

# ESPECTROSCOPIA ATR-FTIR DE CELULOSA: ASPECTO INSTRUMENTAL Y TRATAMIENTO MATEMÁTICO DE ESPECTROS

## ATR-FTIR spectroscopy of cellulose: instrumental aspect and mathematical treatment of spectra

Héctor J. Contreras Q.<sup>1</sup>, Hugo A. Trujillo P.<sup>1</sup>, Gerardo Arias O.<sup>1</sup>, José L. Pérez C.<sup>1</sup>, Ezequiel Delgado F.<sup>1</sup>  
[hecont@gmail.com](mailto:hecont@gmail.com) / [htrujillo\\_06@hotmail.com](mailto:htrujillo_06@hotmail.com) / [geraarias68@hotmail.com](mailto:geraarias68@hotmail.com) / [jlpasaquimi@hotmail.com](mailto:jlpasaquimi@hotmail.com) / [ezedelfor@gmail.com](mailto:ezedelfor@gmail.com)

Recibido: marzo 25, 2010 / Aceptado: diciembre 03, 2010 / Publicado: diciembre 10, 2010

**RESUMEN.** La celulosa es uno de los compuestos más abundantes de la naturaleza, y tiene una gran variedad de aplicaciones industriales, por lo que ocupa un lugar destacado en el ámbito de los productos forestales; sin embargo, su análisis es una labor complicada, debido a su estructura supramolecular. Entre las técnicas que se utilizan para estudiar este carbohidrato se encuentra la espectroscopía FTIR de reflectancia total atenuada (ATR-FTIR), que permite analizar la muestra directamente, sin tratamiento previo, y lo más importante, sin molerla para elaborar pastillas de KBr. De esta manera es posible obtener espectros de celulosa, que siguen presentando el problema de la espectroscopía FTIR convencional: hay traslape de bandas, lo que dificulta la caracterización. Esta situación puede superarse mediante el tratamiento matemático de los espectros, concretamente con la deconvolución. Se encontró que los mejores parámetros para este proceso son  $\gamma = 5.00$  y una longitud de 85%, que al aplicarse a la región de grupos OH ( $3600$  a  $3200\text{ cm}^{-1}$ ) muestra bandas que permiten distinguir entre muestras cristalinas ( $3305\text{ cm}^{-1}$ ) de las que presentan una estructura menos ordenada ( $3485\text{ cm}^{-1}$ ).

**PALABRAS CLAVE:** Resolución de espectros, deconvolución, realce de estructura fina, cristalinidad de celulosa.

**ABSTRACT.** Cellulose is one of the most abundant compounds in nature, and has a wide variety of industrial applications, so it figures prominently in the field of forest products. However, their analysis is a challenging task due to its supramolecular structure. Among techniques used to study this carbohydrate, attenuated total reflectance FTIR spectroscopy (ATR-FTIR) is quick, easy and allows analyzing the sample directly without pretreatment (no KBr pellets needed). Thus, it is possible to obtain cellulose spectra, which still present the problem of conventional FTIR spectroscopy: there is overlap of bands, making it difficult to characterize the sample. This can be overcome by the mathematical treatment of spectra, in particular by deconvolution. It was found that the best parameters for this process are  $\gamma = 5.00$  and a length of 85% applied to the region of OH groups ( $3600$  to  $3200\text{ cm}^{-1}$ ). Deconvoluted spectra show bands that could distinguish between crystalline samples ( $3305\text{ cm}^{-1}$ ) of those with less ordered structure ( $3485\text{ cm}^{-1}$ ).

**KEYWORDS:** Spectral resolution, deconvolution, Fine-structure enhancement, Cellulose crystallinity.

## INTRODUCCIÓN

En el campo de los productos forestales se ha tenido un interés especial en el estudio de la celulosa, dado que es la base para bienes de consumo tan diversos como papel, fibras y películas sintéticas (celulosa regenerada) [1], excipientes farmacéuticos (celulosa microcristalina), y mediante modificación química pueden obtenerse desde espesantes para pinturas y cosméticos (carboximetilcelulosa) hasta emulsificantes para alimentos (hidroxipropilcelulosa), por mencionar algunas de las aplicaciones [2]. Por todo esto, la celulosa tiene gran valor industrial.

Para optimizar el aprovechamiento de este recurso, así como para investigar nuevas aplicaciones, es importante contar con técnicas adecuadas de caracterización; sin embargo, la determinación de la estructura

<sup>1</sup> Departamento de Madera, Celulosa y Papel “Ing. Karl Augustin Grellman”, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Universidad de Guadalajara. Carretera Guadalajara-Nogales Km. 15.5, Las Agujas, 45200 Zapopan, Jal., México.  
<http://dmcyp.cucei.udg.mx>

de un polisacárido, incluyendo aspectos supramoleculares, es con frecuencia una tarea compleja. Por lo regular, la celulosa y sus derivados se analizan mediante resonancia magnética nuclear (RMN), espectroscopía electrónica para análisis químico (ESCA, *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*) y espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) [3,4].

La espectroscopía FTIR es siempre una opción a considerar porque requiere de equipos que son relativamente comunes tanto en los laboratorios de universidades como en los de la industria, brinda una gran cantidad de información relacionada con la conformación molecular, estructura cristalina (polimorfismo) y la naturaleza de los puentes de hidrógeno en la celulosa (que dan origen a su estructura supramolecular) [5]. Sin embargo, es común que en los espectros de macromoléculas las bandas se traslapen, con lo que se tornan bastante anchas y con una resolución muy pobre, lo que limita la caracterización. Este problema puede atacarse de dos maneras:

1. *Instrumental*. Aquí se incluye una mejor preparación de la muestra, uso de compuestos modelo, equipos más sensibles y desarrollo de nuevas técnicas de análisis [5]. En este último punto ha habido progresos notables gracias al desarrollo de la espectroscopía FTIR de reflectancia total atenuada (ATR, *Attenuated Total Reflectance*).
2. *Tratamiento matemático de los espectros*. El software con el que cuentan los equipos permite la implementación de algoritmos para separar las bandas individuales que componen una banda ancha; a este trabajo se le llama *postespectroscopía* [6]. Entre las técnicas más comunes en esta categoría están la deconvolución [7], espectroscopía derivativa [5] y sustracción espectral. También pueden elaborarse otro tipo de algoritmos, como en el caso del realce de estructura fina [8].

La espectroscopía ATR-FTIR es simple, directa, flexible y especialmente adecuada para el estudio de la celulosa y sus derivados, pues permite el estudio de superficies *in situ* [4]. La técnica consiste en el paso de un haz de radiación infrarroja (IR) a través de un cristal transparente al IR y de alto índice de refracción, sobre el que está colocada la muestra. En su paso a través del cristal, el haz IR incidente se refleja varias veces y la superficie de la muestra absorbe parte de la radiación a frecuencias características; por lo tanto, un requerimiento de vital importancia es que haya el contacto adecuado entre el cristal y la muestra [9].

Anteriormente, para la caracterización por FTIR, la celulosa se molía y se preparaban pastillas de KBr, lo que obviamente daña su estructura supramolecular, y en la mayoría de la literatura sobre el tema los espectros se han obtenido de esta manera [5,10-13]. Con la técnica de ATR-FTIR es posible un estudio más completo de las propiedades estructurales y supramoleculares de la celulosa, al no tener que moler la muestra y en consecuencia no modificar o destruir la estructura cristalina. Además, la técnica de ATR-FTIR es idónea para el análisis químico de fibras celulósicas modificadas superficialmente, pues además de permitir el análisis de la superficie, lo hace hasta una profundidad de unas cuantas micras, con lo que se ignora el grueso del material que no se ha alterado [9].

En cuanto a la etapa de postespectroscopía, el método preferido es la deconvolución, pues la espectroscopía derivativa cambia completamente la forma del espectro y en algunos casos los números de onda ya no corresponden a los del espectro original. Por su parte, la sustracción espectral se utiliza para enfatizar pequeñas diferencias entre espectros similares o en la búsqueda de componentes desconocidos del espectro de una mezcla o de un material modificado químicamente [7].

Con base en lo ya expuesto, el objetivo de esta investigación es considerar tanto el aspecto instrumental

(preparación de la muestra) como el tratamiento matemático de espectros (deconvolución y realce de estructura fina) para obtener la mayor cantidad de información posible en la caracterización de celulosa mediante espectroscopía ATR-FTIR.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Se analizó papel filtro Whatman, Grado 42, para análisis químico cuantitativo, acondicionado a 25°C y 35% de humedad relativa (las condiciones de operación del espectrofotómetro); este papel filtro es celulosa de alta pureza, por lo que se usa ampliamente no sólo para procesos de separación en el laboratorio, sino también como sustrato para reacciones de modificación de celulosa. Para fines de comparación también se analizó una pulpa industrial de pino, grado disolución, producida por la compañía CYDSA, de Monterrey, N.L. México, de la que se hicieron a mano hojas según la técnica T-205 sp-02 [14].

### Preparación de las muestras

Al ser en principio una lámina de fibras de celulosa, casi cualquier papel es poroso; se consideró que esto podría implicar un problema en la espectroscopía ATR-FTIR, pues no se tendría el contacto requerido entre la muestra y el cristal. Aunque los aditamentos para ATR-FTIR tienen una prensa incorporada, no se tenía la certeza que la presión ejercida fuera suficiente. Puede obtenerse una hoja de papel con una superficie más lisa si se prensa antes de llevar a cabo el análisis; de hecho, es una operación rutinaria en la fabricación de papel a nivel industrial, y recibe el nombre de calandreado [15]. Por este motivo, y con el fin de estudiar el efecto de la presión en la resolución de los espectros, se consideró conveniente que las hojas de papel filtro y de pulpa fueran sometidas a presiones de 50, 100, 150, 300 y 450 kg/cm<sup>2</sup> en periodos de 0 a 60 minutos en una prensa hidráulica construida específicamente para este propósito.

### Obtención de espectros ATR-FTIR

Tres muestras de cada celulosa (papel filtro y pulpa industrial), acondicionadas y prensadas, se analizaron en un espectrómetro Perkin-Elmer, modelo Spectrum GX, usando aditamento PIKE MIRacle de reflectancia total atenuada horizontal (HATR) de reflexión simple y con cristal de diamante. Este cristal absorbe radiación infrarroja de aproximadamente 2300 a 1800 cm<sup>-1</sup>, por lo que no es útil en esta región; la celulosa no presenta bandas de absorción en dicho intervalo, por lo que no representa ninguna limitación utilizar cristal de diamante. Se obtuvieron espectros de 4000 a 700 cm<sup>-1</sup> con una resolución de 4.00 cm<sup>-1</sup> y 32 barridos. Para asegurar un buen contacto entre la muestra y el cristal de diamante, el aditamento cuenta con una prensa, que siempre se mantuvo fija para ejercer la presión máxima, 50 kg/cm<sup>2</sup>. A los espectros obtenidos se les corrigió la línea base y se normalizaron utilizando el software Spectrum de Perkin-Elmer, versión 3.02.01 [16].

### Tratamiento matemático de los espectros

La deconvolución, suavizado, operaciones espectrales y realce de estructura fina también se llevaron a cabo utilizando el software del espectrofotómetro. La deconvolución es la aplicación de una función de ponderación al interferograma que permite estrechar las bandas, con lo que mejora la resolución. La función que se aplica es [16]:

$$D(\gamma, x) = 4\gamma x$$

donde  $\gamma$  es la variable de ponderación (toma valores entre 0 y 100) y  $x$  son los datos del interferograma. Al aumentar  $\gamma$  se produce el estrechamiento de las bandas, sin embargo este aumento no puede hacerse de manera arbitraria, pues con un valor demasiado alto se tienen los siguientes problemas [16]:

1. Aparecen lóbulos laterales que pueden confundirse con pequeñas bandas que estaban traslapadas. Esto se llama *sobredeconvolución*.
2. Se incrementa el ruido, por lo que debe aplicarse una función de suavizado; ésta se controla con un parámetro llamado longitud (que va de 0 a 95). También se debe seleccionar un filtro para la forma del suavizado, que puede ser boxcar (datos ideales) o Bessel (datos reales).

La deconvolución es una rutina interactiva, pues debe encontrarse la combinación más apropiada de sus parámetros ( $\gamma$  y longitud), para lograr una mejora en la resolución del espectro evitando la sobredeconvolución. Para las muestras analizadas en esta investigación se determinó que se obtienen buenos espectros con  $\gamma = 5.0$ , longitud de 85% y filtro Bessel.

En el software de los espectrofotómetros se cuenta con *calculadoras espectrales*, que permiten restar, sumar y multiplicar espectros por valores constantes, u otros espectros. Esto permite el desarrollo de algoritmos para aumentar la resolución, como es el caso del realce de estructura fina (FES, *Fine Enhancement Spectra*) [8]. En este método se aplica la fórmula

$$FES(\lambda) = S(\lambda) - WF(\lambda) \times SS(\lambda)$$

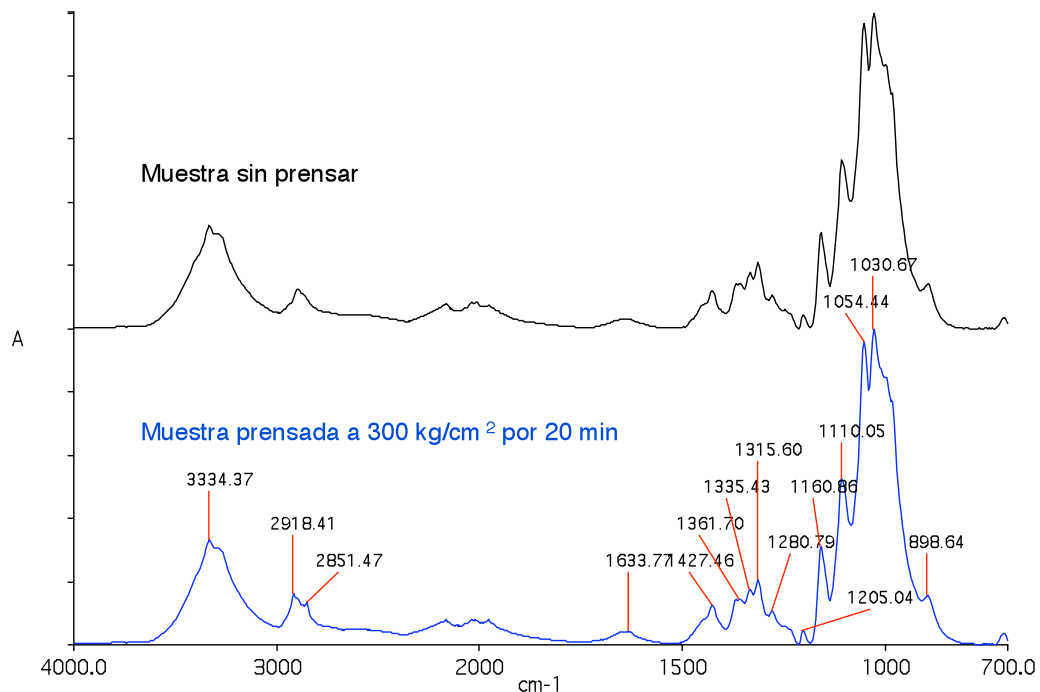
en donde  $S(\lambda)$  es el espectro original,  $WF(\lambda)$  es un factor de ponderación, menor a uno y  $SS(\lambda)$  es el espectro suavizado.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De las condiciones de prensado que se investigaron, se obtuvo el mejor resultado con 300 kg/cm<sup>2</sup> y un tiempo de 20 minutos (ver Apéndice). Con fines comparativos, en la Figura 1 se muestran los espectros de muestras de papel filtro sin prensar y prensadas; son espectros característicos de celulosa, pudiéndose ubicar con facilidad las bandas de vibración de enlaces C–H<sub>2</sub> (2918, 2851, 1427 y 1315 cm<sup>-1</sup>), C–H (1360 y 1280 cm<sup>-1</sup>), C–O (1054 y 1030 cm<sup>-1</sup>), C–O–C (1160 cm<sup>-1</sup>) y O–H (banda ancha entre 3600 y 3200 cm<sup>-1</sup>, así como bandas en 1335 y 1205 cm<sup>-1</sup>). A 898 cm<sup>-1</sup> se tiene la vibración del grupo del carbono anomérico de carbohidrato, C<sub>1</sub>–H, y en 1635 cm<sup>-1</sup> la banda correspondiente a agua adsorbida [11]. Las diferencias entre los espectros de la figura 1 son mínimas, pudiendo apreciarse a 2918 y 2851 cm<sup>-1</sup>, en la región de los enlaces C–H<sub>2</sub>; no obstante, esta pequeña diferencia permite distinguir entre vibraciones asimétricas (2918 cm<sup>-1</sup>) y simétricas (2851 cm<sup>-1</sup>) de dichos enlaces [11].

Para estimar mejor el efecto de la presión en la resolución, en la Figura 2 se muestran los espectros obtenidos de muestras prensadas a 300 kg/cm<sup>2</sup> (la presión que dio mejores resultados) a tiempos de 10, 20 y 30 min. Aquí se nota más claramente el efecto benéfico de la presión en las bandas de los enlaces C–H, y que el tiempo más adecuado es 20 min. Sin embargo, la región de interés fundamental para la caracterización de la estructura cristalina de la celulosa mediante FTIR es la de los grupos OH, en la que pueden encontrarse vibraciones de puentes de hidrógeno intramoleculares e intermoleculares [11,12]. En este caso, no se tienen diferencias en absoluto (Fig. 2), por lo que puede concluirse que para la celulosa el

prensado adicional no mejora sustancialmente la resolución. Esto no significa que no deba aplicarse presión sobre la muestra, sino que la presión de 50 kg/cm<sup>2</sup> ejercida por la prensa del equipo al momento de obtener el espectro es suficiente para obtener buenos resultados.

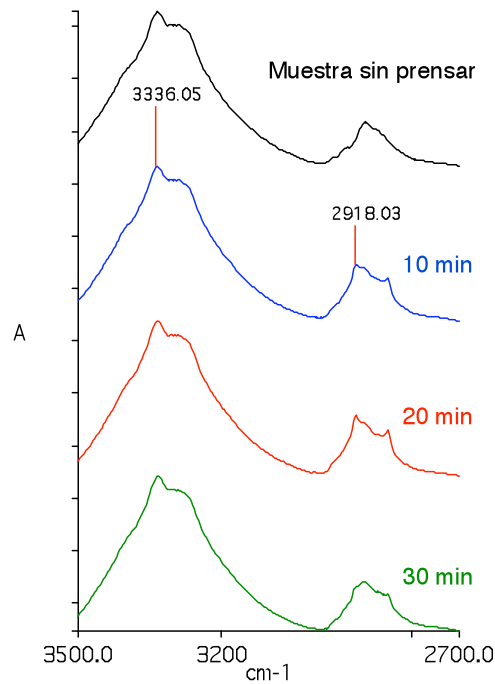


**Figura 1.** Espectros de papel filtro Whatman sin prensar (arriba) y prensado 20 min a 300 kg/cm<sup>2</sup> (abajo).

En la figura 3 se muestran los espectros de papel filtro y pulpa grado disolución. No hay muchas diferencias, pudiendo mencionarse que la banda de grupos OH (3600 a 3200 cm<sup>-1</sup>) es más ancha, y el cambio en la intensidad de las bandas de 995 cm<sup>-1</sup> (vibración C–O), 1365 cm<sup>-1</sup> (C–H), y 1645 cm<sup>-1</sup> (agua adsorbida).

Las pulpas grado disolución son el punto de partida para productos de celulosa regenerada (los más comunes son celofán y rayón), y como su nombre lo indica, la celulosa se disuelve, posteriormente se hace pasar por un orificio o ranura y se precipita, con lo que se obtiene un material con forma de filamento o película [15]. La pulpa analizada en este estudio es de pino, lo que implica un proceso de pulpeo que aunado a las exhaustivas etapas de purificación que requiere, afecta negativamente la estructura cristalina. En contraste, el papel filtro Whatman se fabrica de algodón [17], que es celulosa prácticamente pura, por lo que las etapas de purificación no son tan severas.

Estas diferencias en el origen y tratamiento de la celulosa hacen que se tengan diferencias importantes: en el papel filtro se tiene celulosa que retiene gran parte de la estructura cristalina presente en la celulosa nativa; en contraste, la celulosa de la pulpa es menos ordenada, tiene un empaquetamiento menos denso y permite que se pueden acomodar más moléculas de agua. Por lo tanto, la banda a 1645 cm<sup>-1</sup>, común a ambas muestras, es un poco más intensa en la muestra de pulpa; así pues, esta banda puede dar una idea sobre la cristalinidad de la celulosa, aunque no es el único indicador.



**Figura 2.** Espectros de papel filtro

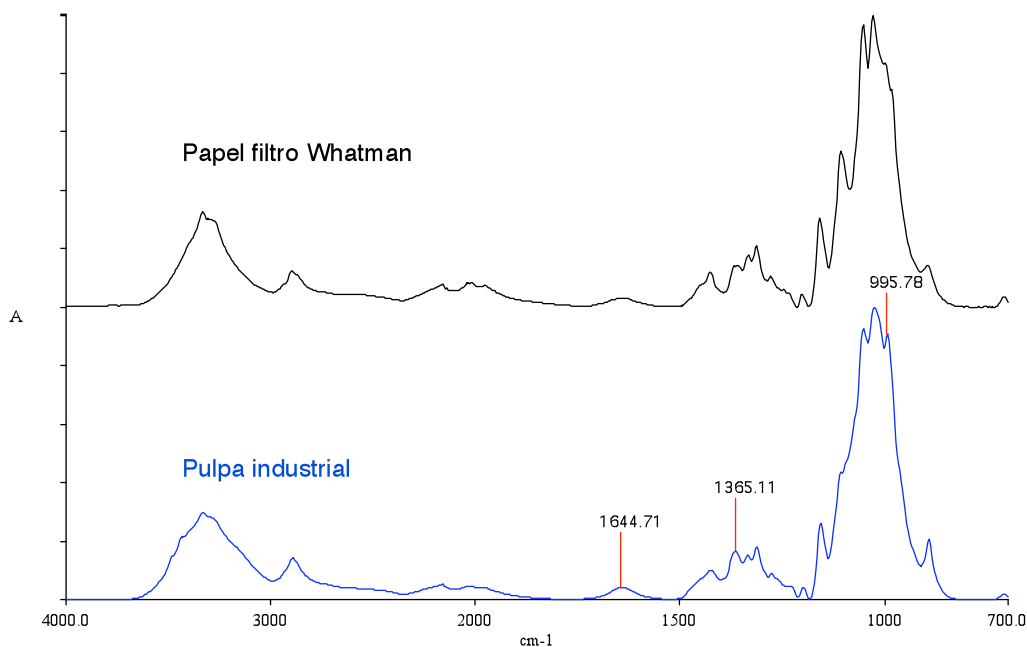
sin prensar, y prensados a  $300 \text{ kg/cm}^2$  por 10, 20 y 30 min.

Whatman en la región de 3500 a 2700

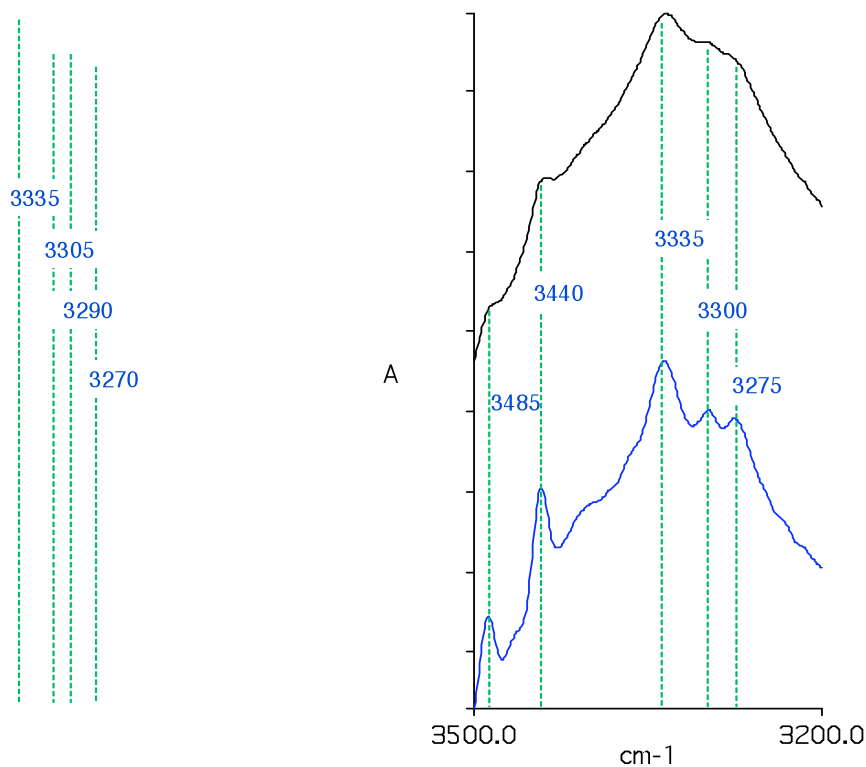
Para obtener información más concluyente sobre las diferencias en las estructuras cristalinas, los espectros de papel filtro Whatman y pulpa grado disolución se sometieron a deconvolución en el intervalo de 3500 a  $3200 \text{ cm}^{-1}$  (Fig. 4).

Es evidente que la deconvolución mejora notablemente la resolución, pasando en el papel filtro de dos bandas anchas en el espectro original ( $3335$  y  $3290 \text{ cm}^{-1}$ ) a cuatro bandas bien delimitadas ( $3335$ ,  $3305$ ,  $3290$  y  $3270 \text{ cm}^{-1}$ ) y tres de menor intensidad ( $3405$ ,  $3370$  y  $3226 \text{ cm}^{-1}$ ). Estas últimas no serán tomadas en cuenta porque el proceso de deconvolución aumenta el ruido, y aunque se ha aplicado un suavizado (el parámetro de longitud), estas bandas no logran delimitarse claramente.

Por su parte, la pulpa grado disolución muestra cinco bandas, tres de ellas aproximadamente en las mismas posiciones que el papel filtro ( $3335$ ,  $3300$  y  $3275 \text{ cm}^{-1}$ ). Hay diferencias, que eran ya evidentes desde el espectro sin deconvolucionar (Fig. 4), que muestra una forma diferente en la banda de grupos OH: es más ancha. Resaltan en las diferencias las bandas a  $3485$  y  $3440 \text{ cm}^{-1}$ , así como el patrón bimodal en el intervalo de  $3315$  a  $3250 \text{ cm}^{-1}$ , que en el papel filtro presenta tres bandas.



**Figura 3.** Espectros de papel filtro Whatman y pulpa industrial grado disolución. Muestras sin prensar.



**Figura 4.** Deconvolución (abajo) de papel filtro Whatman (izquierda) y pulpa industrial grado disolución (derecha) en la región de grupos OH.

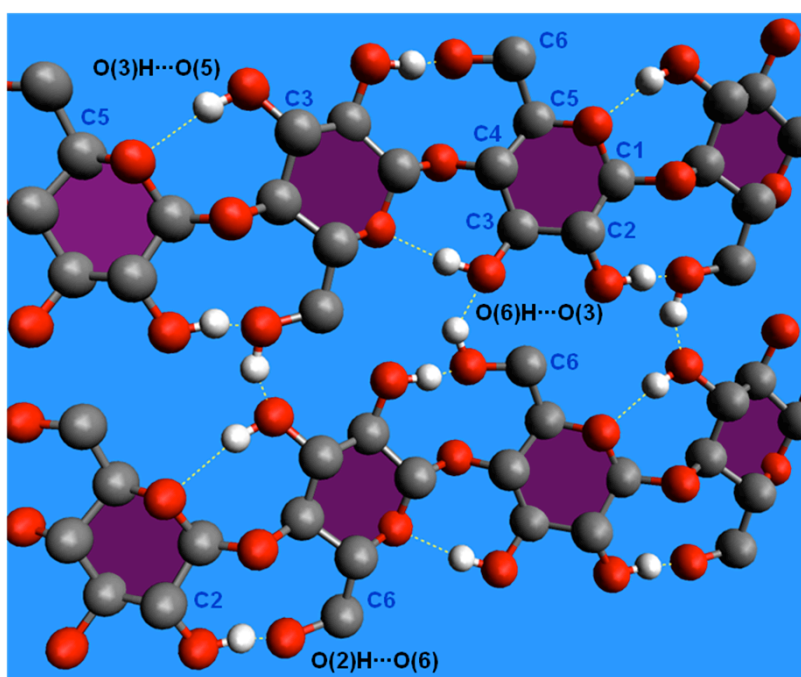
La banda a  $3270\text{ cm}^{-1}$  en el papel filtro, y a  $3275\text{ cm}^{-1}$  en la pulpa grado disolución, se asigna a un puente de hidrógeno intermolecular entre el hidrógeno del grupo OH en el carbono 6 (se representa C6) en la unidad

de glucosa de una cadena de celulosa y el oxígeno del grupo OH en el C3 de otra unidad de glucosa perteneciente la cadena adyacente [10], que en la nomenclatura convencional se escribe  $O(6)H\cdots O(3)$  y se muestra en la figura 5.

En cuanto a los puentes de hidrógeno intramoleculares, a  $3335\text{ cm}^{-1}$  se tiene la presencia de  $O(3)H\cdots O(5)$ , banda que es la más intensa en ambas muestras de celulosa [10]. Respecto al puente de hidrógeno  $O(2)H\cdots O(6)$ , en la literatura se reporta que su banda se encuentra en el intervalo de  $3410$  a  $3460\text{ cm}^{-1}$  [13]; esta banda no se aprecia en el papel filtro, pero si en la pulpa ( $3440\text{ cm}^{-1}$ ), e incluso es muy pronunciado.

En el papel filtro se tiene evidencia de mayor cristalinidad debido a la banda en  $3305\text{ cm}^{-1}$ , inexistente en la pulpa, y que corresponde a puentes de hidrógeno intermoleculares en el plano cristalográfico 101 [13]. En contraste, la pulpa muestra una banda importante en  $3485\text{ cm}^{-1}$ , asignada a grupos hidroxilo unidos intramolecularmente en celulosa de baja cristalinidad [18].

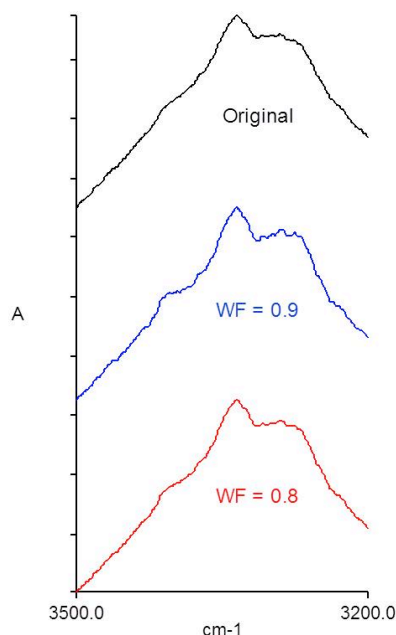
En ambas muestras aparece una banda a aproximadamente  $3300\text{ cm}^{-1}$ , que por lo regular aparece al analizar muestras sólidas que contienen agua, y que puede comprobarse si se tiene además una banda entre  $1630$  y  $1650\text{ cm}^{-1}$  [19], como es el caso de las muestras analizadas. Este es un resultado normal para papeles y pulpas, que siempre tienen algo de humedad.



**Figura 5.** Dos cadenas adyacentes de celulosa mostrando el puente de hidrógeno intermolecular  $O(6)H\cdots O(3)$ , y los dos intramoleculares:  $O(3)H\cdots O(5)$  y  $O(2)H\cdots O(6)$  (figura realizada con el software para química computacional Avogadro [20]).

El realce de estructura fina, con un factor de ponderación de 0.9 no produce un aumento importante en la resolución del espectro (Fig. 6). Se probó, con fines comparativos, un factor de ponderación menor,  $WF = 0.8$ , que tampoco dio resultado satisfactorio. Puede concluirse, por lo menos en el caso de la celulosa, que este algoritmo no es adecuado, y tal vez lo sea para estructuras menos complejas que este polisacárido.





**Figura 6.** Aumento de la resolución en la región 3500 a 2700  $\text{cm}^{-1}$  mediante realce de estructura fina en papel filtro Whatman con diferentes factores de ponderación.

## CONCLUSIONES

El análisis de celulosa mediante ATR-FTIR, junto con la deconvolución del espectro, es una técnica rápida, sencilla y no destructiva que permite la caracterización del material sin un tratamiento previo, y que posibilita además diferenciar entre muestras con diferentes grados de cristalinidad. Esto es útil porque en la amplia gama de aplicaciones de la celulosa se hace uso desde un material de alta pureza y cadena larga (fibras para aplicaciones especiales), hasta celulosa de bajo peso molecular y con menos orden en su estructura, como es el caso del rayón y el celofán.

Las bandas de principal interés deberán ser la de 3305  $\text{cm}^{-1}$  (muestras con mayor cristalinidad) y 3485  $\text{cm}^{-1}$  (muestras con estructura menos ordenada), en el espectro deconvolucionado, pues de otra manera no se pueden visualizar. También deberá revisarse con atención, en el espectro sin tratamiento matemático, la banda entre 1630 y 1650  $\text{cm}^{-1}$ , asignada a agua adsorbida, pues entre menos cristalina sea una muestra de celulosa, con mayor facilidad puede acomodar en su estructura moléculas de agua [21]. Así, a menor cristalinidad, mayor intensidad en esta banda.

La técnica también es viable para caracterizar derivados de celulosa, fibras modificadas químicamente, e incluso otro tipo de carbohidratos.

## REFERENCIAS

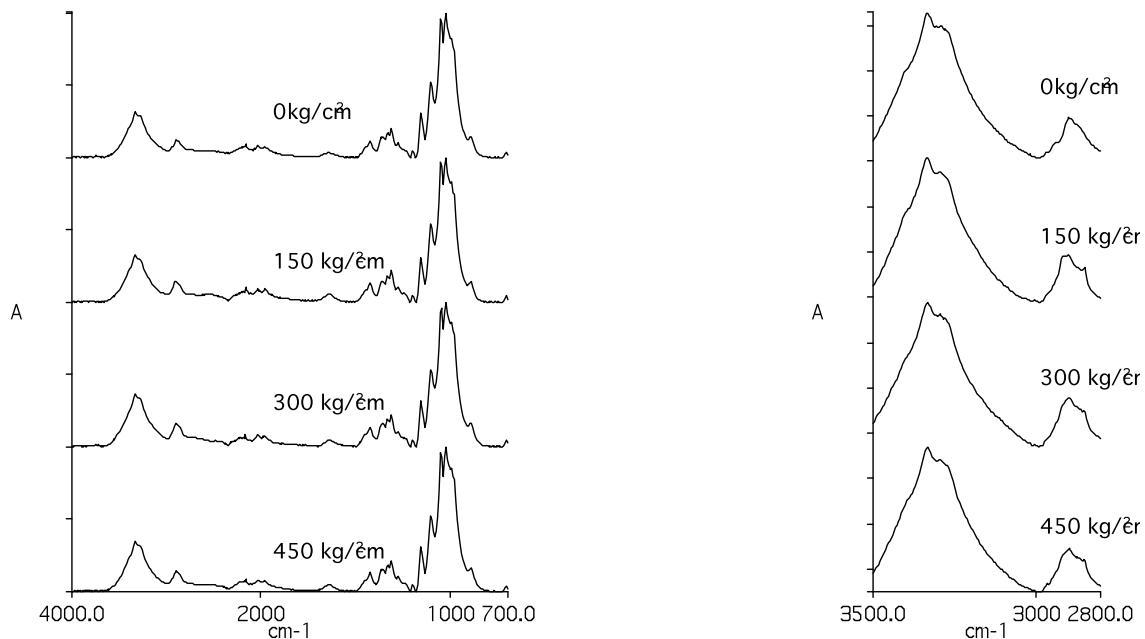
1. French A.D., Bertoniere N.R., Brown R.M., et al. (2003). Cellulose. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. Kroschwitz J.I., Howe-Grant M. (Eds.), 360-394. John Wiley & Sons, U.S.A.
2. Sjöström E. (1993). *Wood Chemistry: Fundamentals and Applications*, 2nd Edition. 169-189. Academic Press, Inc., San Diego, CA, U.S.A.
3. Horii F. (2001). Structure of Cellulose: Recent Developments in its Characterization. *Wood and Cellulosic Chemistry*. Hon D.N.S., Shiraishi N. (Eds.), 2nd Edition, 83-107. Marcel Dekker, Inc., U.S.A.
4. Stenius P., Vuorinen T. (1999). Direct Characterization of Chemical Properties of Fibers. *Analytical Methods in Wood Chemistry, Pulping and Papermaking*. Sjöström E., Alén R. (Eds.), 149-231. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany.
5. Michell A.J., Higgins H.G. (2002). *Infrared Spectroscopy in Australian Forest Products Research*, CSIRO Forestry and Forest Products, Australia.
6. Faix O., Patt R., Beinhoff O. (1987). Grundlagen und Anwendung von FTIR-Spektroskopie bei der Herstellung und Analyse von Zellstoffen. *Das Papier* **41** (12): 657-663.
7. Faix O. (1992). Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Methods in Lignin Chemistry*. Lin S.Y., Dence C.W. (Eds.), Springer-Verlag, Berlin, Germany.
8. Barth A. (2000). Fine-Structure Enhancement - Assessment of a Simple Method to Resolve Overlapping Bands in Spectra. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **56** (6): 1223-1232.
9. Pemble M.E., Gardner P. (2009). Vibrational Spectroscopy from Surfaces. *Surface Analysis – The Principal Techniques*. Vickerman J.C., Gilmore I.S. (Eds.), 2nd Edition, 333-390. John Wiley & Sons Ltd., U.K.
10. Fengel D., Jakob H., Strobel C. (1995). Influence of the Alkali Concentration on the Formation of Cellulose-II Study by X-Ray Diffraction and FTIR Spectroscopy. *Holzforschung* **49** (6): 505-511.
11. Fengel D., Ludwig M. (1991). Möglichkeiten und Grenzen der FTIR-Spektroskopie bei der Charakterisierung von Cellulose. Teil 1. Vergleich von verschiedenen Cellulose-fasern und Bakterien-Cellulose. *Das Papier* **45** (2): 45-51.
12. Fengel D. (1992). Characterization of Cellulose by Deconvoluting the OH Valency Range in FTIR Spectra. *Holzforschung* **46** (4): 283-288.
13. Fengel D. (1993). Influence of Water on the OH Valency Range in Deconvoluted FTIR Spectra of Cellulose. *Holzforschung* **47** (2): 103-108.
14. Technical Association of Pulp and Paper Industry, U.S.A. (2002). *T-205 sp-02 Forming Handsheets for Physical Tests of Pulp*.
15. Patt R., Kordsachia O., Süttinger R., et al. (2005). Paper and Pulp. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry [Electronic Release]*. Bohnet M., Brinker C.J., Clemens H., et al. (Eds.), 7th Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim.
16. Perkin-Elmer, Inc., (2000). *Spectrum* [Software]. Version 3.02.01.
17. Whatman, Ltd. (2009). *Cellulose Filters*. <<http://www.whatman.com/CelluloseFilters.aspx>> Consultado: 24 marzo 2010.
18. Kondo T. (2005). Hydrogen Bonds in Cellulose and Cellulose Derivatives. *Polysaccharides: Structural Diversity and Functional Versatility*. Dumitriu S. (Eds.), 69-98. Marcel Dekker, Inc., New York, U.S.A.
19. Socrates G. (1994). *Infrared Characteristics Group Frequencies*, John Wiley & Sons, Ltd., Great Britain.
20. Open Source Project, (2009). *Avogadro* [Software]. Version 1.0.0. <[http://avogadro.openmolecules.net/wiki/Main\\_Page](http://avogadro.openmolecules.net/wiki/Main_Page)> Consultado: 24 marzo 2010.
21. Fengel D., Wegener G. (1989). *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*, Walter de Gruyter, New York, NY, U.S.A.

## APÉNDICE

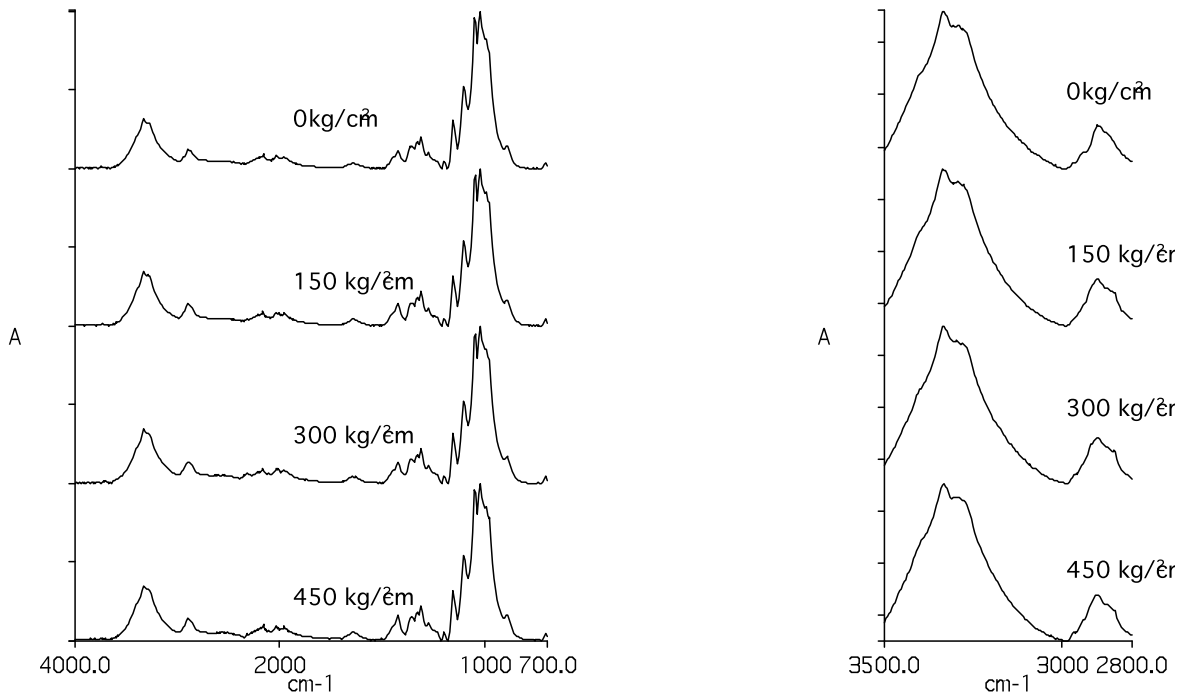
En las figuras A-1 a A-4 se muestran los espectros obtenidos de muestras de papel filtro sometidas a diversos tratamientos de prensado; no se incluyen los resultados de 50 y 100 kg/cm<sup>2</sup> porque los espectros son esencialmente idénticos al de la muestra sin prensar. A primera vista todos los espectros son aparentemente iguales, las diferencias son mínimas y para apreciarlas se muestra en la parte derecha de cada figura una ampliación de la región de 3500 a 2800 cm<sup>-1</sup>. Esto es así por dos razones:

1. La banda más importante para caracterizar la estructura cristalina celulosa es la de los grupos hidroxilo (3600 a 3200 cm<sup>-1</sup>). Es fácil advertir que en todos los espectros de las figuras A-1 a A-4 estas bandas son iguales, por lo que mediante el prensado de las muestras no se mejora la resolución.
2. Las diferencias que se observan en los espectros están en la región de los enlaces C-H<sub>2</sub> (2920 a 2850 cm<sup>-1</sup>). Sin embargo, no es una región importante para la caracterización de celulosa, por lo que la mejora de estas bandas no es trascendente.

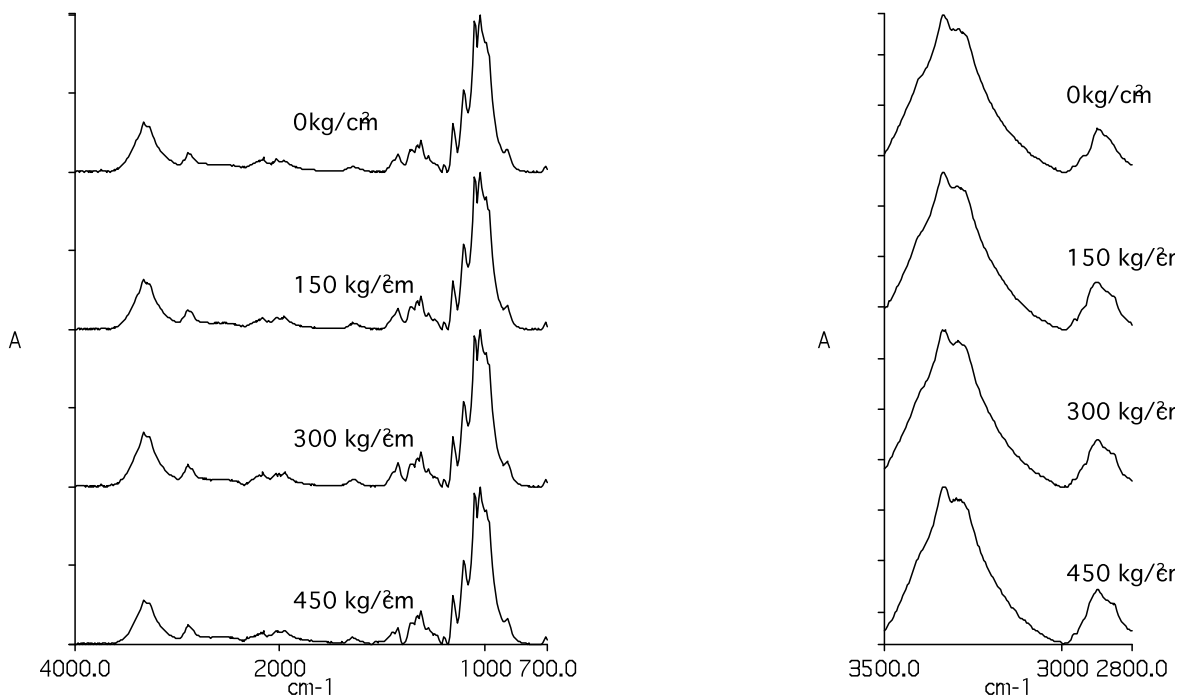
Si se considera la región de los enlaces C-H<sub>2</sub>, se tienen los mejores resultados entre los 15 y 30 minutos con presiones de 150 y 300 kg/cm<sup>2</sup> (Figuras A-1 y A-2). Presiones más altas y tiempos de prensado largos disminuyen la resolución de los espectros y aumentan el ruido, lo que indica que la estructura cristalina de la celulosa comienza a verse afectada (Figuras A-3 y A-4). Por esta razón, se estudió con más detalle el intervalo de tiempo entre 15 y 30 minutos, encontrándose los mejores resultados, con base siempre en la banda C-H<sub>2</sub>, a un tiempo de 20 minutos. En la figura A-5 se incluye una ampliación de la región C-H<sub>2</sub> para un tiempo de 20 minutos con diferentes presiones; de estos espectros puede concluirse que las mejores condiciones son 20 minutos a 300 k/cm<sup>2</sup>. En la figura 2, sección “resultados y discusión”, se incluye el resultado para 10, 20 y 30 minutos a 300 kg/cm<sup>2</sup>. No debe perderse de vista que el prensado no mejora la resolución de las zonas de interés para la caracterización de la estructura cristalina de la celulosa.



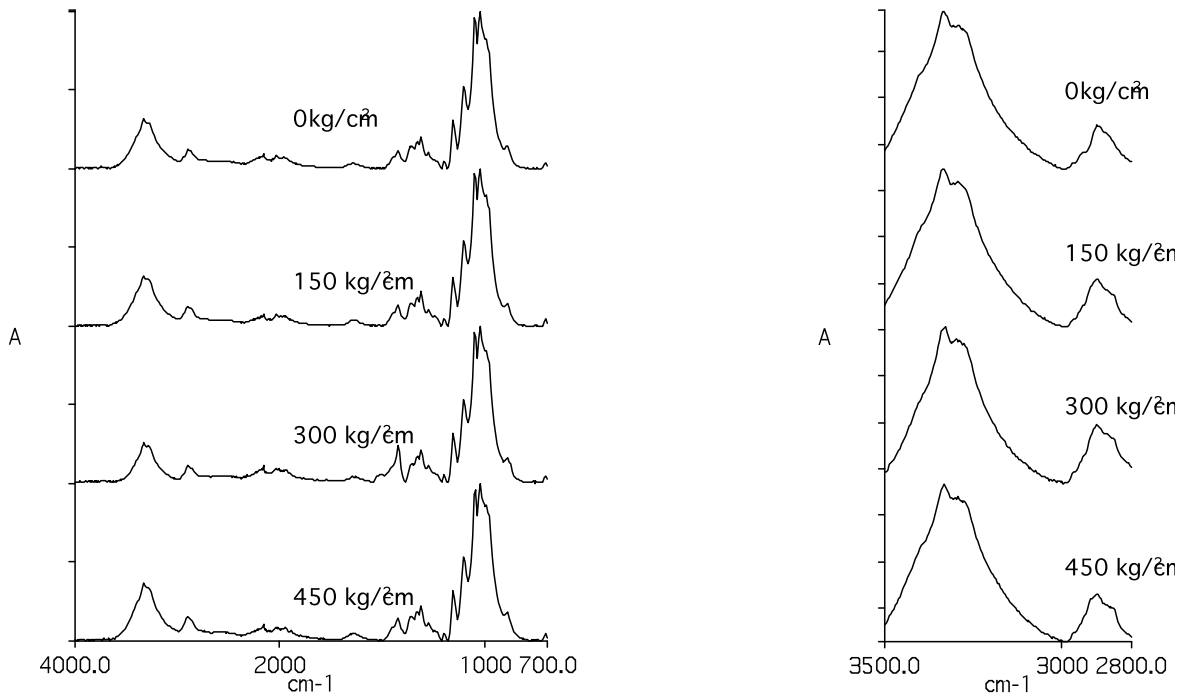
**Figura A-1.** Espectros de papel filtro sin prensar (izquierda, arriba, 0 kg/cm<sup>2</sup>) y de muestras sometidas a diferentes presiones por un tiempo de 15 minutos (izquierda). A la derecha se incluye una ampliación de la región comprendida entre 3500 y 2800 cm<sup>-1</sup>.



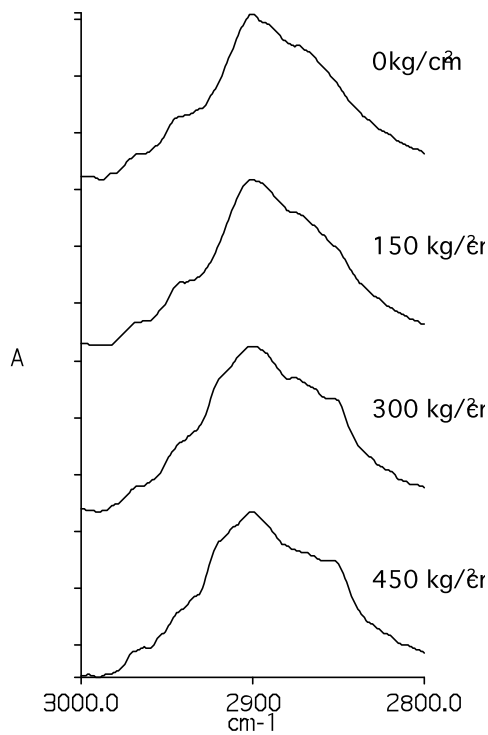
**Figura A-2.** Espectros de papel filtro sin prensar (izquierda, arriba, 0 kg/cm<sup>2</sup>) y de muestras sometidas a diferentes presiones por un tiempo de 30 minutos (izquierda). A la derecha se incluye una ampliación de la región comprendida entre 3500 y 2800 cm<sup>-1</sup>.



**Figura A-3.** Espectros de papel filtro sin prensar (izquierda, arriba, 0 kg/cm<sup>2</sup>) y de muestras sometidas a diferentes presiones por un tiempo de 45 minutos (izquierda). A la derecha se incluye una ampliación de la región comprendida entre 3500 y 2800 cm<sup>-1</sup>.



**Figura A-4.** Espectros de papel filtro sin prensar (izquierda, arriba, 0 kg/cm<sup>2</sup>) y de muestras sometidas a diferentes presiones por un tiempo de 60 minutos (izquierda). A la derecha se incluye una ampliación de la región comprendida entre 3500 y 2800 cm<sup>-1</sup>).



**Figura A-5.** Región entre 3000 y 2800 cm<sup>-1</sup> de espectros de papel filtro sin prensar (arriba, 0 kg/cm<sup>2</sup>) y de muestras sometidas a diferentes presiones por un tiempo de 20 minutos.