ESPECTROSCOPÍA ATR-FTIR Y DE CORRELACIÓN BIDIMENSIONAL (2DCOS) APLICADA A LA CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES LIGNOCELULÓSICOS

Contreras-Quiñones Héctor Jesús[1], *Andrade-Ortega Jesús Ángel*[1], *Ramírez-Barragán Carlos Alberto*[1], *Díaz-Ramos Sara Gabriela*[1], *Rodríguez-Rivas Antonio*[1].

[1] Departamento de Madera, Celulosa y Papel "Ing. Karl Augustin Grellman", Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Universidad de Guadalajara, México.
hectorj.contreras@academicos.udg.mx, jesus.aortega@academicos.udg.mx, carlosa.ramirezb@academicos.udg.mx, sara.diaz@academicos.udg.mx, antonio.rrivas@academicos.udg.mx.

Área de participación: **Ingeniería Química**

Resumen

Se analizaron mediante espectroscopía de reflectancia total atenuada (ATR-FTIR) muestras de algodón con diferentes grados de humectación y 27 muestras de madera de pino de diversas especies. Con los espectros se llevó a cabo un análisis de correlación bidimensional (2DCOS), para establecer las interacciones entre los grupos funcionales de los materiales. Los espectros sincrónico y asincrónico de la celulosa y la madera permiten establecer la dinámica molecular que se tiene cuando los compuestos lignocelulósicos son sometidos a un cambio, e incluso para establecer las diferencias entre ellos. En el caso de la madera, se tuvo una mejora notable en la resolución de las bandas, lo que facilita la caracterización. Con los espectros 2DCOS fue posible incluso diferenciar el comportamiento de los hidroxilos fenólicos, lo que no puede visualizarse con los espectros ATR-FTIR convencionales. De esta manera, el análisis 2DCOS es una herramienta que complementa notablemente la espectroscopía FTIR.

Palabras clave: Espectroscopía ATR-FTIR, Celulosa, Madera, Correlación bidimensional (2DCOS).

Abstract

Cotton samples with different degrees of moisture content and 27 samples of pine wood of various species were analyzed using Attenuated Total Reflectance FTIR spectroscopy (ATR-FTIR). A Two-Dimensional Correlation Analysis (2DCOS) was performed with the spectra to establish interactions between the functional groups of materials. Synchronous and asynchronous spectra of cellulose and wood allowed the establishment of molecular dynamics that occur when lignocellulosic compounds are subjected to a change, and even to establish the differences between them. In the case of wood, there was a notable improvement in the resolution of the bands, which facilitates characterization. With 2DCOS spectra it was even possible to differentiate the behavior of phenolic hydroxyls, which cannot be visualized with conventional ATR-FTIR spectra. In this way, 2DCOS analysis is a tool that significantly complements FTIR spectroscopy.

Keywords: ATR-FTIR Spectroscopy, Cellulose, Two-dimensional correlation analysis (2DCOS), Wood.

Introducción

Los materiales lignocelulósicos son los componentes estructurales de las plantas superiores, y consisten principalmente de dos fracciones. Una de carbohidratos, llamada *holocelulosa*, que a su vez consta de celulosa

y hemicelulosas, y una fracción aromática compuesta de lignina [1]. Las estructuras y propiedades fisicoquímicas de estos biopolímeros son completamente diferentes, varios cientos de millones de años de evolución en las plantas produjeron un material compuesto que tiene características sumamente importantes, como la resistencia mecánica y la biodegradabilidad.

No es de extrañar que la celulosa y la lignina, los principales componentes de los materiales lignocelulósicos, sean los polímeros más abundantes en la naturaleza; además de su innegable importancia en las plantas, estos materiales son una materia prima significativa. Durante siglos han servido a la humanidad como fuente de energía y material de construcción (principalmente en forma de madera) [2], como fibras textiles de algodón o lino (celulosa) y como papel y cartón. Estas últimas aplicaciones implican mayoritariamente a la celulosa, que es un material versátil para modificaciones químicas, y actualmente es el principal carbohidrato a nivel industrial [3]. Los materiales lignocelulósicos se están usando cada vez más para nuevas aplicaciones industriales debido precisamente a que son abundantes, renovables y biodegradables. El uso de estos materiales podría ayudar a reducir la dependencia excesiva de los recursos petroquímicos y, al mismo tiempo, proporcionar una alternativa sostenible para la gestión de residuos. Además, se han estado desarrollando aplicaciones sustentables para la biomasa lignocelulósica, que incluyen biorrefinación para biocombustibles, así como producción bioquímica, usos biomédicos, compuestos farmacéuticos, bioplásticos, materiales multifuncionales de carbono y otros productos ecológicos [4].

Debido a que en los materiales lignocelulósicos se encuentran los compuestos más abundantes, y con una gran variedad de aplicaciones sustentables, su análisis químico es una tarea de vital importancia en el ámbito del estudio y aprovechamiento de recursos forestales [5,6]. Entre las técnicas que se emplean para este propósito se encuentra la espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), que destaca por ser rápida, no destructiva y brindar información sobre los grupos funcionales de los materiales orgánicos. Se puede obtener información adicional de los espectros FTIR utilizando la espectroscopía de correlación bidimensional (2DCOS), desarrollada por Noda [7]. Este análisis consiste en inducir cambios selectivos en el estado, orden y/o entorno de los componentes de las muestras. La respuesta global del sistema estimulado conduce a cambios distintivos en el espectro medido, el cual es conocido como *espectro dinámico*. Los datos se recogen de forma sistemática y se convierten en un mapa de correlación 2D a través del análisis de correlación cruzada [8].

Los espectros 2DCOS proporcionan información útil que no está disponible directamente, o al menos no es evidente, a partir de un conjunto de espectros convencionales (1D). Algunas de las características más notables de la técnica 2DCOS son la simplificación de espectros complejos compuestos de picos superpuestos, mejora de la resolución espectral por medio de la extensión de los picos a lo largo de la segunda dimensión, y el establecimiento de la secuencia de variación a través de la correlación de las bandas acopladas selectivamente por diversos mecanismos de interacción [9]. Estas características hacen que la técnica sea muy adecuada para la investigación de polímeros complejos, tanto sintéticos como naturales [10, 11]. Con base en lo antes expuesto, el objetivo de la presente investigación es determinar la información adicional que puede obtenerse con la espectroscopía de correlación bidimensional en la celulosa y la madera, para establecer la pertinencia de esta técnica en la caracterización de materiales lignocelulósicos. La celulosa se estudió con diferentes grados de humectación, lo que provoca un cambio en la interacción de los grupos OH, uno de los más importantes en la estructura de este carbohidrato. En la madera, se analizaron los espectros de varias especies de pino para establecer los cambios en los espectros debido a las diferencias en los componentes químicos, consecuencia de las características propias de cada especie y su ubicación geográfica en México.

Metodología

Se utilizaron fibras de algodón (*Gossypium hirsutum*), que es esencialmente celulosa pura; estas fibras se aclimataron a 25°C y 35% de humedad relativa y se dividieron en siete porciones por duplicado. Dos de ellas se

sometieron a un proceso de secado a 100°C, durante dos tiempos, 90 y 120 minutos. Cuatro se colocaron en un desecador con agua en la parte inferior para humidificarlas; el proceso se llevó a cabo a 25°C y las muestras se dejaron por tiempos de 30, 60 120 y 480 minutos. La muestra restante se acondicionó a 25°C y 35% de humedad relativa y se usó como referencia.

En cuanto a la madera, se usaron tablillas debidamente identificadas y catalogadas de nueve especies de pinos, de muestras colectadas en diversas zonas de México (Chihuahua, Durango, Nuevo León, Puebla, Jalisco Michoacán, Guerrero, Veracruz, Oaxaca y Chiapas). Las especies analizadas fueron *Pinus arizonica*, *P. ayacahuite*, *P. devoniana*, *P. douglasiana*, *P. durangensis*, *P. oocarpa*, *P. patula*, *P. Pringlei* y *P. pseudostrobus*. Se tomaron tres muestras de cada especie, analizando la albura expuesta mediante corte tangencial. Las maderas se ambientaron por cinco días en el laboratorio, con las mismas condiciones del algodón sin humectación ni secado (25°C y 35% de humedad relativa).

Se obtuvieron los espectros de las muestras de algodón y madera 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. Se obtuvieron espectros de transmitancia por triplicado de 4000 a 800 cm^{-1} con una resolución de 4.00 cm^{-1} y 16 barridos (el diamante absorbe entre 2300 y 1800 cm^{-1}, por lo que deben ignorarse las lecturas en este intervalo). Con el software disponible en el equipo (Spectrum versión 10.4 [12]) los espectros se cambiaron a absorbancia, suavizaron, corrigió la línea base y normalizaron.

Para la espectroscopía de correlación bidimensional (2DCOS) se utilizó el software desarrollado en Python por Shigeaki Morita de la Osaka Electro-Communication University de Japón, disponible para descarga en GitHub [13]. El programa permite evaluar la evolución de las bandas de absorción y generar los mapas de correlación sincrónica y asincrónica, además de los espectros de autocorrelación. En la región de absorción del cristal de diamante se consideraron lecturas de cero para la absorbancia.

Resultados y discusión

En la Figura 1 se muestran los espectros ATR-FTIR obtenidos para las muestras de algodón, el espectro inferior (negro) corresponde a las fibras secadas por 120 minutos, lo que la convierte en la muestra más seca. En la parte superior, en rojo, la muestra más húmeda, la que estuvo 480 minutos en un ambiente con humedad relativa alta. En gris, y en orden ascendente se encuentran las fibras en las que aumenta gradualmente el contenido de agua. Todos los espectros tienen las mismas bandas en común, son espectros característicos de celulosa.

Las bandas que normalmente se asocian con presencia de agua en los materiales lignocelulósicos son las que corresponden a grupos OH (3570 a 3200 cm^{-1}) y muy particularmente la que se encuentra a 1640 cm^{-1}, que se asigna a agua adsorbida [14]. En la Figura 1 se aprecia que conforme las fibras de celulosa tienen más agua adsorbida, la banda de 1640 cm^{-1} es más intensa y se encuentra más definida; algo semejante puede decirse de la banda de grupos OH, por lo que se establece con relativa facilidad cuáles espectros corresponden a muestras secas y cuáles a muestras húmedas.

Incluso, con muestras en igualdad de condiciones, estas bandas ayudan a establecer cual celulosa tiene estructura más cristalina, pues el ordenamiento molecular hace más difícil que el agua pueda adsorberse, mientras que las fibras celulósicas que se obtuvieron mediante algún tratamiento químico tienen zonas amorfas y pueden adsorber más agua [5]. Conforme aumenta el grado de humectación, es difícil obtener información adicional más allá de la corroboración de la presencia de agua, por lo que técnicas como la espectroscopía de correlación bidimensional (2DCOS) son útiles al probar la dinámica a nivel molecular y las interacciones de un sistema.

Esto se logra mediante la obtención de mapas espectrales generados al aplicar una forma especial de análisis de correlación a un conjunto de intensidades espectrales que varían dinámicamente. Tales variaciones de las señales espectrales, inducidas por una perturbación (el aumento de humedad en este caso), contienen información muy importante sobre el comportamiento de los grupos funcionales que comprenden el sistema [8].

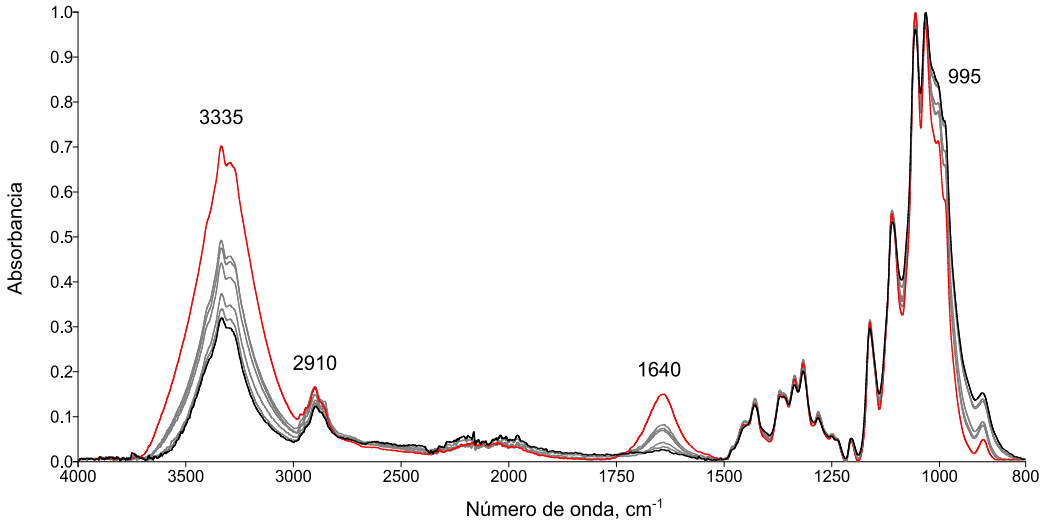


Figura 1. Espectros ATR-FTIR de algodón con diferentes tratamientos. En negro, espectro inferior, la muestra secada por 120 minutos a 100°C; en rojo, espectro superior, la muestra humectada por 480 minutos. En la Figura 2 se muestran los espectros de correlación bidimensional sincrónica y asincrónica 2DCOS de los espectros ATR-FTIR de las fibras celulósicas. El espectro sincrónico $\Phi(\tilde{\upsilon}_1, \tilde{\upsilon}_2)$, a la izquierda, enfatiza similitudes en los cambios de intensidad, y es simétrico con respecto a la diagonal principal; los picos positivos que están sobre la diagonal principal se denominan *autopicos*, e indican la extensión de la perturbación en un número de onda dado. En este caso, la perturbación es el aumento de moléculas de agua adsorbidas en la celulosa. Los picos cruzados localizados fuera de la diagonal principal representan los cambios de intensidades espectrales; si son positivos (rojos), indica que las intensidades espectrales de dos bandas aumentan o disminuyen juntas, mientras que un pico cruzado negativo (azul) indica que la intensidad de una banda aumenta mientras la otra disminuye de una manera coordinada bajo la misma perturbación [9].

En el espectro sincrónico (Fig. 2, izquierda) se tiene un autopico en 3335 cm^{-1}, y dos picos cruzados, uno es positivo (rojo) ubicado en Φ (1640, 3335), el signo indica que estas bandas cambian en el mismo sentido, si una aumenta la otra también lo hace, lo que puede verse en los espectros de la Figura 1. El pico cruzado negativo (azul), localizado en Φ (995, 3335) indica que estas bandas cambian en sentido opuesto, así que mientras las de 3335 y 1640 cm^{-1} aumentan, la de 995 cm^{-1}, correspondiente a enlaces C–O del anillo de carbohidrato, disminuye, probablemente debido a la formación de puentes de hidrógeno con el agua adsorbida. En el espectro 2DCOS sincrónico el autopico muestra la extensión de los cambios en la región de los grupos OH, que va de 3650 a 3000 cm^{-1}, lo que también puede verse en los espectros de la Figura 1. Si bien son cambios que se pueden apreciar en los espectros ATR-FTIR, aquí se aprecian más fácilmente, separados del resto de las bandas e indicando el sentido en el que ocurren los cambios en las bandas.

En contraste, en el espectro asincrónico $\Psi(\tilde{\upsilon}_1, \tilde{\upsilon}_2)$ los picos cruzados son predominantes. La presencia de un pico asincrónico indica que las variaciones de intensidades espectrales de los dos números de onda del pico cruzado no están totalmente sincronizadas. En otras palabras, los picos de correlación aparecen en un espectro asincrónico sólo si los patrones de la intensidad espectral del cambio que va de $\tilde{\upsilon}_1$ a $\tilde{\upsilon}_2$ no son idénticos. El hecho que puedan variar independientemente de los demás implica que las señales espectrales pueden surgir de diferentes constituyentes del sistema, que responden separadamente a la perturbación aplicada. Esta característica es especialmente útil para distinguir bandas espectrales separadas, que podrían responder asincrónicamente a una perturbación dada [8].

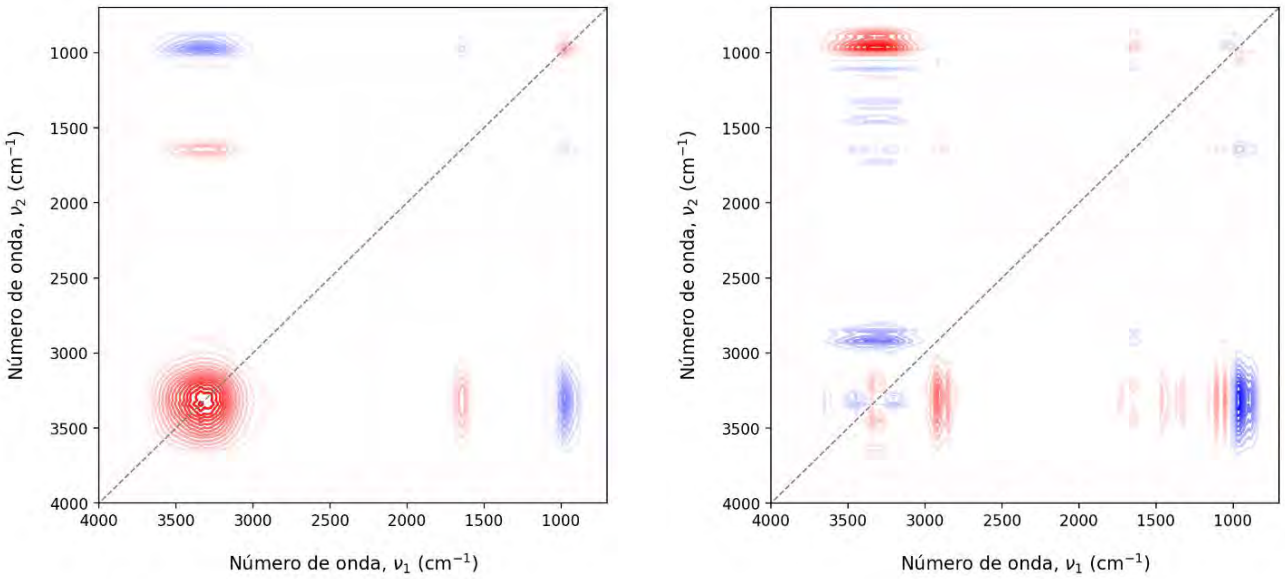


Figura 2. Espectros de correlación bidimensional sincrónica Φ(ῦ1, ῦ2) (izquierda) y asincrónica Ψ(ῦ1, ῦ2) (derecha) de los espectros ATR-FTIR de las muestras de celulosa seca y humectada. Los picos positivos en rojo y los negativos en azul, la línea punteada es la diagonal principal.

El signo del pico cruzado puede usarse para determinar el orden secuencial de los cambios de intensidad espectral. Si los signos de los picos cruzados sincrónicos y asincrónicos localizados en las mismas coordenadas son iguales, el cambio de intensidad espectral de $\tilde{\upsilon}_1$ ocurre antes que $\tilde{\upsilon}_2$, durante el curso de aplicación de la perturbación. Si el signo es diferente, el orden es inverso.

En el espectro asincrónico de la celulosa (Fig. 2, derecha) el pico cruzado Ψ(995, 3335) también aparece en el espectro sincrónico; al ser ambos negativos, primero se tienen cambios en la vibración del grupo C–O y luego en los grupos OH. Respecto a las vibraciones de este grupo funcional, los picos cruzados Ψ(3270, 3335) y Ψ(3335, 3405) dan información importante sobre el comportamiento de los puentes de hidrógeno en la humectación de la celulosa.

En cada unidad de anhidroglucopiranosa de la celulosa se tienen tres grupos OH: dos secundarios, O(2)H y O(3)H, y uno primario, O(6)H, por lo que la cadena de celulosa está, por así decirlo, “tachonada” con grupos hidroxilo. Estos grupos pueden interaccionar entre sí, con lo que estabilizan cadenas moleculares largas y las mantienen ordenadas [1]. Estos grupos son capaces de formar dos tipos de puentes de hidrógeno dependiendo de su sitio en las unidades de glucosa: intramoleculares e intermoleculares (Fig. 3).

La banda en 3335 cm^{-1}, que ya se comentó anteriormente, se debe a la vibración de puentes de hidrógeno O(3)H···O(5) entre unidades adyacentes de anhidroglucopiranosa en la misma cadena de celulosa (intramoleculares); la de 3270 cm^{-1} es característica de celulosas de alta pureza y por ende cristalinas (como el algodón) y corresponde a puentes de hidrógeno O(6)H···O(3) entre cadenas de celulosa (intermoleculares). Por último, la banda a 3405 cm^{-1} también corresponde a un puente de hidrógeno intermolecular y denota una estructura cristalina [15, 16].

La banda de 3335 cm^{-1} se puede apreciar fácilmente en los espectros ATR-FTIR (Fig. 1), pues es el pequeño pico que sobresale de la banda ancha. En realidad, esta banda ancha está formada por otras que se traslapan, como es el caso de 3405 y 3270 cm^{-1} que no son fáciles de ver en los espectros ATR-FTIR normales, pero puede apreciarse que son importantes para el proceso que se investiga. Aquí se tiene un ejemplo de cómo la técnica 2DCOS implica también una mejora en la resolución.

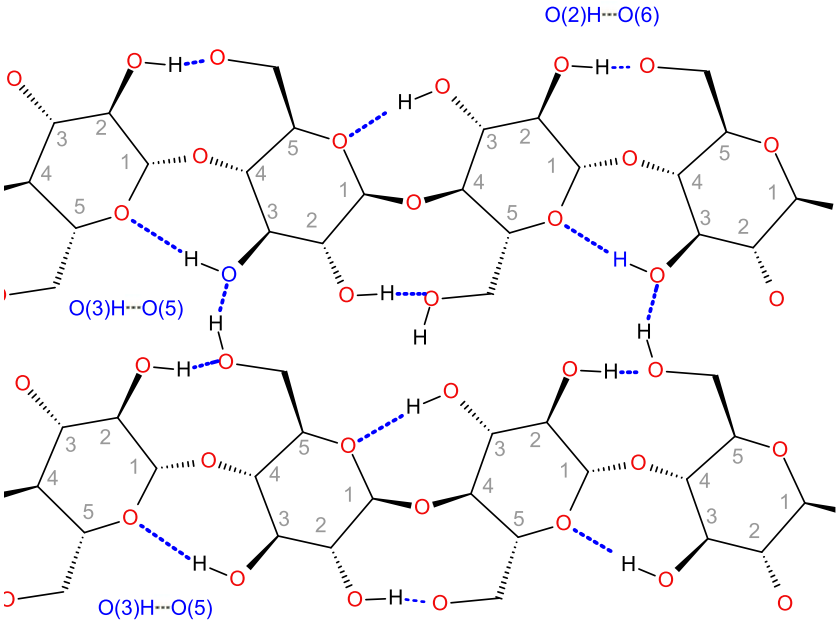


Figura 3. Dos cadenas adyacentes de celulosa mostrando el puente de hidrógeno intermolecular O(6)H···O(3), y los dos intramoleculares: O(3)H···O(5) y O(2)H···O(6). Los puentes de hidrógeno se indican en color azul.

La información que da el espectro 2DCOS es importante, pues indica que las diferentes bandas que componen las vibraciones de los grupos OH no cambian de la misma manera conforme la celulosa se humecta. Las bandas que evidencian fibras celulósicas con alta cristalinidad, y que corresponden a puentes de hidrógeno intermoleculares, no cambian de forma sincronizada con la banda de 3335 cm^{-1}, pues los puentes de hidrógeno intramoleculares tienen un comportamiento distinto con el agua.

Hay otro par de picos cruzados importantes, Ψ(2910, 3335) y Ψ(1640, 2910), indican que la banda a 2910 cm^{-1} (atribuida a enlaces C–H), si bien aumenta cuando las bandas más relacionadas con la presencia de agua en la celulosa también lo hacen, se tiene una dinámica diferente. Por lo tanto, no puede decirse que las variaciones en la intensidad de los enlaces C–H se deban a un mayor grado de humectación de la celulosa, sino al reacomodo molecular que esto ocasiona.

En cuanto a la madera, los 27 espectros son muy parecidos, mas no iguales, pues químicamente son semejantes, y al verlos todos juntos no pueden apreciarse las pequeñas diferencias que hay entre ellos. Por tal motivo, en la Figura 4 solo se muestran los espectros de tres maderas, para ver con mayor facilidad las bandas y como varían levemente entre ellas; en las otras maderas las diferencias son aún menores. En general, las bandas en los espectros corresponden a los grupos funcionales de los componentes macromoleculares, por lo que se tienen bandas de carbohidratos y de grupos aromáticos. Hay algunas diferencias mínimas en las intensidades de las bandas, sobre todo en la región comprendida entre 1750 y 1550 cm^{-1}.

En la espectroscopía de correlación bidimensional (2DCOS) se está considerando como “perturbación” las diferentes especies de madera, con las variaciones en la composición química que esto implica (Fig. 5). Se aprecia que además de las bandas de las regiones de grupos C–H y OH y de agua adsorbida, que ya se discutieron anteriormente y muestran el mismo comportamiento, hay diferencias apreciables en la región que va de 1700 a 950 cm^{-1}. Aquí se tienen bandas que corresponden tanto a carbohidratos como a lignina; las bandas que corresponden a lignina están en 1430 cm^{-1} (vibración de esqueleto aromático combinada con deformación

C–H en el plano), 1375 cm^{-1} (deformación O–CH3 C–H simétrica) y 1226 cm^{-1} (estiramientos C–C, C–O y C=O) [17].

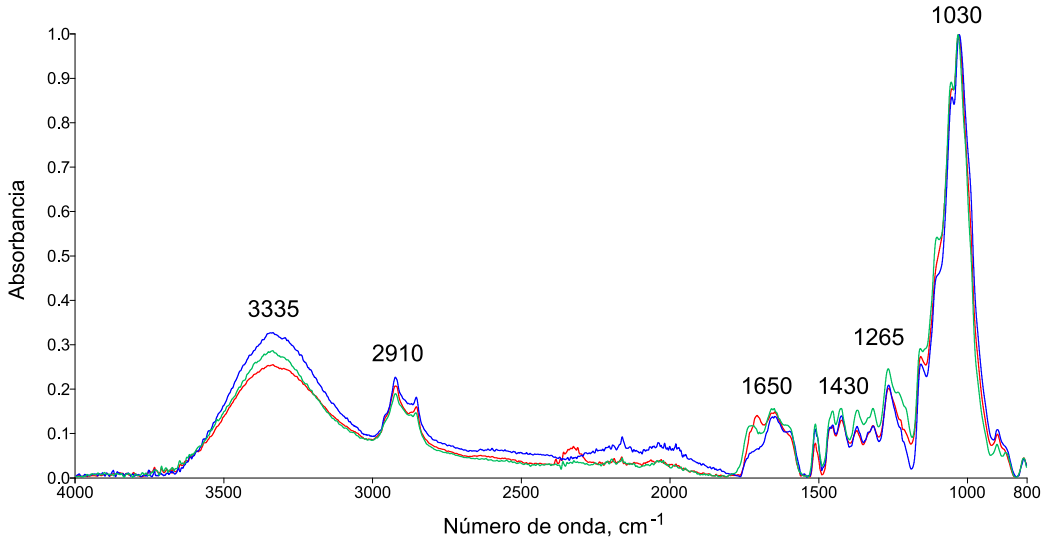


Figura 4. Espectros ATR-FTIR de *Pinus pseudostrobus* (azul), *P. ayacahuite* (verde) y *P. oocarpa* (rojo).

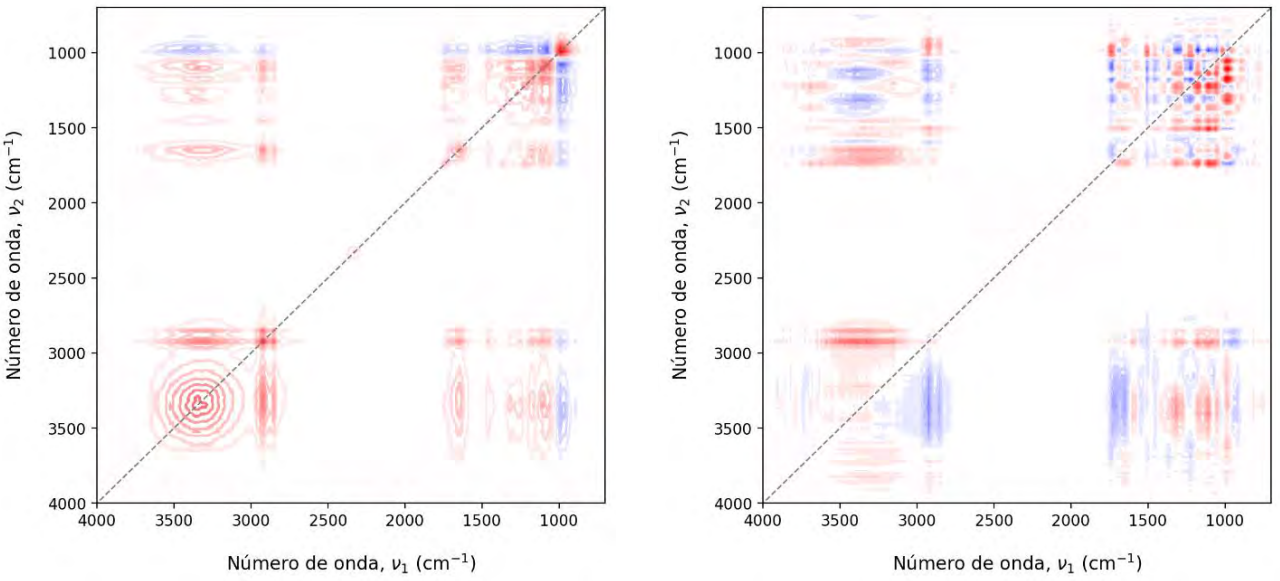


Figura 5. Espectros de correlación bidimensional sincrónica Φ(ῦ1, ῦ2) (izquierda) y asincrónica Ψ(ῦ1, ῦ2) (derecha) de los espectros ATR-FTIR de las 27 muestras de pinos. Los picos positivos en rojo y los negativos en azul, la línea punteada es la diagonal principal.

En el espectro sincrónico de las maderas (Fig. 5, izquierda) se aprecia que hay una interacción considerablemente más fuerte entre los enlaces O–H y C–H que los observados en la celulosa, como queda de manifiesto en los

picos cruzados positivos (rojos) Φ(2910, 3335), que se deben a la presencia de lignina y no a la presencia de moléculas de agua en los carbohidratos. La lignina también contribuye a la presencia de grupos OH en la madera, y aporta muchos más enlaces C–H, todo esto de naturaleza fenólica; el que estos picos cruzados sean positivos indican que los grupos funcionales están acoplados, lo que tiene sentido, pues los pinos tienen una lignina de tipo guayacilo, que presenta menos variaciones que la lignina de maderas duras.

Al igual que en la celulosa, se tiene un pico cruzado negativo (azul), localizado en Φ(995, 3335), que corresponde a los carbohidratos de la madera. Hay otro en Φ(995, 1226), que corresponde a interacciones entre los anillos de carbohidrato y lignina; como es negativo, primero se tienen cambios en la vibración del grupo C–O del carbohidrato y luego en los mismos tipos de enlaces de la lignina. Este es un ejemplo de la manera en que la correlación bidimensional ayuda a establecer la forma en que se comportan enlaces específicos que se presentan en los componentes de la madera. El espectro asincrónico (Fig. 5, derecha) muestra una gran alternancia de picos cruzados positivos (rojos) y negativos (azul) en la región dactilar (1750 a 900 cm^{-1}). En esta zona se encuentran las bandas de vibración de los enlaces de carbohidratos y lignina, lo que sugiere que los enlaces de los diferentes componentes macromoleculares no tienen el mismo comportamiento, como es de esperarse al tener características químicas diferentes. Esto no es tan evidente en los espectros ATR-FTIR normales, lo que sin duda es una gran mejora en el estudio de las propiedades químicas de las maderas.

Para los carbohidratos de la madera, que comprenden la celulosa y las hemicelulosas, se tienen bandas de 1270 cm^{-1} (vibración de deformación de C–H), 1160 cm^{-1} (vibración asimétrica del grupo C–O–C), 1080 y 980 cm^{-1} (vibración de C–O, en ambos casos) [18, 19] que pueden ubicarse en los espectros 2DCOS. Las bandas de los carbohidratos que no corresponden a grupos OH y C–H, se aprecian más claramente que en el algodón; así pues, el análisis de correlación bidimensional enfatiza diferencias, en el algodón se aprecian los cambios inducidos por la humectación de las muestras y en la madera los cambios debidos a la composición química de las diferentes especies de pino. Si los espectros ATR-FTIR de las 27 muestras de pino fueran iguales, los espectros 2DCOS sincrónico y asincrónico serían cuadros de un solo color, lo que evidentemente no es el caso.

Trabajo a futuro

Se pretende llevar a cabo un análisis de componentes principales (PCA) de las muestras de madera. El propósito es identificar los números de onda que más contribuyen a explicar la variación en los espectros ATR-FTIR y comparar con los resultados aquí obtenido. Con esto se busca tener un cuadro más completo de las contribuciones de los diversos grupos funcionales al ambiente químico de la madera.

Conclusiones

La espectroscopía de correlación bidimensional (2DCOS) es una herramienta que amplía considerablemente la utilidad de la espectroscopía de infrarrojo (FTIR), al permitir el estudio de sistemas dinámicos. Brinda información puntual sobre las bandas de interés, por lo que puede fácilmente complementarse con técnicas como la segunda derivada o deconvolución para lograr una mejor caracterización, y no sólo eso, sino también establecer la interacción entre los grupos funcionales, así como el orden en el que ocurren los cambios.

En el caso de la humectación de celulosa, fue posible establecer que el puente de hidrógeno intramolecular O(3)H···O(5) es el que más cambia debido a la presencia de agua. Esto permite hacer una proposición sobre lo que ocurre en el sistema, pues es posible establecer que los puentes de hidrógeno responsables de la cristalinidad de la celulosa, O(6)H···O(3), no responden de la misma forma, pues no están fácilmente disponibles para formar puentes de hidrógeno con moléculas de agua. Esto no es posible visualizarlo usando únicamente los espectros ATR-FTIR.

En el caso de la madera, fue posible diferenciar entre carbohidratos y lignina, así como las interacciones que se tienen entre estos componentes de los materiales lignocelulósicos. Al estudiar la celulosa, y considerar que más de la mitad de la madera está compuesta de carbohidratos, fue posible enlazar este conocimiento y apreciar mejor las interacciones con los componentes aromáticos de la lignina. De nueva cuenta, esto no puede lograrse cuando se tienen únicamente los espectros ATR-FTIR convencionales.

Los espectrofotómetros FTIR son equipos habituales en los laboratorios de investigación, por lo que metodologías como la espectroscopía de correlación bidimensional (2DCOS) aumentan en gran medida la utilidad de estos equipos analíticos.

Referencias

[1] S. Imlimthan, P. Figueiredo, H. A. Santos, y M. Sarparanta, “Chapter 1 - Introduction to lignocellulosic materials”, en Lignin-Based Materials for Biomedical Applications, H. Santos y P. Figueiredo, Eds., Elsevier, pp. 1–34, 2021, doi: https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820303-3.00010-2.

[2] S. He, X. Zhao, E. Q. Wang, G. S. Chen, P.-Y. Chen, y L. Hu, “Engineered Wood: Sustainable Technologies and Applications”, Annu. Rev. Mater. Res., vol. 53, núm. 1, pp. 195–223, 2023, doi: https://doi:10.1146/annurev-matsci-010622.

[3] A. Etale, A. J. Onyianta, S. R. Turner, y S. J. Eichhorn, “Cellulose: A Review of Water Interactions, Applications in Composites, and Water Treatment”, Chem. Rev., vol. 123, núm. 5, pp. 2016–2048, 2023, doi: https://10.1021/acs.chemrev.2c00477.

[4] J. A. Okolie, S. Nanda, A. K. Dalai, y J. A. Kozinski, “Chemistry and Specialty Industrial Applications of Lignocellulosic Biomass”, Waste Biomass Valorization, vol. 12, núm. 5, pp. 2145–2169, 2021, doi: https://doi.org/10.1007/s12649-020-01123-0.

[5] S. Jing, L. Wu, A. P. Siciliano, C. Chen, T. Li, y L. Hu, “The Critical Roles of Water in the Processing, Structure, and Properties of Nanocellulose”, ACS Nano, vol. 17, núm. 22, pp. 22196–22226, 2023, doi: https://doi.org/10.1021/acsnano.3c06773.

[6] J. Li, C. Chen, J. Y. Zhu, A. J. Ragauskas, y L. Hu, “In Situ Wood Delignification toward Sustainable Applications”, Acc. Mater. Res., vol. 2, núm. 8, pp. 606–620, 2021, doi: https://doi.org/10.1021/accountsmr.1c00075.

[7] Y. Park, S. Jin, I. Noda, y Y. M. Jung, “Continuing progress in the field of two-dimensional correlation spectroscopy (2D-COS), part I. Yesterday and today”, Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc., vol. 281, núm. 121573, 2022, doi: https://doi.org/10.1016/j.saa.2022.121573.

[8] P. Lasch y I. Noda, “Two-Dimensional Correlation Spectroscopy (2D-COS) for Analysis of Spatially Resolved Vibrational Spectra”, Appl. Spectrosc., vol. 73, núm. 4, pp. 359–379, 2019, doi: https://doi.org/10.1177/0003702818819880.

[9] I. Noda, “Chapter 2 - Advances in Two-Dimensional Correlation Spectroscopy (2DCOS)”, en Frontiers and Advances in Molecular Spectroscopy, J. B. T.-F. and A. in M. S. Laane, Eds., Elsevier, pp. 47–75, 2018, doi: https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811220-5.00002-2.

[10] Y. Park, S. Jin, I. Noda, y Y. M. Jung, “Continuing progress in the field of two-dimensional correlation spectroscopy (2D-COS), part II. Recent noteworthy developments”, Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc., vol. 284, núm. 121750, 2023, doi: https://doi.org/10.1016/j.saa.2022.121750.

[11] Y. Park, S. Jin, I. Noda, y Y. M. Jung, “Continuing progress in the field of two-dimensional correlation spectroscopy (2D-COS): Part III. Versatile applications”, Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc., vol. 284, núm. 121636, 2023, doi: https://doi.org/10.1016/j.saa.2022.121636.

[12] Perkin-Elmer Inc., Software “Spectrum” version 10.4, 2013.

[13] S. Morita, “2DPy, Generalized 2D Correlation Spectroscopy by Python”, 2022, GitHub. Consultado: el 2 de junio de 2024. [En línea]. Disponible en: https://github.com/shigemorita/2Dpy

[14] M. Li, B. He, Y. Chen, y L. Zhao, “Physicochemical Properties of Nanocellulose Isolated from Cotton Stalk Waste”, ACS Omega, vol. 6, núm.

[15] A. Turki, A. El Oudiani, S. Msahli, y F. Sakli, “Infrared Spectra for Alfa Fibers Treated with Thymol”, J. Glycobiol., vol. 07, núm. 01, pp. 1–8, 2018, doi: https://doi.org/10.4172/2168-958x.1000130.

[16] C. M. Lee, J. D. Kubicki, B. Fan, L. Zhong, M. C. Jarvis, y S. H. Kim, “Hydrogen-Bonding Network and OH Stretch Vibration of Cellulose: Comparison of Computational Modeling with Polarized IR and SFG Spectra”, J. Phys. Chem. B, vol. 119, núm. 49, pp. 15138–15149, 2015, doi: https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.5b08015.

[17] J. Reyes-Rivera y T. Terrazas, “Lignin Analysis by HPLC and FTIR: Spectra Deconvolution and S/G Ratio Determination”, en Methods in Molecular Biology, vol. 2722, Humana Press Inc., pp. 149–169, 2024, doi: https://doi.org/10.1007/978-1-0716-3477-6_12.

[18] V. Sharma, J. Yadav, R. Kumar, D. Tesarova, A. Ekielski, y P. K. Mishra, “On the rapid and non-destructive approach for wood identification using ATR-FTIR spectroscopy and chemometric methods”, Vib. Spectrosc., vol. 110, p. 103097, 2020, doi: https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2020.103097.

[19] S. G. Kostryukov, H.B. Matyakubov, Y.Y. Masterova, A.S. Kozlov, M.K. Pryanichnikova, A.A. Pynenkov y N.A. Khluchina, “Determination of Lignin, Cellulose, and Hemicellulose in Plant Materials by FTIR Spectroscopy”, J. Analyt. Chem., vol. 78, núm. 6, pp. 718–727, 2023, doi: https://doi.org/10.1134/S1061934823040093.