

PIRÓLISIS ANALÍTICA Y ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA PARA EL ESTUDIO DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA MADERA

DRA. ESTHER ÁLVAREZ GODOY,¹ DR. JOSÉ CARLOS DE CARVALHO RODRIGUES,²
M. SC. ANA MARTINS ALVES³ Y DR. DANIEL ÁLVAREZ LAZO¹

¹ Universidad de Pinar del Río. Calle Martí 270 esq. a 27
de Noviembre, Pinar del Río, Cuba, estheral@af.upr.edu.cu

² Instituto de Investigación Científica Tropical. Portugal,
jocarod@isa.utl.pt

³ ISA. Universidad Técnica de Lisboa, Portugal, analves@isa.utl.pt

RESUMEN

La creciente búsqueda de madera de elevada calidad, con menor variabilidad de sus propiedades y mayor rendimiento, coloca una gran presión al nivel del desarrollo sustentable del bosque, que pasa entre otros por el mejoramiento cualitativo del leño. En este sentido se desarrollan actualmente proyectos de mejoramiento genético, esencialmente orientados para la obtención de materia prima de mejor calidad para la industria de pasta para papel. En los programas de mejoramiento, en que es necesario el análisis de muchas muestras, la introducción de parámetros, como la composición química de la madera, induce al desarrollo de métodos expeditos de caracterización, reproducibles y de bajo costo; una vez que los métodos tradicionales son lentos, requieren mucha mano de obra y son de elevado costo. En este trabajo se utilizaron diversas técnicas para la caracterización química de la madera de Pinus caribaea var. caribaea procedente de tres localidades de la provincia de Pinar del Río (Cajálbana, Marbajita y Malas Aguas), Cuba. Fueron determinados los extractivos en tres disolventes (diclorometano, etanol y agua); se utilizó la pirólisis analítica para la determinación del contenido y la calidad de la lignina

ABSTRACT

The growing wooden search of high quality, with smaller variability of its properties and bigger yield, places a great pressure at the level of the sustainable development of the forest that goes among others by the qualitative improvement of the log. In this sense they are developed projects of genetic improvement at the moment, essentially guided for the matter obtaining it prevails of better quality for the industry of pasta for paper. In the programs of improvement in that it is necessary the analysis of many samples, the introduction of parameters like the chemical composition of the wood, induce to the development of expedite methods of characterization, reproducibles and of low cost, once the traditional methods are slow, they require a lot of manpower and they are of high cost. In this work diverse techniques were used for the chemical characterization of the wood of Pinus caribaea var. caribaea coming from three towns of the Pinar del Río (Cajálbana, Marbajita and Malas Aguas), Cuba. The extractive were determined in three solvents (diclorometane, ethanol and water); the analytic pyrolysis was used for the determination of the content and the quality of the lignina (h/g) and of the ratio cP-cH. The

(h/g) y de la relación $cP\text{-}cH$, y se utilizó la espectroscopía en el infrarrojo próximo (NIR) para estimar y/o correlacionar las propiedades químicas que fueron determinadas por diferentes métodos. El análisis estadístico no reportó diferencias significativas para los parámetros estudiados entre las localidades.

Palabras claves: pirólisis analítica, NIR, lignina, extractivos, *Pinus caribaea*.

INTRODUCCIÓN

En los programas de mejoramiento, en que se hace necesario el análisis de muchas muestras, la introducción de parámetros como la composición química de la madera induce al desarrollo de métodos expeditos de caracterización, reproducibles y de bajo costo, una vez que los métodos tradicionales son lentos, requieren mucha mano de obra y son de elevado costo.

La pirólisis analítica es una técnica degradativa que consiste en la transformación de compuestos complejos en una mezcla de productos volátiles por degradación térmica en ausencia de oxígeno. La separación de aquellos productos de la pirólisis por cromatografía gaseosa y su identificación por espectrometría de masa permiten obtener información estructural de los compuestos originales y el conocimiento de sus proporciones relativas. Este análisis ha sido encarado, esencialmente, desde el punto de vista cualitativo, para efectos comparativos de ligninas y para su clasificación. La pirólisis analítica presenta como ventajas la simplicidad de preparación de las muestras (secado y molida), la rapidez de ejecución y la cantidad reducida de muestra necesaria, asocia-

the near infrared spectroscopy (NIR) was used to estimate or to correlate the chemical properties that were determined by different methods. The statistical analysis didn't report significant differences for the parameters studied among the towns.

Key words: *analytic pyrolysis, NIR, lignin, extractives, Pinus caribaea.*

da al hecho de que los principales productos de la pirólisis ya estarán identificados, lo que hace de ella una técnica con buen potencial para la caracterización estructural y cuantitativa de materiales lignocelulósicos.

La espectroscopía en el infrarrojo cercano (NIR) es una de las técnicas más utilizadas para la caracterización de materiales lignocelulósicos, entre ellos la madera. La ventaja que presentan estos métodos radica en el hecho de que una vez que es establecida una curva de calibración de confianza, para una especie dada, es posible efectuar un gran número de determinaciones en un plazo corto de tiempo [Rodrigues, 1998]. Además de esto, la técnica es de rápida ejecución y requiere de pequeñas cantidades de muestra. Por esta razón está clasificada como una *técnica no destructiva* [Shenk *et al.*, 1981].

Pinus caribaea var. *caribaea* es la especie maderera más abundante en la provincia de Pinar del Río, mostrando diferencias en distribución y crecimiento para los distintos sitios de plantación. Para establecer un mejor manejo de la especie y la utilización de este recurso maderero con

finés industriales, es importante conocer la variación de las propiedades químicas, referidas a los contenidos de polisacáridos y lignina según las localidades de procedencia.

Con el presente trabajo se pretende dar a conocer resultados novedosos en la aplicación de métodos no destructivos al estudio de la madera, particularmente la aplicación de la pirólisis analítica y la espectroscopía en el infrarrojo para el análisis cuantitativo de la composición química de la madera de *Pinus caribaea* var. *caribaea* de tres localidades de la provincia de Pinar del Río.

MATERIALES Y MÉTODOS

Para el estudio se utilizaron 44 muestras de madera de *Pinus caribaea* var. *caribaea*, provenientes de tres localidades de la provincia de Pinar del Río: Cajálbana, Marbajita y Malas Aguas. Las muestras fueron molidas en un molino de cuchillas Retsch modelo SM 2000, y posteriormente en un molino Thomas, y se obtuvieron partículas de 1 mm que fueron debidamente envasadas en bolsas plásticas para ser utilizadas en la determinación de la composición química de la madera. Fue utilizada 2 g de la fracción de 40-60 mesh de cada muestra para la determinación de extractivos mediante extracciones sucesivas con diclorometano, acetona y agua. Las extracciones fueron efectuadas en equipo Soxhlet de 25 mL con balón 250 mL y 150 mL de cada disolvente.

Para la pirólisis analítica se pesaron entre 200 y 210 mg de cada una de

las muestras anteriormente seleccionadas y libres de extractivos. Se secaron en estufa durante aproximadamente 12 h a 60°C, y se mantuvieron en un desecador con pentóxido de difósforo hasta ser molidas. La molida de las 44 muestras fue efectuada en un molino de esferas vibratorio Mixer Mill MM200 de la marca Restch durante 30 min. Se pesaron 75 ± 2 µg de cada muestra molida en una barqueta de cuarzo, con una balanza Mettler AT21 con precisión de 1 µg. La pirólisis fue efectuada en una cámara de pirólisis de la marca Chemical Data System (CDS) 1000 acoplada a un cromatógrafo gaseoso modelo HP 5890 serie II, a través de una interface calentada a 265°C. El pirolisado fue separado en una columna capilar DB1701 de 60 m con 0,25 mm de diámetro interno y 0,25 µm de espesor. Las condiciones del cromatógrafo gaseoso fueron las siguientes: inyector a 250°C, detector a 280°C y un split de 1/20. Los productos de la pirólisis fueron detectados por un detector de llama (GC-FID). La cuantificación de los productos de la pirólisis se basó en las áreas de sus picos. Con los resultados fueron determinados los siguientes parámetros: proporción h/g (p-hidroxifenilo/guaiacilo), proporción cP/cH (marcadores das pentosas/hexosas) y contenido de lignina (Py-lignina), calculado como el cociente entre la sumatoria de las áreas de los productos h y g y la sumatoria de las áreas de todos los productos identificados ($c + cP + cH + g + h$). Para cada muestra se hicieron tres ensayos de pirólisis, y las repeticiones nunca fue-

ron efectuadas en el mismo día. La lignina se determinó además por el método tradicional (lignina Klason), TAPPI T15-os-58.

Para el tratamiento estadístico de los resultados se utilizó el análisis de regresión que permitió estudiar la relación entre una variable dependiente y uno o varios regresores.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la *Tabla 1* se presentan los resultados de la cuantificación de extractivos para las muestras de las tres localidades. Las sustancias apolares son las que más abundan en la madera y se corrobora en este es-

tudio. Por sitio se observa que el contenido total es mayor en Malas Aguas. Al análisis estadístico no existen diferencias significativas entre localidades para ninguno de los disolventes estudiados ni para el total de sustancias extraíbles (*Anexo 1*).

En la *Tabla 2* se presentan los valores promedio del contenido de lignina obtenidos para las tres localidades estudiadas. Malas Aguas es la localidad que muestra el valor promedio más elevado para el contenido de Py-lignina con el 25,7%, posiblemente debido a la presencia de leño de reacción. Por el análisis estadístico no se observan diferencias significativas para las localidades (*Anexo 2*).

TABLA 1
Contenido de extractivos por localidades

Localidad	Diclorometano			Etanol			Agua			Total de extractivos		
	$\bar{X}$	SD	CV	$\bar{X}$	SD	CV	$\bar{X}$	SD	CV	$\bar{X}$	SD	CV
Cajálbana	1,4	0,3	24,0	0,7	0,2	21,6	0,8	0,1	10,5	2,9	0,5	15,7
Marbajita	2,0	0,8	41,6	0,9	0,4	40,4	0,9	0,2	17,3	3,9	1,2	31,4
Malas Aguas	2,8	2,2	78,5	0,9	0,2	26,1	1,0	0,2	19,3	4,6	2,3	49,3

TABLA 2
Variación del contenido de Py-lignina por localidades

Localidad	Lignina por pirólisis		
	$\bar{X}$	SD	CV
Cajálbana	24,9	0,8	3,4
Marbajita	24,8	1,5	6,1
Malas Aguas	25,7	1,3	5,0

En la *Tabla 3* se muestran los resultados sobre la calidad de la lignina, expresada por la relación h/g, los cuales se obtuvieron del análisis de los pirogramas para las tres localidades. Por el análisis estadístico no se observan diferencias significativas

para las localidades (*Anexo 3*). Las muestras estudiadas presentan un valor promedio de la relación h/g de 0,050, inferior al encontrado para *Pinus taeda* (0,140) [Fengel y Wegener, 1984] y para *Pinus pinaster* (0,061) [Alves, 2004].

TABLA 3
Variación de la relación h/g por localidades

Localidad	Relación h/g		
	$\bar{X}$	SD	CV
Cajalbana	0,047	0,003	6,2
Marbajita	0,052	0,004	7,8
Malas Aguas	0,053	0,008	14,4

En la *Fig. 1* se muestra un pirograma típico de los que fueron obtenidos para la especie *Pinus caribaea* var. *caribaea*, donde están señalizados los picos más importantes. Los resultados derivados del análisis de todos los

pirogramas se tradujo en los cálculos de los contenidos de los grupos de compuestos más importantes, como ya se explicó. Se obtuvieron pirogramas semejantes a los obtenidos para otras especies de coníferas.

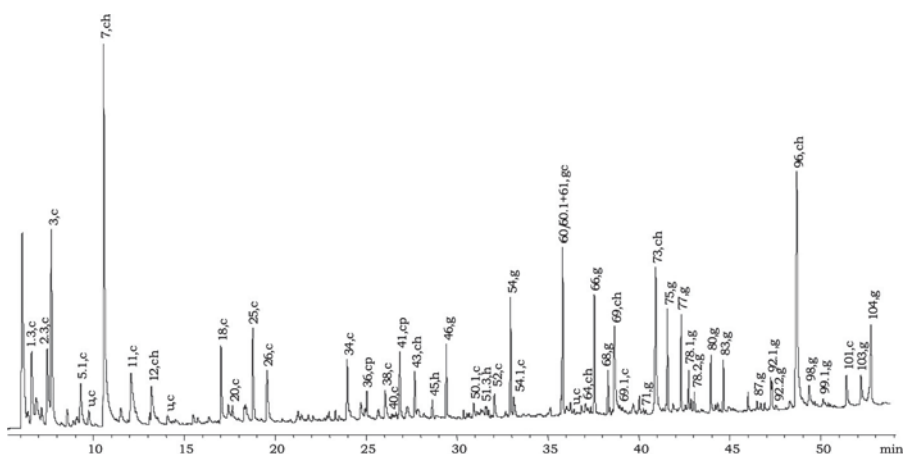


Fig. 1. Pirograma tipo de madera de *Pinus caribaea* var. *caribaea*.

En la Fig. 2 se comparan los resultados para la especie *Pinus caribaea* var. *caribaea* con los de otras especies de coníferas por Alves (2004). Los resultados que permiten caracterizar la

relación cP/cH fue obtenida de los pirogramas, y aparecen en la Tabla 4. Al análisis estadístico no se observan diferencias significativas entre localidades (Anexo 3).

TABLA 4
Variación de la relación cP/cH por localidades

Localidad	Relación cP/cH		
	$\bar{X}$	SD	CV
Cajalbana	9,0	0,5	5,8
Marbajita	9,7	1,7	17,4
Malas Aguas	10,2	1,2	11,3

La espectroscopia en el infrarrojo cercano constituye una herramienta muy útil para estudios de la madera, y fue utilizada en este trabajo para corroborar los resultados en la cuantificación de extractivos y los cálculos referidos al total de lignina y su calidad expresada como la relación h/g y para la relación cP/cH, mediante la pirólisis analítica,

obteniéndose las correlaciones que aparecen en las Figs. 3 y 4.

El contenido de lignina Klason fue determinado usando el modelo obtenido por espectroscopia de infrarrojo próximo (Fig. 5), que mostró un R^2 satisfactorio, lo que permite la estimación de lignina Klason a través de los resultados por pirólisis.

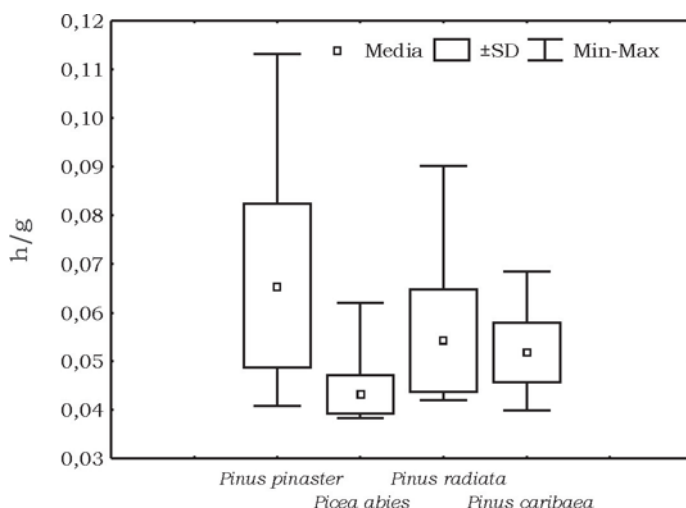
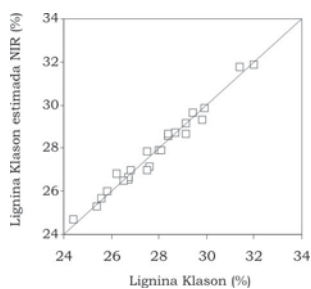
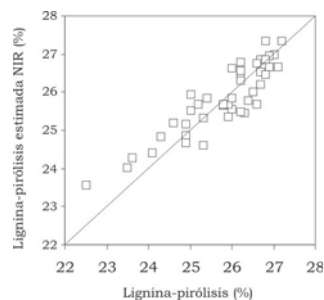


Fig. 2. Comparación de la relación h/g de madera de *P. caribaea* var. *caribaea* con otras pináceas.

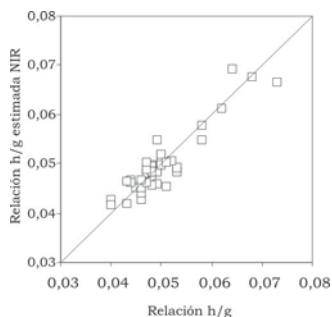


(a)

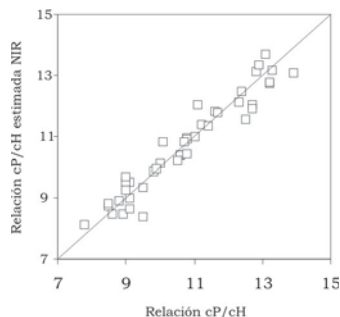


(b)

Fig. 3. Relación entre los valores estimados por el modelo de validación cruzada y los valores de lignina (a) lignina Klason; (b) Py-lignina



(a)



(b)

Fig. 4. Relación entre los valores estimados por el modelo de validación cruzada y los valores h/g y cP/cH (a) relación h/g (b), relación cP/cH.

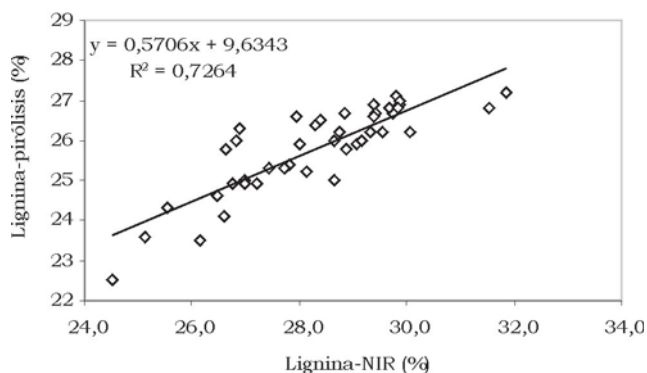


Fig. 5. Relación entre los porcentajes de lignina Klason estimados por NIR con los de Py-lignina.

CONCLUSIONES

- Se utilizó la pirólisis analítica para determinar el contenido de lignina, la calidad de la lignina en términos de la relación h/g y caracterizar los polisacáridos en función de la relación cP/cH. El contenido de lignina obtenido por pirólisis analítica es como promedio el 2% inferior al valor obtenido por el método Klason; no obstante, el contenido de lignina Klason puede ser obtenido a través de pirólisis analítica por regresión lineal simple.
- Se utilizó la espectroscopia de infrarrojo cercano para estimar y/o correlacionar los contenidos de extractivos, lignina, relación h/g y relación cP/cH en las muestras de madera. Se obtuvieron buenos modelos de calibración para la mayor parte de las determinaciones efectuadas. En cuanto a la relación cP/cH, fue la que mostró los mejores resultados para las determinaciones por pirólisis.
- En el trabajo realizado no se muestran diferencias significativas para los contenidos de extractivos, lignina, ni para las relaciones h/g y cP/cH entre las localidades.

BIBLIOGRAFÍA

- ALVES, A. M.: «Caracterização da composição química da madeira de pinheiro bravo (*Pinus pinaster* Aitan) por pirólise analítica», Dissertação de Mestrado, Universidade Técnica de Lisboa, Instituto Superior de Agronomia, 2004.
- FENGEL, D.; G. WEGENER: *Wood: Chemistry, ultrastructure, Reactions*, Walter de Gruyter & Co., Berlin, 1984.
- GALLETTI, G.: «Analytical Pyrolysis of Lignocellulose, Pulp and Paper Biotechnology», Curso Comett II ca 8490, Forbitech, 1995.
- MEIER, D.; O. FAIX: «Pyrolysis-Gas Chromatography-Mass Spectrometry of Lignin», *Methods in Lignin Chemistry*, S. Lin y C. Dance (Ed.), Springer, Berlín, Nueva York, 1992, pp. 177-199.
- MOLDOVEANU, S. C.: «Analytical Pyrolysis of Natural Organic Polymers. Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry», *Elsevier* 20:3-6, 1998.
- PEREIRA, H.; J. GRAÇA; J. C. RODRIGUES: «Wood Chemistry in Relation to Quality», *Wood Quality and its Biological Basis*, 2003, pp. 53-86.
- RODRIGUES, J. C.: «Caracterização da composição química da madeira de *Eucalyptus globulus* Labill. por espectroscopia de infravermelho e pirólise analítica», Dissertação de Doutoramento, Universidade Técnica de Lisboa, Instituto Superior de Agronomia, 1998.
- SHENK, J. ET AL.: «Description and Evaluation of a Near Infrared Reflectance Spectro-Computer for Forage and Grain Analysis», *Crop Sci.* 21:355-358, 1981.

ANEXO 1

Análisis de varianza para total de extractivos

<i>Origen de la variación</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Media de la suma de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>P</i>
Entre localidades	2	7,53	3,76	1,63	0,24
Residual	12	27,68	2,31		

Diferencias significativas $p < 0,05$.

ANEXO 2

Análisis de varianza para contenido de lignina

<i>Origen de la variación</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Media de la suma de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>P</i>
Entre localidades	2	0,73	0,36	0,23	0,80
Residual	12	19,0	1,58		

Diferencias significativas $p < 0,05$.

ANEXO 3

Análisis de varianza para la razón h/g

<i>Origen de la variación</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Media de la suma de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>P</i>
Entre localidades	2	0,0001	0,000056		
Residual	12	0,0004	0,000031	1,8	0,21

Diferencias significativas $p < 0,05$.

ANEXO 4

Análisis de varianza para la razón cP/cH

<i>Origen de la variación</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Media de la suma de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>P</i>
Entre localidades	2	3,46	1,73	0,99	0,40
Residual	12	21,00	1,75		

Diferencias significativas $p < 0,05$.