



NIRS en la determinación de las propiedades de la pasta de papel

Autor: Ana Moral

Institución: Universidad Pablo de Olavide de Sevilla

Otros autores: Elena Cabeza (Universidad Pablo de Olavide de Sevilla); Roberto Aguado (Universidad Complutense de Madrid); Antonio Tijero (Universidad Complutense de Madrid)

Resumen

En la actualidad las propiedades de la pasta y el papel no se pueden cuantificar en la máquina de papel, sino que se deben ensayar fuera de línea, por lo que existe la necesidad de reemplazar algunos de estos análisis. Entre ellos, los concernientes a caracterización de las pastas son los que cobran especial interés ya que, además de los citados inconvenientes, presentan un consumo elevado en reactivos y tiempo para su realización. A su vez, la destrucción de muestras durante el proceso imposibilita la realización de determinaciones posteriores que podrían favorecer el conocimiento de otros parámetros de especial interés.

Una alternativa viable para aumentar la eficiencia y rapidez, así como evitar el consumo de reactivos, es la Espectroscopía del Infrarrojo Cercano (NIRS). Si bien esta técnica se utiliza desde hace años en países industrializados, siendo probada su aplicación en diversos sectores industriales, el uso en el campo de la pasta y papel se encuentra todavía en proceso de desarrollo.

El objetivo de este estudio es evaluar el potencial de la tecnología NIRS como sustituta de ensayos de caracterización de pasta de papel, con el consiguiente ahorro económico y minimización del impacto medioambiental.

Palabras clave: Pasta; NIRS; impacto medioambiental.

Introducción

La Espectroscopía Infrarroja Cercana (NIRS) ha sido empleada como una técnica especializada en numerosos sectores industriales. Entre ellos cabe destacar el análisis de muestras de madera para determinar propiedades físicas y químicas así como para la determinación de cambios estructurales. A diferencia de los procedimientos tradicionales, esta técnica requiere poca cantidad de muestra y el tiempo de análisis es corto.

Debido a la naturaleza compleja de la madera, cuyos constituyentes principales son celulosa, poliosas y lignina, las bandas observadas en el NIR no pueden asignarse a un componente simple, y la interpretación de bandas aisladas en espectros de madera carecen de significado. Razón por la cual el análisis multivariado se usa frecuentemente para correlacionar los datos espectrales con cambios de estructura o propiedades (Bailleres et al., 2002).

La espectroscopia NIR en combinación con quimiometría ha mostrado ser un excelente método para la evaluación de propiedades de la madera y fibra, se ha usado para evaluar propiedades tales como densidad, rendimiento, propiedades físico-mecánicas, proporción de madera dura y blanda en mezclas de astillas, y contenido de resinas en madera (Easty et al., 1990; Michell, 1994; Michell, 1995; Schimleck et al., 2002). NIR-PCA se ha utilizado para clasificar muestras de madera de distinta procedencia (Schimleck et al., 1996; Anti et al., 2000). Asimismo, se ha estudiado el uso de NIR-PLS para determinar el contenido de componentes químicos en especies de Eucalyptus (*E. globulus* y *E. nitens*) (Schimleck et al., 1997). En todos los casos es necesario construir un grupo representativo de muestras y usarlo como un conjunto de datos para calibración.

Si bien en el caso de muestras de madera los estudios son amplios, el uso en el campo de la pasta y papel se encuentra todavía en proceso de desarrollo. Esto cobra especial relevancia debido a que la alta productividad en la industria papelera, así como la evolución hacia la aplicación de procesos respetuosos con el medioambiente (Puig et al., 2008) hace que garantizar la calidad y adecuarse a las especificaciones del producto final suponga un reto tecnológico importante.

Para asegurar las especificaciones de las materias primas, que suelen incorporar diferentes variedades de contaminantes, se requieren controles de calidad rápidos y confiables (Doshi, 1994). Estos contaminantes muchas veces se deben eliminar para garantizar la calidad del producto final. Cuando su eliminación no es viable, es posible descartar ciertas partidas de papel, por lo que es indispensable el uso de un sistema de control adecuado para determinar si una materia prima es aceptable o no lo es. Por lo tanto, para la industria papelera es muy importante disponer de un método rápido para detectar algunos tipos de papel indeseados y así poderlos desechar. Este es un problema complejo debido a la presencia de numerosos componentes en las formulaciones de los acabados, los cuales presentan una contribución multidimensional en las propiedades finales del papel.

En la industria papelera se han aplicado diferentes técnicas espectroscópicas para caracterizar los acabados del papel, entre ellas la espectroscopia Raman o la espectroscopia de rayos X (Vyorykka et al., 2006; Workman 1999, 2001). El objetivo de este estudio es evaluar el potencial de aplicación de la tecnología NIRS en la industria papelera para predecir si la pasta así como el papel resultante cumplen con los requerimientos de calidad del producto final.

1. Espectroscopía NIR

La espectroscopía NIR es una espectroscopía de absorción, es decir que 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 106 nm y se divide en cercano, medio y lejano. La región del infrarrojo cercano (NIR) 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 es especialmente adecuado para el análisis de compuestos orgánicos (Schimleck, 2008)

Precisamente, entre los problemas del análisis 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 (Barton, 2002).

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 a la mejora 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 permitió realizar cálculos complejos involucrados en el análisis multivariado y la quimiometría (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

Es conocido que la espectroscopia infrarroja permite identificar componentes orgánicos (Dena-Aguilar et al., 2011; Nogues et al., 2002), inorgánicos, poliméricos y moléculas biológicas. El papel está compuesto de celulosa, aglutinantes y cargas inorgánicas, entre otros. Pero la mayor parte de las bandas de un espectro de una muestra de papel son debidas a la celulosa, que tiende a enmascarar la información proporcionada por los productos utilizados en el acabado (Stuart, 2004). Ello indica que es requisito indispensable extraer toda la información relevante relacionada con dichos productos.

Tanto la espectrometría FTIR como la NIR proporcionan grandes cantidades de datos por muestra analizada, siendo fundamental el uso de métodos matemáticos apropiados para reducir el número de variables del problema (Bona et al., 2008). En esta fase,

denominada de reducción de dimensiones, se utilizan algoritmos multivariantes que permiten condensar la información relevante contenida en un número elevado de variables iniciales (en el caso de la espectrometría infrarroja son absorbancias o reflectancias para cada longitud de onda) en un número reducido de variables latentes (Cámara et al., 2006).

Estas variables latentes son las utilizadas por el algoritmo de clasificación. Cuando se trabaja con un número muy elevado de variables los algoritmos de clasificación pierden capacidad de generalización a partir de un número crítico de variables para un número fijo de muestras de calibración (Dalla et al., 2011). Además, la etapa de reducción de dimensiones permite minimizar los requisitos computacionales asociados a la resolución del problema.

Por todo lo explicado, el uso de un número reducido de variables latentes es muy práctico. El método clásico para reducir las dimensiones del problema es PCA (análisis de componentes principales). El tratamiento estadístico consiste en el tratamiento del espectro original aplicando conversiones tales como normalizaciones, derivadas primeras y segundas, etc, para posteriormente 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 la 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).

2. NIRS y las propiedades del papel

La metodología a seguir se detalla a continuación:

- Obtención de los espectros infrarrojos NIR. Para cada muestra se obtiene un espectro con centenares o miles de datos espectrales.
- Reducción del número de variables (absorbancias). Para ello se aplica el método clásico PCA (análisis de componentes principales).
- Uso de herramientas quimiométricas para determinaciones cuantitativas.

Se realizan curvas de calibración de varios tipos de papel (papel reciclado y papel de fibra virgen procedente de pino). Una primera parte del trabajo consiste en la determinación de las propiedades por métodos convencionales, para luego poder utilizar esos datos en la calibración.

Los resultados muestran que el caso del papel reciclado no se consigue correlacionar los espectros NIR con las propiedades de las pastas y el papel objeto de estudio. Para el caso del papel de fibra virgen, si se consigue una correlación entre los datos obtenidos por espectroscopía NIR, propiedades de las pastas tales como índice kappa y viscosidad así como propiedades del papel tales como longitud de ruptura, índice de estallido e índice de desgarro.

El sistema propuesto tiene la ventaja de no requerir productos químicos, de utilizar las muestras de pasta y papel sin requerir tratamiento alguno, de tener una elevada velocidad de respuesta y de no dañar las muestras.

Referencias

Anti H., Alexandersson D., Sjöström M. and Wallbacks L. Detection of kappa number distributions in kraft pulps using NIR spectroscopy and multivariate calibration. *Tappi J.* 3:102- 108 (2000)

Bailleres H., Davrieux F. and Ham-Pichavant F. Near infrared analysis as a tool for rapid screening of some major wood characteristics in a Eucalyptus breeding program, *Ann. For. Sci.* 59:479-490 (2002).

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

Bona M.T. and Andres J.M. Reflection and transmission mid-infrared spectroscopy for rapid determination of coal properties by multivariate analysis. *Talanta* 74(4): 998–1007 (2008)

Camara J.S., Alves M.A., Marques J.C. Multivariate analysis for the classification and differentiation of Madeira wines according to main grape varieties. *Talanta* 68(5): 1512-1521 (2006)

Dalla Mura M., Villa A., Benediktsson J. A., Chanussot J., and Bruzzone L., Classification of Hyperspectral Images by Using Extended Morphological Attribute Profiles and Independent Component Analysis, *IEEE Geoscience And Remote Sensing Letters.* 8(3): 542-546 (2011)

Dena-Aguilar J. A., Jauregui-Rincon J., Bonilla- Petriciolet A. et al. Graft copolymerization of poly(acrylonitrile) and vinyl acetate on starch via free radical in solution: synthesis and characterization. *Afinidad* 68(553): 195-202 (2011).

Doshi M., *Recycled Paper Technology. An Anthology of Published Papers* Atlanta, USA: TAPPI Press. 12–8, 67–76, 86–9 (1994)

Easty D., Berben S., De Thomas F. and Brimer J. Near-infrared spectroscopy for the analysis of wood pulp: quantifying hardwood-softwood mixtures and estimating lignin content. *Tappi J.* 10:257-261 (1990).

Michell A. Vibrational spectrometry-a rapid means of estimating plantation pulp wood quality. *Appita* 47:29-32 (1994).

Michell A. Pulpwood quality estimation by near-infrared spectroscopy measurements on Eucalyptus woods. *Appita* 48(6):425-428 (1995).

Nogues F., Carrillo F., Colom X. Characterization of natural cellulose substrates by means of FTIR spectroscopy during an oxidation process. *Afinidad*, 59(498): 104-110 (2002).

Pasquini, C. Near Infrared Spectroscopy: Fundamentals, Practical Aspects and Analytical Applications. *J. Braz. Chem. Soc.* 14(2):198-219 (2003).

Puig R., Rius A., Marti E., Sole M., Riba J., Fullana P. Industrial Ecology in the Catalan Paper Industry. *Afinidad* 65(536):262-268 (2008).

Stuart B. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Chichester, England: John Wiley & Sons (2004).

Schimleck L., Michell A. and Vinden P. Eucalyptus wood classification by NIR spectroscopy and component analysis, *Appita* 49(5):319-324 (1966).

Schimleck L. and French J. Application of NIR spectroscopy to clonal Eucalyptus globulus samples covering a narrow range of pulp yield. *Appita* 55(2):149-154 (2002).

Schimleck L.R. Near Infrared Spectroscopy: A rapid, non destructive method for measuring wood properties and its application to tree breeding", *New Zealand J. of Forest. Sci.* 38(1):14-35 (2008).

Vyorykka J., Fogden A., Daicic J., Ernstsson M. and Jaaskelainen A.-S. Characterization of Paper Coatings – Review and Future Possibilities, *Proc. of the 9th TAPPI Advanced Coating Fundamentals Symposium*, Turku, Finland, 41-46 (2006).

Wold, S. Chemometrics; what do we mean with it, and what do we want from it?". *Chem. and intell. lab. sys.* 30:109-115 (1995).

Workman J.J. Review of Process and Non-invasive Near-Infrared and Infrared Spectroscopy. *App Spect Rev.* 34(1&2):1 – 89 (1999)

Workman J.J., *Infrared and Raman Spectroscopy in Paper and Pulp Analysis*, *App. Spect. Rev.* 36(2&3):139–168 (2001).