangos donde las muestras son escasas, será conveniente realizar el análisis por el método convencional. Una vez obtenido el valor por el método convencional, se puede introducir esa muestra en la curva de calibración, mejorándola. Cabe destacar que la curva de calibración continúa ajustándose al agregar nuevas muestras, por lo que el valor del error en la determinación por el método de espectroscopía NIR disminuirá progresivamente. El límite inferior del error por el método NIR podrá ser el correspondiente al del método convencional, que en el caso de la determinación del rendimiento bruto es de 0,46 %RB, mientras que en la determinación de densidad básica es de 2,8 %.

Simultáneamente se está trabajando en el Departamento de Proyectos Forestales en la realización de curvas de calibración más acotadas donde la precisión y exactitud es mayor. Probablemente estas curvas comprometan otros parámetros por falta de variabilidad, lo que se visualiza en un valor menor de Q. Este problema se verá subsanado a medida que se obtengan nuevas muestras que aporten variabilidad dentro del rango establecido.

El futuro de la Espectroscopía NIR en el Departamento de Proyectos Forestales

En el Departamento de Proyectos Forestales, el uso de la Espectroscopía NIR ha sido enfocado en la calibración de propiedades -como Densidad Aparente Básica y Rendimiento Bruto- dado que se dispone de una mayor cantidad de datos. Paralelamente, se está apostando a la puesta a punto de análisis químicos de la madera con el fin de obtener datos para la determinación de otras propiedades de especial importancia en la caracterización de la madera.

Tsuchikawa (2007) publicó una revisión de investigaciones recientes sobre el método de Espectroscopía NIR aplicada a la industria de la madera y el papel. El análisis de los componentes químicos básicos tiene vastas implicaciones sobre la calidad de la madera y por lo tanto, sobre el mejoramiento de la materia prima. Es en este sentido que se apunta a obtener calibraciones que permitan determinar extractivos, porcentaje soluble en soda, porcentaje de lignina Klason, viscosidad, contenido de carbohidratos, contenido de ácidos hexenurónicos, entre otros. Además del análisis químico básico, el método de espectroscopía NIR permite la investigación de propiedades físicas y mecánicas de la madera, y por otra parte puede proveer una técnica útil para el monitoreo de la degradación por hongos de la madera y su modificación. También ha sido demostrada su utilidad para distinguir entre distintos tratamientos de preservación (So et al, 2009).

En conclusión, la espectroscopía NIR es una técnica versátil y eficiente que permite su utilización para una gran cantidad de determinaciones y estudios que contribuirán a un mayor conocimiento. El Departamento de Proyectos Forestales del LATU tanto en Montevideo como en Fray Bentos, y en conjunto con otros actores del complejo forestal, tiene como objetivo desarrollar plenamente esta valiosa técnica.

Bibliografía

Barton II, F.E. 2002: "Theory and principles of near infrared spectroscopy", Spectroscopy Europe 14/1.

Burns, D.A.; Margoshes, M. 1992: "Historical Development", Handbook of Near-Infrared Analysis.

Doldán, J.; Fariña, I.; Tarigo, F. 2008: "Utilización de Eucalyptus spp. alternativas de plantaciones uruguayas para pulpa Kraft", Innotec-LATU Número 3

NIRCal 5.2 Software Manual versión 1.0 2007

Pasquini, C. 2003: "Near Infrared Spectroscopy: Fundamentals, Practical Aspects and Analytical Applications", J. Braz. Chem. Soc., Vol 14, N° 2, 198-219

Schimleck, L.R. 2008: "Near Infrared Spectroscopy: A rapid, non destructive method for measuring wood properties and its application to tree breeding", New Zealand Journal of Forestry Science, Vol 38, Issue 1, 14-35

So, C.L.; Lebow, S. T.; Eberhardt, T. L.; Groom, L. H.; Shupe, T. F. 2009: "Application of near-infrared spectroscopy to preservative-treated Wood", Conference Proceedings Paper Advanced biomass science and technology for bio-based products: Proceedings of the meeting: 2007 May 23-25; Beijing, China. People's Republic of China: Chinese Academy of Forestry: 125-130.

Tsuchikawa, S. 2007: "A review of Recent Near Infrared Research for Wood and Paper", Applied Spectroscopy Reviews, 42:1, 43-71

Wade, J.R., 1993: "Química Orgánica", 2da edición Prentice-Hall Hispanoamérica SA

Wold, S. 1995: "Chemometrics; what do we mean with it, and what do we want from it?", Chemometrics and intelligent laboratory systems 30, 109-115