



# Aplicació de l'espectroscòpia d'infraroig a l'anàlisi de control a les indústries adobera i paperera

**M. Rosa Cantero Gómez**

Tesi doctoral  
Programa de doctorat de Química

Directores: Dra. Hortensia Iturriaga Martínez i Dra. Trinitat Canals Perelló

Departament de Química  
Facultat de Ciències

**2012**





Memòria presentada per aspirar al Grau de Doctor per M. Rosa Cantero Gómez

M. Rosa Cantero Gómez

Vist i plau

Dra. Hortensia Iturriaga Martínez

Dra. Trinitat Canals Perelló

Bellaterra, 18 de juliol de 2012



*Als meus pares i a les meves filles*



# Agraïments

Les institucions que han donat finançament i suport en equipaments per a la realització d'aquesta tesi són:

- **Ministerio de Ciencia y Tecnología**

Projecte: BQU2003-04247 “Metodologías basadas en espectrometría NIR para el control analítico de procesos”

- **Ministerio de Educación y Ciencia**

Projecte: CTQ2006-12923 “La espectroscopía NIR: Una herramienta para la tecnología analítica de procesos (PAT)”

- **Universitat Autònoma de Barcelona (UAB)**

Grup de Quimiometria Aplicada

Departament de Química

*Edifici Cn, 08193 Bellaterra*

- **Escola d'Enginyeria d'Igualada (EEI)**

Centre consorciat amb la **Universitat Politècnica de Catalunya (UPC)**

Planta pilot d'adoberia

Laboratori d'anàlisi

*Plaça del Rei 15, 08700 Igualada*

Quan s'acaba un treball com aquest, que ha estat un desafiament tant a nivell personal com intel·lectual, hom no pot deixar de pensar en totes aquelles persones que d'una manera o altra han contribuït a fer-ho possible tot plegat.

Dono les gràcies en primer lloc i molt especialment a la Dra. Hortensia Iturriaga per oferir-me la possibilitat de dur a terme aquesta tasca sota la seva direcció. Compaginar la realització de la tesi amb el treball i la família no ha estat una feina gens fàcil, però ella sempre ha tingut temps i ànims per a mi, sense perdre mai la paciència ni escatimar aquells consells que tant m'han ajudat científicament i humanament. La seva força i la confiança que ha dipositat en mi durant tot aquest temps m'han impulsat a tirar sempre endavant. Sense ella res hagués estat possible.

Moltes gràcies, també, a la Dra. Trini Canals, com a codirectora, per la seva ajuda, els seus consells i les idees que m'ha aportat. I, per descomptat, gràcies per la seva amistat i les seves paraules d'ànim quan més les he necessitat.

Una altra persona que ha estat imprescindible per dur a bon port tota aquesta tasca ha estat el Dr. Jordi Roger Riba, professor de l'Escola d'Enginyeria d'Igualada, company de treball i amic. Moltes gràcies per aportar a aquest treball tots els seus coneixements sobre tècniques multivariants i per la seva valuosa ajuda.

Vull agrair al Sr. Jaume Soler, al Dr. Lluís Oller, professors de l'EEI, i a la Sra. Lluïsa Izquierdo, tots els coneixements, material i suport tècnic sobre la indústria adobera que m'han aportat.

Al Dr. Marcelo Blanco, al Dr. Jordi Coello i al Dr. Santi MasPOCH, professors del grup de Quimiometria del departament de Química de la Universitat Autònoma de Barcelona, gràcies per la seva confiança i per posar al meu abast l'instrumental del grup.

A tots aquells companys de treball i alumnes de projecte de final de carrera, que no he anomenat fins ara i, que amb les seves aportacions han col·laborat, d'una forma o altra, en què aquest treball tirés endavant. Gràcies també a ells.

Als meus amics, moltes gràcies pels seus consells, el seu suport i els seus ànims.

A la meva família, i molt especialment al meu pare i a la meva mare pel seu recolzament incondicional, no només en la realització d'aquesta tesi, sinó en tots els aspectes de la meva vida. Ells hi són sempre.

A les meves filles, el més important per a mi.

A tots, moltes gràcies.



## Resum

En aquesta tesi s'han desenvolupat metodologies analítiques que posen de manifest les possibilitats que ofereixen les espectroscòpies d'infraroig mitjà i proper com a tècniques instrumentals per realitzar determinacions qualitatives i quantitatives, amb mínim o nul tractament de la mostra, a les indústries adobera i paperera, ambdues especialment rellevants, tant econòmicament com històricament, a la comarca de l'Anoia. La complexitat dels senyals obtinguts ha fet necessària l'aplicació de tècniques quimiomètriques a les dades instrumentals per tal d'obtenir resultats rellevants.

Tradicionalment, la indústria adobera s'ha caracteritzat per l'impacte ambiental dels seus processos i la lentitud dels seus mètodes oficials d'anàlisi, que en ocasions impliquen operacions de separació laborioses i en molts casos, també, l'ús de reactius contaminants. En l'actualitat, les exigències de respecte pel medi ambient i de rapidesa en la realització de les anàlisis de control obliguen a substituir procediments contaminants i lents per d'altres no contaminants i més ràpids.

El contingut de greix és un dels paràmetres que cal controlar en aquesta indústria per tal d'obtenir cuirs de característiques adequades a les diferents demandes del mercat. Sovint, assegurar la qualitat del producte acabat implica incloure-hi processos de desgreixatge, especialment per a pells amb un contingut elevat de greix natural. El mètode oficial d'anàlisi per a la determinació del "greix" al cuir, IUC 4, és molt lent i comporta l'ús de reactius nocius per a la salut. Com a alternativa avantatjosa, s'ha posat a punt un mètode que permet la determinació del greix i el control del procés de desgreixatge de pells ovines sense la necessitat de pretractament de la mostra.

S'ha treballat amb pells de be de diferents races i procedències a fi d'aconseguir mostres que ofereixin una àmplia variabilitat pel que fa a característiques i contingut de greix natural. Aquestes mostres s'han sotmès a un procés de desgreixatge. Se n'ha enregistrat l'espectre d'infraroig proper (NIR) amb sonda de fibra òptica, directament sobre pell i en forma de pols de pell, abans i després del desgreixatge i se n'ha determinat el contingut de greix mitjançant la Regressió Parcial per Mínims Quadrats (PLSR), utilitzant

com a referència els valors obtinguts a partir del mètode oficial. Malgrat el caràcter complex del substrat pell, el tractament multivariable de l'espectre NIR ha permès obtenir bons resultats en tots els casos estudiats. Així doncs, posant a punt un únic calibratge que contempli tota la variabilitat del sistema, és possible determinar el contingut de greix, abans i després de desgreixar, i avaluar l'efectivitat del procés de desgreixatge de forma ràpida i fiable.

Una altra etapa fonamental en el procés de transformació de la pell en producte final és la d'acabat. Aquesta etapa consisteix en l'aplicació en capes sobre la superfície de la pell adobada d'una gran diversitat de productes per tal d'incrementar la protecció del cuir enfront d'agents externs, i millorar-ne l'aspecte i les propietats exigides per a cada article. Això comporta que no sigui fàcil disposar d'una metodologia analítica simple que ens permeti la identificació del tipus d'acabat utilitzat. En aquesta tesi s'ha establert un mètode que permet la identificació del tipus d'acabat aplicat a la pell (resines, ceres/olis i desflorats) de forma ràpida, sense tractament previ de la mostra i sense destrucció de la mateixa.

S'ha treballat amb mostres de pell procedents de dues fonts diferents: la planta pilot de l'Escola d'Enginyeria d'Igualada i l'empresa PielColor. S'han enregistrat els espectres de les mostres per espectroscòpia d'infraroig mitjà amb transformada de Fourier (FTIR) utilitzant un mòdul d'ATR, i per espectroscòpia d'infraroig proper (NIR) de reflectància mitjançant una sonda de fibra òptica. El tractament quimiomètric de la informació espectral obtinguda amb l'Anàlisi de Components Principals (PCA), l'Anàlisi de Variables Canòniques (CVA) i el mètode dels  $k$  veïns més propers ( $k$ NN), ha permès, treballant tant amb espectroscòpia FTIR com NIR, la classificació i identificació dels diferents tipus d'acabats aplicats a les mostres de pell.

L'elevada demanda de productes de paper i cartró i la necessitat d'ajustar els processos als requisits de protecció del medi ambient amb l'augment progressiu de l'ús de paperot com a matèria primera, han comportat millores en la tecnologia de producció i un major control en la qualitat del producte final a la indústria paperera. En relació amb aquest darrer aspecte, l'acabat del paper és rellevant, ja que determina en gran part les propietats i possibles aplicacions del producte fabricat. Així doncs, l'últim estudi d'aquesta tesi ha permès establir un mètode per a la classificació i identificació directa i immediata del tipus d'acabat del paper a partir tant del seu espectre FTIR com NIR.

S'ha treballat amb un grup ampli de mostres procedents d'indústries del sector paperer, amb diferents tipus d'acabat (estucat, offset i alta brillantor). Com a tècniques quimiomètriques de discriminació s'han utilitzat l'Anàlisi de Components Principals, l'Anàlisi

de Variables Canòniques, l'Anàlisi de Variables Canòniques Ampliada (ECVA) i el mètode dels  $k$  veïns més propers.

L'espectroscòpia FTIR treballant amb mòdul d'ATR i l'espectroscòpia NIR amb sonda de fibra òptica han permès el registre ràpid dels espectres sense preparació de les mostres i amb el consegüent estalvi de productes i de temps. Els resultats obtinguts en tractar matemàticament la informació espectral posen de manifest les enormes possibilitats que ofereix el mètode establert en la classificació i identificació dels acabats del paper.

Les diferents aportacions d'aquesta tesi apareixen recollides en quatre articles publicats en diverses revistes de l'àmbit científic-tecnològic. S'ha adjuntat el document complet de cadascun d'ells als annexos de la memòria.



## Abstract

Analytical methodologies demonstrating the potential of mid-and-near infrared spectroscopy were developed in this thesis. These are instrumental techniques used to perform qualitative and quantitative determinations in tanning and paper industries with little or no treatment of the sample. Both industries are especially important in historical and economic terms for the Anioia region. Due to the complexity of the signals obtained, chemometric techniques were applied to the instrumental data that yielded remarkable results.

The tanning industry is known for its negative environmental impact. The official analytical methods, which involve time-consuming separations and the use of reactive pollutants, have contributed to this reputation. But now, requirements for environmental protection and higher speed in performing control analysis have forced the industry to adopt faster and non-polluting procedures.

One of the parameters that must be controlled to obtain marketable leather is fat content. Yet ensuring the quality of the final product frequently entails the use of some defatting treatment, particularly when the raw skin is rich in natural fat. The official method for determining “fat” in leather, IUC 4, is rather slow and implies using harmful reagents. This thesis proposes an alternative method that measures fat content and manages the sheep leather defatting process with no need for pre-treatment.

Lamb leather from different breeds and origins was used in order to insure samples with a wide variability in terms of characteristics and content of natural fat. The samples were subjected to a defatting treatment. Near-infrared (NIR) spectra of the samples with a fibre-optic probe were obtained directly from the leather and from leather powder, before and after the defatting treatment. Fat content was determined by Partial Least-Squares Regression (PLSR), using the values obtained with the official method as references. Despite the complexity of the leather substrate, the multivariable treatment of NIR spectra yielded good results in all cases. Thus, establishing a point of calibration that considers the entire range of variability inherent in the system, it is possible to determine the fat content,

before and after defatting. Assessing the effectivity of the defatting process thereby becomes faster and reliable.

Finishing is another fundamental step in the process of transforming skins into the final product. It comprises the application upon the leather, in layers, of a wide range of products in order to increase its protection from external agents and to improve appearance as well as enhance the properties required for every particular final product. This generally means that it is not easy to use a simple analytical methodology to ascertain the type of finish used. This thesis establishes a fast method to identify the kind of finish applied to the leather (resin, wax/oil, grain-corrected) with no need of a previous treatment of the undamaged sample.

Leather samples came from two different sources: the pilot plant of the Escola d'Enginyeria d'Igualada and the PielColor company. Spectra of the samples were recorded through Fourier transform middle-infrared (FTIR) spectroscopy, using an ATR module, and through reflectance near-infrared (NIR) spectroscopy by a fibre-optic probe. The chemometric treatment of the spectral information obtained by Principal Component Analysis (PCA), Canonical Variate Analysis (CVA) and *k*-Nearest Neighbour (*k*NN) allowed the classification and identification of the kinds of finish applied to the leather, using either FTIR or NIR spectroscopy.

The increasing demand for paper and cardboard products, as well as the need to adjust the processes to the environmental protection requirements have led to improvements in production technology and greater final product quality control in the paper industry. Regarding this last aspect, paper finishing is relevant, as it determines the properties and the possible applications of the manufactured product. Thus, the last study of this thesis has enabled the establishment of a method for the classification and direct and immediate identification of the kind of paper finish from its FTIR or NIR spectra.

A wide range of samples coming from the paper industry with different types of finish (coated, offset, cast-coated) was used. The main chemometric techniques used where the Principal Component Analysis, the Canonical Variate Analysis, the Extended Canonical Variate Analysis (ECVA) and the *k*-Nearest Neighbour.

FTIR spectroscopy using the ATR module and NIR spectroscopy with a fibre-optic probe has facilitated the rapid recording of the spectra without pretreatment of samples, thus saving time and products. The results obtained through the mathematical treatment of the spectral information show the enormous potential offered by the new method of classification and identification of paper finishes.

The different contributions of this thesis are reflected in four articles published in science and technology journals. The complete documents are attached to the thesis in the appendices section.





# ÍNDEX GENERAL

---

<b>Objectius .....</b>	<b>1</b>
<b>Capítol 1. La pell: desgreixatge i acabat .....</b>	<b>5</b>
1.1 Introducció .....	6
1.2 Desgreixatge .....	8
1.2.1 El greix a la pell .....	8
1.2.2 Problemàtica del greix natural a la pell. Desgreixatge.....	10
1.2.3 Determinació del greix al cuir .....	12
1.3 Acabats .....	14
1.3.1 Capes d'un acabat.....	14
1.3.2 Productes utilitzats.....	15
1.3.3 Aportacions de la química analítica a l'estudi de la tecnologia d'acabats ....	17
<b>Capítol 2. Acabat del paper.....</b>	<b>19</b>
2.1 Introducció .....	20
2.1.1 Fibres papereres.....	20
2.1.2 Additius no fibrosos .....	21
2.2 Tractaments superficials .....	23
2.2.1 Encolat superficial.....	23
2.2.2 Estucat.....	23
2.2.3 Calandrat .....	24
2.2.4 Gofrat.....	25
2.3 Tipus de papers .....	25
2.4 Aportacions de l'anàlisi instrumental a la indústria paperera .....	26
<b>Capítol 3. Espectroscòpia infraroja .....</b>	<b>29</b>
3.1 Espectroscòpia de Transformada de Fourier (FT-IR) .....	30
3.1.1 Absorció de la radiació IR.....	30
3.1.2 Instrumentació .....	32
3.1.3 Mesures de reflectància total atenuada.....	35
3.2 Espectroscòpia en l'infraroig proper (NIR) .....	37
3.2.1 Origen de l'absorció.....	37
3.2.2 Instrumentació .....	39
3.2.3 Mesures en NIR.....	41
3.2.3.1 Mesures per reflectància difusa.....	41
3.2.3.2 Factors que afecten l'espectre .....	43
<b>Capítol 4. Quimiometria .....</b>	<b>45</b>
4.1 Introducció .....	46
4.2 Etapes del procés de modelatge.....	47

---

4.3 Anàlisi qualitativa .....	48
4.3.1 Anàlisi de Components Principals (PCA) .....	48
4.3.2 Anàlisi de Variables Canòniques (CVA) .....	50
4.3.3 Anàlisi de Variables Canòniques Ampliada (ECVA) .....	52
4.3.4 Mètode dels <i>k</i> veïns més propers ( <i>k</i> NN) .....	52
4.4 Anàlisi quantitativa .....	53
4.4.1 Regressió en Components Principals (PCR).....	54
4.4.2 Regressió Parcial per Mínims Quadrats (PLSR) .....	56
4.4.3 Avaluació de la capacitat predictiva d'un model .....	58
<b>Capítol 5. Control del procés de desgreixatge de pells ovines .....</b>	<b>61</b>
5.1 Introducció .....	62
5.2 Metodologia .....	63
5.2.1 Descripció de les mostres.....	63
5.2.2 Instrumentació i programari .....	64
5.2.3 Tractament de les pells.....	65
5.2.4 Mètode de referència (IUC 4) .....	67
5.2.5 Enregistrament dels espectres NIR .....	67
5.2.6 Processament de les dades .....	70
5.3 Resultats i discussió.....	71
5.4 Conclusions .....	75
<b>Capítol 6. Caracterització dels acabats de la pell.....</b>	<b>77</b>
6.1 Introducció .....	78
6.2 Metodologia .....	79
6.2.1 Descripció de les mostres.....	79
6.2.2 Instrumentació i programari .....	79
6.2.3 Enregistrament dels espectres FTIR i NIR .....	80
6.2.4 Processament de les dades .....	81
6.3 Resultats i discussió.....	82
6.3.1 Espectroscòpia FTIR .....	82
6.3.2 Espectroscòpia NIR .....	86
6.4 Conclusions .....	89
<b>Capítol 7. Caracterització dels acabats del paper .....</b>	<b>91</b>
7.1 Introducció .....	92
7.2 Metodologia .....	93
7.2.1 Descripció de les mostres.....	93
7.2.2 Instrumentació i programari .....	94
7.2.3 Enregistrament dels espectres FTIR i NIR .....	97
7.2.4 Processament de les dades .....	99

---

7.3 Resultats i discussió.....	100
7.3.1 Classificació de les mostres de paper a partir dels espectres FTIR.....	100
7.3.1.1 CVA .....	100
7.3.1.2 ECVA.....	103
7.3.2 Classificació de les mostres de paper a partir dels espectres NIR.....	104
7.3.2.1 CVA .....	104
7.3.2.2 ECVA.....	106
7.4 Conclusions .....	107
<b>Conclusions generals .....</b>	<b>109</b>
<b>Referències .....</b>	<b>115</b>
<b>Annexos: Treballs publicats.....</b>	<b>125</b>
<b>Annex I.</b> Near infrared reflectance spectroscopy as a tool for the control of sheep leather defatting. <i>Talanta</i> 2007.	
<b>Annex II.</b> Characterization of leather finishing by IR spectroscopy and canonical variate analysis. <i>JSLTC</i> 2009.	
<b>Annex III.</b> Characterization of paper finishes by use of infrared spectroscopy in combination with canonical variate analysis. <i>Talanta</i> 2008.	
<b>Annex IV.</b> Potential of infrared spectroscopy in combination with extended canonical variate analysis for identifying different paper types. <i>Measurement Science and Technology</i> 2011.	

# OBJECTIUS

---

Recerca, desenvolupament i innovació tecnològica són termes que s'uneixen per marcar el camí als països que aspiren a mantenir, o assolir, la riquesa i el benestar per als seus ciutadans, encara que no a qualsevol preu, perquè tenen molt present que el desenvolupament ha de ser sostenible. Lògicament totes aquestes inquietuds queden recollides en treballs i publicacions científiques.

Una de les característiques notables de l'avenç científic és la possibilitat de disposar i tractar, a temps real, la informació multivariable sobre sistemes i processos. Per descodificar el coneixement rellevant que els senyals complexos proporcionen sobre la matèria, ha estat i és necessari que matemàtics i estadístics aportin les eines adequades a científics d'altres disciplines. En el cas de la química, s'ha anomenat Quimiometria el resultat d'aquesta fructífera col·laboració.

**En aquesta tesi s'estudia la possibilitat d'implementar l'espectroscòpia infraroja, acoblada a aquestes tècniques matemàtiques, a l'anàlisi de control en les indústries adobera i paperera, ambdues d'especial importància, tant econòmicament com històricament, a la comarca de l'Anoia.**

La indústria adobera clàssica s'ha caracteritzat per l'impacte ambiental dels seus processos i la lentitud dels seus mètodes oficials d'anàlisi, que en alguns casos impliquen operacions de separació tedioses i poden comportar, també, l'ús de reactius contaminants. En els darrers anys, però, s'està treballant en la cerca de processos alternatius més nets i en el desenvolupament de noves metodologies per al control analític d'aquests.

En aquesta indústria es treballa amb pells de procedències molt diverses i, per tant, amb característiques molt diferents. Quan es vol fabricar un article a partir d'un tipus de pell que posseeix un contingut elevat de greix natural, com en el cas dels ovins, és necessari realitzar un procés de desgreixatge per tal d'assegurar la qualitat del producte acabat. Per tant, una de les anàlisis freqüents de control en el procés de fabricació del cuir és la determinació del seu contingut de greix. Tenint present que el mètode oficial és lent, laboriós, destructiu i implica l'ús de reactius nocius per a la salut, el **primer objectiu** d'aquesta tesi és el **desenvolupament d'una metodologia analítica que permeti el control ràpid i còmode del procés de desgreixatge de pells ovines en la fabricació del cuir, a partir del registre de l'espectre NIR de les mostres i el seu tractament quimiomètric.**

Una altra etapa fonamental en la fabricació del cuir és l'acabat. Les pells reben diferents tipus d'acabat segons la seva naturalesa i les aplicacions a què es destinarà el producte final. Això comporta l'aplicació, en capes, sobre la superfície de la pell adobada,

d'una gran diversitat de productes, el que determina que no sigui fàcil disposar d'una metodologia analítica simple que ens permeti la identificació del tipus d'acabat utilitzat. Fins ara s'ha estudiat la caracterització tant dels productes usats com de la mateixa pell acabada, però utilitzant bàsicament la comparació restringida dels espectres IR amb biblioteques de dades espectroscòpiques i treballant solament amb una part de la informació espectral. Així doncs, es proposa, com a **segon objectiu** d'aquesta tesi, **l'establiment d'un mètode que permeti una ràpida identificació del tipus d'acabat aplicat, emprant l'espectroscòpia FTIR o NIR, enregistrant directament els espectres de les pells acabades i tractant matemàticament la informació espectral obtinguda.**

A la indústria paperera l'ús de maquinària en règim continu amb processos molt automatitzats ha minimitzat la mà d'obra i ha disminuït els costos de producció. Tot això, unit a l'adequació mediambiental dels seus processos, ha implicat destinar esforços en l'optimització de les matèries primeres i els productes químics utilitzats en la millora de la tecnologia de producció i, per tant, en el control de processos, aconseguint, alhora, un augment de la qualitat del producte final obtingut.

Sobre aquest últim aspecte té un gran efecte l'acabat del paper, etapa essencial en la seva fabricació. Aquest procés determina en gran part les propietats i possibles aplicacions del producte final. Un altre punt que cal tenir en compte és la necessitat de reciclatge del paper, imposada ja com a mesura, la qual cosa implica l'ús de processos i productes químics aplicats amb rigor. Considerant tots aquests factors i tenint present, a més, que, tant per al fabricant com per al client, és important disposar d'una metodologia ràpida, automàtica i eficient per controlar la qualitat i les característiques finals del paper, es planteja com a **tercer objectiu** d'aquesta tesi, **el desenvolupament d'un mètode per a la classificació directa i immediata del tipus d'acabat del paper a partir del seu espectre FTIR o NIR, utilitzant diverses tècniques quimiomètriques de discriminació.**





# 1

## LA PELL: DESGREIXATGE I ACABAT

---

<b>1.1 Introducció</b> .....	<b>6</b>
<b>1.2 Desgreixatge</b> .....	<b>8</b>
1.2.1 El greix a la pell.....	8
1.2.2 Problemàtica del greix natural a la pell. Desgreixatge .....	10
1.2.3 Determinació del greix al cuir .....	12
<b>1.3 Acabats</b> .....	<b>14</b>
1.3.1 Capes d'un acabat .....	14
1.3.2 Productes utilitzats .....	15
1.3.3 Aportacions de la química analítica a l'estudi de la tecnologia d'acabats.....	17

## 1.1 Introducció

La pell, estructura externa del cos dels animals, és una substància heterogènia, generalment coberta amb pèls o llana i formada per diverses capes superposades. Exerceix una acció protectora i al mateix temps desenvolupa altres funcions com ara regular la temperatura del cos, eliminar substàncies de rebuig, emmagatzemar substàncies grasses, etc. Es veu afectada pels canvis fisiològics de l'animal, i s'hi reflecteixen moltes característiques importants i específiques, com l'edat, el sexe, la dieta, el medi ambient i l'estat de salut<sup>1</sup>.

L'estructura histològica d'una pell és molt diferent entre espècies o, fins i tot, entre individus d'una mateixa espècie per nombrosos factors. Els que tenen més influència són la raça de l'animal, la regió de procedència i les condicions de cria. Tanmateix, malgrat les diferències, l'estructura de la pell és fonamentalment similar entre els mamífers com ara bovins, ovins i equins. Així, si s'efectuen talls transversals de la pell des de l'exterior cap a l'interior es distingeixen l'epidermis, la dermis o còrion i el teixit subcutani.

L'epidermis és una capa prima i estratificada que representa aproximadament l'1 % de la pell en brut. Durant la fabricació del cuir l'epidermis s'elimina en les operacions de depilació<sup>1</sup>. La **dermis** es troba separada de l'epidermis per la membrana hialina. És una membrana ondulada, transparent i que forma una superfície polida puntejada pels orificis dels fol·licles pilosos. Constitueix "la flor del cuir acabat" i presenta el típic porus o gra característic de cada tipus d'animal. La dermis constitueix aproximadament el 84 % del gruix total de la pell en brut i és la part que s'aprofita a les fàbriques d'adoberia. En la dermis es distingeixen dues capes: la **capa de flor** i la **capa reticular**. El teixit subcutani constitueix aproximadament el 15 % del gruix total de la pell en brut i s'elimina mecànicament en els processos de ribera, en concret en una operació anomenada descarnament. És la part de la pell que assegura la unió amb el cos de l'animal. En una pell "fresca", procedent de l'escorxador, hi ha zones d'estructura força diferenciada, tant en compacitat com en gruix. Cal distingir, per tant, tres zones: el crupó, el coll i les falces, representades a la figura 1.1.

El **crupó** correspon a la part de la pell de la regió dorsal i lumbar de l'animal. És la zona més homogènia, tant en gruix com en estructura dèrmica. És, a més, la més compacta i per tant la més valuosa. El seu pes aproximat és d'un 46 % en relació amb el total de la pell fresca.

El **coll** correspon a la pell del coll i del cap de l'animal. El seu gruix i la seva compacitat són irregulars i d'estructura fofa. La superfície presenta nombroses i profundes arrugues

que són tant més marcades quant més vell és l'animal. La pell del coll representa un 26 % del pes total de la pell.

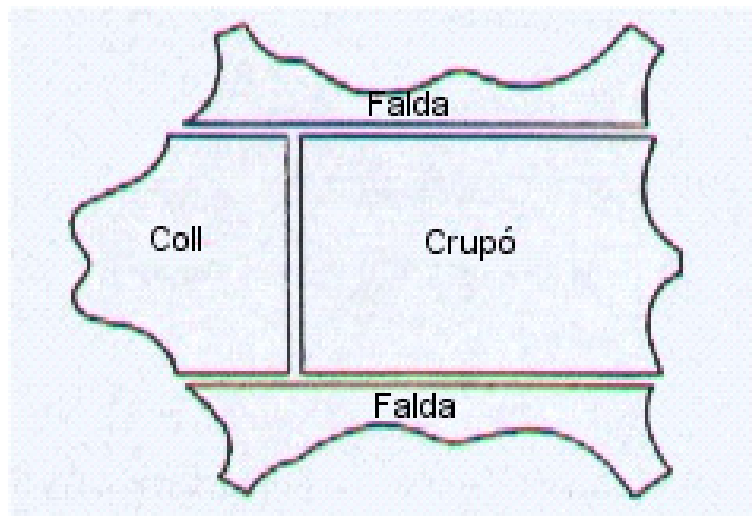


Figura 1.1. Zones d'una pell fresca

Les **faldes** corresponen a la part de la pell que cobreix el ventre i les potes de l'animal. Presenten grans irregularitats quant a gruix i compacitat, i es troben en la zona de les axil·les, les parts més fofes de la pell, i en la zona de les potes amb una mica de cornificació. El pes de les faldes correspon al 28 % del total<sup>1</sup>.

En la fabricació del cuir troben aplicació industrial principalment les pells de vacum, les de be i les de cabra; en una proporció molt menor les pells de cavall i de porc, i encara en menys quantitat les de rèptil i peix<sup>1</sup>.

En resum podem dir que l'heterogeneïtat i la irregularitat de la matèria primera és un obstacle per a la fabricació de pells adobades amb propietats i característiques constants i uniformes<sup>2</sup>.

La transformació de la pell d'un animal en el cuir que coneix el consumidor en forma de sabates, moneders, cinturons, jaquetes i molts altres articles, implica la realització de tot un seguit de processos (físics, químics i mecànics), cada un dels quals té una finalitat pròpia englobada dintre d'un objectiu final: el producte que arribarà als compradors. Cal convertir la pell en brut, formada fonamentalment per proteïnes, i que en aquest estat es faria malbé ràpidament, en un producte estable, força resistent als atacs externs i que, degudament treballat, doni lloc a uns productes manufacturats apreciats. L'adobament és, doncs, el procés pel qual s'estabilitza el col·lagen<sup>3</sup>. Les etapes més importants d'aquest procés són remull, depilació, calciner, descarnament, dividit, desencalçinat, rendit, píquel,

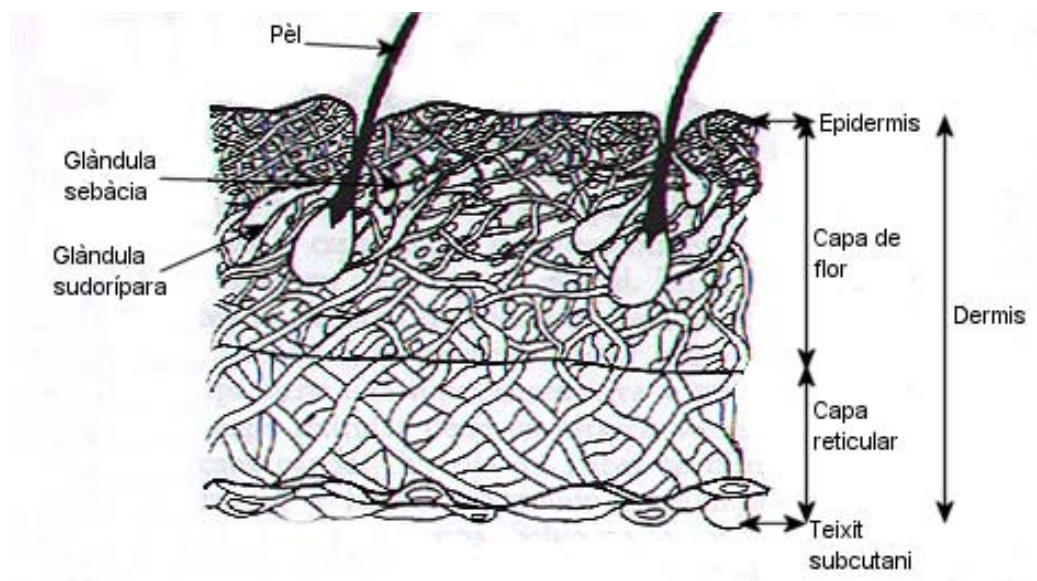
**desgreixatge**, adobament, escorregut, rebaixat, neutralitzat, readobatge, tintura, greixatge, escorregut, repassat o estirat, assecatge, altres operacions mecàniques (condicionat, estovat, assecatge final, retallat, desempolsat i batanat) i **acabat**.

## 1.2 Desgreixatge

### 1.2.1 El greix a la pell

El greix natural de la pell presenta una composició química força complexa. Està constituït principalment per triglicèrids, ceres, esterols i fosfolípids. Els àcids grassos lliures no estan presents en quantitat substancial a la pell fresca, però apareixen després d'un temps de conservació, a causa de la hidròlisi dels lípids inicialment presents<sup>1</sup>.

La distribució estratigràfica del greix a la pell correspon a un model en tres capes. Al teixit adipós adherit al costat carn predominen els triglicèrids, a la capa de flor predominen les ceres, i entre la flor i la carn predominen els triglicèrids, fosfolípids i esterols, amb menor quantitat de ceres<sup>4</sup>.



**Figura 1.2. Distribució estratigràfica del greix a la pell**

El major contingut en ceres de la capa de flor es deu al fet que les glàndules sebàcies allà situades tenen la funció de segregar ceres per lubricar l'epidermis i el pèl. Al còrion i al teixit adipós el greix funciona com a substància calòrica de reserva de l'animal. A la figura 1.2 es mostra un esquema de la possible distribució estratigràfica del greix a la pell.

La distribució del greix a l'àrea d'una pell no és regular, ja que les zones amb major contingut en greix són el coll, l'espina dorsal i la culata. És a dir, que hi ha més greix al centre i en va disminuint la quantitat cap a les falces. Cal tenir present, però, que si bé existeix una certa simetria de distribució, amb l'eix a l'espina dorsal, aquesta simetria no és perfecta i no hi ha, exactament, el mateix contingut en greix a la meitat dreta que a la meitat esquerra, encara que és semblant. Aquest fet dificulta la realització d'assaigs comparatius de desgreixatge, encara que s'utilitzin mitges pells.

A la figura 1.3 es mostra un esquema de la distribució en àrea del contingut de greix en una pell<sup>1</sup>.

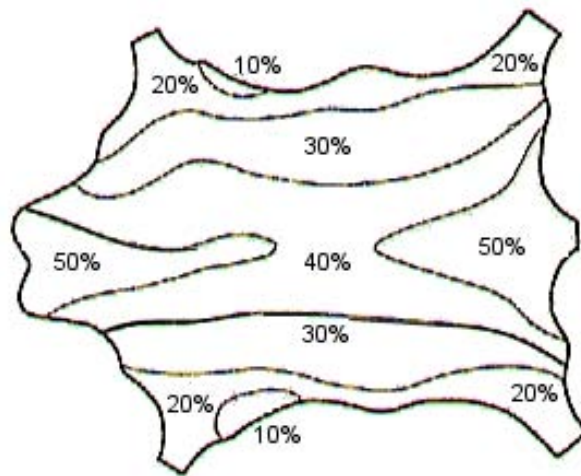


Figura 1.3. Distribució del greix a l'àrea de la pell

Cal tenir present les diferències de contingut total de greix que existeixen entre dues pells encara que es tracti d'animals de la mateixa raça i procedència, ja que cada pell prové d'un animal diferent i, fins i tot encara que pertanyin al mateix ramat, hi haurà diferències a causa del metabolisme concret de cada animal per l'herència rebuda, malalties patides, petites diferències d'edat en el moment del sacrifici i altres causes<sup>1</sup>.

De tota manera, a grans trets, es poden indicar unes mitjanes de contingut total de greix en diferents races d'animals.

Les pells de llana són les que tenen més elevat el contingut en greix. Aquest contingut pot ser fins a un 50 % en el tipus Austràlia, Nova Zelanda i anàlegs, i fins a un 10 % en els tipus entrefins, mestissos, cabra-ovella i similars. Aquests percentatges estan calculats sobre pes sec de les pells.

En canvi, les pells vacunes i cabries tenen en general un baix contingut en greix, essent per terme mitjà del 5 %.

Les pells porcines tenen un contingut elevat en greix, però en aquest cas està situat en el teixit adipós subcutani, ja que fins a aquesta zona arriben els pèls i és on es troben les glàndules sebàcies. El contingut de greix pot ser de l'ordre del 40 %, però no és tan molest com en les pells de llana, perquè el greix no es troba dins la pell. Un cop eliminat el teixit subcutani mitjançant el descarnament, dintre de la pell pot quedar, en general, un contingut en greix anàleg al de les pells vacunes 5-8 %<sup>5</sup>.

### **1.2.2 Problemàtica del greix natural a la pell. Desgreixatge**

La necessitat del desgreixatge ve donada pels inconvenients que comporta la presència de greix durant el procés de fabricació i, sobretot, per la manca de qualitat del cuir acabat.

A continuació es descriuen els motius bàsics pels quals el greix complica la fabricació correcta del cuir.

El greix dificulta la reacció de qualsevol producte amb la fibra de la pell i la seva penetració. Això és degut al fet que el greix no és miscible amb aigua i, ja que el procés de fabricació del cuir es realitza en fase aquosa, la penetració de l'aigua o de qualsevol producte dissolt en ella es fa difícil. De tot això se'n deriven tactes durs, tintures poc igualades i/o poc penetrades, irregularitat d'aspecte, etc.

La presència de greix pot provocar l'aparició de taques fosques, d'eflorescències greixoses, d'irregularitats en la lluentor i aspecte de l'acabat, i pot donar lloc a un tacte superficial greixós.

També és possible que el greix reaccionï amb els productes utilitzats en la fabricació i provoqui anomalies. Poden aparèixer taques més o menys violetes a causa de la formació de sabons de crom per reacció entre els àcids grassos i el crom. A més de l'efecte de la seva coloració, aquests sabons són responsables d'irregularitats en l'absorció de l'aigua ja que són hidrofugants i això comporta desigualtats en la tintura i en l'absorció de les primeres capes d'acabat.

Un altre efecte produït pel greix natural de la pell és l'enranciment, que consisteix en una polimerització i resinificació dels components no saturats dels greixos. Aquest enranciment provoca una espècie d'adobament de les pells durant el període

d'emmagatzematge i, si l'estabilització del col·lagen és total, al final de la fabricació apareixeran zones dures i apergaminades.

Així doncs, en prendre la decisió de desgreixar o de no fer-ho, d'utilitzar un mètode o un altre (per pressió, amb tensioactius, amb dissolvents i tensioactius en medi aquós, amb dissolvents), de realitzar un desgreixatge més o menys exhaustiu, cal tenir en compte factors com el contingut i la distribució del greix a la pell, les exigències de qualitat de l'article (igualació de tintura, tacte, etc.), el grau de contaminació del sistema de desgreixatge i els condicionaments econòmics<sup>6-8</sup>.

Amb el desgreixatge es pretén eliminar la major part del greix natural de la pell o bé redistribuir-lo homogèniament, de tal manera que el que hi romangui no interfereixi en el procés de fabricació del cuir.

La majoria d'estudis realitzats en els darrers anys sobre el procés de desgreixatge es basen en la millora de l'efectivitat d'aquest procés i, sobretot, en la disminució de la contaminació que genera<sup>9-16</sup>.

El desgreixatge provoca a la pell una sèrie de modificacions addicionals:<sup>1,17</sup>

- Buidat a la pell, en eliminar el greix, que comporta una major tendència a pells pobres, soltesa de flor o doble pell. Cal compensar aquest efecte amb rebliment en l'adobament o el readobament en proporció amb el buidat produït.
- Tendència a l'obtenció de pell més tova ja que durant el desgreixatge s'ha provocat una major mobilitat de les fibres per l'efecte mecànic addicional efectuat sobre la pell durant aquest procés.
- Aparició al cuir acabat d'una major hidrofília, si els tensioactius no s'han eliminat totalment durant els rentats posteriors al desgreixatge.
- Obtenció d'un cuir acabat ressec, amb menys resistència, si s'ha utilitzat querosè en el procés i no s'ha eliminat completament. Aquest efecte es pot compensar rentant bé i triant un greix que el minimitzi o augmentant la quantitat de greix ofertat en el greixatge.
- Producció de coloracions fosques amb els extractes vegetals, en cas de no haver eliminat els tensioactius no iònics i aplicar un adobament al vegetal.

### 1.2.3 Determinació del greix al cuir

A la indústria adobera es parteix de diferents tipus de pells, de variades procedències i, a la vegada, amb distints continguts de greix. Com ja s'ha comentat anteriorment, quan es vol fabricar un article de qualitat i el contingut de greix natural és elevat, cal recórrer al procés de desgreixatge. En canvi, si aquest greix no es redueix adequadament poden aparèixer efectes no desitjats a l'article final. Tot això fa que la determinació del contingut de greix al cuir sigui una de les anàlisis freqüents de control de qualitat en adoberia. Aquesta determinació es realitza per extracció, aprofitant la solubilitat dels lípids en els dissolvents de baixa polaritat. Per aconseguir una major eficàcia, l'anàlisi es realitza en continu i en calent en un extractor Söxhlet.

El concepte greix en el món adober inclou una gran varietat de substàncies, algunes poc o gens polars, però d'altres amb un grup polar definit en la seva estructura, com és el cas dels àcids grassos. Mitjançant una extracció amb dissolvents apolars s'extreuen la major part de les substàncies grasses del cuir, però no la seva totalitat, de manera que hi queden part de les que tenen caràcter polar i les que estan combinades amb el cuir. D'altra banda, els dissolvents poden extreure altres substàncies no grasses. Per tant, el resultat obtingut és una **estimació del contingut real de greix del cuir**, d'aquí que els diferents **mètodes oficials** —IUC 4, ASTM D 3495— es refereixin a la determinació de greix al cuir amb termes com “**Determinació de les matèries extraïbles amb clorur de metilè**” o “Extracció del cuir amb hexà”, respectivament, assumint que no s'està determinant el valor del contingut total de greix del cuir sinó el contingut de greix que és extraïble, del cuir, sota unes condicions experimentals determinades.

Entre els dissolvents “oficials” (clorur de metilè, en el cas de la IUC, i hexà-èter de petroli, en el cas de l'ASTM) hi ha diferències apreciables provocades per una major polaritat del clorur de metilè.

Les normes IUC són els mètodes normalitzats per a anàlisis químiques, establerts per la IULTCS (Unió Internacional de Societats de Químics i Tècnics de la Indústria del Cuir), i les normes ASTM han estat elaborades pel comitè D-31 de l'ASTM (Associació Americana per l'Assaig dels Materials) en col·laboració amb ALCA (Associació Americana de Químics del Cuir)<sup>2</sup>. En aquest treball utilitzarem com a mètode de referència per a la determinació de matèries extraïbles la norma IUC 4, que apareix descrita de forma detallada al capítol 5 d'aquesta memòria.



Nombrosos autors han investigat les condicions que permeten l'extracció de la totalitat del greix del cuir<sup>18</sup>. En teoria, utilitzant un dissolvent de major constant dielèctrica serà possible extreure les substàncies grasses més polars que no s'extreuen amb l'hexà ni amb el clorur de metilè, però això comporta simultàniament un major risc d'extreure altres components no grassos. Koppenhoefer i Retsch van desenvolupar l'extracció seqüencial del cuir, començant amb èter de petroli durant vuit hores, i seguint amb acetona durant vuit hores més. Aquesta última extracció aportava els components iònics. El greix combinat l'obtenien, a continuació, extraient amb èter etílic el producte obtingut de la hidròlisi del cuir<sup>19</sup>. L'aportació de Koppenhoefer i Retsch fou recollida per Küntzel tot acceptant que el greix combinat només es podia extreure si prèviament s'havia hidrolitzat el cuir<sup>20</sup>. Tanmateix, les condicions alcalines en què s'efectua la hidròlisi alteren la composició del greix, saponificant triglicèrids i ceres, i en ocasions es produeixen fortes emulsions que dificulten la separació de les fases en l'extracció líquid-líquid final. A més, la hidròlisi descompon resines, lligants i laques, augmentant el risc de contaminació dels extractes amb substàncies no grasses. Stamp va proposar l'ús d'una mescla de cloroform:metanol, en la proporció 87:13 (v/v), com a dissolvent per a l'extracció en Söxhlet<sup>21</sup>. Les quantitats extretes per aquest mètode són significativament superiors a les que s'obtenen amb cloroform o amb hexà i s'acosten a les trobades pel mètode de la hidròlisi total. Stamp no informa del grau de contaminació patit per la solubilització de productes no grassos.

En resum, és molt difícil determinar amb exactitud el contingut total de greix del cuir. El mètode Küntzel per hidròlisi és poc adequat per a cuirs impregnats i acabats, i a més és molt laboriós. Si es treballa amb dissolvents polars s'aconsegueix l'extracció dels components iònics del greix, però els extractes estan contaminats per substàncies no grasses. En aquest sentit, la reducció del contingut d'aigua de la mostra disminueix la solubilització simultània d'aquests components no grassos. La humitat és una font d'error molt important quan el cuir s'extreu amb dissolvents polars. Els resultats milloren molt si la mostra es sotmet a un assecat previ abans de procedir a l'extracció en Söxhlet<sup>22</sup>.

**Tenint en compte les limitacions del mètode oficial d'anàlisi per a la determinació del greix a la pell i la necessitat d'emprar procediments analítics que permetin efectuar determinacions amb rapidesa i amb poca manipulació de les mostres, s'ha pensat en la utilització de l'espectroscòpia NIR com a possible mètode alternatiu, ja que en estudis efectuats per diversos autors<sup>23-25</sup> s'ha observat que els greixos presenten bandes característiques en l'espectre NIR. Així doncs, s'ha considerat la possibilitat de realitzar la determinació del greix utilitzant l'espectre NIR enregistrat**

**directament sobre la pell, sense extracció prèvia ni manipulació de la mostra i, per tant, amb el conseqüent estalvi de temps.**

Avui en dia, l'espectroscòpia NIR associada a l'anàlisi multivariable apareix com una eina destacada en el control de processos<sup>26-28</sup> i les seves aplicacions comprenen camps tan diferenciats com la biotecnologia, les ciències de la terra, la mineralogia, la monitorització ambiental, la indústria química, la indústria agroalimentària, la química clínica i mèdica, la indústria petroquímica, la producció farmacèutica, la indústria de polímers, l'anàlisi de superfícies i la indústria adobera<sup>29-33</sup>.

## 1.3 Acabats

### 1.3.1 Capes d'un acabat

L'acabat compren una sèrie de tractaments als quals es sotmet la pell adobada per tal de potenciar-hi o conferir-li determinades propietats. S'incrementa la protecció enfront de la humitat i la brutícia, es millora l'aspecte de la pell cobrint els defectes produïts en les operacions prèvies del procés de fabricació, s'augmenten les resistències i solideses exigides de la pell, i es proporciona el color, la brillantor i el tacte desitjat per a cada article.

Per dur a terme aquest procés cal aplicar sobre la superfície del cuir mesclades de substàncies de naturalesa química variada en diverses capes, que mitjançant el seu assecat, formen una pel·lícula més o menys subtil, més o menys transparent, més elàstica o més dura en funció del producte final que es vol fabricar.

En termes generals es pot considerar que en l'acabat s'apliquen les següents capes:

- **Tintura:** En aquesta operació es determina la necessitat d'ajustar el color de la tintura de bombo de la qual partim. S'utilitzen normalment colorants de complex metàl·lic en dissolució per a pells adobades al crom i més o menys readobades, i colorants catiònics en dissolució per a pells adobades al vegetal.
- **Impregnacions o profons:** S'introdueix una resina dintre de la pell perquè la capa més superficial de la flor s'enganxi al còrion i evitar així la soltesa de flor. Aquesta operació serveix a més a més per reduir l'absorció del cuir, millorar la seva capacitat al muntat i augmentar la resistència a la rascada. La impregnació s'aplica principalment a les pells tipus flor corregida i als serratges. Els principals components d'una solució per a la impregnació són les resines i els penetradors, que acostumen a ser productes tensioactius o dissolvents polars.

- **Fons:** És una part fonamental de l'acabat en la qual es determinen majoritàriament les característiques de l'article com el color, la flexibilitat, la cobertura, la resistència i les solideses. Les capes de fons poden ser de tipus anilina (únicament amb colorant), semianilina (amb mescla de colorant i pigment) o pigmentades (només amb pigment). Una formulació de fons pot contenir gran varietat de productes com pigment, colorant, lligands proteics, ceres, matejants, resines... que a més se solen aplicar en més d'una passada. Les quantitats a aplicar depenen de cada producte i això permet aconseguir articles i acabats molt diferenciats
- **Aprests:** És l'última capa d'acabat que rep la pell i determina en gran manera l'aspecte final i el tacte de la superfície del cuir. Aquesta capa pot ser a base de proteïnes, nitrocel·lulosa, resines acríliques o poliuretans. Als aprests proteïnics se'ls acostuma a modificar la duresa afegint-hi petites quantitats d'una emulsió de cera, plastificants o productes de tacte. Aquests tipus d'aprests proporcionen a la pell un aspecte, tacte i brillantor més càlids. De tota manera, els aprests més utilitzats, que es coneixen com a laques, són a base de nitrocel·lulosa. La finalitat de les laques és millorar la resistència als frecs de l'acabat i proporcionar a la pell el seu aspecte, tacte i brillantor definitiva.

Les característiques d'un acabat no depenen solament del tipus de pel·lícula que proporciona una determinada preparació sinó també de si penetra o queda a la superfície del cuir. Això es pot controlar amb el grau de dilució de les preparacions d'acabat, amb la humitat del cuir i amb el mètode d'aplicació.

La forma d'aplicar les capes d'acabat depèn de l'article que es desitja obtenir i de les possibilitats de cada empresa per disposar de la maquinària adequada per realitzar les diferents aplicacions. Els productes d'acabat preparats en forma de solucions se solen aplicar sobre el cuir amb màquines de cortina, amb pelfes, a pistola o amb màquines de rodets.

Entre les diferents aplicacions de capes d'acabat o al final es realitzen operacions mecàniques com el planxat, el setinat, l'abrillantat, el polit o el cilindrat<sup>34,35</sup>.

### 1.3.2 Productes utilitzats

En el procés d'acabat d'una pell s'utilitza una gran diversitat de productes de naturalesa molt diferent, que es poden classificar en cinc grups segons la seva funció en l'acabat: pigments, colorants, lligants, reticulants i productes auxiliars.

- **Pigments:** Són productes acolorits i insolubles, que es presenten dispersos en medi aquós o orgànic. La dispersió pigmentària pot contenir aigua, dissolvents, pigments, humectants, col·loides protectors (solucions de caseïna), plastificants i càrregues. Els pigments, per la seva naturalesa, poden ser inorgànics o orgànics. Els inorgànics són fonamentalment òxids metàl·lics, tenen matisos menys brillants, un bon poder cobrent, i són més sòlids a la llum. Els pigments orgànics són fonamentalment ftalocianines i sals metàl·liques de colorants azoics; els seus colors són més intensos, però menys cobrents i presenten menor solidesa a la llum.
- **Colorants:** Són productes orgànics, solubles en aigua o en dissolvents orgànics que també reben el nom d'anilines. Els colorants que s'utilitzen en l'acabat del cuir són productes concentrats que, si és possible, millor que no continguin sals minerals. Se'ls coneix com colorants d'avivatge. Existeixen diversos tipus de colorants que es poden classificar per la seva composició química en derivats: azoics, de nitrosil, del difenilmetà, del trifenilmetà, de l'antracè, etc.
- **Lligants:** Són productes capaços de formar per assecat una pel·lícula sobre la superfície en la qual s'apliquen i constitueixen l'element fonamental d'una formulació d'acabat. Generalment són substàncies orgàniques que es troben en forma de polímers. Els lligants se solen dividir en dos grans grups: termoplàstics i no termoplàstics. Els no termoplàstics són productes naturals de la família de les proteïnes, i els utilitzats en la indústria adobera són fonamentalment les albúmines i la caseïna. Formen pel·lícules dures, poc elàstiques i poc flexibles, molt transparents i brillants, amb un poder lligant moderat. Tenen estabilitat tèrmica, bona resistència als dissolvents i excel·lent solidesa al frec sec i al rascat. En presència de formaldehid reticulen i formen una pel·lícula de major solidesa al frec humit. Poden presentar problemes d'ancoratge i per aquesta raó solen mesclar-se amb resines o ceres. Els lligants termoplàstics estan constituïts per polímers sintètics, que es caracteritzen per estovar-se mitjançant l'acció de la calor. Cal tenir present que en aquest grup s'inclouen també alguns elastòmers no termoplàstics com alguns butadiens. Les característiques del film que es forma depèn del polímer utilitzat, són sempre flexibles però poden ser durs, semidurs, tous o molt tous. Aquests lligants són bàsicament de quatre tipus: acrílics, poliuretans, butadiens i vinílics.
- **Reticulants:** Són compostos químics que reaccionen amb els grups reactius de les cadenes polimèriques, unint-les, formant un reticle o malla molecular ramificada. Les

exigències mediambientals tendeixen a potenciar la utilització dels acabats en medi aquos i això comporta la necessitat, per part de l'acabador, de reticular els polímers. Els reticulants utilitzats en l'acabament del cuir són: compostos epoxi, formaldehid, melamina de formaldehid, ions metàl·lics multivalents (Zn, Zr), carbodiimides, aziridines polifuncionals i isocianats.

- **Productes auxiliars:** Ens ajuden a corregir defectes secundaris, permeten modificar alguna característica o aporten alguna propietat nova. Entre aquests productes podem citar les ceres, matejants, agents de rebliment, plastificants, espessidors, penetradors, agents de tacte superficial, laques, etc<sup>34-36</sup>.

### 1.3.3 Aportacions de la química analítica a l'estudi de la tecnologia d'acabats

A causa de la gran diversitat de productes que s'utilitzen en l'operació d'acabat és difícil disposar d'una metodologia analítica simple que ens permeti la identificació del tipus d'acabat aplicat. Molts dels treballs realitzats se centren bàsicament en l'anàlisi dels productes usats en les formulacions d'acabat, i s'utilitzen tant mètodes clàssics d'anàlisi com tècniques instrumentals<sup>37</sup>.

L'aplicació de l'espectroscòpia d'infraroig a l'estudi dels acabats es considera en alguns treballs recollits en la bibliografia<sup>38-40</sup>. Així, s'ha abordat tant la caracterització dels productes utilitzats en l'acabat de les pells com la de la mateixa pell acabada, emprant la comparació dels espectres IR amb biblioteques de dades espectroscòpiques. En aquest cas però s'utilitza només una part de la informació espectral.

**Tenint en compte les possibilitats que ofereix l'espectroscòpia infraroja, s'ha pensat en la identificació de l'acabat aplicat a la pell (resines, desflorats, ceres/olis) mitjançant l'ús de l'espectroscòpia d'infraroig mitjà amb transformada de Fourier (FTIR) i mòdul d'ATR, i l'espectroscòpia d'infraroig proper (NIR) de reflectància amb sonda de fibra òptica, i el posterior tractament quimiomètric de la informació espectral. Ambdues tècniques permeten el registre dels espectres sense realitzar cap tractament previ de la mostra. A més, el tractament matemàtic dels espectres ens permet extreure'n el màxim d'informació.**



# 2

## ACABAT DEL PAPER

---

<b>2.1 Introducció .....</b>	<b>20</b>
2.1.1 Fibres papereres .....	20
2.1.2 Additius no fibrosos .....	21
<b>2.2 Tractaments superficials .....</b>	<b>23</b>
2.2.1 Encolat superficial .....	23
2.2.2 Estucat .....	23
2.2.3 Calandrat .....	24
2.2.4 Gofrat .....	25
<b>2.3 Tipus de papers .....</b>	<b>25</b>
<b>2.4 Aportacions de l'anàlisi instrumental a la indústria paperera .....</b>	<b>26</b>

## 2.1 Introducció

L'ús generalitzat d'ordinadors en tots els àmbits, així com la creixent utilització de documents electrònics, van fer suposar que la demanda de paper disminuiria, però l'efecte ha estat el contrari al pronòstic inicial i la realitat és que el consum de paper a nivell mundial ha crescut durant les últimes dècades<sup>41</sup>.

Les aplicacions i els usos del paper i dels productes paperers són virtualment il·limitats, i contínuament s'estan desenvolupant nous productes especials<sup>42</sup>.

El paper s'ha definit tradicionalment com un full enfeltrat de fibres, fonamentalment de naturalesa cel·lulòsica, format sobre un tamís fi a partir d'una suspensió aquosa. A la pràctica, però, la major part de productes paperers es fabriquen també amb additius no fibrosos<sup>42</sup>. Així doncs, les matèries primeres utilitzades per a la fabricació del paper es poden classificar en tres grups: fibres, càrregues i pigments, i additius.

### 2.1.1 Fibres papereres

Les fibres poden procedir de la fusta (en 90 % dels casos) o d'altres vegetals i en ocasions especials poden ser d'origen animal, mineral o sintètiques.

Les fibres fusteres es classifiquen en fibres d'arbres de fulla perenne i fibres d'arbres de fulla caduca.

- **Fibres d'arbres de fulla perenne:** Els arbres d'aquest grup són, bàsicament, el pi en totes les seves varietats i l'abet. Reben també el nom de resinoses. Les fibres procedents d'aquests arbres tenen una longitud mitjana que oscil·la entre 2 i 4 mm. En l'argot paperer són també conegudes com a fibres llargues. Són importants per donar resistència al paper i el seu consum serà necessari especialment en papers de molt baix gramatge o en papers que han de tenir una elevada resistència, com per exemple papers per a bosses, etc. Les fibres presenten unes puntejades alveolades a la seva superfície que permeten el pas de la saba d'una fibra a una altra.
- **Fibres d'arbres de fulla caduca:** Els arbres més significatius d'aquest grup, coneguts també com a frondoses, són l'eucaliptus, el faig i el bedoll. Les fibres procedents de les frondoses tenen una longitud mitjana d'1 mm i reben el nom genèric de fibres curtes. Són molt importants per donar llisor i bona formació del full de paper. El seu percentatge en un paper s'anirà incrementant a mesura que



augmenti el gramatge. En aquests tipus d'arbres la circulació de la saba es realitza a través d'uns elements tubulars que s'anomenen vasos. Aquests vasos exigeixen al fabricant de paper un control exhaustiu ja que, si no estan ben lligats, poden presentar problemes en la impressió offset del paper.

A part de les fibres procedents de la fusta s'utilitzen fibres d'altres vegetals com són la canya de sucre, les palles de cereals, el lli, el cànem, l'espart, el cotó, etc. Les longituds d'aquestes fibres són molt variades i les seves aplicacions molt diverses. El cotó s'utilitza per a alguns papers especials, i proporciona gran resistència i un tacte molt agradable. El lli i el cànem són adequats per a la fabricació de papers resistents, densos i permanents. La pasta de lli és ideal per a la producció de papers prims als quals s'exigeix una gran resistència, com el paper per a cigarretes. L'ús més comú de la pasta de palla és en la fabricació de cartró ondulat. Les fibres de la canya de sucre s'utilitzen, avui en dia, en pràcticament totes les qualitats de paper. L'espart, qualificat de fibra d'impressió per excel·lència, és molt apropiat per a la producció de papers fins d'impressió per la seva suavitat, elasticitat, alta opacitat i bona porositat.

Encara que la indústria de pasta i paper és quasi totalment dependent de la fusta i d'altres fibres vegetals, en ocasions s'utilitzen també fibres d'origen animal com la llana, pèls d'animals i la seda. En papers que requereixen unes certes propietats d'estabilitat dimensional, elevades resistències mecàniques i inèrcia enfront de determinats agents biològics, químics i físics, s'utilitzen fibres d'origen mineral (amiant, vidre, metalls) i fibres sintètiques<sup>43,44</sup>.

### 2.1.2 Additius no fibrosos

En la composició de la pasta per a la fabricació de paper s'utilitzen una gran varietat de productes químics amb objectius molt diversos. Aquests additius es poden classificar en dos grans grups: additius funcionals i additius de control o millora del procés.

El **additius funcionals** són aquells que s'inclouen en la composició fibrosa i passen a formar part dels components del paper modificant-ne les propietats. Entre aquests additius trobem:

- **Càrregues:** Són en general partícules minerals, petites en comparació amb les fibres, que s'hi afegixen per obtenir propietats com llisor, blancúria, opacitat i bona receptivitat de les tintes. Les càrregues, en general, disminueixen el cost del paper, rebaixen la seva resistència i volum específic, i poden donar lloc a problemes de

despreniment de pols i abrasió. S'utilitzen en papers en els quals la resistència no és primordial, com els d'impressió i escriptura i papers fins, en quantitats que oscil·len entre el 0 i el 40 %. Com a exemples de càrregues tenim caolí, carbonat de calci, talc i diòxid de titani.

- **Agents de resistència en sec:** La resistència del paper acabat es deu al tipus, nombre i distribució dels enllaços que s'hagin creat entre les fibres a la màquina de paper i especialment en l'assecat. Alguns productes químics poden contribuir a millorar els enllaços entre les fibres donant lloc a papers més resistents. Com a exemple d'aquests productes tenim: midons, gomes naturals, poliacrilamides, poliamines i làtex emulsificats.
- **Productes d'encolat:** Tenen per objecte evitar o més bé endarrerir la penetració de l'aigua i altres líquids al paper. L'encolat tradicional canvia la naturalesa de la superfície de la fibra, que passa de ser hidrofílica a ser hidrofòbica. Com a agents d'encolat tradicionals es poden citar: la colofònia i els seus derivats juntament amb sals d'alumini, especialment l'alum, midó, carboximetilcel·lulosa, ceres i parafines, asfalts i emulsions de làtex.
- **Resines de resistència en humit:** Per millorar la resistència en humit del paper s'han utilitzat certs agents, en massa, en estat intermedi de policondensació que, una vegada polimeritzats, comuniquen una major resistència en humit. Entre aquests productes cal anomenar les resines d'urea-formaldehid, resines de melamina-formaldèhid, poliamines i midons catiònics dialdèics.
- **Colorants i pigments:** Tenen com a objectiu donar un cert color al paper i millorar-ne o modificar-ne la blancúria. Poden ser colorants solubles, pigments o blanquejants òptics.
- **Additius especials:** S'utilitzen per aconseguir certes propietats específiques al paper. Només s'empren per a certs papers molt especials. Entre ells es troben els que comuniquen propietats com suavitat, estabilitat dimensional, augment de rigidesa, ignifugants, etc.

Els **additius de control o millora del procés** no tenen per objectiu incorporar-se al paper sinó facilitar el procés de fabricació. Entre aquests additius trobem biocides, antiescumants, dispersants, defloculants, agents de drenat, agents de retenció, agents que milloren la formació del full, etc<sup>42,44</sup>.

## 2.2 Tractaments superficials

L'acabat constitueix una de les etapes fonamentals en el procés de fabricació del paper, i en depenen en gran part les propietats del producte final (llisor, opacitat, blancúria, etc.) així com les seves possibles aplicacions. L'acabat o ennobliment del paper es pot realitzar mitjançant tractament químic (encolat superficial, estucat) i mitjançant tractament físic (calandrat, raspallat, gofrat, etc.)<sup>45,46</sup>.

### 2.2.1 Encolat superficial

Les operacions d'encolat es realitzen principalment per obtenir un paper amb resistència a la penetració de solucions aquoses. El tractament també millora les característiques superficials i certes propietats físiques del full de paper.

Existeixen dos mètodes bàsics d'encolat: encolat intern (en massa) i encolat superficial. El primer utilitza la colofònia o altres productes químics per reduir la velocitat de penetració de l'aigua mitjançant una modificació de l'angle de contacte. L'encolat superficial utilitza típicament partícules de midó per farcir els buits de la superfície del full, reduint el radi dels porus i, per consegüent, la velocitat de penetració. L'encolat superficial es pot realitzar a la màquina de paper, a la premsa encoladora (*size-press*) o a la llisa, o pot ser una operació separada coneguda com a encolat en tina. El material més comú utilitzat en les solucions d'encolat superficial és el midó cuit o modificat (oxidat o mitjançant enzims). Sovint, el midó s'addiciona amb emulsions de ceres i resines especials; per proporcionar resistència específica i millores òptiques es poden utilitzar altres additius.

La *size-press* la formen dues premses de recobriment tou que pressionen el paper després d'haver travessat un bany de solució de midó. Aquest procés millora la imprimibilitat del paper així com la seva estabilitat dimensional.

Els papers més pesats i cartrons se solen encolar a la llisa per tal de millorar l'acció d'allisat i obtenir una superfície llisa i resistent a la fricció per a la impressió. Aquesta màquina està formada per entre dos i cinc rodets metàl·lics superposats<sup>42,44</sup>.

### 2.2.2 Estucat

L'avenç de les tecnologies d'impressió i l'emalatge ha comportat majors exigències a la superfície del full de paper. Per satisfer aquestes necessitats, molts papers es

recobreixen amb formulacions adequades per proporcionar millores en la lluentor, la llisor i el color, i un major detall i lluentor en la impressió. L'estucat es pot aplicar dins/o fora de la màquina; usualment els tractaments d'estucat lleugers es realitzen en màquina, mentre que els més pesats s'apliquen fora de la mateixa .

L'estucat del paper consisteix en l'aplicació, sobre la superfície del paper, d'una capa d'un pigment mineral fi. El pigment mineral utilitzat és similar a una càrrega, però sol ser una mica més fi. Es mescla amb adhesius i altres components que el fixen a la superfície del paper i proporcionen un acabat i una resistència al fregament apropiats.

L'estucat tendeix a omplir les àrees buides a la superfície del full de paper. Després de l'assecat i l'allisat, l'estucat proporciona una superfície llisa i uniforme per a la impressió. El full suport s'encola normalment abans de l'operació d'estucat per tal de controlar la receptivitat de la superfície a una determinada salsa d'estucat.

Hi ha una gran varietat de formulacions d'estucat. A més, una salsa d'estucat pot contenir més de deu constituents diferents que es poden agrupar en tres categories generals: pigments, lligants i additius.

Típicament, al voltant del 85 % del pes sec de la formulació està format de pigment. El caolí és el pigment més utilitzat. Altres pigment usats són el sulfat de bari (principalment per a papers fotogràfics), carbonat de calci, silicats sintètics, diòxid de titani i pigments plàstics (poliestirè). Aquests últims s'utilitzen en combinació amb altres pigments per subministrar alta brillantor.

Els lligants d'estucat es classifiquen en tres grups: midons, proteïnes i sintètics. Els dos primers estan tendint a ser substituïts pels lligants sintètics, principalment làtex (basat en polímers d'estirè-butadiè, acrílics, o acetat de vinil). Els lligants proteïnics són la caseïna, l'extracte de soja, o la cola animal<sup>42,44</sup>.

### 2.2.3 Calandrat

El calandrat és una operació d'ennobliment del paper que es realitza fora de màquina, i que s'utilitza normalment per desenvolupar llisor i lluentor en productes com papers d'impressió estucats i no estucats d'alta qualitat. A la calandra s'alternen verticalment una sèrie de rodets metàl·lics durs i rodets tous de fibra. Quan s'aplica la càrrega a la zona de premsat, els rodets metàl·lics causen una deformació sobre els rodets de fibra al punt de contacte. En girar aquesta àrea lliscarà a causa de l'esforç relatiu constant del material per tornar a la seva forma inicial. Això causa un moviment de la superfície del rodet de fibra (i

del paper que té associat) en relació amb la superfície del rodet metàl·lic, produint així una fricció que proporciona els efectes d'abrillantat i llisor<sup>45</sup>.

### 2.2.4 Gofrat

Les gofradores són màquines especials que graven a la superfície del paper determinats relleus. Això s'aconsegueix fent passar el paper entre dos rodets gravats (un de dur i un altre de tou) que en pressionar fortament el paper produeixen sobre aquest el relleu de la seva superfície. Es poden gofrar tant papers estucats com no estucats<sup>44</sup>.

## 2.3 Tipus de papers

Encara que el nombre de papers existents al mercat és molt elevat, en el nostre treball les mostres estudiades s'han classificat en tres grans grups en funció del tractament superficial rebut.

- **Estucats:** Són papers que han rebut superficialment una o més capes d'estucat, en funció de quina sigui l'aplicació final del producte fabricat. Els tipus de pastes utilitzades per fabricar aquests papers depenen de si van destinats a la fabricació de publicitat, revistes, catàlegs, etc. Quant major hagi de ser la durabilitat del producte al qual va destinat el paper, major haurà de ser la proporció de pasta química en la seva composició. Les revistes consumeixen la meitat de producció de paper estucat.
- **Estucats alta brillantor:** Els podem definir com papers estucats als que s'ha conferit brillantor per aplicació de calor mitjançant un cilindre cromat. D'aquesta manera s'aconsegueix un paper d'una lluentor i llisor excepcionals. Aquest tipus d'estucat sol ser d'una cara, però també pot ser de dues cares i normalment es fabrica contracolant dos productes d'una cara. Es destinen bàsicament al mercat de l'etiqueta (baixos gramatges) i a l'embalatge d'alta qualitat (gramatges alts). Així mateix existeixen gran varietat de colors. També se li poden donar efectes nacrats o metàl·lics fent-lo adequat per a sofisticats temes de disseny.
- **Acabat tipus offset:** Encara que és així com se'ls coneix al mercat, es pot dir que aquest nom no és molt correcte, ja que en realitat offset és el tipus d'impressió a la qual es destina aquest paper. El paper amb l'acabat tipus offset sol estar totalment fabricat amb pasta química, o amb mesclades de pasta química i mecànica i a

vegades amb paper reciclat. Pràcticament no rep cap tractament específic d'acabat a excepció d'un procés de coloració, de blanqueig, o de setinat<sup>42,44</sup>.

## **2.4 Aportacions de l'anàlisi instrumental a la indústria paperera**

A la indústria paperera és important disposar d'una metodologia ràpida, automàtica i eficaç per controlar les propietats de cada tipus d'acabat, així com l'homogeneïtat de les característiques finals del paper.

Les tècniques de caracterització dels acabats del paper utilitzades en aquesta indústria per al control de qualitat es fonamenten en procediments basats en normes estàndard. Aquests mètodes proporcionen valors mitjans de determinats paràmetres, obtinguts a partir de mesures aleatòries realitzades en grans àrees del paper, efectuades mitjançant diverses tècniques instrumentals (IR, espectroscòpia Raman, espectroscòpia de raigs X de fotoelectrons, etc.). Atesa la complexitat de la composició del paper acabat, no és fàcil relacionar directament la informació espectral que aquests mètodes instrumentals aporten amb els processos que determinen la millora en la qualitat del paper acabat<sup>47</sup>.

L'espectroscòpia infraroja (IR) és una eina essencial per a l'anàlisi estructural del paper així com per a l'estudi de la química de la pasta<sup>48-54</sup>. La indústria paperera utilitza des de fa temps l'espectroscòpia infraroja (FTIR i NIR) per al desenvolupament i el control de processos i per a l'anàlisi de control *in-line* d'alguns paràmetres com el contingut d'humitat i el gramatge. Ambdues tècniques espectroscòpiques FTIR i NIR proporcionen gran quantitat d'informació, per la qual cosa resulta necessari aplicar mètodes quimiomètrics per tractar matemàticament les dades espectrals i d'aquesta forma poder analitzar els paràmetres d'interès en estudi. La quimiometria ha permès avenços notables en l'obtenció d'informació rellevant i ràpida de les dades espectrals subministrades en línia per a les tècniques espectroscòpiques d'escombrat ràpid, per la qual cosa s'està aplicant eficaçment al control de processos<sup>51,55-58</sup>.

Cada tipus d'acabat confereix propietats físiques i químiques diferents al paper i l'espectroscòpia infraroja unida a l'aplicació de tècniques quimiomètriques s'ha utilitzat per a obtenir informació sobre la composició dels acabats del paper<sup>59</sup>.

**Un dels objectius d'aquesta tesi és la posada a punt d'un procediment que permeti la classificació i identificació directa i immediata del tipus d'acabat del paper**

a través del seu espectre FTIR o NIR, utilitzant l'Anàlisi de Components Principals (PCA), l'Anàlisi de Variables Canòniques (CVA i ECVA) i el mètode dels  $k$  veïns més propers ( $k$ NN) com a tècniques quimiomètriques de discriminació.

Per a realitzar aquest estudi s'ha disposat d'un grup ampli de mostres procedents d'indústries del sector paperer, amb diferents acabats (estucats, offset i alta brillantor). L'espectroscòpia FTIR amb mòdul d'ATR i NIR amb sonda de fibra òptica permeten el registre ràpid dels espectres sense cap tractament previ de les mostres i amb tots els avantatges que això comporta.





# 3

## ESPECTROSCÒPIA INFRAROJA

---

<b>3.1 Espectroscòpia de Transformada de Fourier (FT-IR)</b> .....	<b>30</b>
3.1.1 Absorció de la radiació IR .....	30
3.1.2 Instrumentació.....	32
3.1.3 Mesures de reflectància total atenuada .....	35
<b>3.2 Espectroscòpia en l'infraroig proper (NIR)</b> .....	<b>37</b>
3.2.1 Origen de l'absorció .....	37
3.2.2 Instrumentació.....	39
3.2.3 Mesures en NIR .....	41
3.2.3.1 Mesures per reflectància difusa .....	41
3.2.3.2 Factors que afecten a l'espectre .....	43

### 3.1 Espectroscòpia de Transformada de Fourier (FT-IR)

La regió infraroja de l'espectre (IR) s'estén des dels 780 fins als  $10^6$  nm. Està dividida en tres subzones, tant per raons instrumentals com per la forma d'interaccionar de la radiació. Així doncs, l'**infraroig proper** (*Near Infrared*, NIR) es troba entre els 700 i els 2500 nm (de 14300 a  $4000\text{ cm}^{-1}$ ); l'**infraroig mitjà** (*Middle Infrared*, MIR) comprèn la zona entre els 2500 i els 50000 nm (de  $4000$  a  $200\text{ cm}^{-1}$ ) i l'**infraroig llunyà** (*Far infrared*, FIR) se situa entre els 50000 i els  $10^6$  nm (de  $200$  a  $10\text{ cm}^{-1}$ ).

L'elevada selectivitat de l'absorció de la radiació en l'infraroig mitjà per part dels enllaços moleculars és la causa que aquesta zona hagi estat la més utilitzada en el desenvolupament d'aplicacions analítiques. Ha estat, també, aquesta selectivitat la que ha impulsat a acoblar aquesta espectroscòpia a altres tècniques, com per exemple, la cromatografia de gasos (GC)<sup>60,61</sup>.

L'espectroscòpia MIR presenta aplicacions tant en l'anàlisi qualitativa com en la quantitativa. La seva principal aplicació ha estat la identificació de compostos orgànics, ja que no existeixen, teòricament, dos compostos que absorbeixin a les mateixes freqüències. Darrerament, però, també s'utilitza àmpliament en l'anàlisi quantitativa per la seva gran selectivitat. Aquesta característica ha fet possible abordar diferents quantificacions en matrius complexes, com els productes naturals, la determinació de compostos contaminants industrials, productes agroalimentaris, etc<sup>62-66</sup>.

#### 3.1.1 Absorció de la radiació IR

La radiació electromagnètica infraroja no és suficientment energètica com per produir transicions electròniques, en canvi té energia suficient per provocar **transicions** entre els **nivells rotacionals i vibracionals** d'enllaços moleculars.

Per absorbir radiació infraroja, una molècula ha d'experimentar un canvi net en el moment dipolar ( $\mu_D$ ) com a conseqüència del seu moviment de vibració o de rotació. Tan sols en aquestes circumstàncies, el camp elèctric alternant de la radiació pot interaccionar amb la molècula, i causar així canvis en l'amplitud d'algun dels seus moviments. El moment dipolar d'una molècula ve donat per l'expressió

$$\mu_D = \sum_{i=1}^n q_i d \quad (3.1)$$

on es relaciona la magnitud de les càrregues ( $q_i$ ) i la distància entre elles ( $d$ ). Com que les molècules vibren, es produeix una fluctuació regular del moment dipolar, i això origina un camp que pot interaccionar amb el camp elèctric associat a la radiació. Si la freqüència de la radiació iguala exactament la freqüència de vibració natural de la molècula, té lloc una transferència neta d'energia que provoca un canvi en l'amplitud de la vibració molecular i, com a conseqüència, s'absorbeix la radiació. De manera anàloga, la rotació de molècules asimètriques al voltant dels seus centres de massa produeix una fluctuació dipolar periòdica que pot interaccionar amb la radiació.

D'aquesta manera, la radiació IR pot afectar l'enllaç molecular originant dos tipus de transicions: rotacionals i rotacionals-vibracionals. Les primeres venen donades per radiacions amb un nivell energètic molt baix ( $\leq 100 \text{ cm}^{-1}$ ), que corresponen a les que apareixen a l'IR llunyà. Les transicions vibracionals són fàcilment relacionables amb els moviments vibracionals que experimenten les molècules di- i triatòmiques. A mesura que el nombre d'àtoms creix, el major nombre d'enllaços que poden donar moviments vibratoris, així com l'acoblament entre els diferents moviments, dificulta l'assignació de les diferents transicions a moviments concrets de vibració.

Es poden distingir dos tipus bàsics de vibracions: de **tensió o allargament** (*stretching*) y de **flexió o deformació** (*bending*). La primera suposa un canvi continu en la distància interatòmica al llarg de l'eix entre dos àtoms. La segona es caracteritza per un canvi en l'angle entre dos enllaços i són de quatre tipus: de tiora, de balanceig, de batre d'ales i de torsió. Aquests tipus de moviments són propis de totes les molècules amb més de dos àtoms. A més, pot produir-se un acoblament de les vibracions si aquestes impliquen enllaços en un mateix àtom central. El resultat de l'acoblament és un canvi en les característiques de les vibracions.

Aquest procés d'absorció d'energia per part de l'enllaç està quantitzat. Per això caldria esperar un espectre de ratlles, si la resolució instrumental fos suficientment elevada, corresponent a les diferents transicions entre nivells. Aquest tipus de resposta, però, la donen únicament els gasos. En el cas dels sòlid i dels líquids, la interacció entre molècules és la responsable de l'eixamplament de les línies, i genera un espectre continu de bandes.

Així doncs, l'explicació del procés d'absorció de la radiació IR és complexa. Per a una molècula diatòmica la freqüència de vibració es pot conèixer, aproximadament, suposant el model de l'oscil·lador harmònic en el qual un àtom es desplaça de la seva posició d'equilibri amb una força proporcional al desplaçament (llei de Hooke). En aquest cas, la funció d'energia potencial seria una paràbola, centrada en la distància d'equilibri, amb els nivells

d'energia vibracional igualment espaiats, i només estarien permeses transicions entre nivells adjacents. A causa de l'espaiat regular entre nivells, la regla de selecció implicaria un espectre d'una única freqüència.

Quan dos àtoms s'aproximen, la repulsió coulòmbica entre els dos nuclis provoca un increment de l'energia potencial més ràpid del que prediu l'aproximació harmònica, i quan la distància interatòmica s'acosta a la distància a la qual té lloc la dissociació, el nivell d'energia potencial s'estabilitza. Només a nivells baixos d'energia potencial les dues corbes són quasi idèntiques, és a dir, es compleix pràcticament el model harmònic. A més, l'espaiat entre nivells no és constant, sinó que disminueix a mesura que augmenta el nivell d'energia.

Per tal de resoldre aquest problema s'afegeixen a l'aproximació harmònica termes de correcció que, en general, s'anomenen correccions d'anharmonicitat<sup>67,68</sup>. Una conseqüència d'això és la relaxació de les regles de selecció, de manera que són possibles transicions entre nivells no adjacents. Això es tradueix en bandes anomenades sobretons o harmònics a freqüències, aproximadament, múltiples sencers de la freqüència fonamental. Sovint, la intensitat d'aquestes línies d'absorció és baixa i els pics no arriben a observar-se.

Els espectres vibracionals es compliquen, també, pel fet que dues vibracions diferents d'una mateixa molècula poden interaccionar mútuament per donar pics d'absorció amb unes freqüències que aproximadament són la suma o la diferència de les seves freqüències fonamentals. De nou, en aquest cas, les intensitats dels pics de combinació i diferència són generalment baixes.

### 3.1.2 Instrumentació

Els instruments d'infraroig es poden classificar bàsicament en dispersius i no dispersius, en funció del sistema que utilitzen en la generació de la radiació monocromàtica.

Els espectrofotòmetres d'infraroig **dispersius** són, en general, instruments de doble feix, que utilitzen xarxes de reflexió per a la dispersió de la radiació. Aquest disseny de doble feix és menys exigent amb les característiques de funcionament de les fonts i detectors i permet la compensació de l'absorció de la radiació per part dels gasos de l'atmosfera. Els instruments de doble feix incorporen un sistema atenuador del feix de referència i això provoca alguna limitació en el seu funcionament: la resposta de l'atenuador sempre s'endarrereix respecte als canvis de transmitància, especialment en les

regions d'escombrat on el senyal canvia ràpidament, possibles sortides d'escala del sistema enregistrator i dificultat d'establir exactament la posició nul·la en regions on la transmissió s'aproxima a zero i quasi no arriba radiació al detector. Com a resultat s'obtenen bandes arrodonides i una resposta poc definida per part del detector. Aquestes característiques han determinat que, en l'actualitat, els instruments dispersius hagin vist limitades les seves aplicacions a l'anàlisi qualitativa i que els instruments que s'han anat imposant, per la relació favorable prestacions/preu, hagin estat els no dispersius.

Dins dels instruments **no dispersius** es troben equips amb característiques i aplicacions molt diferents. Els fotòmetres de filtres, que s'utilitzen en la determinació *in-situ* de paràmetres ambientals i en l'anàlisi de sòlids agraris i industrials. Per a aquests tipus d'instruments la robustesa, la senzillesa i l'economia de manteniment són qualitats fonamentals. En la determinació de gasos absorbents a la zona d'IR de l'espectre s'utilitzen els fotòmetres sense filtre. Aquests dispositius es basen en l'absorció de la radiació policromàtica per part de dues cel·les en sèrie que contenen la mescla de gasos a analitzar i el gas de referència.

D'altra banda, es disposa, també, d'instruments **multiplex** (o multicanal). En aquests sistemes, el senyal s'enregistra de forma simultània i posteriorment es descodifica amb l'ajut d'un algoritme matemàtic. Per a la descodificació del senyal bàsicament s'han aplicat dos procediments, la **transformada de Fourier** i la de Hadmard. Tot i que ambdues són alternatives vàlides, només la primera s'ha consolidat i s'aplica a camps diferents de l'espectrofotometria, com la ressonància magnètica nuclear (RMN) i l'espectrometria de masses (MS).

La utilització d'instruments d'infraroig de transformada de Fourier presenta tres avantatges principals. El primer és el rendiment o avantatge Jaquinot, que s'obté perquè, per atenuar la radiació, aquests instruments no tenen esclatxes i tenen pocs elements òptics. Per tant, la potència de radiació que assoleix el detector és molt major que als instruments dispersius i s'observen unes relacions senyal/soroll molt superiors. Un altre avantatge és que presenten una elevada exactitud i precisió en la selecció de la longitud d'ona, el que fa possible l'amitjanat d'espectres amb el conseqüent increment de la relació senyal/soroll. Els efectes ocasionats per radiacions paràsites es minimitzen en tractar-se d'un senyal modulad. El tercer avantatge, anomenat també, avantatge Fellget, s'aconsegueix perquè tots els elements de la font arriben al detector alhora i això permet obtenir un espectre complet en un breu període de temps (1 segon o menys). Aquest aspecte afavoreix, també, l'amitjanat d'un elevat nombre d'espectres.

A diferència de l'espectroscòpia convencional, que és de domini de freqüències (s'enregistra la potència radiant rebuda pel detector a cada freqüència), l'espectroscòpia de transformada de Fourier és de domini de temps. En aquest cas el senyal obtingut és el resultat de la combinació de les diferents freqüències i rep el nom d'**interferograma**. Aquesta combinació genera un resultat complex que prové de la superposició d'ones que són lleugerament desfasades les unes de les altres. És el que s'anomena espectre de domini de temps.

Per aconseguir un espectre d'aquest tipus fa falta un mètode que moduli un senyal d'alta freqüència en una freqüència mesurable, sense distorsionar les relacions de temps transportades en el senyal. Les freqüències del senyal modulat han de ser directament proporcionals a les del senyal original. S'han utilitzat diferents procediments de modulació dels senyals per a diverses regions de longitud d'ona de l'espectre.

El dispositiu més utilitzat per modular la radiació òptica és un **interferòmetre de Michelson**. Aquest divideix un feix de llum policromàtic en dues meitats aproximadament iguals. Aquests feixos es reflecteixen en dos miralls interns, un de fix i un de mòbil de velocitat perfectament coneguda. La diferència de distàncies recorregudes pels dos feixos als miralls fix i mòbil rep el nom de retard ( $\delta$ ). La recombinació dels dos feixos amb un desfasament entre ells provoca interferències constructives i destructives que es reflecteixen en la potència radiant que rep el detector. La representació de la potència radiant en funció del retard és l'interferograma.

La radiació que arriba al detector després de passar per un interferòmetre de Michelson sol ser de freqüència molt menor que la de la font. La relació entre les dues freqüències es pot deduir amb facilitat. Si el mirall mòbil es desplaça a una velocitat constant  $v_M$  i s'anomena  $\tau$  al temps necessari perquè el mirall recorri una distància corresponent a la meitat de la longitud d'ona ( $\lambda/2$ ):

$$v_M \tau = \frac{\lambda}{2} \quad (3.2)$$

La freqüència del senyal és la inversa de  $\tau$ .

$$f = \frac{2v_M}{\lambda} \quad (3.3)$$

La relació entre la freqüència òptica de la radiació i la freqüència de l'interferograma s'obté substituint  $\lambda = c/\nu$  a l'equació 3.3. Per tant:

$$f = \frac{2v_M}{c} \nu \quad (3.4)$$

on  $\nu$  és la freqüència de la radiació i  $c$  és la velocitat de la llum. Quan  $v_M$  és constant, és evident que la freqüència de l'interferograma  $f$  és directament proporcional a la freqüència òptica  $\nu$ .

### 3.1.3 Mesures de reflectància total atenuada

L'espectroscòpia IR havia estat bàsicament una eina d'anàlisi qualitativa gràcies a la informació que proporciona sobre els enllaços presents en els compostos. En aquests tipus d'instruments, la pastilla de KBr ha estat un mètode àmpliament utilitzat en la preparació de mostres sòlides. Han tingut també aplicació les dispersions en olis minerals adequats com el Nujol (mescla d'hidrocarburs saturats de cadena lineal) o el Fluorolube (polímer halogenat). En el cas de mostres líquides s'han utilitzat cel·les d'acer amb finestres de materials transparents a l'IR, com el NaCl i el BaF<sub>2</sub>, amb camins òptics que oscil·len entre 0,1 i 1 mm, atesa l'elevada absortivitat molar de la majoria dels compostos en aquesta zona de l'espectre. Amb freqüència, s'han utilitzat cel·les desmuntables, amb espaiadors per poder variar la longitud del camí òptic.

La incorporació dels instruments de transformada de Fourier, amb la conseqüent millora de la relació senyal/soroll, ha potenciat l'ús d'aquesta tècnica en l'anàlisi quantitativa. Aquests tipus d'aplicacions exigeixen camins òptics altament reproduïbles que s'han de verificar contínuament. Malgrat els avenços en la construcció de cel·les d'IR, amb segellats efectius i camins òptics precisos, consideracions pràctiques com la neteja de la cel·la entre mesures així com la fragilitat del material emprat han originat la recerca de sistemes de mesura diferents, que aprofitin altres tipus d'interacció entre la radiació i la mostra. A més, en alguns casos, els tractaments utilitzats convencionalment per a la preparació de mostres poden resultar perjudicials o simplement impracticables, com per exemple quan s'intenta enregistrar espectres IR de paper, polímers de massa molecular elevada, gomes, materials com el negre fum, etc. En aquests casos les tècniques de reflexió constitueixen una alternativa viable.

La tècnica de reflectància total atenuada (ATR)<sup>69</sup> aprofita el comportament del feix de radiació IR en passar a través de dos medis amb índexs de refracció diferents. En aquests sistemes, el feix IR travessa un cristall tallat d'un material transparent a l'IR i amb un alt índex de refracció, a un angle d'incidència superior a l'angle crític. Quan el feix arriba a la

interfície cristall-mostra es reflecteix quasi totalment, i tan sols una petita part travessa la interfície i penetra lleugerament en la mostra. Després acaba sent reflectit i retorna havent experimentat el fenomen de l'absorció a les diferents longituds d'ona.

L'extensió amb la qual la radiació penetra en la mostra depèn de la longitud d'ona de la radiació, dels índexs de refracció dels dos medis i de l'angle d'incidència a la interfase. La profunditat de penetració ( $d_p$ ) es pot calcular:

$$d_p = \frac{\lambda / \eta_p}{2\pi(\text{sen}^2\theta - (\eta_s / \eta_p)^2)^{1/2}} \quad (3.5)$$

on  $\eta_s$  i  $\eta_p$  són els índexs de refracció de la mostra i del cristall, respectivament,  $\lambda$  la longitud d'ona del feix incident i  $\theta$  l'angle d'incidència.

Els espectres obtinguts mitjançant la tècnica ATR són similars als espectres de transmissió i permeten, de forma indistinta, el registre de l'espectre de mostres sòlides i líquides amb una simplicitat pràctica elevada. A més, la baixa penetració del feix permet el registre d'espècies molt absorbents, l'estudi de superfícies i el control de processos.

Els dispositius que treballen amb ATR estan constituïts per un sistema de miralls que dirigeix el feix des de la font emissora fins a un extrem del cristall. L'angle d'incidència es pot escollir entre 30, 45 o 60 °. A l'altre extrem se situa un altre sistema de miralls que recull la radiació atenuada i la dirigeix cap al detector. Per conèixer el nombre de reflexions o punts de contacte del feix amb la mostra és necessari conèixer la llargada i el gruix del cristall, així com l'angle d'incidència. Per tant, el paral·lelisme i el tallat del cristall són especialment crítics.

Els cristalls poden ser de diferents materials. El KRS-5 és molt utilitzat i s'obté de la mescla de bromur i iodur de tali. Altres són el clorur de plata, el germani, i el seleniür de zinc (IRTRAN IV). Tots ells, però, amb índexs de refracció elevats. Aquests materials tenen característiques químiques i físiques diferents, que els fan apropiats per a un o altre tipus de mostra. El ZnSe i el KRS-5 s'utilitzen per a mesures de compostos orgànics. En canvi, el germani i l'AgCl són apropiats per a solucions aquoses. Aquestes substàncies han de mantenir una relació adequada amb l'índex de refracció de la mostra i han de ser utilitzats amb certes precaucions. Així, el ZnSe és soluble en medi àcid per la formació d'H<sub>2</sub>Se, el germani és mecànicament fràgil i el KRS-5 és soluble en solucions bàsiques.



## 3.2 Espectroscòpia en l'infraroig proper (NIR)

La regió de l'infraroig proper (NIR) va ésser descoberta per William Herschel al 1800<sup>70</sup>, però no es va començar a prestar atenció en aquesta tècnica fins al voltant de 1950, ja que per aquestes dates es van desenvolupar mètodes analítics de reflectància per a la identificació de bandes<sup>71,72</sup>. En la dècada següent es va posar en evidència la potencialitat de la tècnica per a l'anàlisi quantitativa, i la seva aplicació es va centrar en el camp de l'alimentació, en concret en l'anàlisi de control de productes agrícoles. Tanmateix, diversos problemes com la gran absorció de l'aigua a l'infraroig proper, la influència de l'estat físic de la mostra i el solapament espectral, entre d'altres, van limitar les aplicacions d'aquesta tècnica, que cap als anys setanta va quedar estancada<sup>67</sup>.

Aquesta regió abasta des de 750 fins a 2500 nm i l'absorció de la radiació és deguda a **sobretons i bandes de combinació** de les vibracions fonamentals que es produeixen en l'infraroig mitjà. Aquestes bandes proporcionen informació útil, però presenten limitacions importants com la seva feble intensitat, que és de l'ordre de 2 ó 3 vegades inferior quant a la magnitud en comparació amb les que apareixen en l'infraroig mitjà, la qual cosa provoca que només s'observin les bandes d'absorció motivades per vibracions d'alta freqüència. A més, per a una determinada molècula apareixen a la regió NIR diferents sobretons i bandes de combinació, això produeix una gran quantitat de bandes solapades, la qual cosa dificulta la seva interpretació.

L'espectrofotometria NIR ha experimentat un fort avenç en les últimes dècades, motivat tant pel desenvolupament de nous instruments, que permeten l'enregistrament ràpid de l'espectre NIR complet, com per la implementació de procediments quimiomètrics per al tractament de la informació espectral. Així doncs, aquesta tècnica està sent utilitzada en camps industrials molt diversos, com poden ser alimentació, biomedicina, farmàcia, petroquímica, polímers, indústria tèxtil, etc. Aquestes aportacions analítiques de la tècnica NIR han estat convenientment recollides en diverses revisions<sup>73-75</sup>.

### 3.2.1 Origen de l'absorció

L'origen de l'absorció de les bandes en l'infraroig proper és el mateix que per a les bandes en l'infraroig mitjà. Però, com s'ha mencionat anteriorment, a la zona NIR no apareixen bandes corresponents a vibracions fonamentals com succeeix a la zona d'infraroig mitjà, sinó que apareixen els sobretons<sup>76</sup>.

A més dels sobretons, a la regió NIR també apareixen altres tipus de banda d'absorció. En les molècules poliatòmiques hi ha diverses freqüències fonamentals, i per tant poden donar-se canvis simultanis en l'energia de dos o més modes vibracionals donant lloc a les anomenades bandes de combinació que s'observen a les freqüències donades per  $\nu = n_1\nu_1 + n_2\nu_2 + \dots$  on  $n_i$  són nombres enters i  $\nu_i$  són les freqüències de les transicions que contribueixen a la banda de combinació. Valors positius de  $n_i$  corresponen a suma de tons que originen bandes a altes freqüències, anomenades tons de combinació. Valors negatius de  $n_i$  corresponen a diferència de tons que originen bandes anomenades tons de sostracció. Aquest últims són possibles però poc probables.

La intensitat d'una banda d'absorció en l'infraroig és una mesura de la probabilitat de la transició vibracional que, al seu torn, depèn de la magnitud del canvi del moment dipolar. Totes les transicions addicionals (no fonamentals) tenen una probabilitat de succeir molt menor que les transicions fonamentals i, per tant, les bandes d'absorció no fonamentals són molt menys intenses que les fonamentals, sovint d'acord amb un factor de 10 a 100. La baixa intensitat de les bandes d'absorció en NIR fa que la tècnica sigui poc sensible. No obstant, aquesta baixa absorció permet que es pugui enregistrar l'espectre NIR de mostres sòlides mitjançant reflectància, la qual cosa representa un avantatge perquè permet l'estalvi de l'etapa de pretractament de la mostra.

En resum, la informació continguda en un espectre NIR és un reflex de la continguda en un espectre IR mitjà, però les bandes d'absorció en NIR normalment estan molt solapades i són de baixa intensitat, menor com més elevat sigui l'ordre del sobretò. L'hidrogen, com que és el més lleuger dels àtoms, vibra amb una major amplitud en la vibració *stretching*, per la qual cosa aquest moviment es desvia més apreciablement de l'harmònic. Com a conseqüència, quasi totes les bandes d'absorció observades en NIR provenen de sobretons de les vibracions *stretching* de grups AH<sub>x</sub> o bandes de combinació d'aquests grups. Hi ha poques bandes a part de les degudes a sobretons dels grups CH, OH i NH, encara que en alguns casos es poden observar les bandes corresponents als grups PH i SH. A la bibliografia es troben taules d'assignació de bandes de grups funcionals<sup>77</sup>, però cal tenir en compte que la intensitat i la posició de les bandes depèn de diversos factors, entre ells de la temperatura i de les propietats físiques de les mostres sòlides.

L'alt grau de solapament de les bandes i la complexitat dels espectres, junt amb la dependència de l'estat físic de la mostra, fa difícil que quan es treballa amb la tècnica NIR es puguin realitzar calibratges simples, a una o a unes poques longituds d'ona. Aquest fet

fa necessari l'ús de tècniques quimiomètriques per tal d'extreure la informació útil de l'espectre. D'altra banda, la seva dependència de paràmetres químics i físics requereix que el calibratge sigui molt complet i tingui en compte tota la variabilitat esperada en les mostres.

### 3.2.2 Instrumentació

Els instruments per a espectroscòpia NIR tenen els següents components bàsics: font de radiació, sistema de discriminació de longituds d'ona, compartiment per ubicar la mostra i detector per convertir l'energia radiant en senyal elèctric. A continuació s'inclou una breu descripció de cada un d'ells.

La font d'energia radiant ha de generar una potència i ha de tenir una estabilitat suficients per tal de realitzar una mesura correcta. La font més comuna de radiació NIR és la làmpada halògena de quars amb filament de tungstè, que és capaç de proporcionar un espectre continu en l'interval de 320-2500 nm. El límit inferior ve imposat per la cobertura de vidre que allotja el filament. Altres fonts de radiació que es poden utilitzar són els anomenats LED (*Light Emitting Diodes*)<sup>78,79</sup>. Són dispositius semiconductors que emeten radiació NIR en un interval estret de longituds d'ona, la qual cosa els fa especialment aptes per a la construcció d'instrumentació portàtil per fer mesures "in situ". Depenent de la seva composició, poden arribar a emetre fins a 1600 nm, però no per sobre d'aquesta longitud. Els instruments que incorporen aquest últim sistema de font de radiació no requereixen un sistema de selecció de longituds d'ona.

És necessari disposar d'un sistema adequat de selecció de longituds d'ona per poder obtenir un bon nivell de sensibilitat. En funció del dispositiu utilitzat els **instruments NIR** es poden classificar en: instruments **de filtres**, instruments **de monocromadors** i instruments **de transformada de Fourier**.

Els instruments de filtres interposen, entre la font i la mostra, materials que permeten el pas de determinades longituds d'ona<sup>80</sup>. Els més senzills són els filtres d'absorció, que transmeten longituds d'ona de forma selectiva segons quin sigui el material del qual estan fets. Un altre tipus són els filtres d'interferència òptica (o de Fabry-Perot)<sup>81,82</sup>. En aquest cas, les longituds d'ona transmeses depenen de l'índex de refracció del material i del gruix del filtre. Els filtres d'interferència transmeten major quantitat de radiació que els filtres d'absorció amb amplitud de banda més estrets.

Els monocromadors estan constituïts per un conjunt de colimadors dels feixos d'entrada i sortida i per un element dispersant. Aquesta és la part fonamental del sistema, ja que permet la descomposició del feix incident per l'efecte d'interaccions constructives i destructives. En treballar amb reflectància difusa es produeixen pèrdues importants de llum, per la qual cosa els monocromadors han de proporcionar senyals alts en tota la regió per tal que arribi la intensitat suficient al detector i la relació senyal/soroll sigui satisfactòria. En instruments NIR, el més habitual és fer servir xarxes de difracció<sup>83</sup> com a elements dispersants.

Els dispositius NIR de transformada de Fourier funcionen de forma anàloga als desenvolupats per a MIR, on un interferòmetre és el responsable de modular la informació espectral. Les principals diferències instrumentals provenen del mateix interferòmetre. Així, a part del conegut interferòmetre de Michelson, es troben altres sistemes que permeten la generació de l'interferograma amb dissenys òptics diferents.

El dispositiu per ubicar la mostra dependrà tant del tipus de mostra a analitzar com del tipus de mesura que es realitzi, ja que els instruments NIR més usuals són de mostreig intercanviable (modular), que permeten opcions molt diferents per tal d'acollir tot tipus de mostres i, per tant, realitzar diferents tipus de mesures i analitzar mostres de característiques físiques molt diverses. En aquest treball només es tracta l'anàlisi directa de mostres sòlides mitjançant mesures per reflectància difusa amb un **mòdul de fibra òptica**. Aquesta sonda permet mesurar la mostra a una certa distància i prescindir del compartiment de mostra en l'instrument. El principi de la fibra òptica es basa en la transferència de la llum de l'espectrofotòmetre a la mostra via fibra òptica, i el retorn a l'espectrofotòmetre després de l'absorció per part de la mostra. Les fibres òptiques usualment són de quars<sup>84</sup> i es poden utilitzar fins a una longitud d'aproximadament 200 metres. L'avantatge obvi d'aquesta geometria és la possibilitat que l'espectrofotòmetre i la mostra a analitzar estiguin separats. Gràcies a aquesta versatilitat, la fibra òptica és una eina molt útil per a l'anàlisi química *at-line*, *on-line* i *in-line*, fins i tot en ambients hostils (àcids, pressions elevades, etc.). A causa de la comoditat i rapidesa de maneig que permet, ha començat a incrementar-se el seu ús en processos de control. El principal inconvenient és la pèrdua de llum que es produeix durant el transport a través de la fibra, provocant un augment del soroll en el senyal que pot tenir importància en l'anàlisi qualitativa i quantitativa.

Els detectors habituals en espectroscòpia NIR són els construïts amb semiconductors (InGaAs, PbS, InAs, InSb, Si...). Tots ells presenten intervals de resposta diferenciats. Així,

per a mesures en l'interval 600-1100 nm, el detector més utilitzat és el de silici. Per a mesures en l'interval 1100-2500 nm, el més emprat és el detector de PbS.

### 3.2.3 Mesures en NIR

Un dels grans avantatges de l'espectroscòpia NIR és la versatilitat i adaptabilitat que presenta per analitzar mostres de diferent naturalesa. Per a mostres en forma sòlida, la mesura s'efectua per **reflectància difusa**. En canvi, les mostres líquides solen mesurar-se per **transmissió** de la radiació. Un cas intermedi és el de mesures per **transflectància**.

La radiació NIR té la capacitat de penetrar en una mostra sòlida de forma significativa i adquirir informació important sobre la mateixa. Aquesta és una de les característiques que fa d'aquesta radiació una eina especialment útil en l'estudi de sòlids, ja que es pot obtenir informació química d'una forma no invasiva i no destructiva.

#### 3.2.3.1 Mesures per reflectància difusa

L'espectroscòpia de reflectància estudia la llum reflectida per la superfície de la mostra, la qual pot ser especular o difusa.

La reflectància especular, que es produeix en la interfície mostra-aire, ve descrita per les lleis de Fresnel i predomina quan el material sobre el qual es produeix la reflexió té coeficients d'absorció de la radiació elevats per a la longitud d'ona de la radiació incident, quan la penetració de la radiació és molt petita en comparació amb la longitud d'ona i quan les dimensions de la superfície reflectora són molt més grans que la longitud d'ona.

La reflectància difusa té lloc en totes les direccions de la superfície, com a conseqüència dels processos d'absorció i de dispersió, i predomina quan els materials de la superfície reflectora són feblement absorbents a la longitud d'ona incident i quan la penetració de la radiació és gran en relació amb la longitud d'ona.

La mesura de l'espectre de reflectància, en condicions normals, conté els dos components. La reflexió especular no és desitjable ja que no aporta, pràcticament, informació sobre la composició de la mostra, i és per això que la seva contribució es minimitza ajustant de forma adequada la posició del detector respecte de la mostra. En canvi, la component difusa és la base de les mesures que es realitzen en espectroscòpia NIR per reflectància difusa.

S'han proposat diverses teories per tal d'explicar la reflectància difusa, la més coneguda de les quals és la de Kubelka-Munk<sup>85</sup>, que assumeix que la radiació que incideix en un medi dispersant pateix un procés simultani d'absorció i dispersió, de forma que la radiació reflectida es pot descriure en funció de les constants d'absorció  $k$  i de dispersió  $s$ . En el cas de mostres opaques i de gruix infinit, la funció de Kubelka-Munk ve descrita per:

$$f(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{k}{s} \quad (3.6)$$

on  $R_\infty$  és la reflectància absoluta de la mostra, que és la fracció de radiació incident reflectida.

A l'equació anterior, el coeficient d'absorció  $k$  és igual a la concentració multiplicada per l'absortivitat molar  $a$ , segons la llei de Lambert-Beer. D'aquesta forma:

$$f(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{k}{s} = \frac{ac}{s} \quad (3.7)$$

on la funció de Kubelka-Munk és lineal amb la concentració, en el cas ideal de mostres diluïdes, quan el diluent sigui no absorbent.

L'equació de Kubelka-Munk requereix mesurar la reflectància absoluta de la mostra, la qual cosa només es pot realitzar directament utilitzant una esfera integradora i tenint molta cura en la mesura. En la pràctica, les mesures de reflectància difusa de mostres reals es realitzen respecte d'un estàndard no absorbent i d'elevada reflectància absoluta (per exemple sulfat de bari, òxids de magnesi, o ceràmiques d'alúmina d'alta puresa). Així doncs, es defineix la reflectància relativa  $R$  com la relació entre la intensitat de la llum reflectida per la mostra i la d'un estàndard.

$$R = \frac{R_{mostra}}{R_{e\text{ estàndard}}} \quad (3.8)$$

Reescrivint l'equació de K-M en termes de reflectància relativa s'obté:

$$f(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{ac}{s} \quad (3.9)$$

Per tant, per aquelles mostres que segueixin aquesta relació, un gràfic de  $f(R)$  en funció de la concentració és una recta amb un pendent d' $a/s$ . Però, si la matriu presenta

absorció o si l'anàlit té bandes d'absorció intenses, la reflectància difusa no compleix l'equació de K-M i el gràfic de  $f(R)$  no és lineal.

S'accepta que l'equació de K-M, així com la llei de Beer, és una equació límit que només es pot aplicar a bandes feblement absorbents; és a dir, quan el producte de l'absortivitat per la concentració és baix. Aquest supòsit es compleix en NIR, però com que l'absorció de l'anàlit no es pot aïllar de l'absorció de la matriu, que sovint absorbeix fortament a la mateixa longitud d'ona que l'anàlit, es produeixen desviacions d'aquesta equació.

Una alternativa, molt utilitzada en la pràctica, és l'aplicació d'una relació entre la concentració i la reflectància relativa anàloga a la llei de Beer:

$$\log \frac{R_{\text{estàndard}}}{R_{\text{mostra}}} = \log \frac{1}{R_{\text{mostra}}} + \log R_{\text{estàndard}} \approx \frac{ac}{s} \quad (3.10)$$

Per a radiació monocromàtica el  $\log R_{\text{estàndard}}$  és constant i l'equació es pot escriure com:

$$A = \log \frac{1}{R} = a'c \quad (3.11)$$

on  $A$  és l'absorbància aparent,  $R$  la reflectància relativa,  $c$  la concentració i  $a'$  una constant de proporcionalitat. Aquesta equació proporciona resultats molt satisfactoris en les condicions usades en moltes aplicacions de l'espectrofotometria per reflectància difusa, tot i que té menys base teòrica que l'equació de K-M.

### 3.2.3.2 Factors que afecten l'espectre

L'espectre NIR depèn de les característiques físiques i químiques pròpies de cada mostra. Hi ha una sèrie de factors que cal tenir en compte a l'hora d'utilitzar aquesta tècnica per a mostres sòlides:

- Referència: En mesures de reflectància difusa la referència és relativa a un reflector de referència, per tant, només es podran comparar espectres enregistrats amb el mateix reflector.
- Humitat i dissolvents residuals: La humitat adsorbida per la mostra, l'aigua d'hidratació o els dissolvents residuals contribueixen a l'espectre. Aquests efectes

es poden minimitzar manipulant el mínim la mostra i mantenint l'instrument en una habitació d'humitat controlada.

- Camí òptic: En mesures per reflectància la penetració de la radiació ha estat estimada en l'interval de 0-5 mm depenent del tipus de mostra.
- Propietats físiques de la mostra: En mostres sòlides, propietats físiques tant de la superfície com del conjunt de la mostra poden ésser responsables del major percentatge de variació espectral entre mostres. El grau de compactació, grandària de partícula i la seva distribució, forma de les partícules, granulat o lluentor de la superfície poden causar diferències espectrals significatives que poden provocar distorsions espectrals. La dispersió, que depèn en gran manera de les característiques físiques de la mostra, té un efecte multiplicador sobre l'absorció de la llum per la mostra. Els espectres es poden tractar matemàticament per tal de reduir o eliminar l'efecte de la dispersió abans d'establir el model<sup>86</sup>.
- Heterogeneïtat de la mostra: En mostres que no són completament homogènies cal enregistrar una quantitat important de mostra, o enregistrar-ne diverses alíquotes. De tota manera, encara que es tracti de mostres homogènies, les petites variacions del producte, com el contingut d'aigua, grandària de partícula, etc. fan que dos espectres d'un mateix producte freqüentment tinguin petites variacions.
- Presentació de la mostra: S'ha establert que l'empaquetament de la mostra sòlida per realitzar-ne la mesura és una font de variació que pot causar canvis espectrals<sup>87</sup>. Els mètodes habituals de preparació de la mostra, previs a la mesura, són omplir el contenidor (sense cap tractament) i compactar la mostra.



# 4

## QUIMIOMETRIA

---

<b>4.1</b>	<b>Introducció</b> .....	<b>46</b>
<b>4.2</b>	<b>Etales del procés de modelatge</b> .....	<b>47</b>
<b>4.3</b>	<b>Anàlisi qualitativa</b> .....	<b>48</b>
4.3.1	Anàlisi de Components Principals (PCA) .....	48
4.3.2	Anàlisi de Variables Canòniques (CVA) .....	50
4.3.3	Anàlisi de Variables Canòniques Ampliada (ECVA).....	52
4.3.4	Mètode dels $k$ veïns més propers ( $k$ NN) .....	52
<b>4.4</b>	<b>Anàlisi quantitativa</b> .....	<b>53</b>
4.4.1	Regressió en Components Principals (PCR).....	54
4.4.2	Regressió Parcial per Mínims Quadrats (PLSR) .....	56
4.4.3	Avaluació de la capacitat predictiva d'un model .....	58

## 4.1 Introducció

El desenvolupament de mètodes per a l'estudi, el seguiment i un millor control de reaccions i processos químics és essencial en molts camps de la química i la tecnologia actuals, tant en la síntesi de nous productes com en la millora del rendiment, la gestió i el disseny dels processos industrials de producció. Cal establir nous mètodes per a l'anàlisi *in-situ* de mostres reals de forma ràpida, fiable i econòmica. En aquest context és especialment interessant el desenvolupament i l'aplicació de **mètodes quimiomètrics**.

La quimiometria es pot definir com una disciplina dins la química que utilitza mètodes matemàtics, numèrics i estadístics, i altres mètodes d'intel·ligència artificial, per dissenyar o seleccionar procediments i experiments òptims de mesura i extreure informació química rellevant a partir de dades produïdes en experiments químics<sup>88</sup>. Aquesta no ha d'esdevenir una branca independent dins la química, ni un exercici de matemàtica aplicada<sup>89</sup>, sinó que ha de mantenir un caràcter multidisciplinari amb l'objectiu d'estructurar el problema químic i expressar-ho com un model matemàtic.

La quimiometria és una disciplina relativament nova en l'àrea de la química, nascuda a finals dels anys setanta<sup>90-93</sup>, que ja ha arrelat amb força en diversos camps de la ciència, especialment en el de la química analítica<sup>94</sup>, la química de síntesi<sup>95</sup>, i l'enginyeria química<sup>96,97</sup>. S'han aplicat tècniques similars en algunes àrees de les ciències socials, com poden ésser la psicometria<sup>98</sup> i l'ecomètria<sup>99</sup>. El seu ràpid desenvolupament es deu fonamentalment a la massiva incorporació dels ordinadors en la pràctica generalitzada de la química, tant de síntesi com d'anàlisi. Això és conseqüència de la revolució informàtica i de les noves característiques de la instrumentació química. S'ha passat de mesures puntuals univariants a mesures espectrals multivariants que posseeixen un gran contingut informatiu. Els mètodes tradicionals d'anàlisi i processament de dades resulten totalment insuficients perquè tan sols utilitzen una petita part de la informació disponible. A més, la informació requerida de processos i reaccions químiques és cada cop més complexa i difícil d'interpretar. L'ús de mètodes quimiomètrics permet, entre d'altres coses, la identificació de mostres, l'anàlisi de mesclures complexes sense la necessitat de separacions prèvies, la possibilitat de determinar simultàniament diversos anàlisis, augmentar la sensibilitat respecte els mètodes convencionals, etc. Els principals avantatges són un coneixement més ampli del problema i la possibilitat d'una velocitat d'anàlisi alta, que permet reduir costos i temps d'anàlisi.

Existeixen nombrosos textos i publicacions que contenen informació extensa sobre la teoria i aplicació de la quimiometria en la indústria. En aquesta memòria s'han recollit

bàsicament aquells aspectes que han estat utilitzats en el desenvolupament dels mètodes proposats.

## 4.2 Etapes del procés de modelatge

El correcte desenvolupament i l'avaluació d'un model quimiomètric, tant si va destinat a l'anàlisi qualitativa com si va destinat a l'anàlisi quantitativa, requereix el seguiment d'una sèrie d'etapes que es descriuen a continuació:

- **Selecció d'un conjunt de calibratge.** Les mostres utilitzades per al desenvolupament del model han de ser representatives de tota la variabilitat que es pot trobar dintre de la població. Molts mètodes de selecció busquen la parsimònia en conjunts de calibratge, però la parsimònia no s'aconsegueix augmentant el nombre de mostres utilitzades en el calibratge, sinó amb una selecció adequada de les mateixes<sup>100,101</sup>.
- **Mètodes de referència.** Han de permetre determinar, de forma precisa i exacta, el valor de les variables objecte d'estudi. D'ells en dependrà la qualitat del model desenvolupat.
- **Obtenció del senyal analític.** En els mètodes proposats s'utilitzen els espectres FTIR o NIR de les mostres, els quals contenen implícitament la informació química desitjada.
- **Pretractament de les dades.** En aquesta etapa es minimitzen les contribucions no desitjades presents en els senyals, que disminueixen la reproductibilitat i poden provocar que el sistema presenti certes característiques de no-linealitat que donarien lloc a estimacions menys sòlides. Els pretractaments més freqüents són el centrat per columna, l'autoescalat, el suavitzat, la derivació, la normalització, etc.
- **Construcció del model.** Selecció del model que estableix la relació entre el senyal analític i la variable resposta desitjada. El model pot tenir una base totalment empírica o bé estar suportat per una base teòrica que expliqui el fenomen físic o químic responsable del senyal analític. L'optimització del model s'aconsegueix assajant diferents algoritmes, tractaments matemàtics, intervals de longitud d'ona, etc.

- **Validació del model de calibratge.** Aplicació del model establert a un nombre limitat de mostres conegudes, no utilitzades en el calibratge, per tal de verificar que constitueix una correcta descripció del conjunt de dades experimentals.
- **Predicció de noves mostres.** Utilització del model calculat i validat per predir la concentració de l'anàlit en mostres problema en les quals s'ha determinat prèviament la magnitud del senyal analític. En cas que s'obtinguin resultats de predicció no satisfactoris, el model s'ha de recalculer<sup>102</sup>.

### 4.3 Anàlisi qualitativa

Els Mètodes de Reconeixement de Pautes (PRM, *Pattern Recognition Methods*) són un conjunt de tècniques quimiomètriques que permeten realitzar anàlisis qualitatives d'una manera ràpida i simple<sup>103</sup>.

Els PRM són mètodes basats en la comparació de la similitud de la mostra que s'ha d'analitzar respecte d'una altra mostra que es pren com a referència. Matemàticament, aquesta comparació es realitza segons els criteris de correlació o de distància. Els PRM es poden classificar de forma general en supervisats o no-supervisats.

Els mètodes no supervisats es caracteritzen fonamentalment pel desconeixement de la classe a la qual pertanyen les mostres estudiades, per la qual cosa únicament es realitza una avaluació de les semblances/diferències que hi ha entre els espectres de les mostres.

En els mètodes supervisats es coneix la classe a la qual pertany la mostra a analitzar, abans d'executar l'anàlisi. És necessari disposar d'un conjunt d'espectres representatius de la classe que es desitja identificar per tal de realitzar les comparacions amb l'espectre de la mostra objecte d'estudi.

A continuació es descriuen els mètodes de classificació utilitzats en la realització d'aquesta tesi.

#### 4.3.1 Anàlisi de Components Principals (PCA)

L'Anàlisi de Components Principals (PCA, *Principal Component Analysis*) és una tècnica aplicada en molts camps de la ciència<sup>104,105</sup>.

No hi ha unanimitat a l'hora de considerar la PCA com un mètode de classificació, perquè no estableix fronteres entre les diferents classes. No obstant això, és una tècnica de

reducció de variables que permet visualitzar en un espai de 2 o 3 dimensions, com són de similars o de diferents un grup de mostres entre elles.

L'espectre d'una mostra enregistrat a  $K$  longituds d'ona es pot descriure matemàticament com un vector amb  $K$  coeficients. Tenint en compte aquesta premissa, es pot considerar l'espectre de cada mostra com un punt en un espai de  $K$  dimensions. Si representem els espectres de  $M$  mostres en aquest espai de  $K$  dimensions, obtindrem un núvol de  $M$  punts dispersos, però si les mostres estan relacionades els  $M$  punts apareixeran agrupats.

Aquest mètode busca les direccions en què s'agrupen els  $M$  punts amb l'objectiu de reduir la dimensió inicial del sistema mantenint la informació rellevant. Geomètricament és un canvi d'eixos, amb la qual cosa representem els punts en un nou sistema de coordenades amb menys eixos que l'inicial. La PCA busca les direccions ortogonals que expliquen la màxima variabilitat de les mostres i les utilitza com a nous eixos de coordenades. Aquest nous eixos reben el nom de **components principals** (PC). El primer component principal és la direcció que explica la màxima variabilitat. El segon s'escull de tal manera que sigui perpendicular al primer, i que expliqui la màxima variabilitat un cop eliminada l'explicada pel primer component principal, i així successivament. No tots els components principals contenen la mateixa informació: els primers són els que descriuen la major variació en les dades, que s'associa amb la informació més rellevant, mentre que els últims descriuen una variació en les dades que es pot atribuir a soroll o error experimental, i es poden descartar.

Per tal de poder definir matemàticament aquests nous eixos s'utilitzen els *loadings* (cosinus dels angles que formen cada un d'aquests nous eixos respecte als antics) i els *scores* (coordenades de les mostres en aquests nous eixos). La matriu de dades  $X$  (dades espectrals) es descompon en el producte de dues matrius  $T$  (matriu d'*scores*) i  $P$  (matriu de *loadings*), més una matriu  $E$  de residuals de la matriu  $X$ , essent  $t_a$  i  $p_a$ , respectivament, el vector d'*scores* i el vector de *loadings* del component principal  $a$ -èssim, i el superíndex  $T$  indica matriu trasposta.

$$X = TP^T + E = \sum_{a=1}^A t_a p_a^T + E \quad (4.1)$$

Existeixen diferents algorismes de càlcul per tal d'obtenir les matrius  $T$  i  $P$ . El més conegut és l'algorisme NIPALS<sup>106</sup> (*Nonlinear Iterative Partial Least Squares*) que ha estat molt utilitzat ja que permet no haver de calcular tots els components principals possibles,

sinó només una petita part. El programa *The Unscrambler*<sup>107</sup>, utilitzat en aquesta tesi, aplica aquest algoritme per al càlcul de la PCA.

La interpretació dels resultats obtinguts amb la PCA per a una classificació es duu a terme a partir d'una representació dels *scores* de les mostres d'un PC en front dels *scores* d'un(s) altre(s) PC. Si hi ha una relació entre les mostres, en el gràfic dels *scores* els punts apareixen agrupats; mentre que si les mostres no s'assemblen entre elles, els punts apareixen dispersos<sup>103</sup>.

### 4.3.2 Anàlisi de Variables Canòniques (CVA)

L'Anàlisi de Variables Canòniques (CVA, *Canonical Variate Analysis*)<sup>108-110</sup> és un mètode discriminant supervisat, desenvolupat amb la finalitat d'accentuar diferències entre grups. Una de les seves aplicacions és la classificació de mostres a partir de les dades obtingudes per tècniques espectrofotomètriques com FT-Raman, FTIR i NIR<sup>111-113</sup>.

El fonament matemàtic d'aquesta tècnica es detalla a continuació. És defineixen

Nombre total de mostres dels  $g$  grups 
$$n = \sum_{i=1}^g n_i \quad (4.2)$$

Matriu de dades per a  $n$  mostres i  $m$  variables (absorbàncies) per mostra  $X_{(n, m)}$

Mostra  $j$ th del grup  $i$ th  $x_{ij}$

Mitjana del grup  $i$ th 
$$\bar{x}_i = \frac{1}{n_i} \cdot \sum_{j=1}^{n_i} x_{ij} \quad (4.3)$$

Mitjana global 
$$\bar{x} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^g \sum_{j=1}^{n_i} x_{ij} \quad (4.4)$$

Matriu de dispersió entre grups (*between-groups covariance matrix*)

$$B_{(m,m)} = \frac{1}{g-1} \cdot \sum_{i=1}^g n_i \cdot (\bar{x}_i - \bar{x}) \cdot (\bar{x}_i - \bar{x})^T \quad (4.5)$$

Matriu de dispersió interna dels grups (*within-groups covariance matrix*)

$$W_{(m,m)} = \frac{1}{n-g} \cdot \sum_{i=1}^g \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i) \cdot (x_{ij} - \bar{x}_i)^T \quad (4.6)$$

Quan s'aplica la CVA clàssica s'assumeix que tots els grups presenten la mateixa variabilitat, és a dir,  $W_1 = W_2 = \dots = W_g = W$  i es determina un conjunt de direccions  $v_k$  en l'espai, anomenats pesos canònics, per maximitzar la diferència entre grups. La CVA calcula les direccions que maximitzen el quocient donat per:

$$J(v) = \frac{v_{CVA}^T B v_{CVA}}{v_{CVA}^T W v_{CVA}} \quad (4.7)$$

Si hi ha més de dos grups, el problema té  $k$  solucions, essent  $k = 1, \dots, \min(m, g-1)$ . En el cas de tractar amb espectres NIR i FTIR  $m \gg g-1$ , per la qual cosa el màxim nombre de variables canòniques serà  $g-1$ .

En maximitzar el quocient definit a l'equació (4.7) resulta una equació de vectors propis donada per,

$$B v_{CVA,k} = \lambda_k W v_{CVA,k} \quad (4.8)$$

Si la matriu  $W$  no és singular l'equació (4.8) es pot expressar en la forma usual d'un problema de valors propis,

$$(W^{-1}B) v_{CVA,k} = \lambda_k v_{CVA,k} \quad (4.9)$$

Aquesta equació proporciona els valors propis  $\lambda_k$  i els vectors propis  $v_{CVA,k}$  de la matriu  $(W^{-1}B)$ . Finalment, es projecta la matriu  $X$  de dades espectrals en l'espai definit per les variables canòniques, obtenint la matriu  $Y_{CVA}$ ,

$$Y_{CVA(n,k)} = X_{(n,m)} V_{CVA(m,k)} \quad (4.10)$$

Les columnes de la matriu  $V_{CVA}$  són els vectors propis  $v_{CVA,k}$  obtinguts en resoldre l'equació (4.9).

Cal tenir present que quan es treballa amb un conjunt de dades amb més variables que mostres (per exemple en espectrofotometria Raman, NIR o FTIR) la matriu  $W$  és singular i, per tant, no és invertible. En aquest cas la CVA no és aplicable perquè no es pot resoldre l'equació (4.9). Per evitar aquesta limitació sovint s'associa la CVA a un mètode de reducció de dimensions previ (per exemple l'Anàlisi de Components Principals)<sup>111-114</sup>.

### 4.3.3 Anàlisi de Variables Canòniques Ampliada (ECVA)

L'algoritme de l'ECVA (*Extended Canonical Variate Analysis*) ha estat desenvolupat per Nørgaard i altres<sup>115,116</sup> modificant la CVA clàssica amb la finalitat de facilitar el processament de les dades quan el nombre de variables excedeix el de les mostres disponibles. L'ECVA permet el càlcul directe de les variables canòniques mitjançant la simplificació de l'estructura general dels càlculs sense la necessitat de reduir prèviament les dimensions del problema.

La tècnica de l'ECVA es basa en la CVA clàssica, però calcula la matriu  $W$  utilitzant l'algoritme PLS. L'ECVA realitza *leave-one-out cross-validation* durant la posada a punt del model de calibratge, per tal d'estimar el nombre òptim de components de PLS que cal retenir. En ECVA l'equació (4.8) es transforma en un problema de regressió multivariant que es pot expressar com:

$$M_{(m,g)} = B_{(m,m)} V_{ECVA(m,g)} + F_{(m,g)} \quad (4.11)$$

Les columnes de la matriu  $M$  contenen la diferència entre la mitjana de cada grup i la mitjana global ( $\bar{x}_i - \bar{x}$ ).  $B$  és la matriu de covariància entre grups i conté les variables independents. Les columnes de  $V_{ECVA}$  contenen els vectors de regressió (*extended canonical weights*), i la matriu  $F$  conté els residuals de la regressió. L'equació (4.11) es resol mitjançant el mètode PLS2. El pes amb el menor valor s'ha de deixar fora<sup>116</sup>.

Finalment, la matriu de dades espectrals,  $X$ , es projecta en l'espai definit per les primeres  $g-1$  variables canòniques ampliades per obtenir  $Y_{ECVA}$ :

$$Y_{ECVA(n,g-1)} = X_{(n,m)} V_{ECVA(m,g-1)} \quad (4.12)$$

### 4.3.4 Mètode dels $k$ veïns més propers ( $k$ NN)

El  $k$ NN (*k-Nearest Neighbour*) és un mètode supervisat que situa els objectes del conjunt de predicció en el mateix hiperespai multidimensional que els objectes del conjunt de calibratge, i fa servir les distàncies euclidianes per classificar-los. Per aplicar el mètode, es determinen els  $k$  veïns més propers de cada objecte del conjunt de predicció i s'associa a la classe del veí més proper la puntuació  $k$ ,  $k-1$  a la del segon més proper i així successivament fins a la puntuació 1. Finalment es classificarà com a pertanyent a la classe per a la qual presenti una puntuació més elevada<sup>117,118</sup>. Un dels problemes del



mètode és que a priori no hi ha un nombre òptim de  $k$ , amb  $k \neq 1$ , diversos autors recomanen utilitzar valors compresos entre 3 i 5<sup>109</sup>.

## 4.4 Anàlisi quantitativa

En el procés de calibratge s'estableix una relació matemàtica entre la resposta instrumental i una propietat concreta de la mostra que, per regla general en determinacions quantitatives, acostuma a ser la concentració. Aquesta relació matemàtica entre concentració i resposta rep el nom de model o equació de calibratge. La seva representació gràfica s'anomena corba de calibratge.

El procés de calibratge presenta dues vessants: l'ajust i la capacitat predictiva. Aleshores, mentre l'ajust reflecteix el modelat de les dades i la seva estructura, la capacitat predictiva fa èmfasi en l'aspecte pràctic del procés de calibratge, que no és un altre que el de donar prediccions fiables de les concentracions d'anàlit en mostres desconegudes. Tot i que no sempre és així, les dues vessants poden donar efectes contraposats. El fet de buscar la millora en l'ajust de les dades comporta moltes vegades l'augment de la complexitat de les equacions de calibratge, i aquest fet acostuma a derivar en capacitats predictives poc estables.

Les espectroscòpies FTIR i NIR proporcionen un gran nombre de variables resposta per a cada mostra, variables que en general no poden ser assignades a un sol anàlit. Això ha propiciat el desenvolupament de mètodes de calibratge capaços de relacionar múltiples variables amb la propietat a determinar. Aquests mètodes es coneixen com a Mètodes de Calibratge Multivariables, i es descriuen àmpliament a la bibliografia<sup>119-121</sup>. En aquesta memòria només s'introdueixen els **mètodes de calibratge basats en la reducció de variables**, centrant l'atenció en la Regressió Parcial per Mínims Quadrats (PLSR) ja que aquest és el que s'ha aplicat en la realització d'aquesta tesi.

Els mètodes de reducció es caracteritzen per comprimir la informació continguda en les variables mesurades, es poden utilitzar totes les variables a les quals s'ha enregistrat el senyal analític sense necessitat d'una selecció prèvia, en un nombre menor de noves variables sense pèrdua d'informació rellevant. La regressió de les respostes no es fa amb les dades originals sinó amb aquestes noves variables, simplificant el model i la interpretació dels resultats.

Aquests són mètodes de calibratge flexible<sup>122</sup>, per la qual cosa permeten realitzar l'anàlisi d'alguns dels components que contribueixen al senyal sense necessitat de conèixer res de les altres espècies presents a la mostra.

La importància d'aquests mètodes rau en la possibilitat de resoldre alguns dels problemes, tan comunament, trobats quan es desitja predir una matriu de concentracions  $Y$  a partir d'una matriu de dades espectrals  $X$ , com és ara:

- Falta de selectivitat, ja que les mesures poden estar afectades per interferències.
- Col·linealitat, és a dir, redundància de la informació espectral i fins i tot intercorrelacions.
- Falta de coneixement del model que relaciona la matriu  $Y$  amb la matriu  $X$ . Pot ser que no es coneguin tots els constituents que modifiquen  $X$  o, encara que es coneguin, no sempre es coneixen les seves interaccions, o bé no es pot linealitzar totalment la resposta de l'instrument.

D'entre aquests mètodes de reducció de variables destaquen la Regressió en Components Principals (PCR) i la Regressió Parcial per Mínims Quadrats (PLSR).

#### 4.4.1 Regressió en Components Principals (PCR)

La Regressió en Components Principals (PCR, *Principal Component Regression*) no és més que una PCA seguida d'una regressió per mínims quadrats.

Suposem que cada mostra conté un conjunt de  $P$  espècies que contribueixen al senyal analític, aleshores per a cada mostra tindrem  $P$  variables  $y_1, y_2, \dots, y_P$  referides a la concentració. Això permet definir un vector de concentracions  $y$  ( $y = y_1, y_2, \dots, y_P$ ) que descriu la concentració dels  $P$  components de la mostra.

L'espectre de cada una de les mostres ve donat per l'absorbància que aquestes presenten a cada una de les  $K$  longituds d'ona. Per tant, cada mostra es defineix per un vector  $x$  que conté  $K$  variables independents ( $x = x_1, x_2, \dots, x_K$ ).

Quan es construeix un conjunt de calibratge amb  $M$  mostres, el sistema es pot descriure mitjançant dues matrius: una matriu  $X$ , que conté dades espectrals (de dimensió  $M \times K$ ) i una matriu  $Y$  de concentracions (de dimensió  $M \times P$ ).

El procediment seguit en la construcció del model de calibratge consta de les següents etapes:

- Es descompon la matriu  $X$  en components principals mitjançant una PCA:

$$X = TP^T + E = \sum_{a=1}^A t_a p_a^T + E \quad (4.13)$$

Un cop s'ha escollit el nombre de components principals que són òptims per descriure la matriu  $X$ , aquesta es pot representar per la seva matriu de scores  $T$ :

$$T = XP \quad (4.14)$$

- Es calcula la matriu  $Y$  com:

$$Y = T\hat{B} + E \quad (4.15)$$

essent  $\hat{B}$  la matriu de regressors calculada per mínims quadrats partint de les dades del calibratge

$$\hat{B} = (T^T T)^{-1} T^T Y \quad (4.16)$$

on el símbol  $\hat{\phantom{x}}$  indica valors calculats.  $T^T T$  es pot invertir sense problemes, ja que els scores són ortogonals.

Un cop establert el model de calibratge correcte, per determinar les concentracions de les mostres del conjunt de predicció cal realitzar els següents càlculs:

- La matriu de les dades espectroscòpiques del conjunt de mostres de predicció,  $X^*$ , se centra o autoescala utilitzant els valors calculats a partir de la matriu de dades,  $X$ , emprada en el calibratge.
- Utilitzant la matriu de *loadings*  $P$ , calculada en el calibratge, es troben els scores de les mostres de predicció,  $T^*$ :

$$T^* = X^* P \quad (4.17)$$

- Per últim, amb aquesta matriu  $T^*$  i la matriu de regressors, es calcula la concentració de mostres desconegudes:

$$Y^* = T^* \hat{B} \quad (4.18)$$

El problema més important de la PCR és que els components principals que millor representen la matriu de dades espectroscòpiques,  $X$ , poden no ser els òptims per a la

predicció de les concentracions dels anàlits que volem determinar<sup>123,124</sup>. Per aquest motiu s'ha desenvolupat una altra tècnica de calibratge que intenta concentrar el màxim poder predictiu en els primers components principals, anomenada Regressió Parcial per Mínims Quadrats.

#### 4.4.2 Regressió Parcial per Mínims Quadrats (PLSR)

El mètode de calibratge Regressió Parcial per Mínims Quadrats (PLSR, *Partial Least Squares Regression*) fou introduït per H. Wold el 1975<sup>125</sup>. Es va presentar com una modificació a l'algoritme de NIPALS per trobar components principals i s'ha aplicat en quimiometria com una alternativa a la regressió ordinària per mínims quadrats per a la resolució de problemes amb grans col·linealitats o en els que s'havien de calcular variables  $y$  i correlacionades. Es va començar a aplicar en el camp de la Química Analítica a principis dels anys vuitanta<sup>126</sup> i des d'aleshores ha demostrat la seva utilitat per resoldre problemes de calibratge utilitzant múltiples tècniques analítiques<sup>127-130</sup>, essent un mètode excel·lent per a la resolució de problemes que contenen un gran nombre de variables  $x$  i relativament pocs objectes o mostres<sup>131</sup>, com en el cas de les tècniques espectroscòpiques.

En aquest mètode de regressió s'estableix una relació entre les variables  $x$  i les  $y$  mitjançant unes variables auxiliars, anomenades variables latents, **factors o components**, cada una de les quals és una combinació lineal de les dades originals  $x_1, x_2, \dots, x_K$ . Aquestes variables tenen una gran similitud amb els components principals que es trobaven en fer una PCA i s'utilitzaven en la PCR.

El mètode PLSR té algunes característiques similars a la PCR, ja que cada una de les matrius del calibratge, el bloc  $X$  que conté les dades espectrals i el bloc  $Y$  que conté les concentracions, es poden descompondre en el producte d'altres dues, anomenades *scores* i *loadings*. Però, a diferència de l'algoritme PCR, que durant l'etapa de calibratge només utilitza la informació continguda en les dades espectrals (matriu  $X$ ), l'algoritme PLSR utilitza també la informació continguda en la matriu de concentracions (matriu  $Y$ ) amb l'objectiu que els primers components continguin la major informació per a la predicció de les mostres.

El procediment seguit per l'algoritme PLSR es pot resumir com:

- Les matrius  $X$  i  $Y$  se centren o autoescalen com en el cas de la PCA.

- Cada una de les matrius es descompon en una suma de  $A$  components, on  $A < K$  i  $K$  és el nombre de variables originals de la matriu  $X$ :

$$X = TP^T + E = \sum_{a=1}^A t_a p_a^T + E \quad (4.19)$$

$$Y = UQ^T + F = \sum_{a=1}^A u_a q_a^T + F \quad (4.20)$$

on  $T$  és la matriu dels *scores*,  $P$  la dels *loadings* i  $E$  la de residuals per a la matriu de les dades; i  $U$  és la matriu dels *scores*,  $Q$  la dels *loadings* i  $F$  la de residuals per a la matriu de concentracions. Si tenim  $M$  mostres,  $A$  components,  $K$  variables i  $P$  anàlits, la dimensió de les matrius és:  $T$  i  $U$  ( $M \times A$ ),  $P^T$  i  $Q^T$  ( $A \times K$ ) i ( $A \times P$ ), respectivament.

En aquest cas els *loadings* no coincideixen exactament amb la direcció de màxima variabilitat de les mostres, com en el cas del PCA, ja que estan corregits per tal d'obtenir la màxima capacitat predictiva per a la matriu  $Y$ .

La descomposició d'ambdues matrius no és independent, es realitza de forma simultània, i s'estableix una relació interna entre els *scores* dels blocs  $X$  i  $Y$  de manera que, per cada component  $a$ , es compleixi que:

$$\hat{u}_a = b_a t_a \quad (4.21)$$

on el símbol  $\hat{\phantom{u}}$  indica que és una quantitat calculada i  $b_a$  és el coeficient de regressió per a cada un dels components.

A partir d'aquí es calcula el valor de  $Y$  utilitzant la relació interna  $\hat{u}_a$

$$Y = TBQ^T + F \quad (4.22)$$

essent  $B$  la matriu dels regressors  $b_a$ , de dimensions ( $A \times A$ ), i  $F$  la matriu dels residuals de  $Y$ .

Un cop calculades les matrius de *scores* i *loadings* dels blocs  $X$  i  $Y$  es pot realitzar el càlcul de concentracions. Si només es desitja calcular una única concentració de les presents en el bloc  $Y$  l'algoritme rep el nom de PLSR1, i es considera com una simplificació de l'algoritme global, també anomenat PLRS2.

Quan s'ha establert el model de calibratge correcte, per tal de dur a terme la predicció dels resultats d'un conjunt de mostres cal realitzar uns càlculs semblants als efectuats en la construcció del model:

- La matriu de dades espectroscòpiques del conjunt de mostres de predicció,  $X^*$ , es centra o autoescala utilitzant els valors calculats a partir de la matriu de dades,  $X$ , utilitzada en el calibratge.
- Si el model té  $A$  components, des de  $a = 1$  fins a  $a = A$  es realitzen les següents operacions:
  - Càlcul dels *scores* de les mostres de predicció,  $t^*$

$$t_a^* = E_{a-1}^* w_a \quad (4.23)$$

$$E_a^* = E_{a-1}^* - t_a^* p_a^T \quad (4.24)$$

on  $w_a$  són els “pesos” de les dades del bloc  $X$  de calibratge i han estat calculats amb l'algoritme. Aquests “pesos” no són un factor de ponderació clàssic sinó que s'han de considerar un pas intermedi abans de l'obtenció dels *loadings* del bloc  $X$  en el calibratge,  $p_a^T$ .

En el càlcul del primer component,  $a = 1$ ,  $E_0^*$  són les dades originals centrades o autoescalades.

- El càlcul de les concentracions,  $Y$ , es realitza

$$\hat{Y} = \sum_{a=1}^A b_a t_a^* q_a^T \quad (4.25)$$

Els valors calculats de  $Y$  estan centrats o autoescalats i s'han de transformar de nou en els valors originals.

#### 4.4.3 Avaluació de la capacitat predictiva d'un model

L'objectiu del calibratge és obtenir uns paràmetres que permetin calcular la concentració en futures mostres de manera que la diferència entre el valor predit i el valor real o de referència, és a dir, el residual, sigui el menor possible.

Per assegurar la bondat d'un model en la predicció de mostres diferents a les utilitzades en el calibratge, és necessari realitzar-ne un procés de validació que consisteix en l'estudi quantitatiu dels resultats de l'aplicació del model construït a noves mostres. El procés pot ser una:

- **Validació externa**, si s'utilitza un conjunt de mostres independents de les utilitzades en el calibratge, però representatiu del mateix i de les futures mostres a analitzar, anomenat conjunt de validació. La concentració de les mostres del bloc de validació és coneguda i, per tant, és possible comprovar com es comporta el model proposat en el càlcul de concentracions de mostres diferents a les utilitzades en la seva construcció.
- **Validació interna o creuada** (*cross-validation*) quan, a diferència del que succeeix amb els mètodes clàssics, per seleccionar el model òptim de calibratge té en compte que l'objectiu és dissenyar un model amb una bona capacitat predictiva per a mostres diferents a les utilitzades en el calibratge<sup>132-134</sup>. Per aquest motiu, es divideix el conjunt de mostres en diversos segments; el model es construeix tantes vegades com nombre de segments s'han escollit, utilitzant un segment com a bloc de dades per comprovar resultats i la resta per construir el model, de forma que cada vegada es deixi un segment fora. El nombre de mostres que s'utilitzen en cada segment és variable; el cas extrem és utilitzar només una mostra (*mètode leave-one-out*) de tal manera que, al final, totes les mostres que estan presents en el bloc de calibratge han estat excloses i validades.

En PLSR, per a cada component  $a$  es calcula la variància de predicció (error quadràtic mig corregit pels graus de llibertat) de cada un dels segments de *cross-validation*. Si hi ha  $N$  mostres en el segment de *cross-validation* estudiat, la variància de predicció  $(MSECV)_{j,a}$  per a cada variable  $j$  val:

$$MSECV_{j,a} = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_{aj} - y_{aj})^2}{N} \quad (4.26)$$

on  $y$  és la concentració de referència i  $\hat{y}$  la concentració calculada.

La variància residual de les  $Y$  del bloc de *cross-validation*  $(MSECV)_{tot,a}$ , considerant  $p$  variables en el bloc  $Y$ , val:

$$MSECV_{tot,a} = \frac{\sum_{j=1}^p \sum_{i=1}^N (\hat{y}_{aij} - y_{aij})^2}{Np} \quad (4.27)$$

En ambdós casos, pel component *a*, la suma de les variàncies de predicció de tots els segments de *cross-validation* proporciona una bona estimació del poder predictiu de les mostres de calibratge.

El MSECV és un paràmetre rellevant en l'elecció del nombre de components principals (o PLS) que configura el model òptim. S. Wold<sup>134</sup> va suggerir un mètode que consisteix a representar el valor de MSECV enfront del nombre de components principals i buscar el mínim. Aquest criteri parteix de la idea que l'error disminueix en augmentar el nombre de components que s'utilitza en el model, fins que arriba un moment en què els nous components introduïts únicament expliquen soroll i el MSECV augmenta degut al sobreajust del model. Encara que la idea és raonable, el fet d'utilitzar un nombre limitat de mostres (com a màxim totes les presents en el conjunt de calibratge) fa que el mètode estigui subjecte a error i que generi un sobreajust de les dades. D'altres autors prefereixen utilitzar el primer mínim local que apareix en la representació de MSECV enfront del nombre de components principals, encara que en aquest cas pot haver-hi un subajust de les dades.

El mètode descrit per Haaland i Thomas escull el nombre de components que tingui un MSECV que no sigui significativament més gran que el mínim MSECV del model, evitant així el sobreajust.

Un altre estadístic bàsic, utilitzat per avaluar la capacitat predictiva del model, és l'error estàndard relatiu (RSE, *Relative Standard Error*):

$$RSE (\%) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^M (\hat{c}_{ij} - c_{ij})^2}{\sum_{i=1}^M c_{ij}^2}} \times 100 \quad (4.28)$$

on *M* és el nombre de mostres, *c<sub>ij</sub>* és la concentració de l'anàlit *j*-èssim en la mostra *i*-èssima i *ĉ<sub>ij</sub>* és el valor estimat.

L'error estàndard relatiu es calcula tant per al calibratge (RSEC) com per a la validació externa (RSEP).



# 5

## CONTROL DEL PROCÉS DE DESGREIXATGE DE PELLIS OVINES

---

<b>5.1 Introducció</b> .....	<b>62</b>
<b>5.2 Metodologia</b> .....	<b>63</b>
5.2.1 Descripció de les mostres .....	63
5.2.2 Instrumentació i programari .....	64
5.2.3 Tractament de les pells .....	65
5.2.4 Mètode de referència (IUC 4).....	67
5.2.5 Enregistrament dels espectres NIR .....	67
5.2.6 Processament de les dades .....	70
<b>5.3 Resultats i discussió</b> .....	<b>71</b>
<b>5.4 Conclusions</b> .....	<b>75</b>

## 5.1 Introducció

En l'actualitat, les exigències de respecte pel medi ambient i de rapidesa en la realització de les anàlisis de control obliguen a substituir procediments contaminants i lents per d'altres no contaminants i més ràpids. L'aplicació dels mètodes clàssics d'anàlisi a la indústria adobera implica, generalment, la separació prèvia dels diversos components que constitueixen la mostra a analitzar, i això impedeix que la velocitat de mostreig sigui alta i que l'automatització sigui fàcil d'implementar. Com a alternativa, es proposa l'ús de tècniques espectroscòpiques<sup>135-141</sup> que permeten detectar el senyal analític directament i en molt poc temps.

A la indústria d'adoberia es treballa amb diferents tipus de pell, de diverses procedències i, a la vegada, amb diferents continguts de greix. Quan es vol fabricar un article a partir d'un tipus de pell que posseeix un contingut elevat de greix natural, és necessari realitzar un procés de desgreixatge per tal d'assegurar la qualitat del producte acabat. Aquest procés pretén eliminar la major part del greix natural de la pell, o bé realitzar-ne una redistribució homogènia, de manera que el que romangui a la pell no interfereixi en el procés de fabricació del cuir.

La distribució del greix a la superfície de la pell no és regular ja que hi ha zones on el seu contingut és més elevat, com són el coll, l'espina dorsal i la culata; a més a més, encara que hi ha certa simetria de distribució, amb eix a l'espina dorsal, aquesta no és perfecta i no hi ha exactament el mateix contingut de greix a les dues meitats de la pell. També s'han de tenir en compte les diferències de contingut total de greix que hi ha entre dues pells, encara que es tracti d'animals de la mateixa raça i procedència<sup>1</sup>.

Tot això implica que la determinació del contingut de greix al cuir sigui una de les anàlisis freqüents de control de qualitat en adoberia.

Tenint en compte les limitacions del mètode oficial, descrites en el capítol 1 d'aquesta memòria i la necessitat d'emprar procediments analítics que permetin efectuar determinacions amb rapidesa i amb poca manipulació de la mostra, s'ha plantejat la utilització de l'espectroscòpia NIR com a possible mètode de control de l'etapa de desgreixatge de pells ovines en el procés de fabricació de pells adobades.

Quan es realitzen mesures per reflectància difusa, l'ús d'una sonda de fibra òptica permet enregistrar l'espectre NIR directament sobre pell, sense cap tractament previ de la mostra, i d'aquesta manera s'aconsegueix un estalvi notable de temps i s'evita la utilització

de productes contaminants. Cal tenir present que el senyal obtingut és complex i això implica treballar amb tècniques quimiomètriques de calibratge multivariable.

## 5.2 Metodologia

En primer lloc s'ha dut a terme un treball exhaustiu en l'intent d'aconseguir mostres de pell que ofereixin una ampla variabilitat pel que fa al contingut de greix natural. Cal tenir present, però, que aquest no es pot saber a priori, ja que es veu afectat per factors com ara la raça, l'edat, l'estil de vida, l'alimentació i la climatologia del país d'origen de l'animal.

Un cop seleccionades les mostres se n'ha determinat la quantitat de matèria extraïble amb clorur de metilè mitjançant el mètode oficial IUC 4. A continuació s'han enregistrat els espectres, utilitzant la tècnica instrumental NIR, directament sobre pell i en forma de pols de pell. Posteriorment s'han sotmès les mostres a un procés de desgreixatge i, de nou, s'han enregistrat els espectres NIR i s'ha determinat el contingut de matèria extraïble a partir del mètode oficial.

A partir dels resultats obtinguts per a les mostres mitjançant el mètode oficial se n'ha estudiat la millor correlació amb els espectres NIR mitjançant el mètode matemàtic de calibratge multivariant anomenat PLSR.

### 5.2.1 Descripció de les mostres

S'han utilitzat pells de be de diferents races i procedències amb la finalitat d'aconseguir mostres amb un contingut de greix que ofereixi una ampla variabilitat. Inicialment s'ha partit d'un grup de nou pells, tres del tipus Austràlia, tres d'entrefins espanyols i tres de merins també espanyols, totes en un estat de conservació de píquel amb llana. Posteriorment s'hi han incorporat tres pells de procedència russa conservades en un estat de píquel sense llana. Les pells conservades en estat de píquel han estat tractades amb una solució salina i àcida al mateix bany.

A cada pell, prèviament depilada, se li han eliminat les parts laterals, superior i inferior. El rectangle obtingut s'ha dividit en trossos amb un pes adequat, aproximadament de 45 g, de manera que es puguin realitzar les proves necessàries i el procés de desgreixatge (figura 5.1). Cada una d'aquestes porcions constitueix un mostra. A partir de les 12 pells s'han preparat 31 mostres diferents entre si, ja que les característiques d'una mateixa pell varien segons la zona de l'animal a la qual pertany. A cada mostra se li ha designat un codi

format per una lletra i dos dígits. La lletra fa referència a la raça de l'animal (*m* per a merins, *e* per a entrefins, *a* per a australians i *r* per a russos). El primer dígit indica el número assignat a cada pell i el segon és el número adjudicat a cada mostra dins d'una mateixa pell.

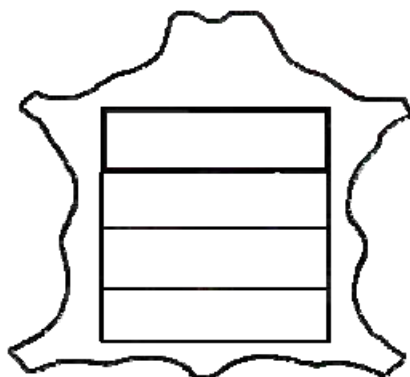


Figura 5.1. Presa de mostra

Per compensar les diferències del contingut de greix al llarg de l'esпина dorsal de l'animal s'ha procedit de la següent manera. A cada mostra se li han tallat dues tires, una al llarg de la part superior i l'altra de la part inferior, que s'han mòlt conjuntament segons la norma IUC 3<sup>142</sup>. De la mostra en pols obtinguda, se n'ha enregistrat l'espectre NIR i se n'ha determinat el contingut de matèria extraïble mitjançant el mètode oficial (IUC 4)<sup>143</sup>.

El tros central de cada mostra s'ha utilitzat per registrar l'espectre NIR, directament sobre pell, abans del desgreixatge. A continuació s'ha sotmès aquest tros de pell al procés de desgreixatge i s'ha tornat a registrar l'espectre NIR. Finalment s'ha mòlt aquesta porció de mostra i de la pols de pell així obtinguda se n'ha enregistrat de nou l'espectre NIR i se n'ha determinat el contingut de matèria extraïble mitjançant el mètode oficial.

Per anomenar les mostres de pell un cop desgreixades, s'ha mantingut tant la lletra com els dos dígits de la mostra de partida, però s'ha afegit al final la lletra *d*.

### 5.2.2 Instrumentació i programari

Per al despiquetat, la depilació i el repiquelat de les pells que inicialment estaven en un estat de conservació de píquel amb llana s'han utilitzat bombos de metacrilat de la caldereria mecànica Salvador Moret (València, Espanya).

La determinació de matèria extraïble amb clorur de metilè s'ha realitzat amb un extractor Söxhlet.

Per dur a terme l'operació de desgreixatge a escala de laboratori s'han utilitzat bombos Simplex amb termòstat regulador de temperatura i alternança de rotació d'Inoxvic C.B. (Barcelona, Espanya).

Els espectres NIR s'han enregistrat mitjançant un espectrofotòmetre NIRSystem 6500 de Perstorp Analytical (Silver Spring, MD, USA) que està equipat amb un detector de reflectància i una sonda de fibra òptica AP6641 ANO4P. L'instrument estava governat inicialment amb el programari NSAS versió 3.52 i posteriorment amb el Visión versió 2.22, i ambdós han permès l'adquisició i el tractament dels espectres NIR. L'espectrofotòmetre es troba en una sala condicionada ( $25\pm 1$  °C)

Per a l'homogeneïtzació de les mostres de pols de pell s'ha utilitzat un agitador TURBULA<sup>®</sup> Type T2C de WAB (Basle, Suïssa).

La quantificació s'ha realitzat mitjançant l'algoritme PLS1 del programa UNSCRAMBLER de Camo (Trondheim, Noruega).

S'ha utilitzat el programa ULC de la Universitat Rovira i Virgili (Tarragona, Espanya) per a les proves estadístiques dels ajustos lineals.

### **5.2.3 Tractament de les pells**

Les nou primeres pells van arribar en un estat de conservació de píquel amb llana, com ja s'ha indicat anteriorment. Per tal de transformar aquestes pells a un estat de píquel sense llana, s'han realitzat les operacions de despiquelet, depilació per empastat, repiquelet i assecatge descrites a la taula 5.1.

El desgreixatge de les mostres de pell s'ha realitzat seguint un procés constituït per un remull, un preadobament, l'etapa de desgreixatge pròpiament dita, un rentat, un repiquelet i un assecatge. Aquestes sis etapes es descriuen a la taula 5.2. Cal indicar que els percentatges que apareixen en aquesta taula, que es corresponen a treballar a escala de laboratori, no són exactament els mateixos que s'aplicarien treballant en planta, ja que les dimensions de les mostres i dels bombos són molt diferents.

Taula 5.1. Etapes del procés de depilació

Despiquelat(1)	Depilació per empastat(2)	Repiquelat (3)	Assecatge(4)
500 % H <sub>2</sub> O 50 % NaCl Rodar fins a dissolució Introduir les pells Rodar 10 min Reposar 1 h Rodar 10 min 3 % NaHCO <sub>3</sub> Rodar 15 min Reposar 2 h Comprovar pH (6,5 - 7) Buidar bany Rentar amb aigua abundant (rodar 10 min) Repetir 3 cops l'operació de rentat Buidar i escórrer a mà	Preparar pasta de Na <sub>2</sub> S i Ca(OH) <sub>2</sub> Aplicar sobre la pell pel costat de carn Deixar reposar 3-4 h Depilar Introduir les pells en un bany amb 500 % H <sub>2</sub> O i 0,5 % Na <sub>2</sub> S Reposar una nit Rentar amb aigua abundant (rodar) Repetir 3 cops l'operació de rentat	500 % H <sub>2</sub> O 50 % NaCl Rodar fins a dissolució Introduir les pells Rodar 30 min 3 % HCOOH Rodar 3 h Reposar una nit (pH=3,5) Buidar i escórrer a mà	Pinçar les pells Assecar 2 dies

Els percentatges indicats a les etapes 1 i 2 es refereixen al pes de la pell en brut salada (aprox. 2 × pes de la pell rebuda) i els de l'etapa 3 es refereixen al pes de la pell un cop depilada.

Taula 5.2. Etapes del procés de desgreixatge

Remull(5)	Preadobament(6)	Desgreixatge(7)	Rentats(8)	Repiquelat(9)	Assecatge(10)
400 % H <sub>2</sub> O a 25°C 60 g/L NaCl Rodar fins a dissolució Introduir les mostres Reposar 1-2 h 0,1 % Remolgan ROI Rodar 1 h	5 % Relugan GTW Rodar 30 min 1-2 % NaHCO <sub>3</sub> Rodar 2 h (pH 6,5-7) Buidar bany	100 % H <sub>2</sub> O a 40°C X % Remolgan ROI* Rodar 30 min 200 % H <sub>2</sub> O a 40°C Rodar 20 min Buidar bany	200 % H <sub>2</sub> O a 40°C Rodar 20 min Buidar bany 200 % H <sub>2</sub> O a 30°C Rodar 20 min Buidar bany 200 % H <sub>2</sub> O a 20°C Rodar 20 min Buidar bany	500 % H <sub>2</sub> O a 20°C 50 % NaCl Rodar 10 min 2 % HCOOH Rodar 3 h Reposar una nit (pH=3,5) Buidar bany	Pinçar les pells Assecar 2 dies

Remolgan ROI: tensioactiu d'ús industrial. Relugan GTW: aldehyd d'ús industrial.

Els percentatges indicats es refereixen al pes de les mostres de pell en tripa (aprox. 2,5 × pes mostra de pell seca). S'anomena pell en tripa a la pell després de pelar.

(\*) Per a obtenir mostres de pell amb un contingut de greix que cobreixi un ampli rang de concentracions, el percentatge de tensioactiu aplicat (X) a les diferents mostres oscil·la entre un 5 i un 15 %. Per a algunes mostres s'ha repetit l'etapa de desgreixatge (7) seguida dels respectius rentats (8).

#### 5.2.4 Mètode de referència (IUC 4)

La determinació del contingut de “greix” del cuir s’ha realitzat per extracció aprofitant la solubilitat dels lípids en els dissolvents de baixa polaritat. Per aconseguir una major eficàcia, el procés s’ha dut a terme en continu i en calent en un extractor Söxhlet.

S’han pesat  $5 \pm 0,01$  g de cuir mòlt, s’han col·locat homogèniament en un cartutx de cel·lulosa i s’han cobert amb una petita capa de coto flux. S’ha assecat el matràs d’extracció amb dues perles de vidre durant 30 minuts a  $102 \pm 2$  °C i s’ha pesat després de refredar-lo en un dessecador. S’ha procedit a l’extracció amb clorur de metilè i després de, com a mínim, 30 passades de dissolvent, s’ha destil·lat el dissolvent que conté l’extracte. S’ha assecat el matràs durant quatre hores a  $102 \pm 2$  °C (si són visibles gotes d’aigua cal afegir-hi 1-2 mL d’etanol). S’ha deixat refredar al dessecador i s’ha pesat. S’ha tornat a assecat el matràs a l’estufa durant una hora, s’ha refredat i s’ha pesat de nou. Aquesta operació s’ha repetit fins a pes constant. L’anàlisi s’ha realitzat per duplicat. El resultat s’ha expressat en tant per cent de matèria extraïble amb clorur de metilè.

#### 5.2.5 Enregistrament dels espectres NIR

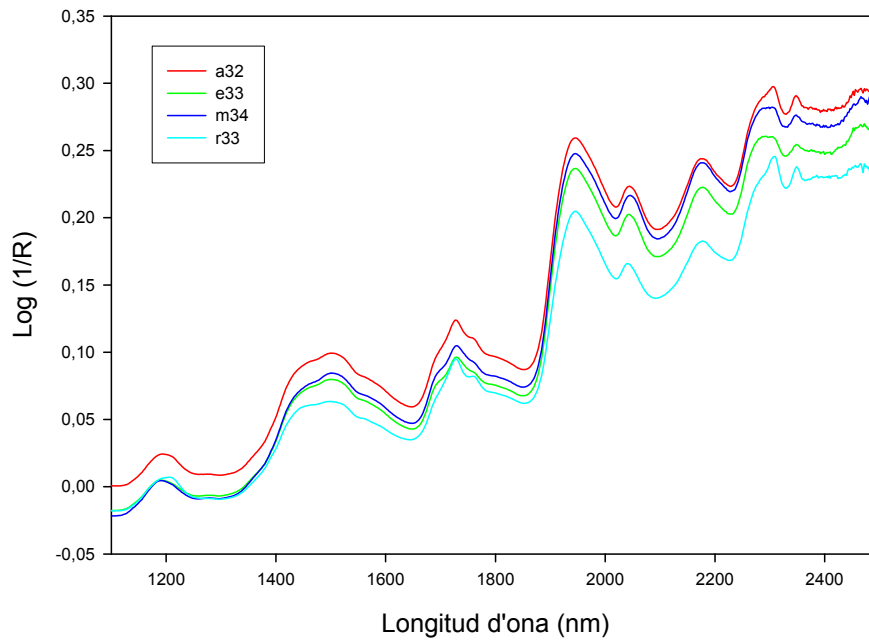
S’han enregistrat els espectres NIR de reflectància, mitjançant una sonda de fibra òptica, en l’interval de longituds d’ona de 1100 a 2500 nm en mode absorbància, utilitzant la mitjana de 32 *scans*. Posteriorment s’han transformat a modes primera i segona derivada.

S’han obtingut els espectres de les mostres de pell, abans i després de sotmetre-les al procés de desgreixatge. Les mesures s’han efectuat directament sobre les mostres de pell i sobre les mateixes convertides en pols de pell. Posteriorment, aquests espectres s’han relacionat amb els percentatges de greix obtinguts amb l’aplicació del mètode IUC 4.

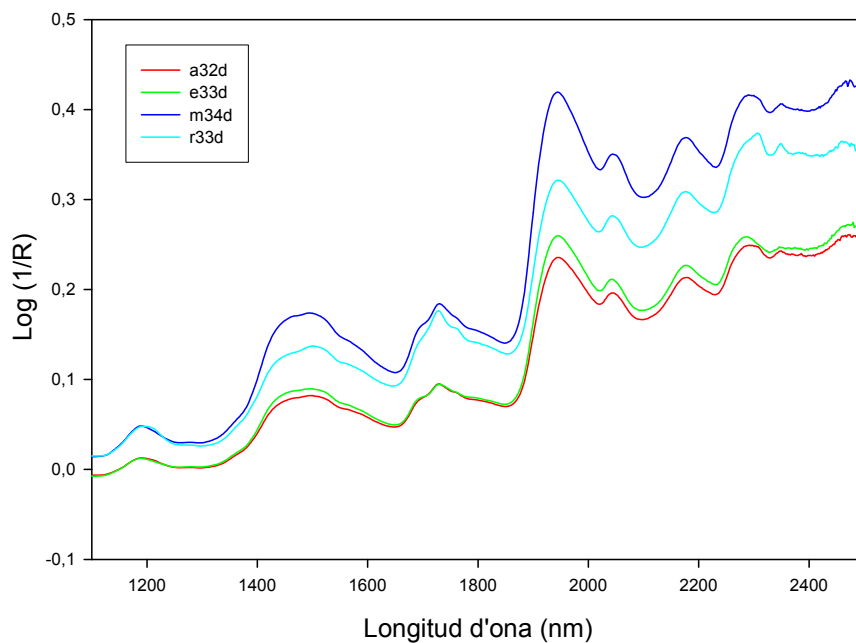
L’espectre de cada una de les mostres de pell s’obté fent la mitjana de dotze registres realitzats mitjançant desplaçament de la sonda de fibra òptica sobre la superfície de la pell.

Les mostres en pols s’homogeneïzen i l’espectre de cada una és la mitjana de tres registres.

Les figures 5.2 i 5.3 mostren els espectres, enregistrats directament sobre pell, abans i després del desgreixatge, de quatre mostres que corresponen a les quatre races de bous amb què s’ha treballat. A les figures 5.4 i 5.5 apareixen els espectres de les mateixes mostres, però en aquest cas enregistrats sobre pols de pell.



**Figura 5.2.** Espectres de les mostres a32, e33, m34 i r33 enregistrats directament sobre pell (abans de desgreixar)



**Figura 5.3.** Espectres de les mostres a32d, e33d, m34d i r33d enregistrats directament sobre pell (després de desgreixar)



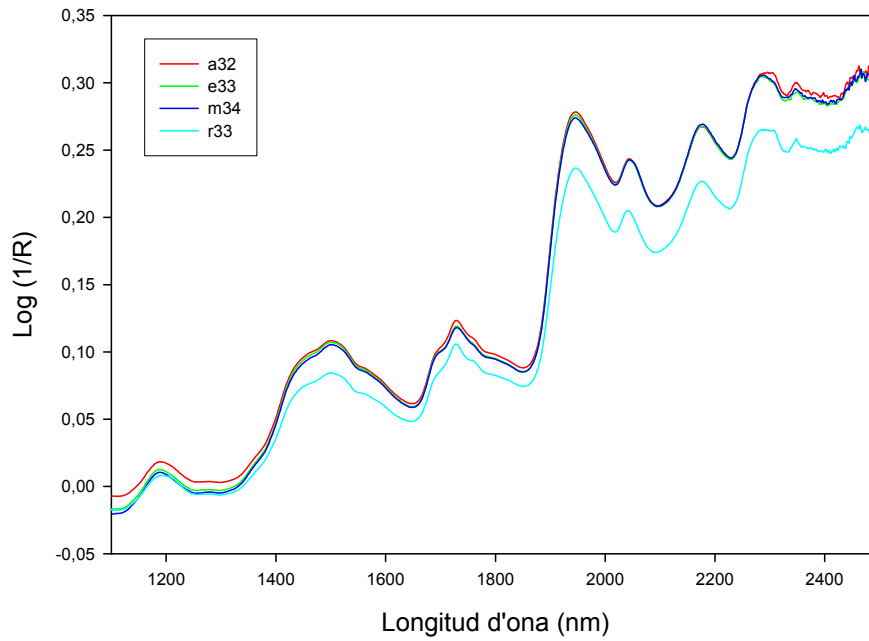


Figura 5.4. Espectres de les mostres a32, e33, m34 i r33 enregistrats sobre pells (abans de desgreixar)

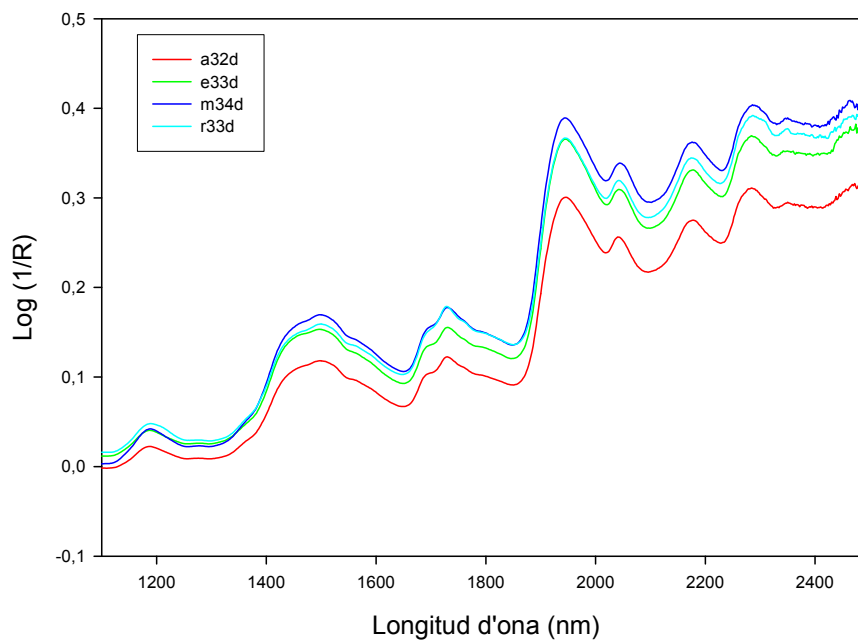


Figura 5.5. Espectres de les mostres a32d, e33d, m34d i r33d enregistrats sobre pells (després de desgreixar)

### 5.2.6 Processament de les dades

Tenint en compte la naturalesa d'aquest estudi s'ha considerat que l'estratègia més adequada a seguir s'ha de basar en la realització de tres subestudis, on cada un d'ells s'ha de dur a terme tant per a les mostres en pell com per a les mostres en forma de pols. En el primer estudi s'ha treballat amb les mostres sense desgreixar, dividint aquest conjunt en dos blocs, un per calibrar i l'altre per predir. En el segon estudi s'ha seguit el mateix procediment, però només amb les mostres un cop desgreixades. I finalment, seguint la mateixa metodologia, s'ha realitzat el tercer estudi considerant totes les mostres, sense desgreixar i desgreixades. S'ha pensat en aquest esquema de treball, considerant la possibilitat que en realitzar el desgreixatge s'introdueixin a la pell productes que puguin tenir efecte tant sobre en l'espectre NIR, com sobre el % de matèria extraïble determinat pel mètode de referència.

Per tal de determinar el contingut de greix a la pell s'ha aplicat la Regressió Parcial per Mínims Quadrats (PLSR) com a mètode de calibratge i s'han utilitzat com a referència els valors obtinguts pel mètode oficial.

S'ha treballat amb l'interval espectral 1100-2200 nm, ja que en utilitzar la sonda de fibra òptica l'atenuació de la radiació per sobre de 2200 nm fa que augmenti el soroll associat, per la qual cosa no és massa adequat utilitzar l'interval 2200-2500 nm per a l'anàlisi quantitativa.

S'han estudiat els diferents modes espectrals (absorbància, primera derivada i segona derivada). S'ha operat amb les dades centrades, no escalades.

S'han assajat diferents models mitjançant el mètode de *cross-validation*, utilitzant tants segments com mostres contenia el conjunt de calibratge. Per cada mostra validada, s'ha trobat l'error en la quantificació i, finalment, s'ha calculat la suma d'errors de totes les mostres per tal d'obtenir el quadrat mitjà de l'error en *cross-validation* (MSECV), que dóna idea del poder predictiu del model.

El nombre de factors de PLS per a cada model de calibratge s'ha escollit estudiant la funció MSECV versus factors PLS, en les zones de l'entorn del mínim per evitar un sobreajust de les dades. S'ha calculat l'error estàndard relatiu (RSE), tant per al conjunt de calibratge (RSEC) com per al conjunt extern de predicció (RSEP).

Els valors obtinguts per al % de greix a la pell a partir de la Regressió Parcial per Mínims Quadrats s'han representat enfront dels obtinguts pel mètode de referència, i s'han ajustat els punts a una recta. Un cop obtinguda la recta de regressió s'ha aplicat el test

conjunt del pendent i de l'ordenada a l'origen. Aquest és un test sistemàtic per detectar si hi ha diferències significatives entre els valors del pendent i de l'ordenada a l'origen de la recta i els valors 1 i 0 respectivament. El resultat és la representació d'una el·lipse l'àrea de la qual defineix la regió de confiança per un nivell de significació donat, generalment 0,05. La projecció del pendent i l'ordenada a l'origen es veurà representada per un punt. Si aquest punt cau dintre de la regió definida per l'el·lipse es pot afirmar, amb un nivell de confiança del 95 %, que no hi ha diferència estadísticament significativa, és a dir, que no es comet cap error sistemàtic.

### **5.3 Resultats i discussió**

La possibilitat d'enregistrar i tractar quimiomètricament senyals analítics multivariables en fraccions de segon ha permès replantejar-se l'anàlisi de control de processos industrials. En aquesta línia, s'ha tractat d'establir un mètode que permeti un control ràpid i "còmode" de l'etapa de desgreixatge de pells ovines en el procés de fabricació de pells adobades.

Ha estat necessari l'establiment de conjunts de calibratge consistents i robustos per poder decodificar la informació rellevant continguda en l'espectre NIR de les mostres de pell sense desgreixar i un cop desgreixades. A més, com que el mètode de referència es realitza amb la mostra polvoritzada, i tenint present que l'objectiu és controlar el contingut en greix abans i després de desgreixar, ha calgut estudiar, amb detall, diferents matrius de dades que corresponen a aquestes situacions, abans de decidir si és possible establir una única matriu de calibratge que permeti determinar indistintament el contingut en greix tant de les mostres naturals com de les desgreixades.

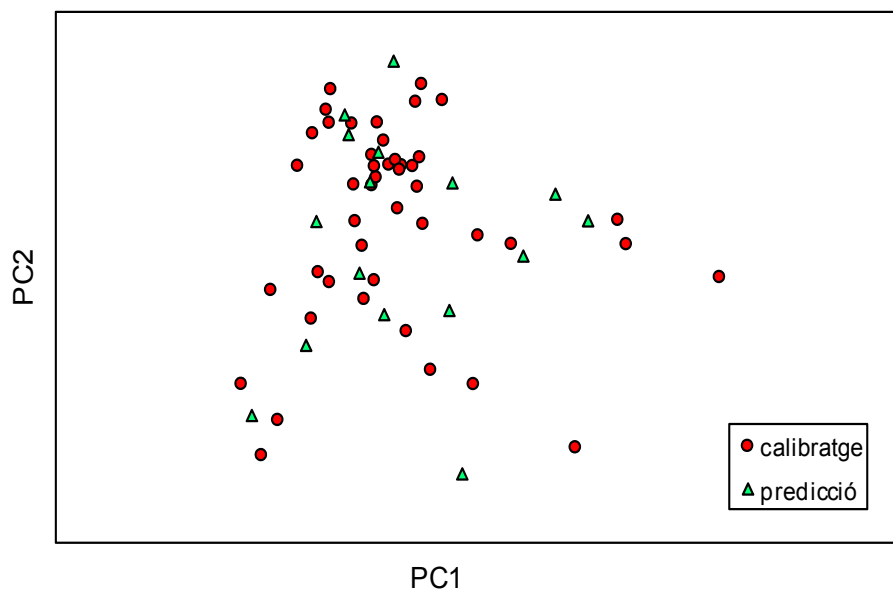
Aplicant el mètode oficial IUC 4 s'ha determinat la matèria extraïble de cada mostra. A la taula 5.3 apareixen els resultats que s'han obtingut per a cadascuna, abans i després de desgreixar. En aquesta mateixa taula s'ha incorporat una columna on es presenta el % de tensioactiu aplicat en l'etapa de desgreixatge. En els casos en què apareixen dos valors sumats s'està indicant que l'etapa de desgreixatge s'ha realitzat dos cops, aplicant els % de tensioactiu especificats, tal com s'explica a l'apartat 5.2.3.

Utilitzant aquests valors de referència s'ha seleccionat, per a cadascun dels sistemes estudiats, el model de calibratge que ofereix la millor capacitat predictiva.

Taula 5.3. Resultats obtinguts a partir del mètode de referència (IUC 4)

Mostra	Matèria extraïble abans del desgreixatge (%)	Tensioactiu aplicat (%)	Matèria extraïble després del desgreixatge (%)
a21	8.3	15	6.6
a22	9.2	10	5.3
a23	8.2	5	4.0
a31	8.6	10	5.9
a32	9.3	15	5.8
a34	7.3	10	3.1
e11	5.7	15	5.0
e12	5.8	5	4.3
e13	5.7	15	4.9
e22	5.7	10	4.8
e23	5.7	10	3.9
e24	5.0	5	4.1
e32	6.4	10 + 10	4.4
e33	6.7	5 + 5	4.1
m11	7.4	5 + 5	4.7
m13	8.2	5	5.8
m15	7.3	5	5.0
m21	6.8	5 + 5	5.4
m22	6.1	15	5.1
m31	6.3	5	3.8
m32	5.6	5 + 5	4.5
m33	5.1	10	4.5
m34	5.6	10	3.3
r12	9.1	5	6.3
r13	9.0	5 + 5	4.5
r14	8.0	15	5.6
r21	7.4	15	6.4
r31	9.3	10 + 10	6.7
r32	12.2	5 + 5	8.2
r33	12.1	10 + 10	8.1
r34	10.3	5	8.3

El gràfic de scores del PCA obtingut per a l'estudi en el qual s'han considerat conjuntament totes les mostres, sense desgreixar i desgreixades, i s'han enregistrat els espectres directament sobre pell, es mostra a la figura 5.6. A la mateixa figura s'han indicat també les mostres que s'han escollit per construir els conjunts de calibratge i predicció.



**Figura 5.6.** Gràfic de scores del PCA obtingut a partir dels espectres en segona derivada, enregistrats directament sobre pell i treballant amb totes les mostres

A la figura 5.7 apareix el gràfic del MSECv enfront del nombre de factors de PLS per als estudis en els quals es consideren conjuntament totes les mostres, sense desgreixar i desgreixades, tant per al cas on els espectres han estat enregistrats sobre pell com per al cas on els espectres han estat enregistrats sobre pols de pell.

Els models escollits i els resultats obtinguts en cada un dels estudis realitzats es mostren a la taula 5.4. En tots els casos estudiats l'error comès en la predicció de les mostres de calibratge és comparable a l'error comès en la predicció de les mostres externes, posant de manifest que no hi ha hagut sobre ajust en els models escollits.

Els paràmetres de les rectes obtingudes amb la representació dels resultats NIR enfront dels del mètode de referència, per a les mostres de calibratge i de predicció, apareixen indicats a la taula 5.5. Amb l'aplicació del test conjunt del pendent i l'ordenada a l'origen en aquestes rectes, s'ha comprovat que en principi no hi ha cap diferència estadísticament significativa, a un nivell de significació de 0,05, entre les respostes obtingudes a partir del mètode de referència i les respostes obtingudes treballant amb el mètode proposat.

Malgrat el caràcter complex del substrat pell, el tractament multivariable de l'espectre NIR ha permès obtenir bons resultats en tots els casos estudiats, sent els errors de quantificació trobats de l'ordre de magnitud admès en la indústria d'adoberia.

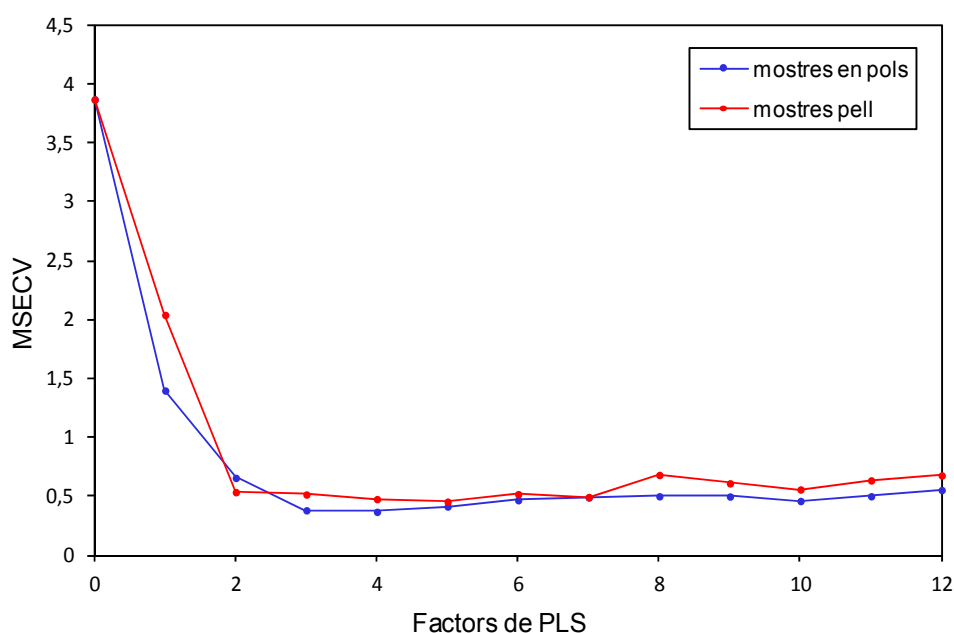


Figura 5.7. Variació del MSECV amb el nombre de factors de PLS, calculat a partir de l'espectre en segona derivada i treballant amb totes les mostres

Taula 5.4 Error estàndard relatiu per al conjunt de calibratge i per al conjunt extern de predicció

Estat mostra		Mode espectral	Components PLS	RSEC (%)	RSEP (%)
sense desgreixar*	pols pell	segona derivada	2	8.1	11.6
	pell	segona derivada	4	7.1	7.4
desgreixades*	pols pell	segona derivada	3	9.0	9.5
	pell	segona derivada	4	9.7	10.5
totes **	pols pell	segona derivada	3	8.3	11.8
	pell	segona derivada	4	8.3	9.9

\* Conjunt de calibratge 21 mostres; conjunt de predicció externa 10 mostres.

\*\* Conjunt de calibratge 46 mostres; conjunt de predicció externa 16 mostres.

Cal destacar que fins i tot en el tercer estudi, treballant amb totes les mostres i enregistrant l'espectre directament sobre pell, els resultats obtinguts han estat molt satisfactoris. Això ens permet, posant a punt un únic calibratge que contempli tota la variabilitat possible, realitzar la determinació del contingut de greix, abans i després del desgreixatge, per registre directe amb sonda de fibra òptica. Així doncs, podem avaluar, de forma ràpida i fiable, el contingut en greix i l'efectivitat del procés de desgreixatge.

Taula 5.5 Paràmetres de regressió per a NIRS vs. mètode de referència

Estat mostra		Conjunt	Rang concentració (%)	Pendent	Ord. origen	R
sense desgreixar	pols pell	calibratge	5.0 - 12.2	$0.89 \pm 0.15$	$0.84 \pm 1.16$	0,942
		predicció	5.2 - 12.1	$0.64 \pm 0.15$	$2.27 \pm 1.20$	0,962
	pell	calibratge	5.0 - 12.2	$0.91 \pm 0.14$	$0.65 \pm 1.04$	0.955
		predicció	5.2 - 12.1	$0.78 \pm 0.17$	$1.67 \pm 1.38$	0.966
desgreixades	pols pell	calibratge	3.1 - 8.3	$0.87 \pm 0.16$	$0.67 \pm 0.87$	0.934
		predicció	3.3 - 8.1	$0.93 \pm 0.30$	$0.53 \pm 1.63$	0.930
	pell	calibratge	3.1 - 8.3	$0.85 \pm 0.17$	$0.78 \pm 0.92$	0.922
		predicció	3.3 - 8.1	$1.18 \pm 0.33$	$-0.99 \pm 1.77$	0.947
totes	pols pell	calibratge	3.1 - 12.2	$0.92 \pm 0.08$	$0.51 \pm 0.54$	0.959
		predicció	3.8 - 12.1	$0.81 \pm 0.15$	$0.87 \pm 1.07$	0.949
	pell	calibratge	3.1 - 12.2	$0.92 \pm 0.08$	$0.52 \pm 0.55$	0.958
		predicció	3.8 - 12.1	$0.98 \pm 0.18$	$-0.02 \pm 1.24$	0.953

## 5.4 Conclusions

La interacció de l'activitat industrial, la investigació científica i el desenvolupament tecnològic contribueixen a satisfer les necessitats socials i a elevar el nivell de desenvolupament de la societat. La indústria és més competitiva, l'anàlisi de control demanda mètodes ràpids, però també augmenta la consciència mediambiental i es qüestiona l'ús de reactius contaminants.

La resposta tecnològica adequada per al desenvolupament de mètodes analítics ràpids i que no precisin l'ús de reactius passa en un bon nombre d'indústries per la utilització de l'espectroscòpia NIR i el tractament quimiomètric de la informació.

L'anàlisi de control a la indústria d'adoberia ofereix grans possibilitats d'implementació mitjançant l'ús de l'espectroscòpia NIR. Així, en el cas que ens ocupa, la determinació del contingut de greix a la pell i el seguiment del desgreixatge es pot dur a terme de forma clarament competitiva en comparació amb qualsevol altre mètode.

Amb sonda de fibra òptica s'enregistra en pocs segons l'espectre de reflectància difusa de la pell (sense destrucció de la mostra) i immediatament s'infereix el valor del contingut de greix utilitzant el calibratge que prèviament s'haurà establert.

La determinació de greix a la pell es pot realitzar en pocs minuts, en comparació amb les més de cinc hores que suposa obtenir els mateixos resultats a partir del mètode oficial IUC 4. A més, preparant un calibratge prou robust, de manera que contingui tota la variabilitat possible, es pot determinar el contingut de greix, abans i després de desgreixar. Això permet un control del procés de desgreixatge, amb gran rapidesa i fiabilitat, constituint una alternativa avantatjosa al mètode tradicional d'anàlisi.



# 6

## CARACTERITZACIÓ DELS ACABATS DE LA PELL

---

<b>6.1 Introducció</b> .....	<b>78</b>
<b>6.2 Metodologia</b> .....	<b>79</b>
6.2.1 Descripció de les mostres .....	79
6.2.2 Instrumentació i programari .....	79
6.2.3 Enregistrament dels espectres FTIR i NIR.....	80
6.2.4 Processament de les dades .....	81
<b>6.3 Resultats i discussió</b> .....	<b>82</b>
6.3.1 Espectroscòpia FTIR.....	82
6.3.2 Espectroscòpia NIR .....	86
<b>6.4 Conclusions</b> .....	<b>89</b>

## 6.1 Introducció

En els darrers anys, la indústria adobera està treballant en la cerca de processos alternatius més nets i en el desenvolupament de noves metodologies per al control analític de processos i de la qualitat del producte final<sup>135-139,144,145</sup>. En aquesta línia de treball, cal fer una menció especial a les tècniques espectroscòpiques de registre ràpid acoblades a la quimiometria com a eina matemàtica per a la interpretació del senyal obtingut<sup>146-151</sup>.

En aquesta indústria, l'acabat del cuir constitueix una de les etapes fonamentals del procés de transformació de la pell en el producte final. Les pells reben diferents tipus d'acabats segons la seva naturalesa i les aplicacions a les quals es destinen. Per a això s'apliquen sobre la pell adobada diverses capes de productes químics amb propietats diferents. La finalitat de l'acabat és incrementar la seva protecció enfront d'agents externs, millorant-ne l'aspecte i augmentant la resistència i solidesa exigides per a cada producte<sup>34,35</sup>.

A causa de la gran varietat de productes que s'usen en aquesta operació és difícil disposar d'una metodologia analítica simple que ens permeti la identificació del tipus d'acabat utilitzat. En aquesta direcció, els treballs realitzats fins al moment se centren bàsicament en l'anàlisi dels productes utilitzats en les formulacions d'acabat<sup>37</sup>.

En aquest treball s'han analitzat les possibilitats de l'espectroscòpia infraroja en l'estudi dels acabats de la pell. L'aplicació d'aquesta tècnica s'ha recollit en alguns treballs indicats en la bibliografia<sup>38-40</sup>. S'ha estudiat tant la caracterització dels productes utilitzats en l'acabat com la de la pell un cop acabada, però s'ha fet, solament, una comparació restringida dels espectres IR amb biblioteques de dades espectroscòpiques.

L'objectiu d'aquest estudi ha estat aconseguir la correcta identificació del tipus d'acabat aplicat a la pell (resines, ceres/olis i desflorats). Per a això, s'han enregistrat els espectres de les mostres per espectroscòpia d'infraroig mitjà amb transformada de Fourier (FTIR) utilitzant un mòdul d'ATR, i per espectroscòpia d'infraroig proper (NIR) de reflectància mitjançant una sonda de fibra òptica. Ambdues tècniques permeten l'enregistrament dels espectres sense realitzar cap tractament previ de les mostres.

Posteriorment s'ha tractat quimiomètricament la informació espectral, utilitzant l'Anàlisi de Components Principals (PCA) i l'Anàlisi de Variables Canòniques (CVA) per tal de classificar i identificar els diferents tipus d'acabats.

## 6.2 Metodologia

### 6.2.1 Descripció de les mostres

Per tal de realitzar aquest estudi s'ha disposat d'un total de 63 mostres de pell que presenten diferents tipus d'acabats. Aquestes mostres procedeixen de dues fonts diferents: un primer grup de 29 mostres pertanyen a un mostrari preparat a la planta pilot d'adoberia de l'Escola d'Enginyeria d'Igualada (EEI), i un segon grup constituït per 34 mostres procedents del catàleg Hong Kong 2000 de l'empresa PielColor (Ripollet, Barcelona, Espanya).

Es coneix la formulació d'acabat de totes les mostres, i s'observa que es distribueixen bàsicament en tres grans grups: acabats amb ceres/olis, acabats amb resines i acabats desflorats. Com ja s'ha comentat anteriorment, l'acabat d'una pell consta de l'aplicació de diverses capes d'acabat, de diferent gruix, on cada una d'elles conté diversos productes. Per tant, és francament complicat distribuir les mostres de pell en grups clarament diferenciats. El que sí és cert és que el predomini d'uns determinats productes en la formulació d'acabat es reflectirà en les característiques que posteriorment oferirà la superfície de la pell acabada. Per tant, en el grup d'acabats ceres/olis s'inclouen les mostres que en la formulació del seu acabat les ceres/olis es troben en major proporció. El grup d'acabats resines està constituït per mostres acabades bàsicament amb resines acríliques, d'uretà o de butadiè. En el grup d'acabats desflorats s'inclouen les mostres de pell que presenten un tipus d'acabat en el qual la flor del cuir ha estat aixecada totalment o parcialment per fregament amb esmeril. Aquest grup es caracteritza, a més a més, perquè a la superfície d'acabat hi ha una menor presència de productes químics.

A la taula 6.1 es pot veure la distribució de les mostres en funció de la seva procedència i del tipus d'acabat aplicat.

### 6.2.2 Instrumentació i programari

Per al registre dels espectres FTIR s'ha utilitzat l'espectrofotòmetre IR Spectrum One, de Perkin Elmer (Beaconsfield, UK), equipat amb un mòdul d'ATR. Per al registre dels espectres NIR s'ha utilitzat l'espectrofotòmetre NIRSystems 6500, de Perstop Analytical (Silver Spring, MD, USA), equipat amb un detector de reflectància i un mòdul de fibra òptica AP6641 ANO4P. Ambdós espectrofotòmetres es troben en sales condicionades ( $25\pm 1$  °C).

El tractament dels espectres i el mètode quimiomètric de classificació aplicat requereixen l'ús dels programaris Unscrambler i Matlab.

### 6.2.3 Enregistrament dels espectres FTIR i NIR

S'han enregistrat els espectres FTIR utilitzant una cubeta d'ATR, en l'interval de nombres d'ona de 4000 a 650  $\text{cm}^{-1}$ , fent la mitjana de quatre lectures consecutives. El registre dels espectres NIR de reflectància s'ha realitzat mitjançant una sonda de fibra òptica, en l'interval de longituds d'ona de 1100 a 2500 nm en mode absorbància utilitzant una mitjana de 32 registres en cada mesura. L'espectre de cada una de les mostres és el que resulta de calcular la mitjana de tres registres realitzats desplaçant la sonda de fibra òptica sobre la superfície de la pell. Posteriorment, els espectres obtinguts en ambdós casos s'han transformat a modes primera i segona derivada.

A les figures 6.1 i 6.2 es presenten els espectres FTIR i NIR, respectivament, de tres mostres de pell que es corresponen amb els tres tipus d'acabats estudiats; mostra 27 (resina), mostra 18 (desflorat), mostra 23 (cera/oli), la procedència de les quals ve descrita a la taula 6.1.

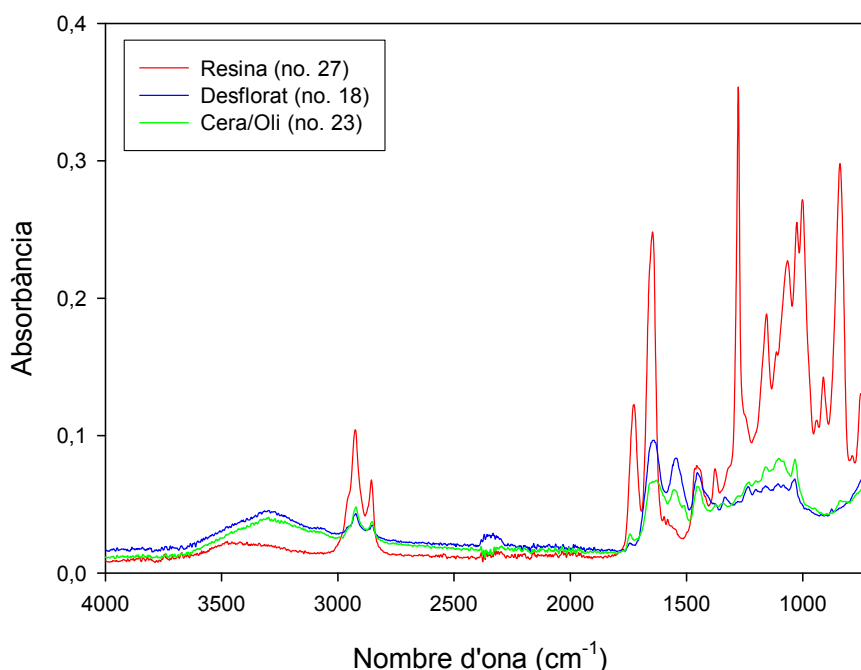


Figura 6.1. Espectres FTIR de les mostres d'acabat 27 (resina), 18 (desflorat) i 23 (cera/oli)

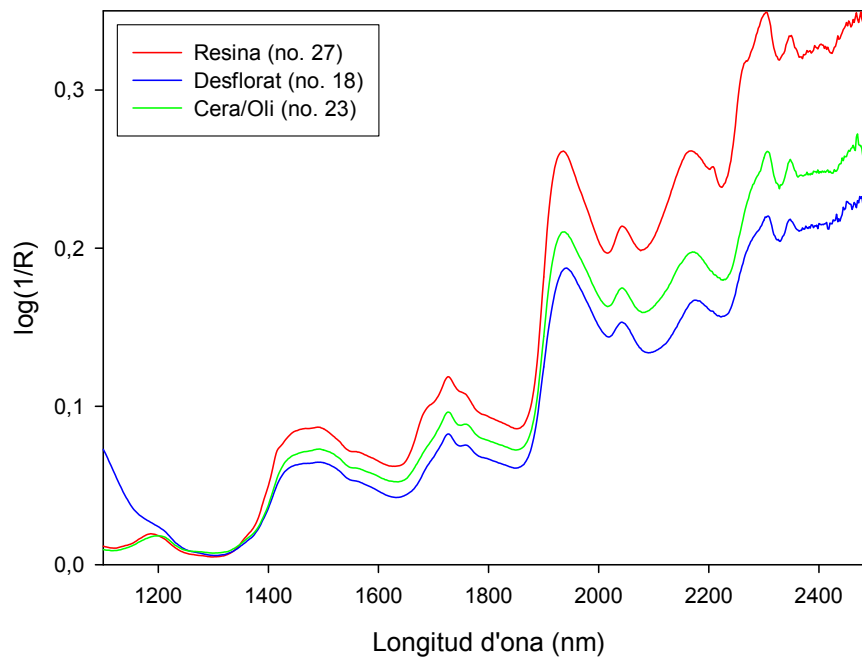


Figura 6.2. Espectres NIR de les mostres d'acabat 27 (resina), 18 (desflorat) i 23 (cera/oli)

#### 6.2.4 Processament de les dades

Tenint en compte la procedència i les característiques de les mostres, s'han realitzat tres estudis; en el primer s'han tractat les 29 mostres preparades a l'Escola d'Enginyeria d'Igualada, en el segon les 34 mostres PielColor i en el tercer les 63 mostres conjuntament.

Com s'ha descrit anteriorment, en funció del seu acabat, les mostres es distribueixen bàsicament en tres grans grups: acabats amb resines, acabats desflorats i acabats amb ceres/olis. Convé remarcar, de tota manera, que s'ha treballat amb mostres diverses i complexes i que els diferents components de cada formulació d'acabat se solen aplicar a la pell en distintes capes, de diferents gruixos, i que el criteri utilitzat en el sector industrial per agrupar mostres es basa en el producte majoritari, o tractament dominant aplicat, amb major efecte sobre la textura final de la pell.

En tots els casos estudiats s'ha treballat tant amb els espectres FTIR com amb els espectres NIR. Per a FTIR s'ha considerat l'interval espectral  $4000\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ , i per a NIR de  $1100\text{-}2500\text{ nm}$ . Amb les dues tècniques, els models òptims s'han establert després d'estudiar en profunditat diferents intervals de longituds d'ona, distintes modes espectrals (absorbància, primera derivada i segona derivada), el comportament de les mostres en l'espai de variables i la robustesa dels calibratges. S'ha operat amb les dades centrades.

Per a la classificació del tipus d'acabat s'ha utilitzat l'Anàlisi de Components Principals (PCA) i l'Anàlisi de Variables Canòniques (CVA) com a tècniques quimiomètriques de discriminació. Inicialment s'ha realitzat la PCA per a cada estudi, però s'ha observat que les mostres no s'agrupen de forma clara segons el tipus d'acabat utilitzat. Posteriorment s'han aplicat ambdós mètodes consecutivament, PCA per a la reducció de variables i CVA per a la classificació i identificació de les mostres. A diferència de la PCA, la CVA és una tècnica matemàtica expressament dissenyada per classificar. En cada cas estudiat s'ha optimitzat el nombre de variables necessàries per aplicar la CVA per tal que els grups se separessin sense sobreajustar el model, la qual cosa hauria impedit la correcta classificació de mostres desconegudes. S'ha aplicat *leave-one-out cross-validation* al conjunt de calibratge per tal d'establir la relació entre el percentatge d'encerts i el nombre de components principals seleccionats per construir el model.

Els resultats obtinguts s'han presentat mitjançant gràfics de dispersió en dues dimensions i s'ha aplicat el mètode matemàtic dels  $k$  veïns més propers ( $k$ NN) per a la identificació de les mostres del conjunt de predicció. Com ja s'ha comentat, aquest mètode identifica una mostra  $x$  assignant-li la classe més representada entre els  $k$  veïns més propers.

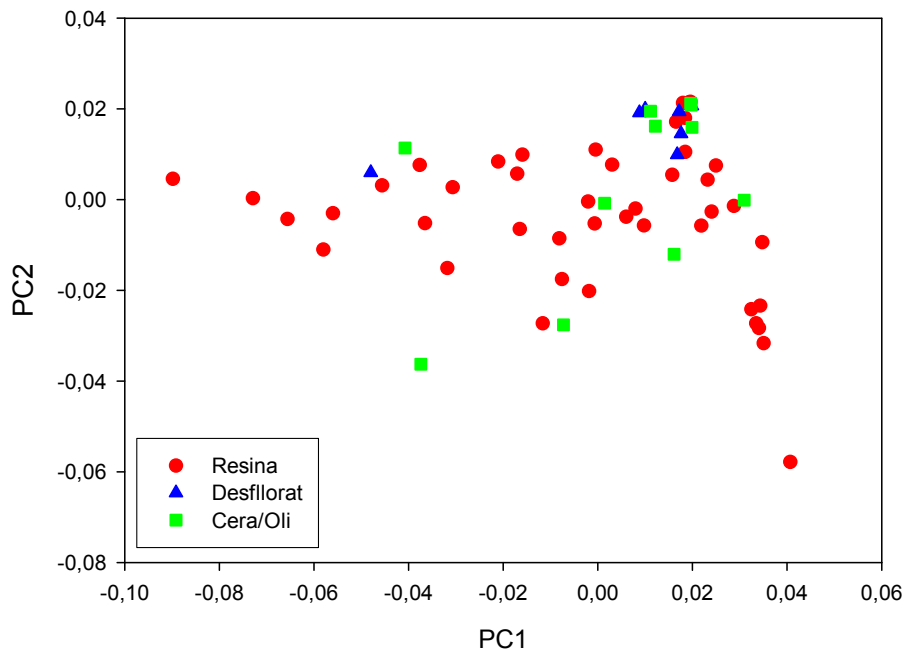
## 6.3 Resultats i discussió

Encara que s'ha considerat necessari estudiar prèviament els grups de mostres segons la procedència i els acabats, els resultats indicats a continuació corresponen al treball realitzat amb el conjunt de les 63 mostres de pell i que, per tant, conté la màxima variabilitat. A la taula 6.1 es poden veure les característiques de les mostres, així com les dels models escollits i les identificacions aconseguides amb les dues tècniques emprades.

### 6.3.1 Espectroscòpia FTIR

A la figura 6.3 es mostren els resultats obtinguts en aplicar la PCA a la matriu espectral de les 63 mostres, en mode primera derivada i amb les dades centrades. Com es pot observar, la distribució de les mostres en el pla no es pot relacionar amb el tipus d'acabat aplicat. Les mostres no apareixen agrupades com a resines, desflorats i ceres/olis. L'únic grup que, encara que una mica solapat amb mostres d'altres classes, presenta certa tendència a coincidir a l'espai és el dels desflorats. El tractament abrasiu en superfície

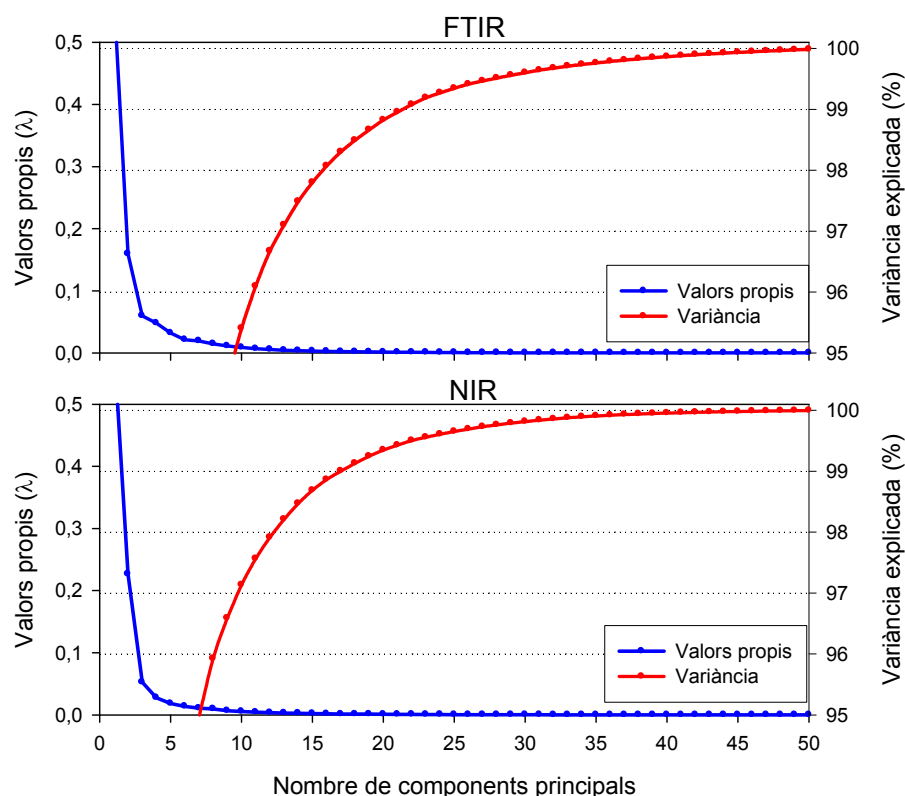
realitzat en aquests tipus de mostres els proporciona característiques superficials molt diferents a les de la resta. Els distints estudis realitzats utilitzant la PCA ofereixen resultats similars.



**Figura 6.3. PCA dels espectres FTIR de les 63 mostres en mode primera derivada**

Per tal de resoldre aquest problema s'ha aplicat l'Anàlisi de Variables Canòniques amb prèvia selecció de variables mitjançant la PCA. Un cop comprovat que el procediment aplicat permet separar els diferents tipus d'acabat correctament, el conjunt de les 63 mostres s'ha dividit en el set de calibratge format per 53 mostres i el set de predicció format per 10. La selecció de les mostres de cada grup s'ha realitzat de manera que continguin la màxima variabilitat possible i que en ambdós grups siguin presents els tres tipus d'acabats estudiats. A la taula 6.1 es poden veure les característiques de les mostres utilitzades en cada set.

A la figura 6.4 es mostren els dos gràfics que relacionen tant els valors propis ( $\lambda$ ) com la variància explicada amb el nombre de components principals utilitzats en reduir variables. La figura 6.5 és una representació del nombre d'incerts obtinguts per *k*NN enfront del nombre de components principals a l'aplicar *leave-one-out cross-validation*.



**Figura 6.4.** Valors propis ( $\lambda$ ) i variància explicada en funció del nombre de components principals utilitzats, corresponents a treballar amb espectres FTIR i NIR, respectivament, de les 53 mostres del set de calibratge

S’han realitzat diferents estudis per optimitzar la predicció, i els millors resultats s’han obtingut amb els espectres en mode primera derivada, les dades centrades i treballant amb un 98,49 % de variància explicada; el que equival a seleccionar 18 variables mitjançant PCA (18 PC). S’ha realitzat un treball exhaustiu per optimitzar el nombre de components principals en cada cas estudiat i s’ha comprovat que un sistema compost per mostres tan complexes requereix especial atenció en la selecció de variables a retenir; la reducció del seu nombre per sota de l’òptim augmenta el solapament de grups, mentre que els models amb un nombre de variables per sobre de l’òptim condueixen al sobreajust i a la identificació incorrecte de les mostres del set de predicció.

A la figura 6.6 es veu la distribució de les mostres de calibratge i de predicció en l’espai de variables canòniques, i a la taula 6.1 es mostren els encerts de predicció aplicant el mètode  $k$ NN. Observant la figura 6.6 s’aprecia que les mostres de calibratge s’agrupen en diferents zones de l’espai en funció del tipus d’acabat i que les mostres de test s’ubiquen a la zona definida pel grup al qual pertanyen. Aquests resultats queden confirmats en



observar el nombre d'encerts de predicció obtinguts amb l'aplicació del kNN, on solament les mostres 5 (resina) i 22pc (cera/oli) apareixen mal classificades.

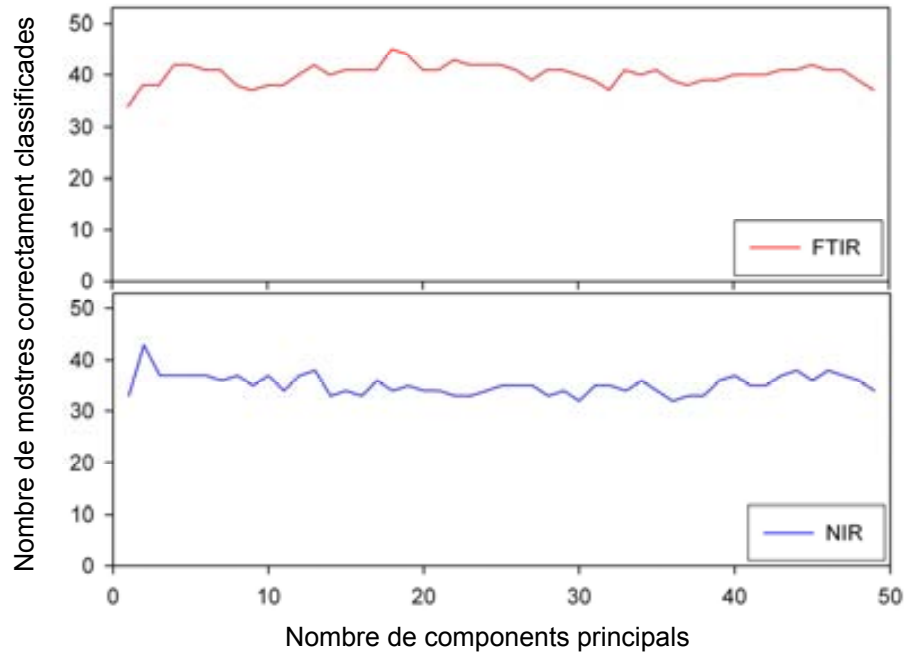


Figura 6.5. Cross-validation de les 53 mostres del set de calibratge. Nombre de mostres correctament classificades en funció del nombre de components principals retinguts en ambdós estudis, FTIR i NIR.

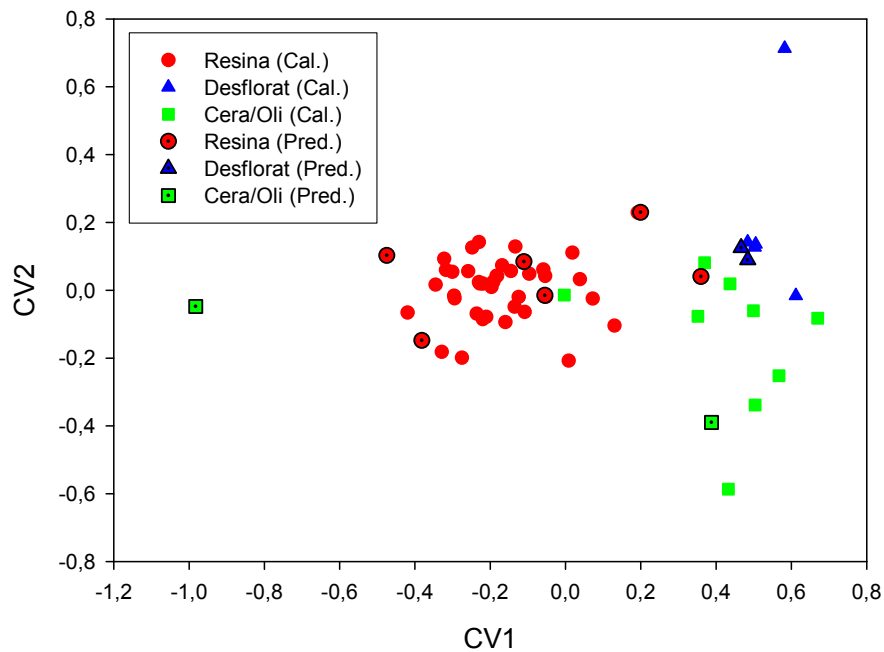


Figura 6.6. Classificació d'acabats de pell per espectroscòpia FTIR, en primera derivada, utilitzant PCA/CVA (53 mostres de calibratge i 10 de predicció)

### 6.3.2 Espectroscòpia NIR

A la figura 6.7 apareixen els resultats obtinguts en aplicar la PCA, considerant les 63 mostres, treballant en mode segona derivada i amb les dades centrades. Tal com ha succeït en considerar els espectres FTIR, la distribució de les mostres de pell no es pot relacionar amb el tipus d'acabat aplicat. Les mostres no apareixen agrupades segons les classes considerades (resines, desflorats i ceres/olis). Els acabats de tipus resina presenten certa tendència a agrupar-se en una zona de l'espai, però algunes mostres d'altres grups apareixen solapades amb elles. Els diferents estudis realitzats aplicant la PCA no han permès una separació clara entre grups.

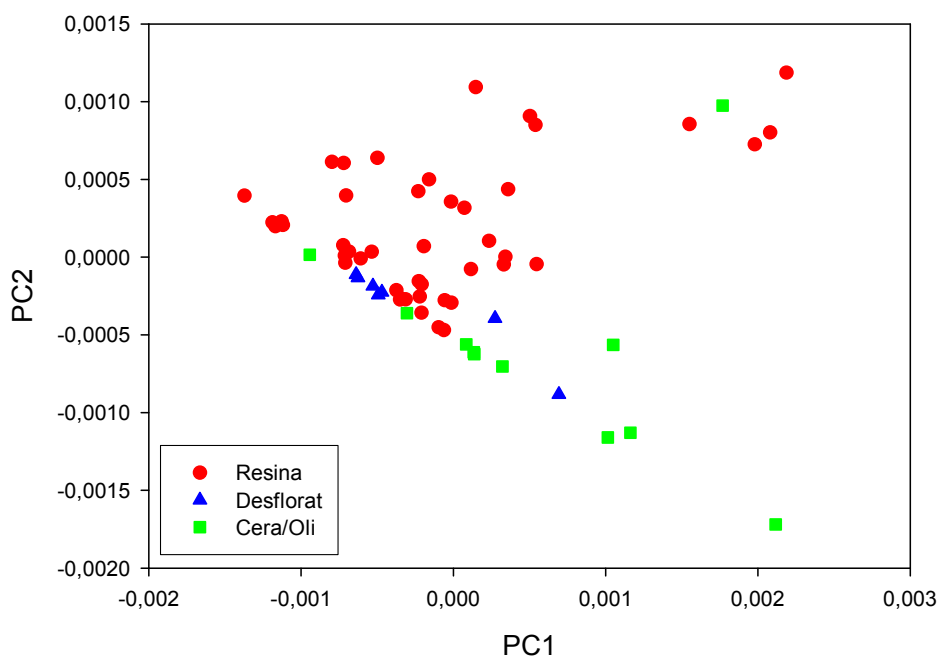
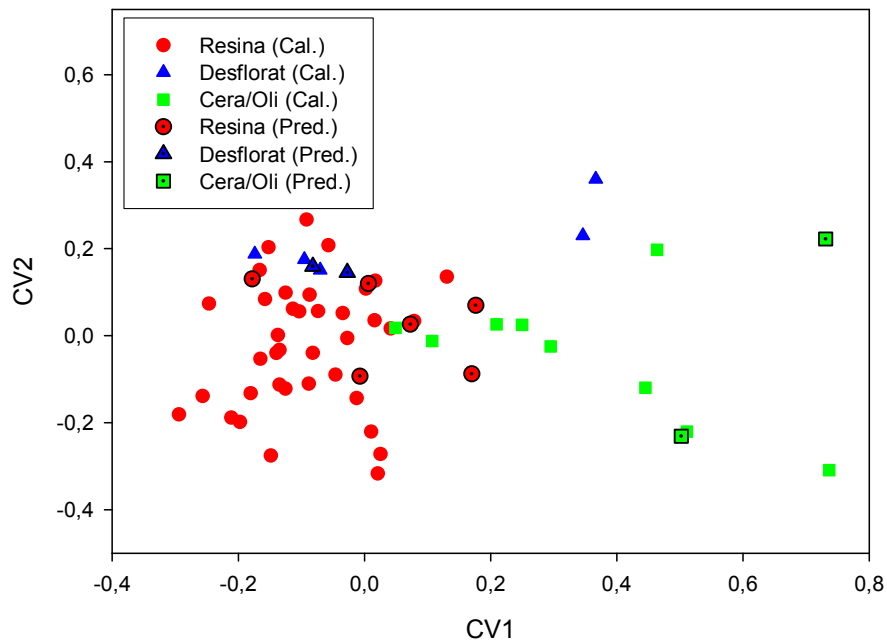


Figura 6.7. PCA dels espectres NIR de les 63 mostres en mode segona derivada

Per continuar amb l'estudi de classificació dels acabats, s'ha realitzat, a continuació, la CVA amb prèvia selecció de variables mitjançant la PCA. Un cop comprovat que el procediment aplicat permet separar els diferents tipus d'acabats correctament, s'han dividit les mostres en dos conjunts, el set de calibratge format per 53 mostres i el set de predicció format per 10 mostres, ambdós grups constituïts per mostres de les tres classes d'acabats estudiats. La selecció de les mostres s'ha realitzat de forma que els grups incorporin la màxima variabilitat possible. A la taula 6.1 s'indiquen les mostres utilitzades en cada set, que són les mateixes que les utilitzades en treballar amb l'espectroscòpia FTIR. A la figura 6.4 es mostra el gràfic en què apareixen representats els valors propis ( $\lambda$ ) i la variància

explicada en funció del nombre de variables seleccionades mitjançant PCA. A la figura 6.5 es pot veure el nombre d'encerts obtinguts per *k*NN en funció del nombre de components principals utilitzats en aplicar *leave-one-out cross-validation*.

Els millors resultats per a la classificació i identificació de les mostres dels tres grups s'han aconseguit treballant amb els espectres en segona derivada, centrant les dades i amb una variància explicada del 98,21 % (13 PC). A la figura 6.8 es veu la distribució de les mostres de calibratge i de predicció en l'espai de variables canòniques i a la taula 6.1 s'indiquen els encerts de predicció aplicant el mètode *k*NN. Les mostres de calibratge s'han separat en els tres grups estudiats, observant-se solapament entre el acabats tipus resina i els desflorats. Les mostres de test s'ubiquen bàsicament a la zona definida pel grup al qual pertanyen. Aquests resultats queden confirmats en observar el nombre d'encerts de predicció obtinguts amb l'aplicació del *k*NN, on quatre mostres (9, 10, 17 i 22pc) no han estat ben classificades.



**Figura 6.8. Classificació d'acabats de pell per espectroscòpia NIR, en segona derivada, utilitzant PCA/CVA (53 mostres de calibratge i 10 de predicció)**

La diferència en el nombre de mostres de cada grup ha estat una limitació important en la construcció i validació dels models. Aquestes proporcions, però, són un reflex directe del que podem trobar en un catàleg d'acabats de qualsevol empresa de productes químics destinats a l'acabat de la pell.

Tenint present que la majoria de formulacions d'acabats de la pell contenen resines, en treballs posteriors s'ha plantejant ja la possible subclassificació del grup de les resines.

**Taula 6.1. Tipus d'acabat aplicat a les 53 mostres del set de calibratge i a les 10 del set de predicció, característiques dels models escollits i resultats del kNN, per a FTIR i NIR**

Mostra*	Tipus acabat	FTIR (mode 1 <sup>era</sup> derivada) PCA + CVA (98,49 % variància)			NIR (mode 2 <sup>ona</sup> derivada) PCA + CVA (98,21 % variància)		
		Cal. (53 m)	Pred. (10 m)	kNN (encerts)	Cal. (53 m)	Pred. (10 m)	kNN (encerts)
1	Resina	x			x		
4	Resina	x			x		
5	Resina		x	no		x	sí
6	Resina	x			x		
7	Resina	x			x		
8	Resina	x			x		
9	Resina		x	sí		x	no
10	Resina		x	sí		x	no
12	Resina	x			x		
14	Resina	x			x		
15	Resina	x			x		
24	Resina	x			x		
25	Resina	x			x		
26	Resina	x			x		
27	Resina	x			x		
28	Resina	x			x		
29	Resina	x			x		
30	Resina	x			x		
1pc	Resina	x			x		
2pc	Resina	x			x		
3pc	Resina	x			x		
4pc	Resina		x	sí		x	sí
5pc	Resina	x			x		
6pc	Resina	x			x		
7pc	Resina	x			x		
8pc	Resina		x	sí		x	sí
11pc	Resina	x			x		
14pc	Resina	x			x		
15pc	Resina	x			x		
16pc	Resina	x			x		
19pc	Resina	x			x		
20pc	Resina	x			x		
21pc	Resina	x			x		

Mostra*	Tipus acabat	FTIR (mode 1 <sup>era</sup> derivada) PCA + CVA (98,49 % variància)			NIR (mode 2 <sup>ona</sup> derivada) PCA + CVA (98,21 % variància)		
		Cal. (53 m)	Pred. (10 m)	kNN (encerts)	Cal. (53 m)	Pred. (10 m)	kNN (encerts)
25pc	Resina	x			x		
28pc	Resina	x			x		
32pc	Resina	x			x		
33pc	Resina	x			x		
34pc	Resina	x			x		
37pc	Resina		x	sí		x	sí
41pc	Resina	x			x		
43pc	Resina	x			x		
44pc	Resina	x			x		
45pc	Resina	x			x		
46pc	Resina	x			x		
47pc	Resina	x			x		
16	Desflorat	x			x		
17	Desflorat		x	sí		x	no
18	Desflorat	x			x		
19	Desflorat		x	sí		x	sí
20	Desflorat	x			x		
29pc	Desflorat	x			x		
30pc	Desflorat	x			x		
2	Cera/Oli	x			x		
11	Cera/Oli		x	sí		x	sí
13	Cera/Oli	x			x		
21	Cera/Oli	x			x		
22	Cera/Oli	x			x		
23	Cera/Oli	x			x		
10pc	Cera/Oli	x			x		
13pc	Cera/Oli	x			x		
22pc	Cera/Oli		x	no		x	no
23pc	Cera/Oli	x			x		
26pc	Cera/Oli	x			x		

\*pc denota les mostres que procedeixen de l'empresa PielColor i la resta de la planta pilot d'adoberia de l'EEL.

## 6.4 Conclusions

La pell adobada es comercialitza amb distints acabats que contenen diferents capes de substàncies químiques i/o abrasió superficial. Tant els espectres FTIR com NIR, permeten codificar, a temps real, informació sobre el producte manufacturat. El tractament quimiomètric de la informació espectral mitjançant l'Anàlisi de Variables Canòniques, amb

reducció prèvia de variables utilitzant l'Anàlisi de Components Principals, i l'aplicació del  $k$ NN als resultats obtinguts, ha permès desenvolupar un mètode per a la classificació i identificació de l'acabat del cuir.

La presència de resines en una proporció molt elevada dels acabats aplicats al cuir promou el fet de seguir treballant en aquesta línia de recerca. Es planteja per a propers estudis la subclassificació d'aquest grup majoritari en tres subgrups; acríliques, uretans i butadiens, fent un entrenament previ del mètode a partir de mostres menys complexes, mostres patró, preparades amb un tipus d'acabat ben definit i incorporant de forma progressiva tota la variabilitat possible del sistema, per tal d'aconseguir que el mètode sigui el màxim de robust possible.

# 7

## CARACTERITZACIÓ DELS ACABATS DEL PAPER

---

<b>7.1 Introducció</b> .....	<b>92</b>
<b>7.2 Metodologia</b> .....	<b>93</b>
7.2.1 Descripció de les mostres .....	93
7.2.2 Instrumentació i programari .....	94
7.2.3 Enregistrament dels espectres FTIR i NIR.....	97
7.2.4 Processament de les dades .....	99
<b>7.3 Resultats i discussió</b> .....	<b>100</b>
7.3.1 Classificació de les mostres de paper a partir dels espectres FTIR .....	100
7.3.1.1 CVA .....	100
7.3.1.2 ECVA.....	103
7.3.2 Classificació de les mostres de paper a partir dels espectres NIR .....	104
7.3.2.1 CVA .....	104
7.3.2.2 ECVA.....	106
<b>7.4 Conclusions</b> .....	<b>107</b>

## 7.1 Introducció

S'havia suposat que la demanda de paper disminuiria amb la incorporació dels d'ordinadors i l'ús de documents electrònics en tots els àmbits. La realitat, però, és que el consum de paper a nivell mundial a crescut durant les darreres dècades<sup>41</sup>. Les noves necessitats de la societat actual en camps com la comunicació, educació, higiene, sanitat, comerç i transport han generat una gran varietat de productes derivats del paper, amb aplicacions específiques.

La indústria paperera s'ha caracteritzat per la seva elevada productivitat i competitivitat, amb la disminució dels costos de producció i amb la utilització de maquinària en règim continu amb processos molt automatitzats que han minimitzat la necessitat de mà d'obra i de productes químics. A més, les exigències en la demanda per part dels clients, juntament amb l'adequació mediambiental dels seus processos, han comportat desenvolupaments significatius en la millora de les matèries primeres utilitzades, en la tecnologia de producció, en el control de processos i en la qualitat del producte final.

En aquest últim aspecte té gran importància l'acabat del paper, que constitueix una de les etapes fonamentals de la seva fabricació. D'aquest procés en depenen en gran part les propietats del producte final (suavitat, opacitat, brillantor, etc.) així com les seves possibles aplicacions. Tal i com s'ha indicat al segon capítol d'aquesta memòria, l'acabat es pot realitzar per diversos tractaments químics i físics.

Cal dir, també, que molts dels progressos que s'han realitzat per augmentar la velocitat de la màquina en la producció de paper i millorar el seu comportament en la impressió depenen del coneixement de la formulació d'acabat.

Un altre factor que s'ha de tenir en compte és el gran augment del consum de paper reciclat. El paper ja és una de les matèries millors gestionades i ostenta altes taxes de recuperació i reciclatge. La Declaració Europea per al Reciclatge de Paper<sup>152</sup> ha establert mesures per tal que a l'any 2015 s'assoleixi una taxa de reciclatge del 70 % dels productes de paper i cartró que es consumeixen a Europa. Això implica utilitzar processos i productes químics específics, aplicats amb rigor, per no perdre la qualitat del producte acabat.

Des del punt de vista del fabricant és important disposar d'una metodologia ràpida, automàtica i eficaç per controlar les propietats de cada tipus d'acabat, així com la homogeneïtat de les característiques finals del paper. D'altra banda, alguns clients necessiten disposar d'un sistema apropiat per controlar la qualitat i les característiques del



paper adquirit, que els permeti determinar ràpidament si el producte rebut compleix els requeriments mínims que han demanat.

L'espectroscòpia infraroja (IR) és una tècnica instrumental amb un alt potencial d'anàlisi gràcies a la seva velocitat i l'especificitat de les seves bandes espectrals. Això ha promogut el seu ús en anàlisis químiques de la pasta i en l'anàlisi estructural del paper<sup>48,50-54,153</sup>. De fet, la indústria paperera utilitza des de fa molt de temps l'espectroscòpia infraroja (FTIR i NIR) per al desenvolupament i control de processos i per a l'anàlisi de control *in-line* d'alguns paràmetres tals com el contingut d'humitat i el gramatge. La gran quantitat d'informació proporcionada per ambdues tècniques espectroscòpiques, FTIR i NIR, fa necessari l'ús de mètodes quimiomètrics per tractar matemàticament les dades espectrals.

L'espectroscòpia infraroja unida a l'aplicació de tècniques quimiomètriques ha estat utilitzada per obtenir informació sobre la composició dels acabats del paper<sup>59</sup>.

L'objectiu principal d'aquest estudi ha estat desenvolupar un mètode per a la classificació i identificació directa i immediata del tipus d'acabat del paper a partir del seu espectre FTIR o NIR. S'ha treballat amb un grup ampli de mostres procedents d'indústries del sector paperer, amb diferents tipus d'acabat (estucat, offset i alta brillantor). Com a tècniques quimiomètriques de discriminació s'han utilitzat l'Anàlisi de Components principals (PCA), l'Anàlisi de Variables Canòniques (CVA), l'Anàlisi de Variables Canòniques Ampliada (ECVA) i el mètode dels k veïns més propers (kNN).

L'espectroscòpia FTIR treballant amb mòdul d'ATR i l'espectroscòpia NIR amb sonda de fibra òptica han permès el registre ràpid dels espectres, sense preparació de les mostres i amb el conseqüent estalvi de productes i de temps.

## 7.2 Metodologia

### 7.2.1 Descripció de les mostres

En aquest estudi s'han utilitzat un conjunt de 92 mostres diferents de paper, que es distribueixen en tres grups atenent al tipus d'acabat de les mateixes: 43 mostres de papers estucats, 24 d'alta brillantor i 25 offset. Les mostres estudiades pertanyen als tres grups d'acabats més comunament aplicats i han estat subministrades per les empreses Sarriópapel y Celulosa S.A. (Barcelona, Espanya), Torraspapel S.A. (Barcelona, Espanya) i Grup d'Impressió S.L. (Igualada, Espanya).

Els sectors industrials de la impressió i de l'emalatge són exigents en les seves demandes d'acabats de paper, i per aquest motiu cal utilitzar processos i formulacions diverses. Com ja s'ha explicat, l'aplicació de productes sobre la superfície del paper s'anomena estucat. Els components més representatius de l'estucat són els pigments, els adhesius o lligants i els additius. En l'acabat de tipus alta brillantor hi ha un procés d'estucat i un tractament físic posterior, que consisteix a aplicar calor mitjançant un cilindre cromat. Es pot presentar amb una ampla varietat de colors, des de tènues fins a molt intensos, així com en forma d'acabat metàl·lic. L'acabat tipus offset rep el nom de la tècnica d'impressió a què generalment es destina aquest tipus de paper. En aquest cas el paper pràcticament no rep cap tractament específic d'acabat a excepció d'un procés de coloració, de blanqueig o de setinat.

La descripció de les 92 mostres estudiades es recull a la taula 7.1.

## 7.2.2 Instrumentació i programari

Per al registre dels espectres FTIR s'ha utilitzat l'espectrofotòmetre IR Spectrum One, de Perkin Elmer (Beaconsfield, UK), equipat amb un mòdul d'ATR. Per al registre dels espectres NIR s'ha utilitzat l'espectrofotòmetre FOSSNirsystems 5000 (Silver Spring, MD, USA), equipat amb un detector de reflectància i amb una sonda Optiprobe de fibra òptica. Ambdós espectrofotòmetres es troben en sales condicionades ( $25 \pm 1$  °C).

El tractament dels espectres i el mètode quimiomètric de classificació aplicat requereixen l'ús del programari Unscrambler i Matlab.

**Taula 7.1. Característiques de les 92 mostres d'acabat de paper estudiades**

Mostra	Característiques del paper	Gramatge ( $\text{g/m}^2$ )
T1	Estucat art 2 cares brillant	115
T2	Estucat art 2 cares brillant	280
T3	Estucat art 2 cares brillant	300
T4	Estucat 2 cares brillant	250
T5	Estucat lleuger 2 cares brillant	125
T6	Estucat industrial pasta mecànica brillant 2 cares	80
T7	Estucat art 2 cares gofrat tela	170
T8	Estucat art 2 cares semi mate	135
T9	Estucat art semi mate 2 cares color marfil	135
T10	Estucat art 2 cares semi mate	115

Mostra	Característiques del paper	Gramatge (g/m <sup>2</sup> )
T11	Estucat 2 cares semi mate	125
T12	Estucat 2 cares mate	125
T13	Estucat lleuger 2 cares mate	112
T14	Estucat industrial pasta mecànica mate 2 cares	80
M25	Estucat brillant 2 cares	350
M26	Estucat brillant 2 cares	80
M27	Estucat brillant 2 cares	250
M28	Estucat brillant 2 cares	170
M29	Estucat brillant 2 cares	150
M30	Estucat brillant 1 cara	75
M31	Estucat brillant 1 cara	90
S20	Estucat brillant amb tres capes	170
S21	Estucat semi mate amb tres capes	170
S22	Estucat amb textura	150
S23	Estucat brillant 1 cara per etiquetes	135
1	Estucat multicapa semi mate marfil offset	135
2	Estucat multicapa semi mate	125
3	Estucat ecològic semi mate	135
4	Estucat clàssic semi mate	135
5	Estucat clàssic mate	125
6	Estucat clàssic mate volum	125
7	Estucat lleuger mate	125
8	Estucat lleuger reciclat mate	135
9	Estucat lleuger pasta mecànica semi mate	80
10	Estucat il·lustració brillant	135
11	Estucat multicapa brillant	125
12	Estucat ecològic brillant	135
13	Estucat clàssic brillant	125
14	Estucat lleuger brillant	115
15	Estucat pasta mecànica brillant	80
16	Estucat clàssic brillant 1 cara	115
17	Estucat clàssic brillant resistent en humit 1 cara	80
18	Estucat clàssic brillant antigreix 1 cara	80
2001	Offset	-
2002	Offset	-
2003	Offset	-
2004	Offset	-
M32	Offset 2 cares	-
M33	Offset 2 cares	-
M34	Offset 2 cares	-
M35	Offset 2 cares	-
M36	Offset color groc	-
S15	Offset tonalitat groguenca per a edició	90
S16	Offset superior alta blancor setinat	120

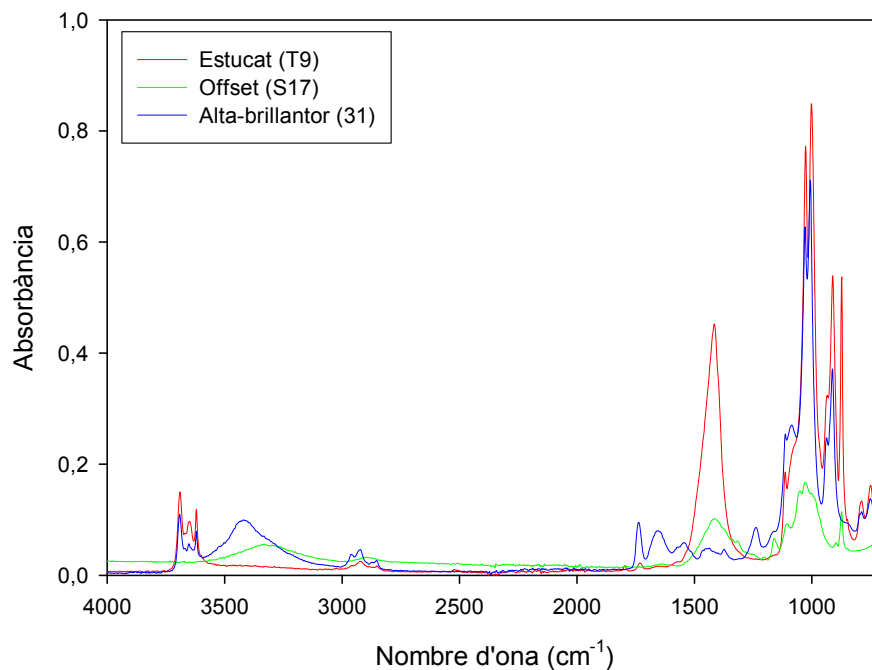
Mostra	Característiques del paper	Gramatge (g/m <sup>2</sup> )
S17	Offset amb 100 % cotó	160
S18	Offset 100 % reciclat i ecològic	90
S19	Offset color vermell tenyit en massa, no tintat	80
19	Offset extra blanc	125
20	Offset superior blanc	90
21	Offset superior blanc	50
22	Offset superior blanc	120
23	Offset volum mono 2 blanc	80
24	Offset 100 % reciclat blanc	115
25	Offset 100 % reciclat blanc	90
26	Offset registre groguenc	125
27	Offset groguenc	100
28	Offset volum mono 2 groguenc	80
29	Offset blanc especial per xecs no blanquejants	95
S24	Alta brillantor, estucat calandrat	200
ecv	Alta brillantor, estucat color verd	250
els1	Alta brillantor,estucat una cara	75
e2c5	Alta brillantor, estucat, alta rigidesa	250
eca2	Alta brillantor, estucat color groc	250
ecc	Alta brillantor, estucat, color celest	250
eccr	Alta brillantor, estucat, color crema	250
ecg	Alta brillantor, estucat, color gris	250
ecr	Alta brillantor, estucat, color rosa	250
e1c	Alta brillantor, estucat 1 cara	125
e2ca	Alta brillantor, estucat, 2 cares	200
e2cb	Alta brillantor, estucat, 2 cares	200
elws1	Alta brillantor, estucat resistent humit	80
mvob	Alta brillantor, metal·litzat or	95
mvpb	Alta brillantor, metal·litzat plata	95
30	Alta brillantor 1 cara	120
31	Alta brillantor 1 cara	180
32	Alta brillantor 2 cares	250
33	Alta brillantor semi mate 1 cara	215
34	Alta brillantor 1 cara color (color 11 chanois clar)	250
35	Alta brillantor 1 cara color amb efectes nacrats (color 05 Perla)	250
36	Alta brillantor 1 cara pigmentat color amb dors estucat blanc (color 63 turquesa)	250
37	Alto brillantor 1 cara metal·litzat (color 86 verd)	250
38	Alta brillantor 1 cara metal·litzat plata	250

### 7.2.3 Enregistrament dels espectres FTIR i NIR

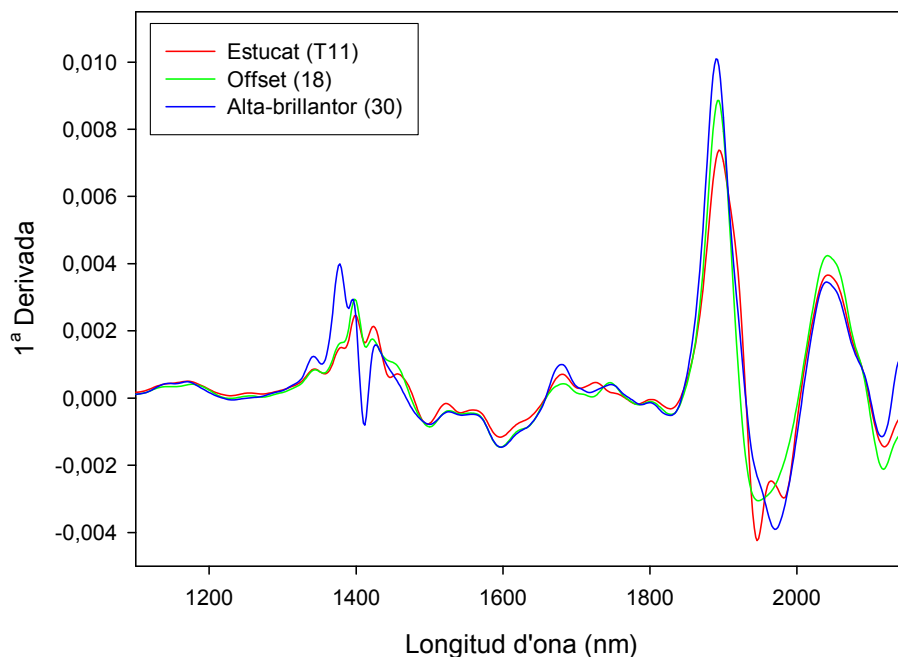
S'han enregistrat els espectres FTIR utilitzant una cubeta d'ATR, en l'interval de nombres d'ona de 4000 a 650  $\text{cm}^{-1}$ , fent la mitjana del resultat de quatre lectures consecutives. El registre dels espectres NIR de reflectància es realitza mitjançant una sonda de fibra òptica, en l'interval de longituds d'ona de 1100 a 2500 nm en mode absorbància utilitzant una mitjana de 32 registres en cada mesura. Els espectres de cadascuna de les mostres és el que resulta de calcular la mitjana de tres registres realitzats desplaçant la sonda de fibra òptica sobre la superfície del paper. Posteriorment, els espectres obtinguts en ambdós casos s'han transformat a modes primera i segona derivada.

A les figures 7.1 i 7.2 es presenten els espectres FTIR i NIR, respectivament, de tres mostres de paper que es corresponen amb els tres tipus d'acabats estudiats; estucat, offset i alta brillantor.

Si es comparen els espectres FTIR i NIR de les mostres, s'observen majors diferències entre les bandes d'absorció dels espectres FTIR, ja que aquestes proporcionen més informació sobre els grups funcionals dels components que constitueixen la capa d'acabat. En els espectres NIR aquestes bandes apareixen molt més solapades.



**Figura 7.1. Espectres FTIR, en mode absorbància, de tres mostres de paper que es corresponen amb els diferents tipus d'acabats**



**Figura 7.2. Espectres NIR, en mode primera derivada, de tres mostres de paper que es corresponen amb els diferents tipus d'acabats**

A la figura 7.1, que es correspon amb els espectres FTIR, s'aprecien amb claredat les diferències espectrals en l'interval de nombre d'ona  $3800\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$  i en la zona de  $1800\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ . En el primer interval citat, els espectres que pertanyen a les mostres d'estucat i alta brillantor presenten una major similitud, mentre que les bandes en aquesta zona de la mostra offset són clarament diferents. Les semblances entre els grups d'estucats i alta brillantor es justifica pel fet que aquests tipus d'acabats són similars en la seva composició, encara que els últims reben un tractament físic diferent. A la segona zona, les bandes dels espectres de les mostres són bastant diferents, probablement a causa de la presència de l'estructura cristal·lina del carbonat de calci en papers estucats. Cal comentar també que s'observen valors d'absorció inferiors per l'espectre de la mostra offset, fonamentat en el fet que aquest tipus d'acabat pràcticament no rep cap tractament específic i conté una menor quantitat de productes químics. En superposar espectres d'altres mostres pertanyents als tres grups d'acabats estudiats s'han corroborat aquests resultats.

Els espectres NIR de les mostres (figura 7.2) són només lleugerament diferents entre ells i una simple inspecció visual no permet efectuar cap deducció sobre la composició de cada tipus d'acabat.

### 7.2.4 Processament de les dades

S'ha disposat d'un grup ampli de mostres de paper amb els tres tipus d'acabats anteriorment descrits. S'ha obtingut la informació espectral de les 92 mostres utilitzant les espectroscòpies FTIR i NIR, tècniques que permeten un distint grau de penetració de la radiació. Per a FTIR s'ha considerat l'interval espectral  $4000\text{-}650\text{ cm}^{-1}$  i per a NIR de  $1100\text{-}2200\text{ nm}$ . Les diferències en el tipus d'acabat proporcionen al paper distintes propietats físiques i químiques, que es tradueixen, en diferències espectrals rellevants. Per tractar adequadament aquesta informació, amb la finalitat de realitzar la classificació i identificació del tipus d'acabat en mostres d'origen desconegut, ha estat necessària l'aplicació de mètodes quimiomètrics adequats.

En principi s'ha estudiat el comportament global del conjunt de mostres però després, per desenvolupar el mètode de classificació, s'ha dividit el conjunt total en dos grups, el de calibratge i el de predicció. S'han estudiat diferents models considerant acuradament l'efecte de les diverses variables que hi influeixen: tractament de dades, longituds d'ona, mode espectral, selecció de mostres representatives que expliquin la diversitat dintre de cada tipus d'acabat en ambdós conjunts, etc. Finalment s'ha escollit el model de calibratge apropiat per classificar i identificar els acabats de les mostres de paper del grup de predicció.

En aplicar la PCA tant a les dades FTIR com a les NIR, no s'ha aconseguit una separació clara de les mostres de paper segons el tipus d'acabat. Per aconseguir una millor discriminació d'aquestes mostres, s'ha treballat posteriorment amb dos mètodes quimiomètrics supervisats, desenvolupats amb la finalitat d'accentuar diferències entre grups, com són la CVA i l'ECVA.

L'aplicació de la CVA implica una reducció prèvia de variables que s'ha realitzat mitjançant la PCA. Una qüestió important és l'elecció del nombre de variables que cal retenir per aplicar la CVA, per tal que els models siguin robustos i no resultin sobreajustats. Amb aquesta finalitat, s'ha aplicat *leave-one-out cross-validation* als conjunts de calibratge, i s'ha establert la relació entre el nombre de components principals utilitzats i el nombre d'errors en la predicció de les mostres.

L'ECVA permet reduir directament les dimensions del problema, evitant així l'aplicació prèvia d'un mètode matemàtic de reducció de dimensions. Aquest mètode ajusta el model de calibratge i selecciona el nombre òptim de components de PLS mitjançant *leave-one-out*

*cross-validation*. Durant el calibratge, l'ECVA calcula el nombre òptim de components de PLS que cal retenir, i aquest ha estat el criteri de selecció utilitzat en aquest treball.

Posteriorment a l'aplicació de la CVA o de l'ECVA, en cada cas, s'ha utilitzat el mètode de *k*NN, que permet obtenir el descriptor numèric del grau de pertinença de cada mostra de predicció a cada un dels grups definits en la fase de calibratge.

## 7.3 Resultats i discussió

Els resultats obtinguts en aplicar tant la CVA com l'ECVA com a mètodes quimiomètrics de classificació, als espectres FTIR i NIR de mostres d'acabat de paper, es descriuen a continuació.

### 7.3.1 Classificació de les mostres de paper a partir dels espectres FTIR

#### 7.3.1.1 CVA

A la figura 7.3 s'han representat les 92 mostres en l'espai dels dos primers components principals obtinguts amb l'aplicació de la PCA a la matriu espectral de les mostres, en mode absorbància i amb les dades centrades. Es pot observar la dispersió general dels papers estucats, la dispersió parcial dels papers amb alta brillantor i l'agrupament dels papers offset. Resultats similars s'obtenen amb altres modes espectrals.

Amb l'objectiu de millorar els resultats s'ha aplicat l'Anàlisi de Variables Canòniques amb prèvia selecció de variables mitjançant la PCA. Un cop comprovat que aquest mètode permet separar correctament les 92 mostres de paper en funció del tipus d'acabat aplicat, s'ha procedit a dividir el total de mostres en dos grups, el de calibratge i el de predicció. S'han extret 14 mostres del grup d'estucats, 7 del grup d'offset i 8 del grup d'alta brillantor. Les 29 mostres extretes formen el grup de predicció, mentre que les 63 restants formen el grup de calibratge.

Seguint el procediment matemàtic descrit, s'ha aplicat la PCA a la matriu d'espectres FTIR per tal de reduir el nombre de variables. Amb aquesta finalitat s'han estudiat, per *leave-one-out cross-validation*, els resultats de predicció de les mostres del conjunt de calibratge a l'anar variant el nombre de components principals del model. La figura 7.4 mostra els errors de predicció en funció del nombre de components principals del model.



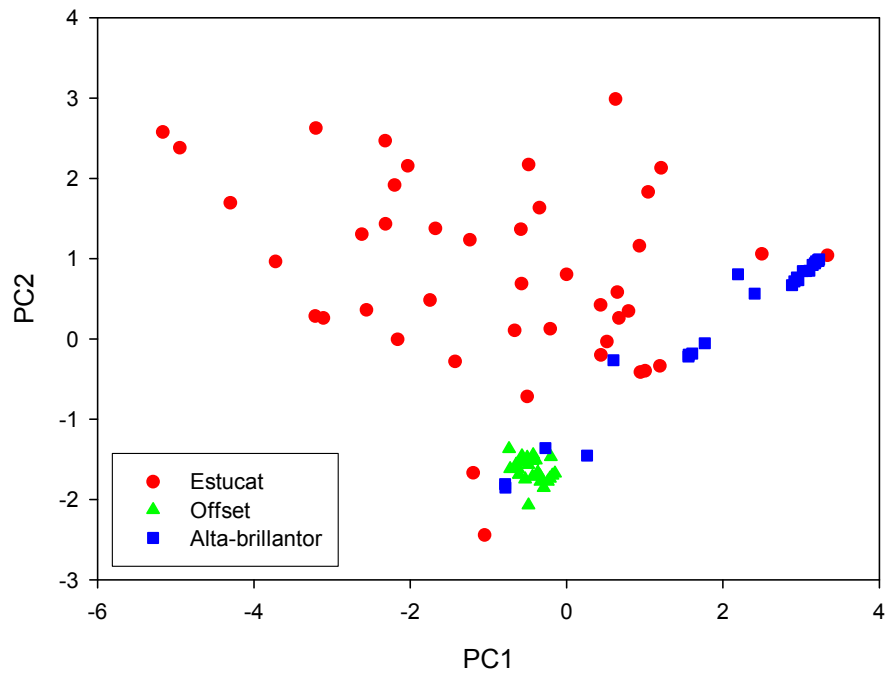


Figura 7.3. PCA dels espectres FTIR de les 92 mostres en mode absorbància

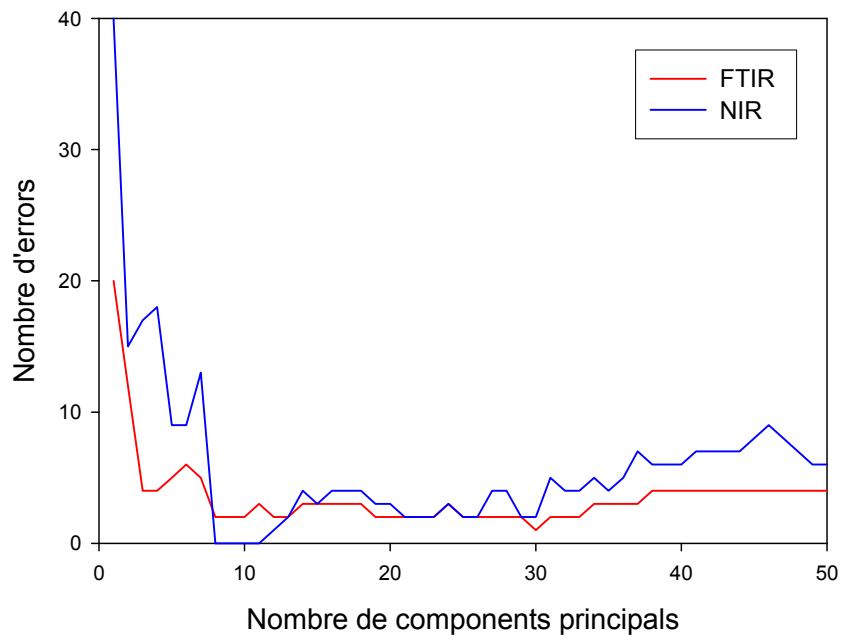
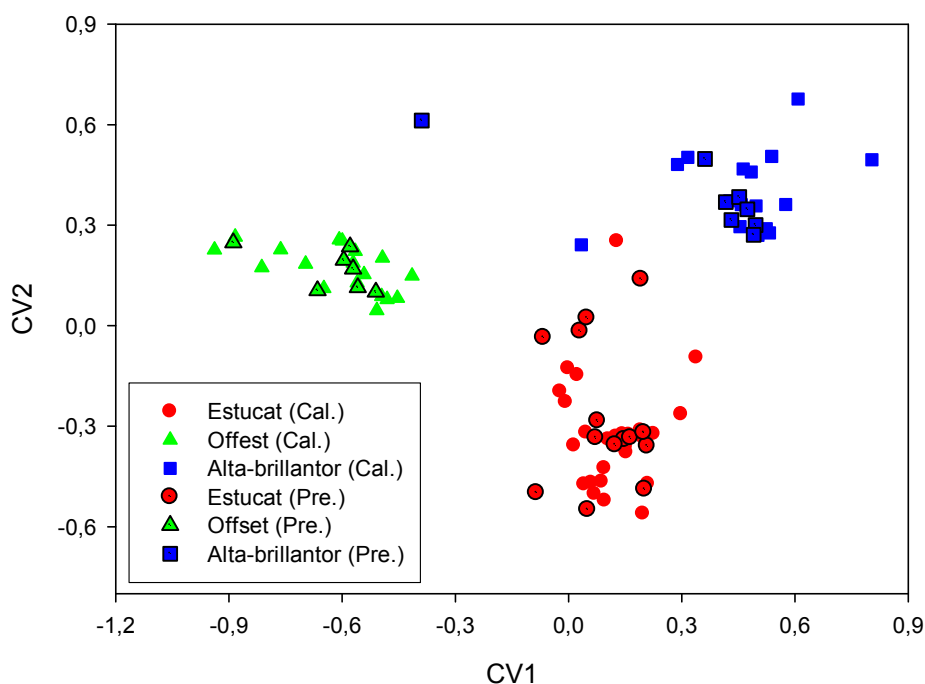


Figura 7.4. *Cross-validation* de les mostres del set de calibratge. Nombre d'errors de predicció en funció del nombre de components principals retinguts en ambdós estudis, FTIR i NIR.

S'han realitzat diferents estudis per optimitzar la predicció, i els millors resultats s'han obtingut amb els espectres en mode absorbància, les dades centrades i seleccionant 9 components principals. S'ha comprovat novament que uns sistemes formats per mostres tan complexes requereixen especial atenció en la selecció de variables a retenir, ja que treballar amb un nombre per sota de l'òptim augmenta clarament el solapament entre grups, mentre que si s'agafa un nombre de variables per sobre de l'òptim el sobreajust pot conduir a una identificació incorrecta de les mostres de predicció.

A la figura 7.5 es veu la distribució de les mostres de calibratge i de predicció en l'espai de variables canòniques. S'observa la separació perfecte de les mostres de calibratge i la classificació correcta de les mostres de predicció. Fet que queda constatat quan s'aplica el mètode *k*NN, amb un 96,6 % d'èxit en la identificació dels acabats de les 29 mostres de paper del conjunt de predicció, tal com es pot veure a la taula 7.2. Tan sols una mostra del grup d'alta brillantor no ha estat correctament identificada.

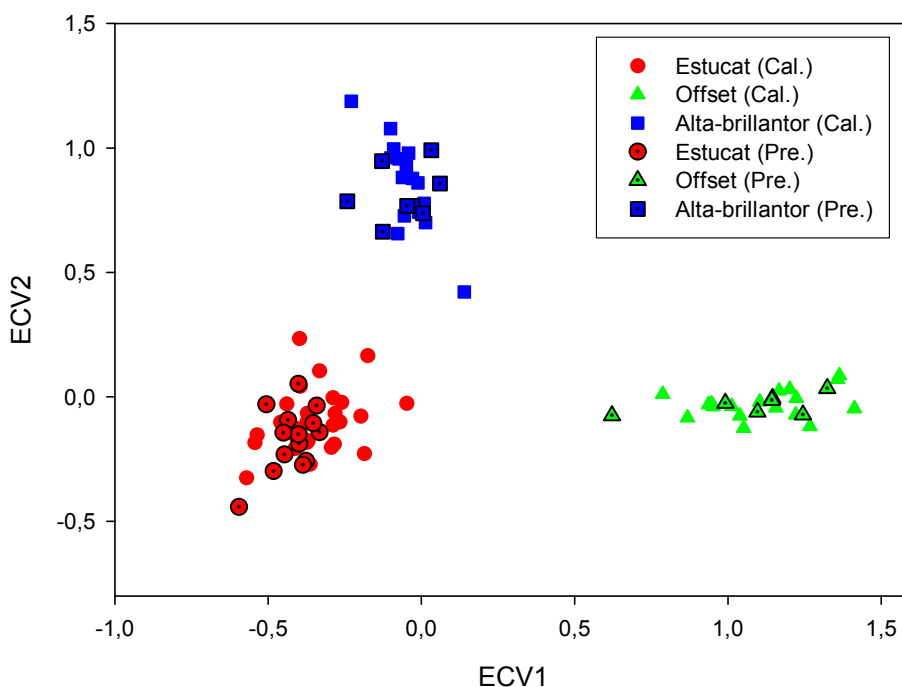


**Figura 7.5. CVA dels espectres FTIR de les mostres de calibratge i predicció en mode absorbància**

### 7.3.1.2 ECVA

Prèvia comprovació de la capacitat de l'ECVA per separar les 92 mostres de paper en funció del tipus d'acabat aplicat, tal com s'ha fet anteriorment en el cas de la CVA, s'ha procedit a dividir el total de mostres en dos grups, el de calibratge i el de predicció. S'han extret aleatòriament 14 mostres del grup d'estucats, 7 d'offset i 8 d'alta brillantor. Les 29 mostres extretes formen el grup de predicció i les 63 restants el de calibratge. Seguidament s'ha aplicat l'ECVA a la matriu d'espectres FTIR de les mostres de calibratge.

Un cop optimitzat el model de calibratge, aquest s'ha utilitzat per a la classificació de les mostres de predicció. Els millors resultats s'han obtingut treballant en mode absorbància. Pel model escollit, el programa ECVA ha determinat que són 16 el nombre òptim de components de PLS que cal retenir. A la figura 7.6 es pot observar la distribució de les mostres en l'espai definit per les variables canòniques de l'algoritme ECVA. Com es pot veure, les mostres de calibratge apareixen totalment agrupades segons el tipus d'acabat i les mostres de predicció se superposen totalment al grup al qual pertanyen.



**Figura 7.6. ECVA dels espectres FTIR de les mostres de calibratge i predicció en mode absorbància**

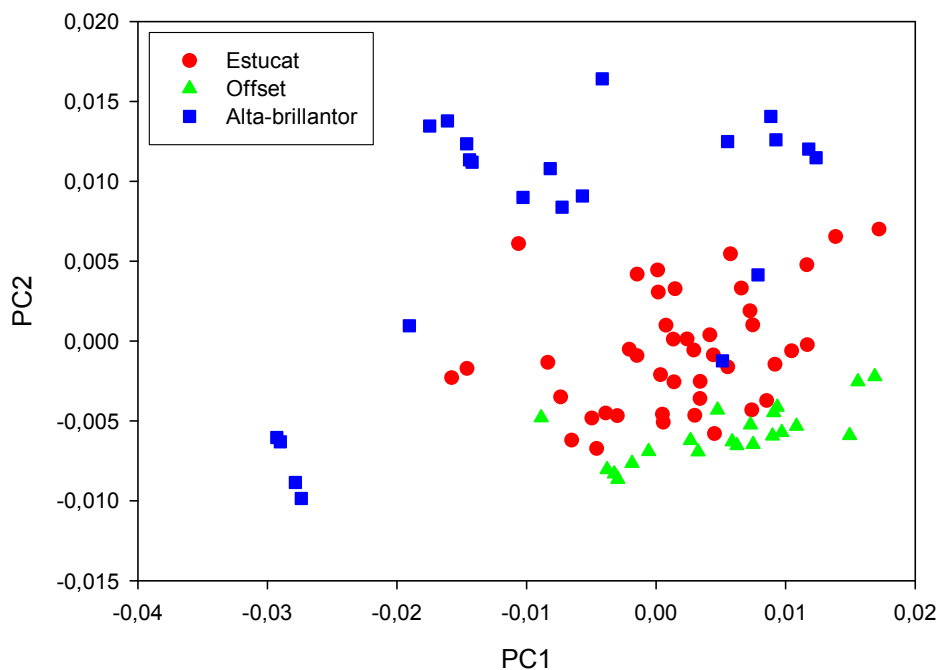
La correcta classificació de les mostres de predicció es veu confirmada amb un 100 % d'encerts en aplicar el mètode de  $k$ NN a aquestes mostres. Aquests resultats apareixen recollits a la taula 7.2.

### 7.3.2 Classificació de les mostres de paper a partir dels espectres NIR

De les 92 mostres d'acabats de paper estudiades, 6 no han pogut ser considerades. Aquestes són mostres metal·litzades o negres.

#### 7.3.2.1 CVA

Inicialment s'ha aplicat la PCA considerant totes les mostres. A la figura 7.7 s'ha representat el gràfic de dispersió de les 86 mostres en l'espai dels dos primers components principals, corresponent a espectres en primera derivada amb dades centrades. En aquest gràfic es pot observar el solapament dels tres grups d'acabats de les mostres de paper, que també es dona treballant amb els espectres en mode absorbància i segona derivada.

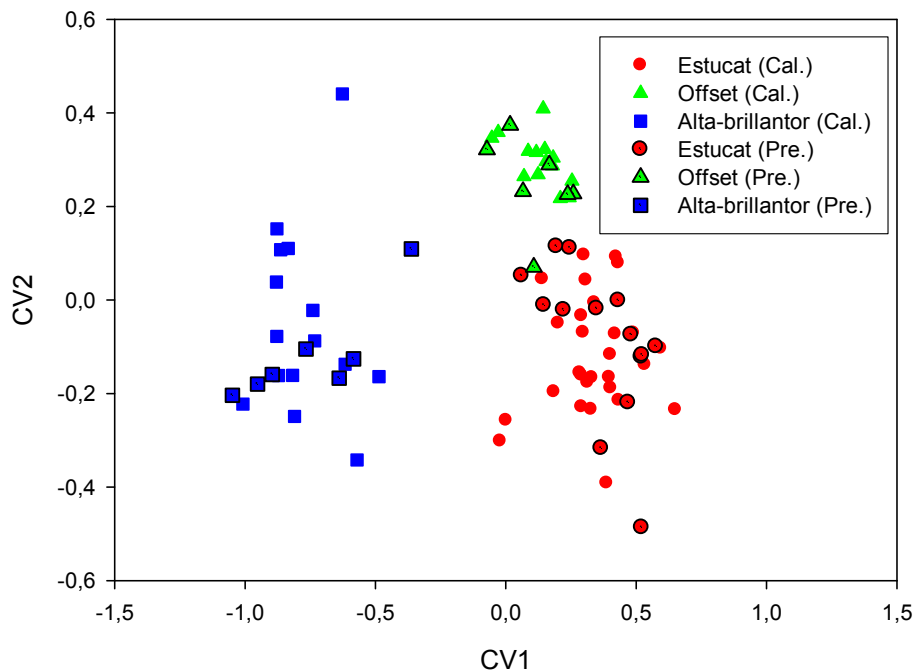


**Figura 7.7. PCA dels espectres NIR de les 86 mostres en mode primera derivada**

Per aconseguir una millor discriminació entre grups, com en el cas de l'espectroscòpia FTIR, s'ha utilitzat la CVA amb reducció prèvia de variables mitjançant PCA. Un cop comprovat que aquest mètode permet separar correctament les 86 mostres de paper en funció del tipus d'acabat aplicat, s'ha procedit a dividir el total de mostres en dos grups, el de calibratge i el de predicció. S'han extret 14 mostres de les 43 del grup d'estucats, 7 de les 21 d'offset i 7 de les 22 d'alta brillantor. Les 28 mostres extretes formen el grup de

predicció, mentre que les 58 restants formen el grup de calibratge. A continuació s'ha estudiat el conjunt de calibratge mitjançant *leave-one-out cross-validation* per tal d'escollir el nombre de components principals més adequat. La figura 7.4 mostra els resultats obtinguts.

S'han realitzat diferents estudis per optimitzar la predicció, i els millors resultats s'han obtingut amb els espectres en mode primera derivada, les dades centrades i seleccionant 8 components principals. A la figura 7.8 es pot observar la distribució de les mostres de calibratge i de predicció en l'espai de variables canòniques, on s'aprecia una acurada separació de les mostres de calibratge i una correcta identificació de les mostres de predicció.



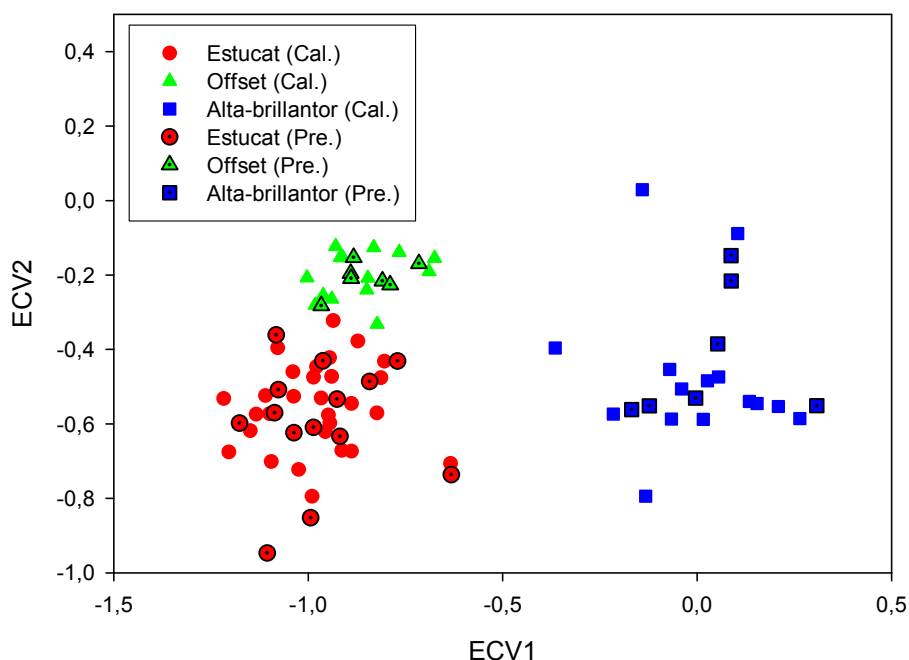
**Figura 7.8. CVA dels espectres NIR de les mostres de calibratge i predicció en mode primera derivada**

S'ha aplicat, també, el mètode *kNN* i els resultats obtinguts apareixen novament recollits a la taula 7.2. En aquest cas s'ha obtingut un 92,8 % d'èxit en la identificació dels acabats de les mostres de paper del conjunt de predicció, el que representa haver comès tan sols dos errors en la identificació de les 28 mostres.

### 7.3.2.2 ECVA

Novament, un cop comprovat que aquest mètode permet separar correctament les 86 mostres de paper en funció del tipus d'acabat aplicat, s'ha seguit el procediment descrit per a les dades FTIR per tal de dividir el total de mostres en dos conjunts, el de calibratge i el de predicció. S'han extret 14 mostres del grup d'estucats, 7 d'offset i 7 d'alta brillantor. Aquestes 28 mostres constitueixen el conjunt de predicció i les 58 restants el de calibratge. Seguidament s'ha aplicat l'ECVA a la matriu d'espectres NIR de les mostres de calibratge.

Un cop optimitzat el model de calibratge, s'ha utilitzat per a la classificació de les 28 mostres de conjunt de predicció. Els millors resultats s'han obtingut treballant en mode primera derivada. Pel model escollit, el programa ECVA ha determinat que són 8 el nombre òptim de components de PLS. A la figura 7.9 s'ha representat la distribució de les mostres en l'espai definit per les variables canòniques de l'algoritme ECVA. Es pot observar que les mostres de calibratge s'han agrupat clarament en funció del tipus d'acabat del paper i que les mostres de predicció han estat correctament classificades al grup al qual pertanyen.



**Figura 7.9. ECVA dels espectres NIR de les mostres de calibratge i predicció en mode primera derivada**

L'aplicació del mètode *k*NN ha confirmat que el 100 % de les mostres de predicció han estat correctament classificades, tal com apareix indicat a la taula 7.2.

Taula 7.2. Resultats obtinguts en aplicar el mètode de *k*NN a les mostres de predicció, enregistrant els espectres per FTIR i NIR i aplicant la CVA i l'ECVA com a mètodes quimiomètrics de discriminació.

FTIR Mode absorbància				
Tipus d'acabat	Total mostres	Mostres calibratge	% encerts predicció ( <i>k</i> NN)	
			CVA	ECVA
Estucat	43	29	100 %	100 %
Offset	25	18	100 %	100 %
Alta brillantor	24	16	87,5 %	100 %
<b>Total</b>	<b>92</b>	<b>63</b>	<b>96,6 %</b>	<b>100 %</b>
NIR Mode primera derivada				
Tipus d'acabat	Total mostres	Mostres calibratge	% encerts predicció ( <i>k</i> NN)	
			CVA	ECVA
Estucat	43	29	92,9 %	100 %
Offset	21	14	100 %	100 %
Alta brillantor	22	15	85,7 %	100 %
<b>Total</b>	<b>86</b>	<b>58</b>	<b>92,9 %</b>	<b>100 %</b>

## 7.4 Conclusions

El procés d'acabat del paper és l'última etapa de la seva fabricació industrial i d'aquest en depenen en gran part les propietats de producte final. A la indústria paperera l'interessen mètodes per controlar les característiques físiques i químiques del paper manufacturat.

Les tècniques espectroscòpiques FTIR i NIR s'estan utilitzant àmpliament en aquest sector per a la determinació de diferents paràmetres de qualitat durant el procés de fabricació del paper. La pretensió d'aquest estudi ha estat l'aprofitament de l'ús d'aquestes tècniques per ampliar les seves aplicacions industrials, amb l'avantatge de no requerir cap inversió econòmica suplementària. En aquest sentit, s'ha desenvolupat una metodologia per a la classificació i identificació del tipus d'acabat aplicat al paper, a partir del tractament quimiomètric adequat dels espectres FTIR o NIR.

S'han estudiat dos mètodes matemàtics, la CVA i l'ECVA. En ambdós casos, un cop optimitzat el model de calibratge, s'ha realitzat la identificació del tipus d'acabat aplicat a les mostres de predicció a partir del registre de l'espectre. En el cas de la CVA cal tenir present que és necessària una reducció prèvia de variables amb PCA.

Treballant amb els espectres FTIR, en aplicar la CVA s'han obtingut un 96,6 % d'encerts en la predicció de les mostres de test amb el mètode de *k*NN i un 100 % d'encerts amb l'ECVA.

A partir dels espectres NIR, la CVA proporciona un 92,9 % d'encerts de predicció i l'ECVA un 100 %.

Aquests resultats posen de manifest les enormes possibilitats que ofereixen d'ambdues tècniques espectrofotomètriques, acoblades als mètodes quimiomètrics apropiats, per a la classificació i la identificació del tipus d'acabat aplicat al paper.



## **CONCLUSIONS GENERALS**

---

Qualsevol procés industrial té com a objectiu l'obtenció d'un producte final d'unes característiques determinades, de tal manera que compleixi les especificacions i els nivells de qualitat exigits pel mercat, cada dia més restrictius. La constància en les propietats del producte fabricat tan sols s'aconsegueix si es realitza un control exhaustiu durant tot el procés productiu.

En aquesta tesi s'han desenvolupat metodologies analítiques que han posat de manifest les possibilitats que ofereixen les espectroscòpies d'infraroig mitjà i proper com a tècniques instrumentals per realitzar determinacions qualitatives i quantitatives, amb mínim o nul tractament de la mostra, en indústries tan vinculades i significatives per la comarca de l'Anoia com són l'adobera i la paperera. La complexitat del senyal proporcionat en ambdós casos ha fet necessari l'ús de tècniques quimiomètriques aplicades a les dades instrumentals per obtenir resultats rellevants.

Les diferents metodologies posades a punt en aquest treball s'ofereixen a aquestes indústries com a sistemes d'anàlisi i control fiables, ràpids i eficients. I es mostren com una alternativa avantatjosa a mètodes clàssics d'anàlisi que, en molts casos, són més laboriosos, molt més lents i impliquen l'ús de reactius contaminants.

**En el primer estudi s'ha establert un mètode que permet la determinació de greix en pell i el control del procés de desgreixatge de manera ràpida, sense necessitat de pretractament de la mostra i amb el conseqüent estalvi de reactius que poden resultar nocius per a la salut. L'espectroscòpia NIR per reflectància difusa unida a tècniques quimiomètriques de calibratge s'ha mostrat com una alternativa avantatjosa al mètode tradicional d'anàlisi. El tractament multivariable de l'espectre NIR ha permès obtenir bons resultats per a tots els sistemes estudiats, fins i tot pel cas més complex en què s'han considerat totes les mostres (sense desgreixar i desgreixades) i s'ha enregistrat l'espectre directament sobre pell. Així doncs, preparant un únic calibratge que reculli tota la variabilitat que es pot presentar, és possible realitzar un control ràpid i fiable del procés de desgreixatge, ja que la determinació del contingut de greix abans i després del procés es pot dur a terme en pocs minuts, en comparació amb les més de cinc hores que es requereixen per obtenir el mateixos resultats a partir del mètode oficial.**

Per realitzar l'estudi s'ha treballat amb pells de be de diferents races i procedències, amb la finalitat d'aconseguir mostres que ofereixin una àmplia variabilitat en les seves característiques i contingut de greix. Aquestes mostres s'han sotmès a un procés de desgreixatge. Se n'ha enregistrat l'espectre NIR amb sonda de fibra òptica, directament

sobre pell i en forma de pols de pell, abans i després del desgreixatge i se n'ha determinat el contingut de greix mitjançant la Regressió Parcial per Mínims Quadrats (PLSR), utilitzant com a referència els valors obtinguts a partir del mètode oficial. A causa de la naturalesa tan complexa de les mostres, s'han realitzat tres subestudis, un per a les mostres sense desgreixar, un altre per a les mostres desgreixades i finalment un tercer per a totes les mostres juntes.

En tots els casos estudiats l'error comès en la predicció de les mostres de calibratge és comparable a l'error comès en la predicció de mostres externes; això confirma que no hi ha hagut sobreajust en els models escollits. En aplicar el test conjunt del pendent i l'ordenada a l'origen a les rectes obtingudes per a les mostres de calibratge i per a les de predicció s'ha comprovat que no hi ha cap diferència estadísticament significativa, a un nivell de significació de 0,05, entre les respostes obtingudes a partir del mètode de referència i les respostes obtingudes treballant amb el mètode proposat.

**La segona aportació d'aquesta tesi ha estat l'establiment d'un mètode per a l'estudi del tipus d'acabat aplicat a la pell, a partir del registre dels espectres FTIR i NIR i el tractament matemàtic de la informació espectral mitjançant PCA i CVA.** Malgrat les limitacions trobades pel que fa a la disposició d'un nombre adequat de mostres en cada grup d'acabats, per tal de construir un calibratge el màxim de robust, **els resultats obtinguts en tots els casos estudiats han posat de manifest que el mètode desenvolupat permet una ràpida, fàcil i còmoda classificació i identificació de l'acabat del cuir.** Un control adequat d'aquesta etapa és imprescindible per tal d'assegurar la qualitat del producte manufacturat.

Per realitzar aquest estudi s'ha treballat amb mostres de pell procedents de dues fonts diferents, de la planta pilot de l'Escola d'Enginyeria d'Igualada i de l'empresa PielColor. Aquestes mostres es distribueixen bàsicament en tres grans grups: acabats ceres/olis, acabats amb resines i acabats desflorats, en funció de quin és el tractament superficial o producte que major efecte té sobre les característiques que posteriorment oferirà la superfície de la pell acabada.

S'han enregistrat els espectres de les mostres per espectroscòpia FTIR utilitzant un mòdul d'ATR, i per espectroscòpia NIR de reflectància mitjançant una sonda de fibra òptica. Ambdues tècniques permeten l'enregistrament dels espectres sense realitzar cap tractament previ de les mostres. Per al tractament quimiomètric de la informació espectral s'ha utilitzat l'Anàlisi de Components Principals (PCA) i l'Anàlisi de Variables Canòniques (CVA). Els millors resultats s'han obtingut en aplicar els dos mètodes consecutivament, la

PCA per a la reducció de variables i la CVA per a la classificació i identificació de les mostres. Cal tenir present que la CVA és una tècnica especialment dissenyada per classificar. En cada cas estudiat ha estat molt important conferir especial atenció a l'optimització del nombre de variables necessàries per aplicar la CVA per tal d'aconseguir una bona separació dels grups i evitar un sobreajust del model. S'ha aplicat *leave-one-out cross-validation* al conjunt de calibratge per tal d'establir la relació entre el percentatge d'encerts i el nombre de components principals seleccionats per construir el model. Els resultats s'han presentat mitjançant gràfics de dispersió en dues dimensions i s'ha aplicat el mètode matemàtic dels  $k$  veïns més propers ( $k$ NN) per a la identificació de les mostres del conjunt de predicció.

Cal remarcar que la diferència en el nombre de mostres de cada grup ha suposat una limitació en la construcció i validació dels models. Aquestes proporcions, però, no són fàcilment modificables, ja que es corresponen directament amb el que es troba habitualment en un catàleg d'acabats de qualsevol empresa de productes químics destinats a l'acabat de la pell.

Tenint present que la majoria de formulacions d'acabat contenen resines, en treballs posteriors s'ha plantejat ja la possible subclassificació del grup de les resines en tres subgrups; acríliques, uretans i butadiens.

Els sectors industrials de la impressió i de l'emalatge són exigents en les seves demandes d'acabats de paper, i per aquest motiu cal utilitzar processos i formulacions diverses. Així doncs, tant per al fabricant com per al client de la indústria paperera és molt útil disposar d'un sistema eficaç per controlar la qualitat i les característiques finals del paper acabat. **La darrera contribució d'aquesta tesi ha estat el desenvolupament d'un mètode per a l'estudi de l'acabat del paper, utilitzant les espectroscòpies FTIR i NIR per al registre dels espectres de les mostres i tractant la informació matemàticament amb CVA, prèvia reducció de variables amb PCA, i amb ECVA. La taxa d'èxits obtinguda en la classificació de les mostres de predicció externa ha posat de manifest que ambdues tècniques espectrofotomètriques acoblades a aquests mètodes quimiomètrics de classificació, permeten una identificació directa i immediata del tipus d'acabat del paper, sense cap tipus de tractament previ de la mostra.**

Per realitzar l'estudi es parteix d'un ampli grup de mostres de paper amb distints tipus d'acabat (estucats, alta brillantor i offset) que han estat proporcionades per empreses del sector paperer. S'ha obtingut la informació espectral de les mostres utilitzant

l'espectroscòpia FTIR treballant amb un mòdul d'ATR i l'espectroscòpia NIR mitjançant una sonda de fibra òptica. Les diferències en els tipus d'acabat proporcionen al paper distintes propietats físiques i químiques, que es tradueixen en diferències espectrals rellevants. En comparar els espectres FTIR i NIR de les mostres, s'han observat majors desigualtats entre les bandes d'absorció dels espectres FTIR, ja que aquestes proporcionen més informació sobre els grups funcionals dels components que constitueixen la capa d'acabat. En els espectres NIR aquestes bandes apareixen molt més solapades.

S'han utilitzat l'Anàlisi de Components Principals (PCA) i l'Anàlisi de Variables Canòniques (CVA i ECVA) com a tècniques quimiomètriques de classificació i s'ha aplicat el mètode matemàtic dels  $k$  veïns més propers ( $k$ NN) per a la identificació de les mostres del conjunt de predicció.

Cal tenir present que la CVA implica una reducció prèvia de variables que s'ha realitzat mitjançant PCA. Per a l'elecció del nombre de variables que cal retenir s'ha aplicat *leave-one-out cross-validation* als conjunts de calibratge, i s'ha establert la relació entre el nombre de components principals utilitzats i el nombre d'errors en la predicció de les mostres.

L'ECVA permet reduir directament les dimensions del problema, evitant així l'aplicació prèvia d'un sistema matemàtic de reducció de dimensions. Aquest mètode ajusta el model de calibratge seleccionant el nombre òptim de components de PLS mitjançant *leave-one-out cross-validation*. Durant el calibratge, l'ECVA calcula el nombre òptim de components de PLS que cal retenir.



## REFERÈNCIES

---

- 1 J.M. Adzet i Col., *Química técnica de tenería*, Igualada, 1985.
- 2 J.M. Adzet i Col., *Tecnología del cuero*, Vol 4, Ediciones Cícero, Igualada, 1995.
- 3 J.M. Morera, J. Soler, *Processos de la indústria adobera*, Conferència presentada en el Curs de Medi Ambient de l'EUETII-ESAI, 1993.
- 4 E. Gratacós, J. Boleda, M. Portavella, J. M. Adzet, G. Lluch, *Tecnología química del cuero*, Barcelona, 1962.
- 5 A. Rivera, J. F. Hernández, *Manual de defectos en cuero*, CIATEG, 1991.
- 6 J. Soler, *Procesos de curtidos*, EUETII-ESAI, Igualada, 2000.
- 7 J. Gregori, E. Gratacós, X. Bunyol, J. García Brufau, J. Soler, A. Trius, *Bol. AQEIC* **36** (1985) 243.
- 8 J. Soler, *Bol. AQEIC* **36** (1985) 250.
- 9 P.J. Waters, S.M. Price, *JSLTC* **75** (1991) 197.
- 10 F. Valero, J. Cot, C. Solá, *Bol. AQEIC* **43** (1992) 240.
- 11 R. Palop, *Bol. AQEIC* **45** (1994) 112.
- 12 R. Palop, *Bol. AQEIC* **45** (1994) 152.
- 13 M. Breitsamer, R. Geissler, M. Trenkwalder, Th. Böhme, *World Leather* **10** (1997) 65.
- 14 R. Palop, *Bol. AQEIC* **48** (1997) 109.
- 15 A. Marsal, A. M. Manich, A. Fernández, P.J. Celma, J. Cot, *JSLTC* **83** (1999) 316.
- 16 R. Palop, A. Marsal, J. Cot, *JSLTC* **84** (2000) 170.
- 17 J.M. Morera, *Química técnica de curtición*, EUETII-ESAI, Igualada, 2000.
- 18 G. Lampard, *JSLTC* **78** (1994) 119.
- 19 R.M. Koppenhoefer, C. Retzsch, *JALCA* **35** (1940) 78.
- 20 A. Küntzel, T. Steinkopff, *Gerberei –Chemisches Taschenbuch*, West Germany 6<sup>th</sup> edn., 1955.
- 21 D.H. Stamp, *JALCA* **69** (1974) 290.
- 22 H.B. Merrill, *JALCA* **46** (1951) 609.
- 23 J.A. Panford, P.C. Williams, J.M. deMan, *JAOCS* **65** (1988) 10.



- 
- 24 R.A. Hartwing, C.R. Hurburgh, *JAOCS* **67** (1990) 7.
- 25 Tesuo Sato, Sumio Kawano, Mutsuo Iwamoto, *JAOCS* **68** (1991) 11.
- 26 A.M.C. Davies, A. Garrido, *The Proceeding of NIR-2003*, NIRpublications, 2004.
- 27 J.F. Van Staden, *Pure Appl. Chem.* **71(12)** (1999) 2303.
- 28 J. Workman Jr., D.J. Veltkamp, S. Doherty, B.B. Anderson, K.E. Creasy, M. Koch, J.F. Tatera, A.L. Robinson, L. Bond, L.W. Burgess, G.N. Bokerman, A.H. Ullman, G.P. Darsey, F. Mozayeni, J.A. Bamberger, M.S. Greenwood, *Anal. Chem.* **71** (1999) 121R.
- 29 M.J. Donkin, J. Pearce, *JSLTC* **79** (1995) 8.
- 30 M. Blanco, T. Canals, J. Coello, J. Gené, H. Iturriaga, S. Maspoch, *Bol. AQEIC* **49** (1998) 117.
- 31 M. Blanco, T. Canals, J. Coello, R. Gasca, J. Gené, H. Iturriaga, S. Maspoch, *JSLTC* **83** (1999) 204.
- 32 M. Blanco, T. Canals, J. Coello, J. Gené, H. Iturriaga, S. Maspoch, D. Rey, *Proceedings of the XXV IULTS Congress, Science in Leather*, SLP-7, 1999.
- 33 D. Plate, *Leder & Häute Markt* **2** (2000) 25.
- 34 A. Bacardit, Ll. Ollé, *El acabado del cuero*, EUETII-ESAI, Igualada, 2000.
- 35 J.M. Adzet i Col., *Acabado de la piel*, AQEIC, Barcelona, 1988.
- 36 D.H. Parker, *Tecnología de los recubrimientos de superficies*, Urmo, Bilbao, 1978.
- 37 J. Estévez, A.M. Casanovas, P. de la Morena, E. Solanas, C. Yuste, *Bol. AQEIC* **12** (1986) 481.
- 38 J. Estévez, A. M. Casanovas, P. de la Morena, E. Solanas, C. Yuste, *Bol. AQEIC* **1** (1987) 1.
- 39 B. Naviglio, A. Cozzolino, *CPMC* **69(2)** (1993) 79.
- 40 J. J. Guzmán, M. C. Sandoval, G. Araiza, J. L. Aranda, *CPMC* **80(3)** (2004) 155.
- 41 R. Grae, *Pulp & Paper* **1** (2007) 5.
- 42 G.A. Smook, *Manual para técnicos de pulpa y papel*, Tappi Press, Atlanta, 1990.
- 43 J.A. García, *Fibras papeleras*, Ediciones UPC, Barcelona, 2007.
-

- 44 J.M. Fernández, *El papel y otros soportes de impresión*, Edicions Fundació Indústries Gràfiques, Barcelona, 2000.
- 45 J.P. Casey, *Pulp and paper*, John Wiley & Sons, 1983.
- 46 M. Kouris, M.J. Kocurek, *Coating, Converting and Specialty Processes*, Vol. 8, Joint Textbook Committee of the Paper Industry, 1990.
- 47 J. Vyörykkä, A. Fogden, J. Daicic, M. Ernstsson, A.S. Jääskeläinen, *Proceedings of the Advanced Coating Fundamentals Symposium*, Turku, Finland, February 8-10, Tappi, 2006.
- 48 J.J. Workman, *Appl. Spectr. Rev.* **34(1&2)** (1999) 1.
- 49 B.B. Sitholé, *Anal. Chem.* **67** (1995) 87R.
- 50 J.J. Workman, *Appl. Spectr. Rev.* **36(2&3)** (2001) 139.
- 51 J. Pan, K.L. Nguyen, *Anal. Chem.* **79(6)** (2007) 2259.
- 52 T. Trafela, M. Strli, J. Kolar, D.A. Lichtblau, M. Anders, D.P. Mencigar, B. Pihlar, *Anal. Chem.* **79(16)** (2007) 6319.
- 53 S. Tsuchikawa, *Appl. Spectr. Rev.* **42(1)** (2007) 43.
- 54 J. Havermans, H.A. Aziz, N. Fenders, *Restaurator* **26(3)** (2005) 172.
- 55 L. Dolmatova, C. Ruckebusch, N. Dupuy, J.P. Huvenne, P. Legrand, *Chemometr. Intell. Lab. Syst.* **16** (1997) 125.
- 56 M.T. Bona, J.M. Andrés, *Talanta* **74(4)** (2008) 998.
- 57 J.S. Câmara, M.A. Alves, J.C. Marques, *Talanta* **68(5)** (2006) 1512.
- 58 S. López-Feria, S. Cárdenas, J.A. García-Mesa, M. Valcárcel, *Talanta* **75(4)** (2008) 937.
- 59 D. Anderson, *Anal. Chem.* **73** (2001) 2701.
- 60 M. Praisler, I. Dirinck, J.F. van Bocxlaer, A.P. de Leenheer i D.L. Massart, *J. Anal. Toxicol.* **25(1)** (2001) 45.
- 61 N. Ragunathan, K.A. Krock, C. Klawun, T.A. Sasaki, C.L. Wilkins, *J. Chromatogr. A* **856(1-2)** (1999) 349.
- 62 B. Dion, M. Ruzbie, F.R. van de Voort, A.A. Ismail, J.S. Blais, *Analyst* **119** (1994) 1765.

- 
- 63 F.R. van de Voort, J. Sedman, A.A. Ismail, *Food Chem.* **48** (1993) 213.
- 64 F.R. van de Voort, J. Sedman, G. Emo, A.A. Ismail, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **75** (1992) 780.
- 65 V. Bellon-Maurel, C. Vallat, D. Goffinet, *Appl. Spectrosc.* **49** (1995) 556.
- 66 V. Bellon-Maurel, C. Vallat, D. Goffinet, *Appl. Spectrosc.* **49** (1995) 563.
- 67 B.G. Osborne, T.Fearn, P.H. Hindle, *Practical NIR Spectroscopy with Applications in Food and Beverage Analysis, 2<sup>nd</sup> edn*, Longman Scientific & Technical, Harlow, Essex, UK, 1993.
- 68 D.A. Burns, E.W. Ciurczak, *Handbook of Near-infrared analysis, Practical spectroscopy series*, Vol. 13, Marcel Dekker Inc., New York, 1992.
- 69 J. Fahrenfort, *Spectrochim. Acta* **17** (1961) 698.
- 70 W. Herschel, *Philos. Trans. R. Soc. London* **90(XIII)** (1800) 255.
- 71 G.S. Birth, *Agricul. Mark* **2** (1957) 2.
- 72 G.S. Birth, K.H. Norris, *Food Technol.* **12** (1958) 592.
- 73 M. Blanco, J. Coello, H. Iturriaga, S. MasPOCH, C. de la Pezuela, *Analyst* **123** (1998) 135R.
- 74 J.D. Kirsch, J.K. Drennen, *Appl. Spectrosc. Rev.* **30** (1995) 139.
- 75 B.F. MacDonald, K.A. Prebble, *J. Pharm. Biomed. Anal.* **11** (1993) 1077.
- 76 K.I. Hildrum, T. Isaksson, T. Naes, A. Tandberg, *Near infra-red Spectroscopy*, Ellis Horwood, 1992.
- 77 R.F. Goddu, *Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation*, Reilly Ch. N, Interscience, New York, 1960.
- 78 A.S. Bonanno, P.R. Griffiths, *Appl. Spectrosc.* **49(11)** (1995) 1590.
- 79 United States Patent. Patent Number 4.286.327, 1981.
- 80 D.A. Burns, E.W. Ciurczak, *Handbook of Near-infrared Analysis*, Marcel Dekker Inc., New York, 2001.
- 81 United States Patent. Patent Number 3.861.788, 1973.
- 82 United States Patent. Patent Number 4.082.462, 1976.
-

- <sup>83</sup> H.H. Willard, L.L. Merritt Jr., J.A. Dean, F.A. Settle Jr., *Métodos Instrumentales de Análisis*, Grupo Editorial Iberoamérica, México D.F., 1991.
- <sup>84</sup> P. Herbrechtsmeier, *Chem. Ing. Tech.* **59** (1987) 637.
- <sup>85</sup> P. Kubelka, F. Munk, *Z. Tech. Phys.* **12** (1931) 593.
- <sup>86</sup> M. Blanco, J. Coello, H. Iturriaga, S. Maspoch, C. de la Pezuela, *Appl. Spectrosc.* **51(2)** (1997) 240.
- <sup>87</sup> H.L. Mark, D. Tunnel, *Anal. Chem.* **57** (1985) 1449.
- <sup>88</sup> D.L. Massart, B.G.M. Vandeginste, S.N. Deming, Y. Michotte, L. Kaufman, *Chemometrics: a textbook*, Elsevier, Amsterdam, 1988.
- <sup>89</sup> S. Wold, *Kemiometri-Kemi och tillämpad matematik* **206** (1974), reproduït en *J. Chemometrics* **1** (1987) 6.
- <sup>90</sup> S. Wold, *Kemisk Tidkrift* **34** (1972).
- <sup>91</sup> S. Wold, *Svensk Naturvetenskap* (1974).
- <sup>92</sup> B.R. Kowalski, *Chem. Inform. & Comp. Sci.* **15** (1975) 201.
- <sup>93</sup> B.R. Kowalski, R. Brown, B.G.M. Vandegiste, *J. Chemometrics* **1** (1987) 1.
- <sup>94</sup> M.A. Sharaf, D.L. Illman, B.R. Kowalski, *Chemometrics*, Wiley, New York, 1986.
- <sup>95</sup> R. Carlson, *Design and Optimization in Organic Synthesis*, Elsevier, Amsterdam, 1992.
- <sup>96</sup> J.K. Kresta, J.F. McGregor, Th.E. Merlin, *Can. J. Chem. Eng.* **69** (1991) 35.
- <sup>97</sup> L.J. Wise, L. Ricker, B.R. Kowalski, *Pro. Contr. Qual.* **1** (1990) 41.
- <sup>98</sup> P.M. Kroonenberg, *Three-mode principal component analysis*, DSWO Press, Leiden, 1983.
- <sup>99</sup> C.F. Christ, *Econometric Models and Methods*, Wiley, New York, 1966.
- <sup>100</sup> M.B. Seasholtz, B. Kowalski, *Anal. Chim. Acta* **277** (1993) 165.
- <sup>101</sup> S.C. Cruz, G. Rothenberg, J.A. Westerhuis, *Anal. Chem.* **77(7)** (2005) 2227.
- <sup>102</sup> K.R. Beebe, R.J. Pell, M.B. Seasholtz, *Chemometrics: A Practical Guide*, In: K.R. Beebe, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1998.

- 
- <sup>103</sup> D.L. Massart, B.G.M. Vandeginste, L.M.C. Buydens, S.P. De Jong, J. Lewi, J. Smeyers-Verbeke, *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part B*, Ed. by B.G.M. Vandeginste and S.C. Rutan, Elsevier, 1998.
- <sup>104</sup> J.E. Jackson, *User's Guide to Principal Components*, Wiley, New York, 1991.
- <sup>105</sup> S. Wold, K. Esbensen, P. Geladi, *Chemom. Int. Lab. Syst.* **2** (1987) 37.
- <sup>106</sup> H. Wold, *Multivariate Analysis*, Ed. Krishnaiah, P. R. Academic Press, New York, 1966.
- <sup>107</sup> CAMO AS, *The Unscrambler, User's Guide*, 1996.
- <sup>108</sup> R.A. Johnson, D.W. Wichern, *Applied Multivariate Statistical Analysis 6th edn.*, Englewood Cliffs, New Jersey, 2007.
- <sup>109</sup> L.A. Berrueta, R.M. Alonso-Salces, K. Héberger, *J. Chromatogr. A* **1158(1-2)** (2007) 196.
- <sup>110</sup> L. Nørgaard, R. Bro, F. Westad, S. B. Engelsen, *J. Chemometr.* **20(8-10)** (2006) 425.
- <sup>111</sup> H. Yanga, J. Irudayaraj, M.M. Paradkar, *Food Chem.* **93(1)** (2005) 25.
- <sup>112</sup> M.M. Paradkar, J. Irudayaraj, *Food Chem.* **76(2)** (2002) 231.
- <sup>113</sup> M.M. Paradkar, S. Sivakesava, J. Irudayaraj, *J. Sci. Food Agric.* **83(7)** (2003) 714.
- <sup>114</sup> W.J. Krzanowski, *Principles of Multivariate Analysis. A User's Perspective 2<sup>nd</sup> edn.*, Oxford University Press, New York, 2000.
- <sup>115</sup> L. Nørgaard, R. Bro, F. Westad, S.B. Engelsen, *J. Chemometr.* **20** (2006) 425.
- <sup>116</sup> L. Nørgaard, G. Soletormos, N. Harrit, M. Albrechtsen, O. Olsen, D. Nielsen, K. Kampmann, R. Bro, *J. Chemometr.* **21** (2007) 451.
- <sup>117</sup> D. Coomans, D.L Massart, *Anal. Chim. Acta* **136** (1982) 15.
- <sup>118</sup> D. Coomans, D.L Massart, *Anal. Chim. Acta* **138** (1982) 153.
- <sup>119</sup> E.V. Thomas, D.M. Haaland, *Anal. Chem.* **62** (1990) 1091.
- <sup>120</sup> N. Draper, H. Smith. *Applied Regression Analysis*, 2<sup>nd</sup> edn., Wiley, New York, 1981.
- <sup>121</sup> H. Martens, T. Naes. *Multivariate Calibration*, Wiley, New York, 1991.
- <sup>122</sup> B.G.M. Vandeginste, *Multivariate Prediction and Calibration en Scuola Europea di Chemiometria, Garnano*, Vol. 2, M. Forina, Università di Genova, 1990.
- <sup>123</sup> J. Joliffe, *Appl. Stat.* **31** (1982) 300.
-

- <sup>124</sup> J.M. Sutter, J.H. Kalivas, P.M. Lang, *J. Chemometr.* **6** (1992) 217.
- <sup>125</sup> H. Wold, *Soft Modeling by Latent Variables; the Non-linear Iterative Partial Least Squares Approach, en Perspectives in Probability and Statistics, Papers in Honour Of M. S. Bartlett*, Ed. J. Gani, Academic press, London, 1975.
- <sup>126</sup> M. Sjöström, S. Wold, W. Lindberg, J.A. Persson, H. Martens, *Anal. Chem. Acta* **150** (1983) 61.
- <sup>127</sup> J.J. Kelly, C.H. Barlow, M. Jinguji, J.B. Callis, *Anal. Chem.* **61** (1989) 313.
- <sup>128</sup> D.C. Baxter, J. Dehman, *Spectrochim. Acta, Part B*, **45** (1990) 481.
- <sup>129</sup> A. Henrion, R. Henrion, G. Henrion, F. Scholz, *Electroanalysis* **2** (1990) 309.
- <sup>130</sup> B. Norden, B. Berg, *Soil Biol. Biochem.* **22** (1990) 271.
- <sup>131</sup> P.H. Garthwaite, *J. Am. Stat. Assoc.* **89** (1994) 122.
- <sup>132</sup> M. Stone, *J. R. Stat. Soc., Ser. B* **36** (1974) 111.
- <sup>133</sup> M. Stone, R.J. Brooks, *J. R. Stat. Soc., Ser. B* **52** (1990) 237.
- <sup>134</sup> S. Wold, *Technometrics* **20** (1978) 397.
- <sup>135</sup> M. Marjoniemi, *JSLTC* **79** (1995) 41.
- <sup>136</sup> M. Marjoniemi, E. Mäntysalo, *JALCA* **87** (1992) 249.
- <sup>137</sup> D.C. Shelly, E.M. Brown, *JALCA* **94** (1999) 315.
- <sup>138</sup> M. Blanco, T. Canals, J. Coello, J. Gené, H. Iturriaga, S. Maspoch, *JSLTC* **80** (1996) 110.
- <sup>139</sup> M. Blanco, T. Canals, J. Coello, J. Gené, H. Iturriaga, S. Maspoch, *Anal. Chim. Acta* **419** (2000) 209.
- <sup>140</sup> M. Blanco, T. Canals, J. Coello, J. Gené, H. Iturriaga, J. Jumilla, S. Maspoch, *JSDC* **113** (1997) 311.
- <sup>141</sup> M. Blanco, T. Canals, J. Coello, J. Gené, H. Iturriaga, S. Maspoch, K. Mora, *JSLTC* **83** (1999) 96.
- <sup>142</sup> *JSLTC* **49** (1965) 8.
- <sup>143</sup> *JSLTC* **49** (1965) 10.
- <sup>144</sup> D. Plate, H. Geissler, *Leder & Häute Markt* **6** (2003) 30.

- <sup>145</sup> R. Cantero, T. Canals, H. Iturriaga, *Talanta* **71** (2007) 1690.
- <sup>146</sup> W.F. McClure, *J. Near Infrared Spec.* **11** (2003) 487.
- <sup>147</sup> P. Geladi, *Spectrochim. Acta B* **58** (2003) 767.
- <sup>148</sup> P. Geladi, B. Sethson, J. Nyström, T. Lillhonga, T. Lestander, J. Burger, *Spectrochim. Acta B* **59** (2004) 1347.
- <sup>149</sup> J. Workman Jr., M. Koch, D. Veltkamp, *Anal. Chem.* **77** (2005) 3789.
- <sup>150</sup> J. Workman Jr., M. Koch, D. Veltkamp, *Anal. Chem.* **79** (2007) 4345.
- <sup>151</sup> L. Juan, L. Fei, *Jisuanji Yu Yingyong Huaxue* **24 (2)** (2007) 247.
- <sup>152</sup> European Declaration on Paper Recycling 2011–2015, European Recovered Paper Council, 2011.
- <sup>153</sup> B.B. Sitholé, *Anal. Chem.* **67** (1995) 87R.





# ANNEXOS

---

- Annex I.** Near infrared reflectance spectroscopy as a tool for the control of sheep leather defatting.
- Annex II.** Characterization of leather finishing by IR spectroscopy and canonical variate analysis.
- Annex III.** Characterization of paper finishes by use of infrared spectroscopy in combination with canonical variate analysis.
- Annex IV.** Potential of infrared spectroscopy in combination with extended canonical variate analysis for identifying different paper types.



# **ANNEX I**

## **NEAR INFRARED REFLECTANCE SPECTROSCOPY AS A TOOL FOR THE CONTROL OF SHEEP LEATHER DEFATTING**

---

**R. Cantero, T. Canals and H. Iturriaga**

Talanta **71** (2007) 1690-1695



## Near infrared reflectance spectroscopy as a tool for the control of sheep leather defatting

R. Cantero<sup>b</sup>, T. Canals<sup>b</sup>, H. Iturriaga<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> *Departament de Química, Unitat de Química Analítica, Universitat Autònoma de Barcelona, E-08193 Bellaterra, Spain*

<sup>b</sup> *EUETII, L'Escola d'Adoberia, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, Spain*

Received 16 January 2006; received in revised form 26 July 2006; accepted 1 August 2006

Available online 15 September 2006

### Abstract

The fat content is one of the variables to be controlled by the tanning industry with a view to obtaining leather for various commercial purposes. Ensuring the production of quality leather products frequently entails using some defatting treatment, particularly when the raw skin is rich in natural fat. The official method for determining fat in leather, IUC 4, is rather slow; also, it uses polluting reagents and involves powdering samples for Soxhlet extraction with low-polarity solvents. The combination of NIR diffuse reflectance spectroscopy as implemented with a fibre-optic probe and multivariate calibration is probably the best choice for the direct determination of fat in leather and the monitoring of leather defatting.

In this work, a method for the determination of fat in leather and the control of the defatting process in an expeditious manner and with no sample treatment was developed. Defatting tests were conducted on leather specimens from lambs of various breeds and origins in order to span as wide as possible a range of variability in their properties and natural fat content. The NIR spectra used to construct the calibration matrices were recorded directly on the leather samples prior to and after defatting. Fat contents were determined by partial least-squares regression (PLSR), using the values obtained with the official method as references. Notwithstanding the complex nature of leather, the calibration models used provided good external predictions: the largest overall relative error, obtained by using a single calibration matrix for natural and defatted specimens, was 10%. The proposed method is therefore an advantageous alternative to the official method.

© 2006 Published by Elsevier B.V.

*Keywords:* Control leather defatting; NIR; Multivariate analysis

### 1. Introduction

The increasing demand for environmental friendliness and expeditiousness in control analyses has raised the need to replace polluting and slow procedures with faster, environmentally benign alternatives. The classical methods of analysis employed by the tanning industry usually entail the prior separation of the different components of the specimen to be analysed; this hinders automation of the process and results in a low throughput. The use of spectroscopic techniques is proposed as an alternative in different studies [1–7].

The tanning industry uses various types of leather of variable origin and containing also variable amounts of fat. Ensuring quality in a finished leather product entails minimizing the fat content in the raw material. Defatting treatments are intended

to remove most natural fat from leather or distribute it evenly throughout so that it will not interfere with the tanning process.

Fat is unevenly distributed in leather; in fact, it is present at higher concentrations in some body regions such as the neck, spine and butt; also, the distribution of fat is only relatively symmetric with respect to the spine. Finally, no two leather specimens contain the same amount of fat, even if they come from animals of the same breed and origin [8].

For the above-described reasons, fat in leather is among the parameters most frequently determined in quality control analyses by the tanning industry. The official method for this purpose uses an extraction process that exploits the solubility of fat in low-polarity solvents [9]. The term “fat” as used by the tanning industry encompasses a wide variety of substances; some are scarcely polar or non-polar, whereas others (e.g. fatty acids) contain some polar group in their structures. A non-polar solvent extracts most fatty substances from leather; some polar compounds and others that bind easily to leather remain in it after extraction, however. The solvents used may also extract other,

\* Corresponding author. Tel.: +34 93 5811012; fax: +34 93 5812379.  
E-mail address: [hortensia.iturriaga@uab.es](mailto:hortensia.iturriaga@uab.es) (H. Iturriaga).

non-fat substances. As a result, the amount of fat determined is only an estimate of that actually present in leather [10]. A number of authors have studied the conditions required to thoroughly extract fat from leather [11–13] and concluded that accurately determining its fat content is very difficult. Other authors have proposed alternative techniques such as the use of supercritical fluid extraction combined with on-line piezoelectric detection but with little success [14].

The shortcomings of the official method of analysis and the need to use fast analytical procedures led us to explore the potential of NIR spectroscopy for controlling the defatting of sheep skin during the manufacturing of tanned leather from it.

The NIR spectroscopy–multivariate analysis couple is emerging as a powerful tool for process control [15] in such varied fields as biotechnology; earth science; mineralogy; environmental monitoring; and the chemical, agricultural food, clinical chemical, medical, petrochemical, pharmaceutical, polymer, surface analysis and leather tanning [16–20] industries.

In this work we are trying to establish a method that will enable both to determine fat and to control the degreasing process in sheepskins by using NIR diffuse reflectance spectroscopy and by the chemiometric treatment of information. When diffuse reflectance measurements are carried out, the use of a fibre optic sound allows to register the NIR spectre directly on the skin without any previous treatment on the sample. This results in considerable time savings and avoids the use of polluting chemicals.

## 2. Experimental

### 2.1. Apparatus and software

Mechanical boiler methacrylate rolls from Salvador Moret (Valencia, Spain) were used to depickle and repickle leather specimens. Simplex rolls from Inoxvic C.B. (Barcelona, Spain) equipped with temperature control and an alternating rotation mechanism were used to conduct laboratory defatting tests. Soxhlet extractor for sample fat extraction with methylene chloride.

Near infrared spectra were recorded on a NIRSystems 6500 spectrophotometer from Perstop Analytical (Silver Spring, MD) equipped with a reflectance detector and an AP6641 ANO4P fibre-optic probe. The instrument was originally governed by the software NSAS v. 3.52 and is currently controlled via Vision v. 2.22; both allow NIR spectra to be acquired and processed.

Powdered leather samples were homogenized in a Turbula® Type T2C shaker from WAB (Basel, Switzerland).

Data were processed using the PLS1 algorithm in Unscrambler v. 7.5, from CAMO (Trondheim, Norway).

### 2.2. Reagents

The universal reagents used included sodium chloride, sodium bicarbonate, sodium sulphide, calcium hydroxide, formic acid and freshly distilled methylene chloride. The specific reagents employed were Remolgan (oxyethylenated fatty alcohol) and Relugan GTW (glutaraldehyde).

### 2.3. Skin processing

The operations required to dehair the skins, which were preserved by pickling, are summarized in Table 1.

As noted earlier, the defatting operation is intended to remove as much natural fat as possible from the leather or to distribute it evenly in it so that it will not interfere with the leather production process. Table 2 describes the steps of the defatting process.

### 2.4. Samples

The leather specimens used were obtained from lambs of various breeds and origin in order to span as wide as possible a natural fat content range. The initial set consisted of nine skins of which three were from Australian, three from Spanish entrefino and three from Spanish merino lambs. All were hair-on and pickled. Three other, dehaired, pickled skins from Russian lambs were subsequently incorporated to the study.

Table 1  
Steps of the dehairing process

Depickling (1)	Unhairing (2)	Repickling (3)	Drying (4)
500% H <sub>2</sub> O	Prepare Na <sub>2</sub> S–Ca(OH) <sub>2</sub> paste	500% H <sub>2</sub> O	Hang samples
50% NaCl	Apply to skin (on flesh side)	50% NaCl	Dry 2 days
Rotate to complete dissolution	Allow to stand for 3–4 h	Rotate to complete dissolution	
Load skin specimens	Unhairing	Load skin samples	
Rotate 10 min	Place samples in a bath containing 500% H <sub>2</sub> O and 0.5% Na <sub>2</sub> S	Rotate 30 min	
Stop 1 h	Allow to stand overnight	3% HCOOH	
Rotate 1 min	Wash with abundant water (rotate)	Rotate 3 h	
3% NaHCO <sub>3</sub>	Repeat washing operation three times	Allow to stand overnight (pH 3.5)	
Rotate 15 min		Empty bath and hand-squeeze skin	
Stop 2 h			
Check pH (6.5–7)			
Empty bath			
Wash with abundant water (rotate 10 min)			
Repeat washing operation three times			
Empty bath and hand-squeeze skin			

The proportions used in steps 1 and 2 are referred to salted raw skin weight; those employed in step 3, to dehaired skin weight.

Table 2  
Steps of the defatting process

Soaking (5)	Pre-tanning (6)	Defatting (7)	Washing (8)	Repickling (9)	Drying (10)
400% H <sub>2</sub> O 60 g NaCl/L	5% Relugan GTW Rotate 30 min	100% H <sub>2</sub> O at 40 °C Remolgan ROI <sup>a</sup>	200% H <sub>2</sub> O at 40 °C Rotate 20 min	500% H <sub>2</sub> O 50% NaCl	Hang samples Dry 2 days
Rotate to complete dissolution	1–2% NaHCO <sub>3</sub> Rotate 2 h	Rotate 30 min	Empty bath	Rotate 10 min	
Load samples	Rotate 2 h	200% H <sub>2</sub> O at 40 °C	200% H <sub>2</sub> O at 30 °C	2% HCOOH	
Allow to stand for 1–2 h	Empty bath	Rotate 20 min	Rotate 20 min	Rotate 3 h	
0.1% Remolgan ROI		Empty bath	Empty bath	Allow to stand overnight	
Rotate 1 h			200% H <sub>2</sub> O at 20 °C Rotate 20 min Empty bath	Empty bath	

Proportions are referred to pelt weight.

<sup>a</sup> The proportion of surfactant (X) applied to the different samples in order to span a broad enough fat concentration range was 5–15%. Some samples required repeating the defatting step (7) and the subsequent washing operations.

Each skin was dehaired if required and top, bottom and side portions were cut off to obtain a rectangular piece that was split into samples approximately 45 g in weight for the tests and defatting process (see Fig. 1).

The 12 skins were used to prepare a total of 31 samples that differed between one another since, as noted in the introduction, each individual skin need not be uniform throughout. Each sample was designated with a letter and two digits. The letter denoted the race of the animal (*viz.* m for merino, e for entrefino, a for Australian and r for Russian lambs), the first digit the number assigned to each skin and the second that given to each sample from the same skin.

The amount of extractable fat in each sample prior to and after defatting was determined using the official method and the NIR spectra for the sample (both as such and after powdering).

Difference in fat content along the spine were offset as follows: each sample was used to obtain one strip at the top and another at the bottom that were ground jointly according to the IUC 3 standard [21]. The powder thus obtained was used to record a NIR spectrum and quantify natural fat, using the official method for this purpose (IUC 4) [9].

The remaining, central portion of each sample was used to directly record a NIR spectrum for the leather prior to defatting. Then, the portion was defatted to record a new NIR spectrum and determine extractable fat using the official method.

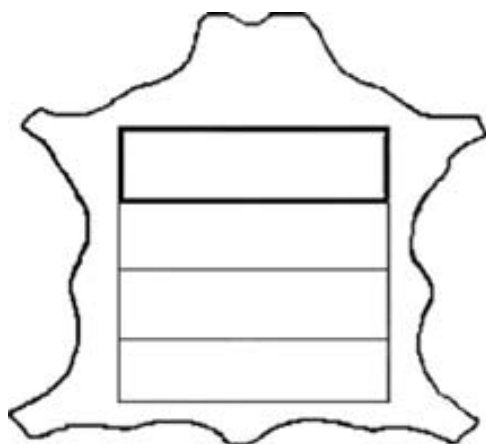


Fig. 1. Scheme of the sampling procedure.

### 2.5. Reference method (IUC 4)

The fat content in leather is determined by extraction, which is facilitated by the solubility of fat in low-polarity solvents. In order to maximize efficiency, the process is performed in a continuous manner in a Soxhlet extractor at a high temperature.

An amount of  $5 \pm 0.01$  g of powdered leather was used to evenly fill a cellulose cartridge and covered with a thin cotton layer. The extraction flask was dried by heating at  $102 \pm 2$  °C for 30 min in the presence of two glass beads, and weighed after cooling in a desiccator. The leather powder was extracted with methylene chloride and, after at least 30 applications, the solvent containing the extract was distilled. Then, the flask was dried at  $102 \pm 2$  °C for 4 h; if any water drops were visible, a volume of 1–2 mL of ethanol was added to facilitate thorough moisture removal. At that point, the flask was allowed to cool in a desiccator and weighed. This was followed by redrying in a stove for 1 h, cooling and weighing. The process was repeated to weight constancy. All analyses were carried out in duplicate.

### 2.6. Recording of NIR spectra

Near infrared reflectance spectra were recorded with a fibre-optic probe over the wavelength range 1100–2500 nm, using an average of 32 scans. Their first and second derivatives were then calculated.

The spectrum for each leather sample was obtained as the average of 12 recordings made by placing the fibre-optic probe at different points on the surface. That for each powdered sample was the average of three recordings obtained following homogenization of the powder.

Figs. 2 and 3 show the spectra directly recorded on the surface of four leather samples from the four lamb breeds studied.

### 2.7. Processing of data

In this work, we studied leather samples prior to and after defatting, and also the two as a whole. In addition, samples were examined as such and after powdering.

The determination of leather fat was based on the use of partial least-squares regression (PLSR) for calibration.

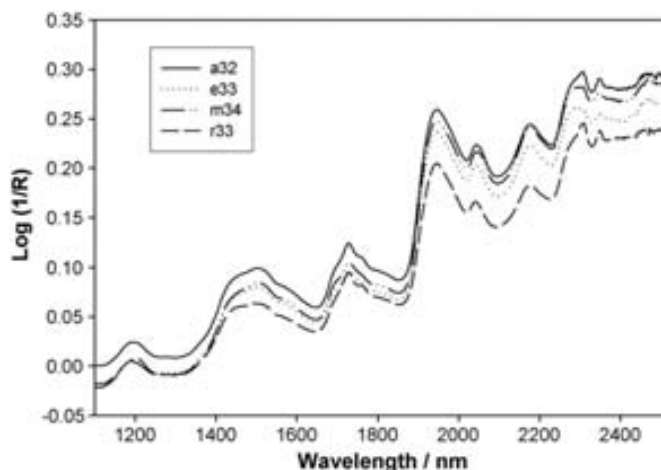


Fig. 2. NIR spectra for samples a32, e33, m34 and r33 as recorded directly on the leather surface prior to defatting.

The values provided by the official methods were used as references.

Spectra were recorded over the wavelength range 1100–2200 nm. Both absorbance, first-derivative and second-derivative data were examined.

Each data matrix was split into a calibration set and an external prediction set. The data used were centred and unscaled. Models were constructed by cross-validation, using as many segments as samples were included in the calibration set to calculate the mean square error of cross-validation (MSECV).

The number of PLS factors used in each calibration model was chosen in terms of the variation of MSECV in the region around the minimum in order to avoid overfitting.

The relative error of prediction for the external set, RSEP, was calculated from

$$\text{RSEP} (\%) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (c_{\text{REF}(i)} - c_{\text{NIR}(i)})^2}{\sum_{i=1}^n c_{\text{REF}(i)}^2}} \times 100$$

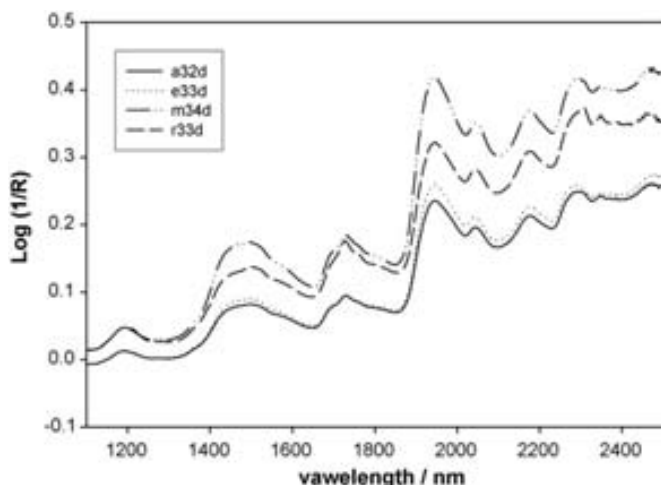


Fig. 3. NIR spectra for defatted samples a32d, e33d, m34d and r33d as recorded directly on the leather surface.

where  $c_{\text{REF}}$  is the reference concentration and  $c_{\text{NIR}}$  that calculated using the NIR model.

The percent leather fat contents provided by the PLSR method were plotted against those obtained with the reference method and data points fitted to a straight line. Once the regression line was obtained, the slope and intercept test was used to check for the absence of statistically significant differences between the responses of both methods at a significance level  $p < 0.05$ .

### 3. Results and discussion

The ability to record and chemometrically process multivariate analytical signals in a fraction of a second has allowed a number of industrial processes to be revisited. In this work, we established consistent, robust calibration sets with a view to the on-line decoding of the relevant information contained in analytical signals (specifically, the NIR spectra for natural and defatted sheep skin).

Constructing an appropriate calibration set entails using a minimum number of skin specimens from different sheep races. Each specimen was used to obtain natural samples of variable characteristics that were employed to construct the different data matrices for powdered and unpowdered natural and defatted skin.

As a rule, NIR signals and the reference analytical data matrices are incorporated into the internal library for the control analytical system. If, as was the case in this work, the quantitative control parameter is more responsive to a given chemical species present in variable proportions, choosing an appropriate calibration matrix and number of PLS components for it and the external prediction set requires carefully examining the binary plots of scores and loadings, and the total residual variance curve. Also, because the reference method was applied to a powdered sample and the aim was to control the fat content in natural and defatted skin, appropriate data matrices representing such situations must be examined with a view to confirming whether a single calibration matrix can be used to determine the fat content in both natural and defatted samples.

Table 3 shows the results provided by the reference method in the determination of the fat content in each sample prior to and after defatting. For each sample set, the reference values were used to select the calibration model best predicting the results for the samples in the external sets.

Each calibration model was constructed using the sample set selected via a PCA scatter plot. The development of a model consisted in check different spectral pretreatments, as well its combination with different spectral ranges. Once the calibration model was defined, its predictive ability was tested using the sample set not used during its development. The calibration models used were chosen in terms of predictive ability as reflected in their calibration and prediction errors, % RSE.

Fig. 4 shows the score plot obtained by a principal component analysis from second derivative spectra, with the selected cali-



Table 3  
Results provided by the reference method (IUC 4)

Sample	Extractable matter prior to defatting (% fat)	%Surfactant applied	Extractable matter after to defatting (% fat)
a21	8.3	15	6.6
a22	9.2	10	5.3
a23	8.2	5	4.0
a31	8.6	10	5.9
a32	9.3	15	5.8
a34	7.3	10	3.1
e11	5.7	15	5.0
e12	5.8	5	4.3
e13	5.7	15	4.9
e22	5.7	10	4.8
e23	5.7	10	3.9
e24	5.0	5	4.1
e32	6.4	10+10	4.4
e33	6.7	5+5	4.1
m11	7.4	5+5	4.7
m13	8.2	5	5.8
m15	7.3	5	5.0
m21	6.8	5+5	5.4
m22	6.1	15	5.1
m31	6.3	5	3.8
m32	5.6	5+5	4.5
m33	5.1	10	4.5
m34	5.6	10	3.3
r12	9.1	5	6.3
r13	9.0	5+5	4.5
r14	8.0	15	5.6
r21	7.4	15	6.4
r31	9.3	10+10	6.7
r32	12.2	5+5	8.2
r33	12.1	10+10	8.1
r34	10.3	5	8.3

bration and prediction sets, for the test series with unpowered all-samples. Fig. 5 shows the variation of MSECv as a function of the number of PLS factors for the entire body of samples (undefatted and defatted). Table 4 shows the selected models and the results they provided. The errors made in predicting the calibration samples were always comparable to the prediction errors

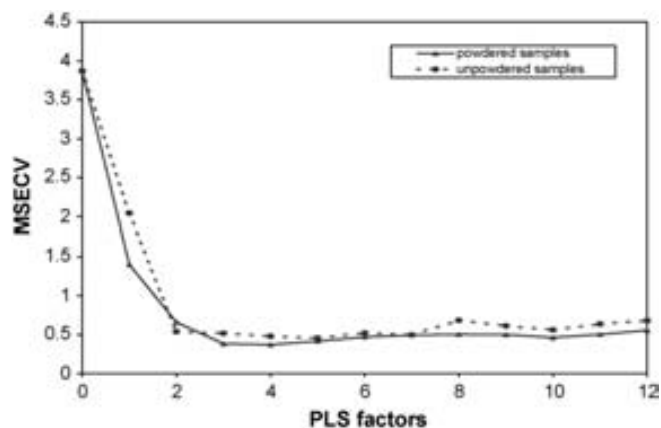


Fig. 5. Variation of MSECv with the number of PLS factors used as calculated from second-derivative spectra. Measurements were made on samples prior to and after defatting.

for the external samples; this confirms the absence of overfitting in the models.

Table 5 shows the figures of merit of the plots of NIR versus reference results for the calibration and prediction samples. Based on the slope and intercepts obtained, the differences between the two methods were not statistically significant, evaluated with joint confidence region test at the  $p < 0.05$  level.

Despite the complex nature of leather as a substrate, the multivariate treatment applied to the NIR spectra provided good results in all cases, the quantitation errors obtained being acceptable for the tanning industry.

The results were quite good, even in the third test series, which involved the analysis of all types of samples and where spectra were recorded directly on the leather. Consequently, the proposed method allows the fat content in undefatted and defatted leather to be accurately determined by directly recording NIR spectra with a fibre-optic probe and using a single calibration set encompassing all possible variability among leather samples. In summary, our method allows the highly expeditious, reliable determination of the fat content in leather and the efficiency of defatting procedures.

Table 4  
Relative standard errors for the calibration and prediction external sets

Sample state	Spectral mode	PLS components	RSEP (%)	RSEP (%)
Non-defatted leather <sup>a</sup>				
Powdered	Second-derivate	2	8.1	11.6
Unpowdered	Second-derivate	4	7.1	7.4
Defatted leather <sup>a</sup>				
Powdered	Second-derivate	3	9.0	9.5
Unpowdered	Second-derivate	4	9.7	10.5
All samples <sup>b</sup>				
Powdered	Second-derivate	3	8.3	11.8
Unpowdered	Second-derivate	4	8.3	9.9

<sup>a</sup> Calibration set 21 samples; prediction external set 10 samples.

<sup>b</sup> Calibration set 46 samples; prediction external set 16 samples.

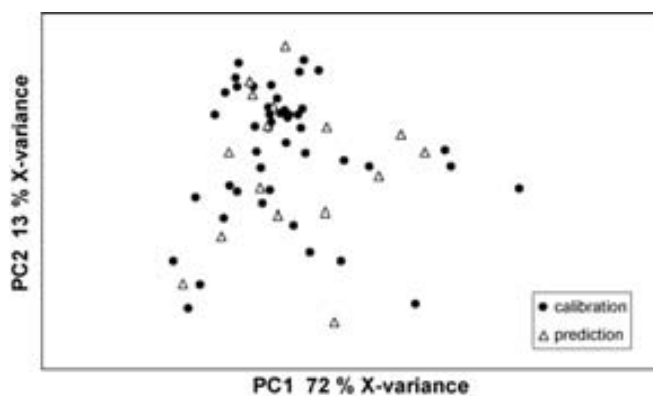


Fig. 4. PCA scatter plot from second derivative for the test series with unpowered all-samples.

Table 5  
Regression parameters for NIRS vs. the reference method

Sample state	Set	Concentration range (%)	Slope	Intercept	R
Non-defatted leather					
Powdered	Calibration	5.0–12.2	0.89 ± 0.15	0.84 ± 1.16	0.942
	Prediction	5.2–12.1	0.64 ± 0.15	2.27 ± 1.20	0.962
Unpowdered	Calibration	5.0–12.2	0.91 ± 0.14	0.65 ± 1.04	0.955
	Prediction	5.2–12.1	0.78 ± 0.17	1.67 ± 1.38	0.966
Defatted leather					
Powdered	Calibration	3.1–8.3	0.87 ± 0.16	0.67 ± 0.87	0.934
	Prediction	3.3–8.1	0.93 ± 0.30	0.53 ± 1.63	0.930
Unpowdered	Calibration	3.1–8.3	0.85 ± 0.17	0.78 ± 0.92	0.922
	Prediction	3.3–8.1	1.18 ± 0.33	−0.99 ± 1.77	0.947
All samples					
Powdered	Calibration	3.1–12.2	0.92 ± 0.08	0.51 ± 0.54	0.959
	Prediction	3.8–12.1	0.81 ± 0.15	0.87 ± 1.07	0.949
Unpowdered	Calibration	3.1–12.2	0.92 ± 0.08	0.52 ± 0.55	0.958
	Prediction	3.8–12.1	0.98 ± 0.18	−0.02 ± 1.24	0.953

#### 4. Conclusions

The mutual symbiosis of industrial activity, scientific research and technological development helps meet social needs and raise social living standards. Industry is competitive and control analyses call for fast determination methods; however, the increasing environmental awareness questions the use of polluting reagents in such methods.

For a number of industries, the technology of choice for developing fast analytical methods requiring no reagents is NIR spectroscopy in conjunction with chemometric processing of the information it provides.

NIR spectroscopy is especially suitable for implementing control analyses in the leather tanning industry. As shown in this work, this technique allows leather fat to be determined and the defatting process to be monitored competitively with any existing method for this purpose.

A fibre-optic probe allows the diffuse reflectance spectrum for a leather specimen to be acquired within a few seconds. Also, the associated chemometric treatment of the information it contains allows a reliable fat content to be determined virtually immediately after the spectroscopic measurement.

In fact, the proposed method allows leather fat to be determined within a few minutes as opposed to more than 5 h in the official method (IUC 4), to which it is therefore an advantageous alternative.

#### Acknowledgement

The authors are grateful to Spain's MCyT for funding this research within the framework of Project BQU2003-04247.

#### References

- [1] M. Marjoniemi, JSLTC 79 (1995) 41.
- [2] M. Marjoniemi, E. Mäntysalo, JALCA 87 (1992) 249.
- [3] D.C. Shelly, E.M. Brown, JALCA 94 (1999) 315.
- [4] M. Blanco, T. Canals, J. Coello, J. Gené, H. Iturriaga, S. Maspocho, JSLTC 80 (1996) 110.
- [5] M. Blanco, T. Canals, J. Coello, J. Gené, H. Iturriaga, S. Maspocho, Anal. Chim. Acta 419 (2000) 209.
- [6] M. Blanco, T. Canals, J. Coello, J. Gené, H. Iturriaga, J. Jumilla, S. Maspocho, JSDC 113 (1997) 311.
- [7] M. Blanco, T. Canals, J. Coello, J. Gené, H. Iturriaga, S. Maspocho, K. Mora, JSLTC 83 (1999) 96.
- [8] J.M. Adzet et al., *Química Técnica de Teneria*, Igualada, 1985, p. 207.
- [9] JSLTC 49 (1965) 10.
- [10] J.M. Adzet, et al., *Tecnología del Cuero*, vol. 4, Ed. Cícero, Barcelona, 1995, p. 303.
- [11] G. Lampard, JSLTC 78 (1994) 119.
- [12] D.H. Stamp, JALCA 69 (1974) 290.
- [13] M. Tomaselli, A. Cozzolino, C. Liccardi, CPMC 71 (4) (1995) 47.
- [14] L. Manganiello, A. Marsal, A. Rios, M. Valcárcel, Analyst 126 (2001) 938.
- [15] J. Workman, M. Koch, D.J. Veltkamp, Anal. Chem. 75 (2003) 2859.
- [16] M.J. Donkin, J. Pearce, JSLTC 79 (1995) 8.
- [17] M. Blanco, T. Canals, J. Coello, J. Gené, H. Iturriaga, S. Maspocho, D. Rey, Proceedings of the XXV IULTS Congress, Science in Leather SLP-7, 1999, p. 109.
- [18] M. Blanco, T. Canals, J. Coello, R. Gasca, J. Gené, H. Iturriaga, S. Maspocho, JSLTC 83 (1999) 204.
- [19] D. Plate, Leder Häute Markt 2 (2000) 25.
- [20] D. Plate, H. Geissler, Leder Häute Markt 6 (2003) 30.
- [21] JSLTC 49 (1965) 8.

## **ANNEX II**

### **CHARACTERIZATION OF LEATHER FINISHING BY IR SPECTROSCOPY AND CANONICAL VARIATE ANALYSIS**

---

**R. Cantero, J. R. Riba, T. Canals, Ll. Izquierdo and H. Iturriaga**

Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists **93** (2009) 12-17



# CHARACTERIZATION OF LEATHER FINISHING BY IR SPECTROSCOPY AND CANONICAL VARIATE ANALYSIS

R. CANTERO,<sup>2</sup> J. R. RIBA,<sup>2</sup> T. CANALS,<sup>2</sup> L. L. IZQUIERDO<sup>3</sup> and H. ITURRIAGA<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> *Departament de Química, Unitat de Química Analítica, Universitat Autònoma de Barcelona, E-08193 Bellaterra, Spain*

<sup>2</sup> *EUETII - Leather Technology School, Universitat Politècnica de Catalunya, Igualada, Barcelona, Spain*

<sup>3</sup> *Pielcolor S.L.U., 08291 Ripollet (Barcelona), Spain*

## Summary

The finishing process is one of the crucial steps in the process by which the tanning industry transforms leather into an end-product. Therefore, ensuring the required quality in the product requires careful control of this step. Traditionally, the leather tanning industry has used polluting processes and slow analytical methods involving time-consuming separations and also, frequently, the use of environmentally unfriendly reagents. In this work, we used a large matrix of spectroscopic data obtained from 63 leather specimens (34 from Pielcolor and 29 from the laboratories of the Leather Technology School of Igualada) to develop a method allowing the finishing method used on a leather (*viz.* a resin, wax/oil or grain correction treatment) to be expeditiously, non-destructively identified with the need for no sample treatment. To this end, Fourier transform infrared (FTIR) spectra were recorded with the aid of an ATR module and near-infrared (NIR) spectra with a fibre-optic probe. Chemometric processing of the FTIR or NIR spectral information thus obtained by Principal Component Analysis (PCA) and Canonical Variate Analysis (CVA) allowed the identification of the finishing treatment used on the studied leather samples. The results for the external prediction set (80% of hits with the FTIR model and 60% with the NIR model) were of the same order of magnitude than those obtained by leave-one-out cross-validation of the calibration set (85% with FTIR and 72% with NIR).

## Introduction

In recent times, technological research, development and innovation have merged to signal the way for those countries aiming to attain or maintain wealth and well-being for their citizens, but not at any cost, since, as recognized by today's scientific publications, any future developments should be sustainable.

One of the most recent salient scientific developments is the ability to acquire and process multivariate information about systems and processes in real time. Decoding the relevant knowledge hidden in the complex signals which current analytical methods provide has required the development of effective tools by mathematicians and statisticians in cooperation with specialists from specific disciplines. The fruitful outcome of this cooperation in chemistry has been Chemometrics.

Traditionally, the leather tanning industry has used polluting processes and slow analytical methods usually involving time-consuming separations and, often, the use of toxic reagents. In recent years, however, there has been a search for more environmentally benign processes and more efficient methods for the analytical control of such processes.<sup>1-9</sup>

The combined use of fast-scan spectroscopic techniques and chemometric signal treatments has facilitated the expeditious acquisition of relevant information about target objects.<sup>10-12</sup> This has promoted their increasing use in process control processes.<sup>13-15</sup> Frequently, the potential of this combination exceeds existing needs; this has shifted research targets from solving specific problems to extracting as much information as possible - whether sought or otherwise - about specific systems, which often requires effectively decoding extremely complex analytical signals.

The finishing treatment is one of the crucial steps of the leather tanning process. Leather is treated differently

depending on its nature and intended use. The treatment essentially involves coating the leather with several layers of chemicals of variable nature in order to protect it from external agents, improve its appearance and increase its strength and firmness.<sup>16,17</sup> The wide variety of products employed in this operation precludes the use of a single, universal analytical method to identify specific finishing treatments. So far, research in this direction has focused on the analysis of the products used in finishing formulations.<sup>18</sup>

In this work, we assessed the potential of infrared spectroscopy for the characterization of the leather finishing process. The applications of this technique have been the subject of several papers.<sup>19-21</sup> Among others, IR spectroscopy has been used to characterize products used in leather finishing processes and the end-products themselves by comparing their IR spectra with standard spectra compiled in spectral libraries. Only a portion of the information theoretically contained in the spectra is used in this way, however.

The aim of this work was to accomplish the accurate identification of leather finishing (resin, wax/oil or grain correction) processes. To this end, we recorded FTIR spectra with an ATR module and NIR reflectance spectra with a fibre-optic probe. Neither technique requires any sample pretreatment. The spectral information thus acquired was chemometrically processed by Principal Component Analysis (PCA) and Canonical Variate Analysis (CVA) in order to classify samples and, if possible, identify the finishing treatment used on each.

## Experimental procedures

### Apparatus and software

FTIR spectra were recorded on a Spectrum One IR spectrophotometer from Perkin Elmer (Beaconsfield, UK)

\* Author for correspondence: E-mail: hortensia.iturriaga@uab.es

equipped with an ATR module. NIR spectra were obtained on a NIR Systems 6500 spectrophotometer from Perstop Analytical (Silver Spring, MD, USA) equipped with a reflectance detector and an AP6641 ANO4P fibre-optic module.

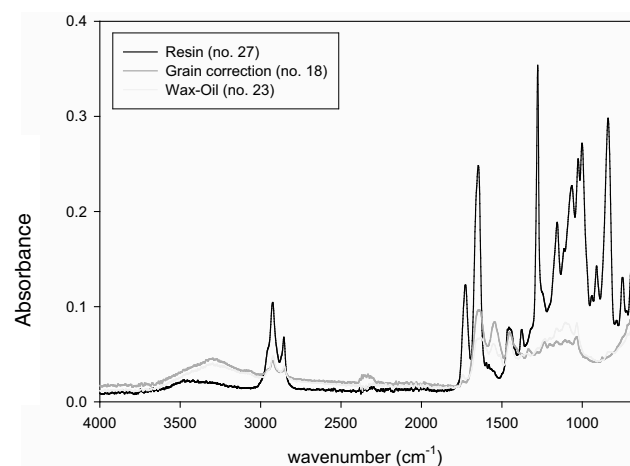
Spectra were processed and samples chemometrically classified by using The Unscrambler v. 7.5 and Matlab v. 7.0.

## Samples

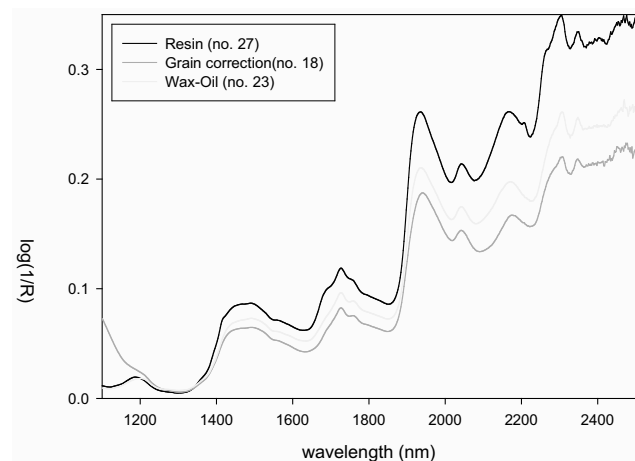
A total of 63 leather samples previously subjected to various finishing treatments were studied; 29 were obtained from a collection prepared by the Leather Technology School of Igualada and 34 were from the Hong Kong 2000 catalogue of Pielcolor (Ripollet, Barcelona, Spain).

The finishing formulations used with each sample were known beforehand and allowed the samples to be classified into three groups according to whether the finishing process involved a wax/oil, resin or grain correction treatment. The finishing formulation for the wax/oil treated samples consisted largely of waxes and/or oils. The formulation for the resin-treated samples was essentially composed of acrylic, urethane or butadiene resins. Finally, in the grain-corrected samples, the leather grain had been partially or completely removed by buffing with emery. Table I shows the distribution of samples according to origin and finishing treatment.

## Recording of FTIR and NIR spectra



**Figure 1.** FTIR spectra for samples subjected to a resin (no. 27), grain correction (no. 18) or wax/oil (no. 23) finishing treatments.



**Figure 2.** NIR spectra for samples subjected to a resin (no. 27), grain correction (no. 18) or wax/oil (no. 23) finishing treatments.

FTIR spectra were recorded over the 4000-650  $\text{cm}^{-1}$  wavenumber range, using the average of 4 scans for each

point and an ATR cell to hold samples. NIR reflectance spectra were obtained over the 1100-2500 nm range in the absorbance mode, using the average of 32 scans for each point and a fibre-optic probe for measurement. All spectra thus obtained were transformed into their first and second derivatives.

Figures 1 and 2 show the FTIR and NIR spectra for leather specimens subjected to the three types of treatment, namely: no. 27 (resin finished), no. 18 (grain corrected) and no. 23 (wax oil finished). Their origin is stated in Table I.

## Multivariate analysis

Some of the studied samples were prepared at the EUETII tanning pilot plant and the others obtained from Pielcolor. Chemometrically speaking, the samples were the objects, the finishing characteristics of which were compiled in a matrix  $Y$ , the information contained in their FTIR or NIR spectra being used to construct a spectral matrix  $X$ .

### Principal Component Analysis (PCA)

The chemometric technique Principal Component Analysis (PCA) has been used to simplify the structure of spectral data containing information about the finishing treatment used on tanned leather. Frequently, PCA is the first step towards extracting such information and precedes application of other techniques widely used for quantitation and/or discrimination purposes in various scientific and technological fields.

The PCA algorithm transforms the original variables into new ones called principal components (PCs), which are linear combinations of the former and defined in such a way that the first PC should account for the greatest possible amount of variance and each subsequent PC for that of residual variance. The aim is to concentrate as much information as possible among the first few PCs. Projecting the original data onto the new axes defined by the PCs provides the scores for the samples. Scores plots facilitate the identification of the behaviour of specific samples in the variable space.<sup>22-24</sup>

### Canonical Variate Analysis (CVA)

Canonical Variate Analysis, which is also used to reduce the dimensions of variables, was originally developed by Fisher for a single dimension and subsequently refined for two or more by other authors.<sup>23-27</sup> The CVA technique is a supervised classification technique capable of boosting differences between object classes; in fact, the CVA algorithm relies on class discrimination criteria rather than on the fitting of points as in PCA. Application of the CVA algorithm to the original variables in the spectral matrix  $X$  provides new, canonical (latent) variables (CVs) maximizing the ratio of between-class to within-class variances rather than the between-object variance as in PCA.

The CVA algorithm assumes the variance to be identical for all classes and canonical variables to be orthogonal in the space defined by the scatter matrix, but not necessarily in that defined by the discriminating characteristics. Also, the algorithm is assumed to be inapplicable in those cases where the number of variables exceeds that of samples since the scatter matrix is a singular matrix, so it cannot be inverted.

Principal components are especially suitable for fitting data to a regression model, whereas canonical variables are better for classifying purposes. The CVA technique

**TABLE I**  
**Finishing treatment applied to the 53 samples in the calibration set and 10 in the prediction set, figures of merit of the selected models and results of the *k*NN analysis as obtained from the FTIR and NIR spectra for the samples**

Sample*	Finish type	FTIR (mode 1st derivative) PCA + CVA (98.49% variance)			NIR (mode 2nd derivative) PCA + CVA (98.21% variance)		
		Cal. (53s.)	Pred. (10s.)	<i>k</i> NN Success	Cal. (53s.)	Pred. (10s.)	<i>k</i> NN Success
1	Resin	x			x		
4	Resin	x			x		
5	Resin		x	no		x	yes
6	Resin	x			x		
7	Resin	x			x		
8	Resin	x			x		
9	Resin		x	yes		x	no
10	Resin		x	yes		x	no
12	Resin	x			x		
14	Resin	x			x		
15	Resin	x			x		
24	Resin	x			x		
25	Resin	x			x		
26	Resin	x			x		
27	Resin	x			x		
28	Resin	x			x		
29	Resin	x			x		
30	Resin	x			x		
1pc	Resin	x			x		
2pc	Resin	x			x		
3pc	Resin	x			x		
4pc	Resin		x	yes		x	yes
5pc	Resin	x			x		
6pc	Resin	x			x		
7pc	Resin	x			x		
8pc	Resin		x	yes		x	yes
11pc	Resin	x			x		
14pc	Resin	x			x		
15pc	Resin	x			x		
16pc	Resin	x			x		
19pc	Resin	x			x		
20pc	Resin	x			x		
21pc	Resin	x			x		
25pc	Resin	x			x		
28pc	Resin	x			x		
32pc	Resin	x			x		
33pc	Resin	x			x		
34pc	Resin	x			x		
37pc	Resin		x	yes		x	yes
41pc	Resin	x			x		
43pc	Resin	x			x		
44pc	Resin	x			x		
45pc	Resin	x			x		
46pc	Resin	x			x		
47pc	Resin	x			x		
16	Grain correction	x			x		
17	Grain correction		x	yes		x	no
18	Grain correction	x			x		
19	Grain correction		x	yes		x	yes
20	Grain correction	x			x		
29pc	Grain correction	x			x		
30pc	Grain correction	x			x		
2	Wax-oil	x			x		
11	Wax-oil		x	yes		x	yes
13	Wax-oil	x			x		
21	Wax-oil	x			x		
22	Wax-oil	x			x		
23	Wax-oil	x			x		
10pc	Wax-oil	x			x		
13pc	Wax-oil	x			x		
22pc	Wax-oil		x	no		x	no
23pc	Wax-oil	x			x		
26pc	Wax-oil	x			x		

\* pc denotes samples supplied by Pielcolor; all others were obtained from the pilot plant of the Leather Technology School of Igualada

requires the prior knowledge of all possible classes and, if the information to be processed is in the form of spectra, the prior selection of the target variables. This is done either by PCA or by selecting discriminating variables.<sup>28,29</sup> We chose to use PCA on our spectral information.

No universal method for choosing the optimum number of variables to be retained for CVA - PCs in our case - exists. In any case, overfitting can always be avoided by validating the resulting model, to which end available samples are split into a training set and a test set. Because the variances of the new axes (PCs) coincide with the eigenvalues ( $s_{v_i}^2 = \lambda_i$ ), the latter allow one to quantify the information (variance) contained in each new axis (PC). We chose to use the criterion of Krzanowski<sup>25</sup> to select the optimum number of PCs, based on which one should retain the first  $m^*$  PCs among the body of  $m$  PCs fulfilling the following relation:

$$100 \cdot \sum_{i=1}^{m^*} \lambda_i / \sum_{i=1}^m \lambda_i \geq 95\%$$

where  $PC_i$  has  $\lambda_i$  and PCs are assumed to follow a decreasing sequence.

#### *k*-Nearest Neighbours (*k*NN)

The *k*NN method is a straightforward non-parametric classification method<sup>30-32</sup> which places the objects of the prediction set in the same multi-dimensional space as those of the calibration set. The method calculates the *k* nearest neighbours for each object in the calibration set and a score *k* is assigned to the class of the nearest neighbour, one of *k*-1 to the second nearest and so on until a unity score is reached. Finally, the object is assigned to the class for which it possesses the highest score.

This method has the disadvantage that no optimum *k* value exists with  $k \neq 1$ , which entails trying various *k* values and comparing the classification results they provide. Some authors recommend using *k* values from 3 to 5.

## Results and discussion

Based on the origin and characteristics of the 63 studied samples, they were subjected to three types of tests. As stated above, the samples belonged to three classes depending on whether they had been finished with resins, wax/oil or by grain correction. However, some samples were rather complex; also, the ingredients of each finishing formulation are usually applied as separate layers of variable thickness and the tanning industry classifies samples according to the major product or principal treatment used - that having the strongest effect on the leather.

We used both FTIR and NIR spectra in the three tests. The former were recorded over the range 4000-650 $cm^{-1}$  and the latter from 1100 to 2500nm. With both techniques, the optimum models were established by careful study of various wavelength ranges, different spectral modes (absorbance, and first and second derivative), the behaviour of the samples in the variable space and the robustness of the resulting calibrations. We used centred data throughout.

Samples were classified according to finishing treatment by using Principal Component Analysis and Canonical Variate Analysis (CVA) for chemometric discrimination. The initial PCA revealed that samples failed to cluster in a clear-cut pattern according to finishing treatment. This led us to use the two methods consecutively: PCA to reduce the number of variables and CVA to classify and identify

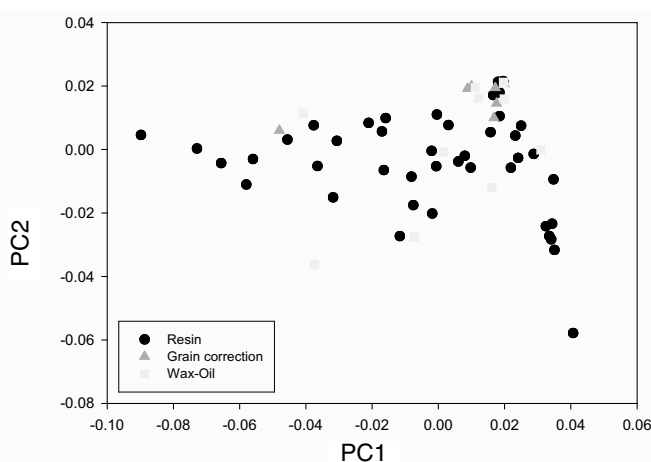
samples. Unlike PCA, CVA was specifically designed for classification purposes. The procedure involved finding the optimum number of variables to be subjected to CVA (viz. that allowing treatment groups to be discriminated without overfitting the model, which would preclude correct classification of unknown samples).

The results were expressed as two-dimensional scatter plots and samples in the prediction set were identified by using the *k*-nearest neighbour (*k*NN) method. This method identifies a sample X by assigning it the most represented class among its *k* nearest neighbours. The calibration set was subjected to leave-one-out cross-validation in order to establish the relationship between the proportion of hits and the number of PCs used to construct the model.

Although we thought it necessary to conduct a preliminary study of the samples according to origin and finishing treatment, the results discussed below were obtained for the body of 63 leather samples, so the studied set contained the maximum possible variability. Table I shows the most salient characteristics of the samples and those of the models used, in addition to the accurate identifications achieved, all of which are commented on below.

### FTIR spectra

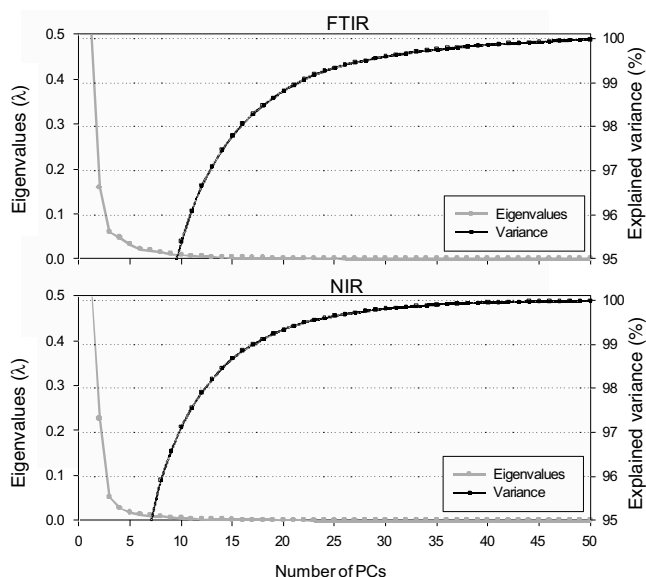
Figure 3 shows the results obtained from a PCA of the spectral matrix for the 63 samples as constructed by using centred data and first-derivative spectra. As can be seen, the distribution of samples in the plane bore no clear-cut relation to their finishing treatment (*i.e.* samples of the same type formed no well-defined cluster). In fact, the only samples gathering roughly in the same region were the grain-corrected samples; such a region, however, overlapped with samples in the other two classes. The surface characteristics of the grain-corrected samples are markedly different from those of other types of samples by effect of the abrasive treatment they receive. All combinations of principal components provided similar results, which confirmed that Principal Component Analysis was ineffective with a view to classifying leather samples and identifying their finishing treatment.



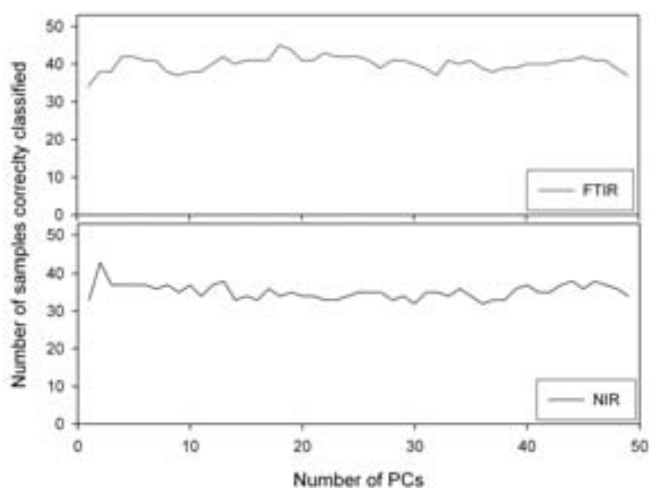
**Figure 3.** Results obtained in the PCA of the first-derivative FTIR spectra for the 63 studied samples following data centring.

The body of 63 samples was split into a calibration set of 53 and a prediction set of 10. The specific samples included in each group were chosen in such a way as to maximize variability and ensure that both sets would contain samples subjected to the three types of treatment. The next step involved applying Canonical Variate Analysis

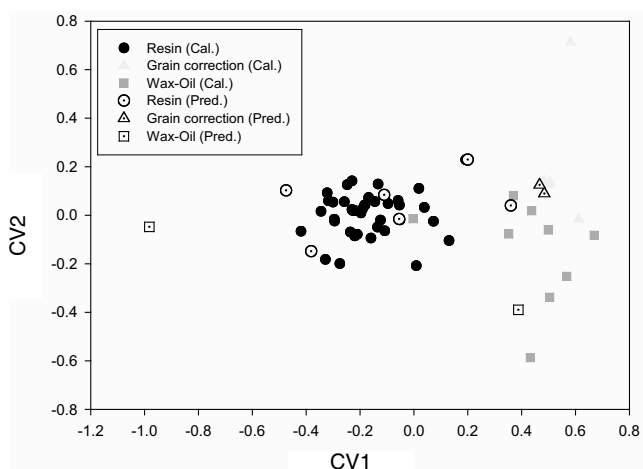




**Figure 4.** Variation of eigenvalues ( $\lambda$ ) and explained variance as a function of the number of PCs used as obtained from the FTIR and NIR spectra for a calibration set consisting of 53 samples.



**Figure 5.** Cross-validation results for the 53 samples of the calibration set. Number of samples correctly classified versus the number of retained PCs for both studies, FTIR and NIR.



**Figure 6.** Classification of samples based on a PCA/CVA of the first derivative FTIR spectra for 53 calibration samples and 10 prediction samples.

to selected variables chosen by PCA. Table I summarizes the characteristics of the samples included in each set and Figure 4 shows two graphs relating both eigenvalues ( $\lambda$ ) and explained variance to the number of PCs used to reduce

the number of variables. Figure 5 is a plot of the proportion of hits obtained with the  $k$ NN method against the number of PCs used to apply leave-one-out cross-validation.

We tested various choices in order to optimize predictions and found the use of first-derivative spectra in conjunction with centred data and 98.49% explained variance to provide the best results; this entailed using 18 variables selected by PCA (*i.e.* 18 PCs). A comprehensive study was conducted in order to find the optimum number of PCs in each case which revealed the high complexity of the samples to require careful selection of the working variables. Using fewer than the optimum number of variables resulted in increased overlap between treatment groups, whereas using more variables than needed led to overfitting and the inaccurate classification of samples in the prediction set.

Figure 6 is a plot of CVA scores calculated from the PC scores and Table I shows the prediction hits achieved by using the  $k$ NN method. As can be seen, the calibration samples clustered in various spatial regions depending on their finishing treatment; also, the test samples fell in the region defined by their respective groups. Such results were confirmed by the number of prediction hits obtained with the  $k$ NN method; thus, only two unknown samples (5 and 22pc) were misclassified.

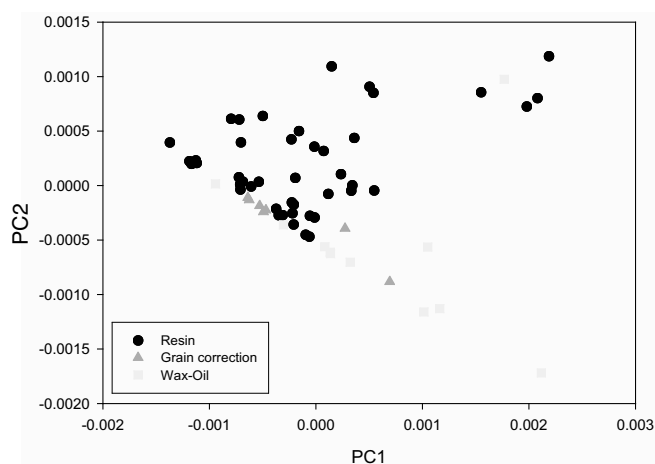
#### NIR spectra

Figure 7 shows the results obtained from the PCA conducted on the body of 63 samples, using centred data and second-derivative spectra. As with the FTIR spectra, the samples clustered according to no well-defined pattern. Thus, although the resin-treated samples somehow clustered in the same spatial region, they overlapped with samples from the other groups. Again, Principal Component Analysis failed to clearly resolve samples according to finishing treatment; therefore, PCA is also ineffective in classifying leather samples according to finishing treatment based on their NIR spectra.

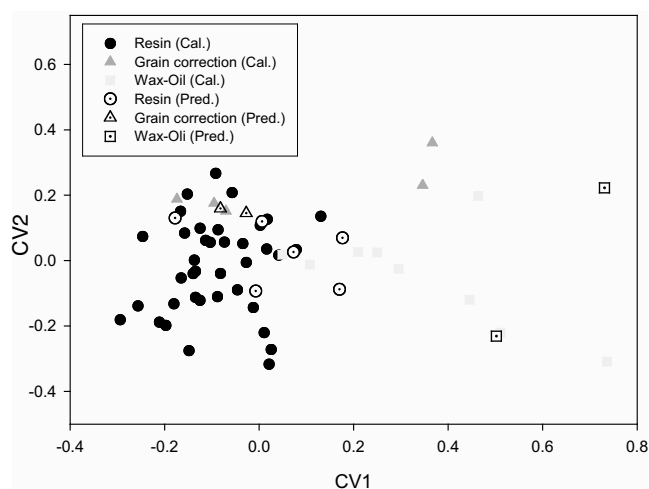
The 63 samples were split into a calibration set consisting of 53 and a prediction set comprising 10; both groups contained samples subjected to the three types of treatments. The samples to be included in each set were chosen in such a way as to maximize variability. Table 1 lists the samples included in each set, which were the same as those used with the FTIR spectra. The next step involved applying Canonical Variate Analysis to selected variables chosen by PCA. Figure 4 shows the variation of eigenvalues ( $\lambda$ ) and explained variance as a function of the number of variables selected by PCA. Figure 5 shows the proportion of hits provided by the  $k$ NN method as a function of the number of PCs used for leave-one-out cross-validation.

The use of Canonical Variate Analysis in conjunction with centred data, second-derivative spectra and 98.21% explained variance (13 PCs) allowed the classification and identification of samples. Figure 8 is a plot of CVA scores calculated from the PC scores and Table I shows the prediction hits achieved by using the  $k$ NN method. The calibration samples were resolved into three groups with overlapping between grain correction and resins. The prediction samples fell in the regions of their respective groups. As confirmed by the  $k$ NN method, four samples (9, 10, 17 and 22pc) were misclassified.

Therefore, the FTIR and NIR models afford identification of samples according to finishing treatment. The difference in number of specimens between groups can



**Figure 7.** Results obtained in the PCA/ of the second-derivative NIR spectra for the 63 studied samples following data centring.



**Figure 8.** Classification of samples based on a PCA/CVA of the second-derivative NIR spectra for 53 calibration samples and 10 prediction samples.

be a hindrance in constructing and validating models, but was acceptable with a view to studying an increased number of specimens.

## Conclusions

Tanned leather can be subjected to various finishing treatments involving coating with chemical substances and/or surface abrasion. Both FTIR and NIR spectra allow accurate information about finished leather specimens to be extracted in real time. Chemometric processing of such spectral information by Canonical Variate Analysis of variables previously reduced in number by PCA, and

subsequent use of the  $k$ -nearest neighbour ( $k$ NN) method, allowed us to develop two effective methods for classifying leather samples according to finishing treatment.

## Acknowledgement

The authors are grateful to Spain's Ministry of Education and Science for funding this research within the framework of Project CTQ 2006-12923.

(Received July 2008)

## References

1. Marjoniemi, M., Mäntysalo, E., *J. Amer. Leather Chem. Ass.*, 1992, **87**, 249.
2. Marjoniemi, M., *J. Soc. Leather Technol. Chem.*, 1995, **79**, 41.
3. Donkin, M. J., Pearce J., *J. Soc. Leather Technol. Chem.*, 1995, **79**, 8.
4. Blanco, M., Canals, T., Coello, J., Gené, J., Iturriaga, H., Maspoch, S., *J. Soc. Leather Technol. Chem.*, 1996, **80**, 110.
5. Shelly, D. C., Brown, E. M., *J. Amer. Leather Chem. Ass.*, 1999, **94**, 315.
6. Blanco, M., Canals, T., Coello, J., Gené, J., Iturriaga, H., Maspoch, S., *Anal. Chim. Acta*, 2000, **419**, 209.
7. Plate, D., *Leder & Häute Markt*, 2000, **2**, 25.
8. Plate, D., Geissler, H., *Leder & Häute Markt*, 2003, **6**, 30.
9. Cantero, R., Canals, T., Iturriaga, H., *Talanta*, 2007, **71**, 1690.
10. McClure, W. F., *J. Near Infrared Spec.*, 2003, **11**, 487.
11. Geladi, P., *Spectrochim. Acta B*, 2003, **58**, 767.
12. Geladi, P., Sethson, B., Nyström, J., Lillhonga, T., Lestander, T., Burger, J., *Spectrochim. Acta B*, 2004, **59**, 1347.
13. Workman Jr, J., Koch, M., Veltkamp, D., *Anal. Chem.*, 2005, **77**, 3789.
14. Workman Jr, J., Koch, M., Veltkamp, D., *Anal. Chem.*, 2007, **79**, 4345.
15. Juan, L., Fei, L., *Jisuanji Yu Yingyong Huaxue*, 2007, **24** (2), 247.
16. Adzet, J. M. and Col., *Acabado de la piel, AQEIC*, Barcelona, 1989.
17. Bacardit, A., Ollé, LL., *El acabado del cuero, EUETII*, Igualada, 2000.
18. Estévez, J., Casanovas, A. M., de la Morena, P., Solanas, E., Yuste, C., *AQEIC*, 1986, **12**, 481.
19. Estévez, J., Casanovas, A. M., de la Morena, P., Solanas, E., Yuste, C., *AQEIC*, 1987, **1**, 1.
20. Naviglio, B., Cozzolino, A., *CPMC*, 1993, **69** (2), 79.
21. Guzmán, J. J., Sandoval, M. C., Araiza, G., Aranda, J. L., *CPMC*, 2004, **80** (3), 155.
22. Kowalski, B. R., Seasholtz, M. B., *J. Chemometr.*, 1991, **5**, 129.
23. Johnson, R. A., Wichern, D. W., *Applied Multivariate Statistical Analysis*, 3rd. Ed. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1992.
24. Rencher, A. C., *Am. Stat.*, 1992, **46** (3), 217.
25. Krzanowski, W. J., *Principles of Multivariate Analysis. A User's Perspective*, Oxford University Press, New York, 1993.
26. Kliveri, H. T., *Technometrics*, 1992, **34** (3), 321.
27. Alves, M. R., Oliveira M. B., *J. Chemometr.*, 2004, **18**, 393.
28. Paradkar, M. M., Sivakesava S., Irudayaraj J., *J. Sci. Food Agric.*, 2003, **83**, 714.
29. Yang, H., Irudayaraj, J., Paradkar, M. M., *Food Chem.*, 2005, **93**, 25.
30. Cover, T. M., Hart, P. E., *IEEE Trans. Inf. Theory*, 1967, **13**, 21.
31. Alsberg, B. K., Goodacre, R., Rowland, J. J., Kell, D. B., *Anal. Chim. Acta*, 1997, **348**, 389.
32. Berrueta, L. A., Alonso-Salces, R. M., Héberger, K., *J. Chromatogr. A*, 2007, **1158**, 196.

## **ANNEX III**

### **CHARACTERIZATION OF PAPER FINISHES BY USE OF INFRARED SPECTROSCOPY IN COMBINATION WITH CANONICAL VARIATE ANALYSIS**

---

**T. Canals, J.R. Riba, R. Cantero, J. Cansino, D. Domingo and H. Iturriaga**

Talanta **77** (2008) 751-757





## Characterization of paper finishes by use of infrared spectroscopy in combination with canonical variate analysis

T. Canals<sup>a,1</sup>, J.R. Riba<sup>a</sup>, R. Cantero<sup>a</sup>, J. Cansino<sup>a</sup>, D. Domingo<sup>a</sup>, H. Iturriaga<sup>b,\*</sup>

<sup>a</sup> EUNETII, L'Escola d'Adoberia, Universitat Politècnica de Catalunya, Igualada, Barcelona, Spain

<sup>b</sup> Facultat de Ciències, Química Analítica, Universitat Autònoma de Barcelona, E-08193 Bellaterra, Barcelona, Spain

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 29 February 2008

Received in revised form 30 June 2008

Accepted 11 July 2008

Available online 8 August 2008

#### Keywords:

Paper finish  
Paper coating  
FTIR  
NIR  
PCA  
CVA

### ABSTRACT

The finishing process used by the paper industry involves subjecting the paper surface to the action of chemicals and physical treatments in a series of operations intended to provide an end-product suitable for its intended use. In this work, we studied various paper finishes by using infrared spectra processed with appropriate chemometric techniques. To this end, we used a wide range of paper samples supplied in various finishes (coated, offset and cast-coated) by several paper manufacturers. Fourier transform middle-infrared (FTIR) spectra for the paper samples were recorded by using an ATR module, and reflectance near-infrared (NIR) spectra with the aid of a fibre-optic probe. Both techniques are fast and require no sample pretreatment.

The primary aim of this work was to develop a new methodology affording the accurate classification and identification of paper finishes in samples other than those used to construct the calibration model. To this end, we used the discriminant chemometric techniques principal component analysis (PCA) and canonical variate analysis (CVA), application of which was followed by that of the k-nearest neighbour algorithm to the samples in the prediction set. This procedure was also used to classify the coated samples into three subgroups. Both FTIR and NIR spectroscopy allowed most of the samples in the prediction sets to be accurately classified and identified.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Although paper demand was anticipated to fall with the expansion of computers and the steadily growing use of electronic documents, the outcome has been quite the opposite and paper consumption has increased vastly worldwide over the past few decades [1].

The paper industry has become highly productive and competitive by reducing production costs, using highly automated continuous processes and minimizing the need for chemicals and labour. Also, the growing demands for paper products and the need to adjust processes to environmental protection requirements have brought about substantial improvements in raw materials, production technology, process control and end-product quality.

The finishing treatment is one of the key steps in the paper-making process inasmuch as it largely dictates some properties of the end-product including smoothness, opacity and brightness, and

also its potential uses. Paper can be finished by chemical (surface coating, gluing) or physical means (calendering, brushing, embossing) [2,3].

The European Declaration on Paper Recycling [4] proposed measures aimed at ensuring that, by 2010, at least 66% of all paper and board used in Europe would be recycled. This would entail the strict use of specific chemicals and processes to improve the quality of finished paper.

Manufacturers require fast, efficient automatic methods to control the properties of each paper finish, as well as uniformity in the final properties of paper. Also, some clients require an effective method to check the properties and quality of the paper they purchase in order to ascertain whether it meets their requirements.

The paper industry characterizes paper finishes for quality in accordance with applicable standards based on methods which provide average values for some parameters determined from random measurements made with instrumental techniques (IR, Raman, X-ray photoelectron spectroscopies) over large areas of paper. The complex composition of finished paper makes it difficult to relate the spectral information provided by these techniques to the processes that dictate the quality of paper finishes [5].

Infrared spectroscopy has proved an essential tool for studying paper structure and pulp chemistry [6–12]. The paper industry has

\* Corresponding author. Tel.: +34 935811012; fax: +34 935812379.

E-mail addresses: [tcanals@uetii.upc.edu](mailto:tcanals@uetii.upc.edu) (T. Canals), [hortensia.iturriaga@uab.es](mailto:hortensia.iturriaga@uab.es) (H. Iturriaga).

<sup>1</sup> Tel.: +34 93 8035300.

long used infrared spectroscopy (FTIR and NIR) for process development and control, and also for the on-line control of specific parameters such as moisture content and grammage. Both FTIR and NIR provide large amounts of data which require chemometric processing in order to extract analytically relevant information. Chemometrics has facilitated the expeditious extraction of useful information from on-line spectral data supplied by fast-scan spectroscopic techniques; this has promoted its use for process control purposes [9,13–16].

Each type of finish gives paper characteristic physical and chemical properties; infrared spectroscopy, in combination with chemometric techniques, has been used to extract information about paper finishes [17].

The primary aim of this work was to develop an effective method for the direct, immediate classification and identification of paper finishes from FTIR or NIR spectra processed by principal component analysis (PCA), canonical variate analysis (CVA) and the k-nearest neighbour (kNN) algorithm. To this end, we used a large number of samples supplied in various finishes (coated, offset and cast-coated) by several paper manufacturers which were analyzed by FTIR and NIR with the need for no pretreatment or reagent addition. The ensuing methodology affords on-line measurements.

## 2. Experimental

### 2.1. Paper samples

We used a total of 92 samples that were split into three groups according to finish type, namely: coated (43), cast-coated (24) and offset (25). The samples were supplied by the firms Sarriópapel y Celulosa S.A. (Barcelona, Spain), Torraspapel S.A. (Barcelona, Spain) and Grup d'Impressió S.L. (Vilanova del Camí, Spain).

The industrial printing and packaging sectors are highly demanding on paper finishes and meeting their requirements entails applying various formulations to paper surfaces (*i.e.*, coating). Coating treatments usually involve the use of pigments, adhesives (binders) and additives. Pigments, which consist of insoluble minerals (kaolin, calcium carbonate, talc, titanium dioxide) in very small grain sizes, constitute the major ingredient and make paper highly smooth and microporous. Adhesives (binders) are usually starch, protein or latex products intended to fix other substances applied to paper surfaces. Finally, additives, which are available in a variety of forms including insolubilizers, plasticizers, dispersants and protectors, improve the final properties of coated paper.

Cast-coated paper is obtained by subjecting coated paper to a physical treatment known as calendering; this involves ironing the paper at a high temperature. Although this treatment is usually applied to one side only, it can be used on both—this allows high-grammage paper to be obtained by gluing two sheets on their untreated sides. Cast-coated paper can be obtained in a variety of colours and hues ranging from pale to strong, and also in metallic finishes.

Offset paper is named after the offset printing technique, which is its usual target use. This type of paper is usually made from chemical pulp, whether alone or in mixture with mechanical pulp (and also, occasionally, some recycled paper). Offset paper is subject to virtually no specific finishing treatment other than dyeing, bleaching or silking.

### 2.2. Data acquisition

Spectra for the 92 paper samples were obtained by FTIR and NIR, which penetrate paper surfaces to a disparate depth [13,18].

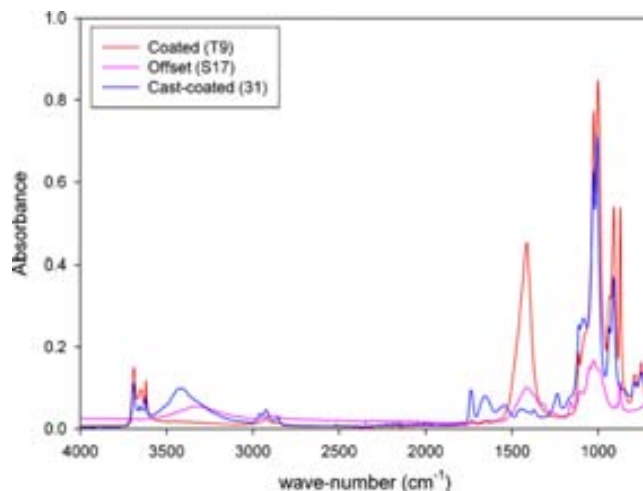


Fig. 1. FTIR absorbance spectra for three selected paper samples representing each finish type.

FTIR spectra were recorded by using an ATR cuvette over the wavenumber range 4000–650  $\text{cm}^{-1}$ , each result being the average of four consecutive readings made on an IR Spectrum One (S/N 57458) from PerkinElmer (Beaconsfield, UK) equipped with an ATR internal reflectance module (Universal Sampling Accessory, S/N P0DL01101418).

Near-infrared reflectance spectra were obtained in the absorbance mode, using a fibre-optic probe over the wavelength range 1100–2500 nm; each measurement was the average of 32 scans. In order to consider heterogeneity in each paper sample, and ensure that the spectra would be representative of the whole sample. The fibre-optic probe was moved across the paper surface and three readings made at randomly chosen points in each measurement. The spectrum for each sample was obtained by averaging the three recordings. Spectra were obtained on a Foss NIRSystems 5000 instrument (Silver Spring, MD) equipped with a reflectance detector and an Ortiprobe fibre-optic probe.

Both NIR and MIR spectra were acquired at room temperature ( $25 \pm 1^\circ\text{C}$ ).

Figs. 1 and 2 show the FTIR and NIR spectra for a selected paper sample per finish type.

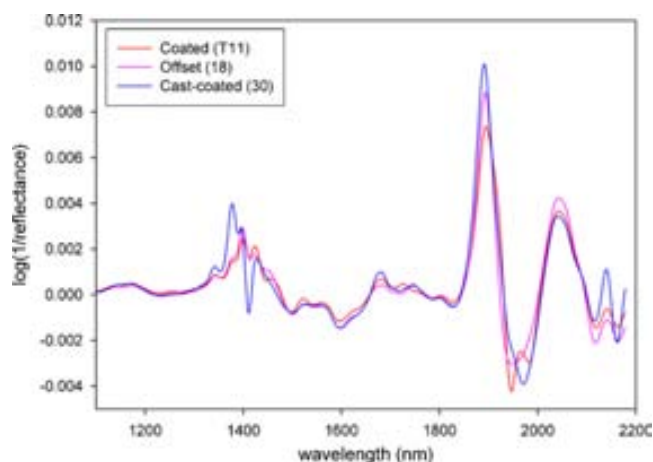


Fig. 2. First-derivative NIR spectra for three selected paper samples representing each finish type.

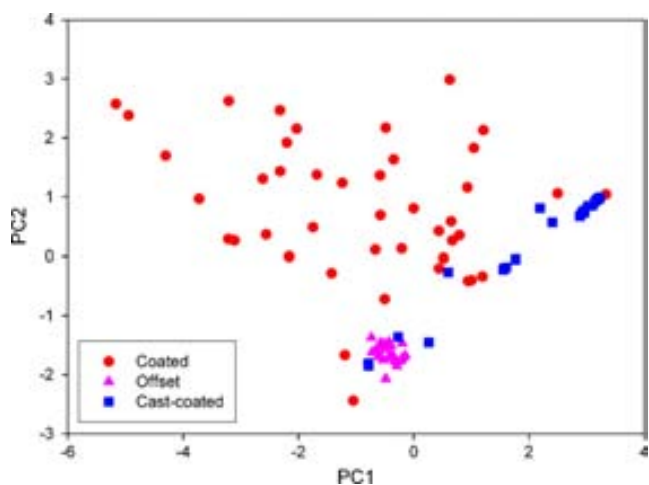


Fig. 3. PCA of the FTIR absorbance spectra for the 92 samples as done on centred data.

### 2.3. Multivariate statistical analysis

The information obtained from the FTIR and NIR spectra allowed the paper samples to be classified into the three above-mentioned groups by using chemometric techniques the foundation of which is outlined below.

#### 2.3.1. Principal component analysis (PCA)

Principal component analysis [19] is an unsupervised multivariate chemometric technique widely used to simplify structure in complex information produced in various fields of knowledge such as chemistry [14–16,20], medicine, psychology or economics. The PCA technique transforms the original measured variables (spectral data obtained at different wavelengths in our case) into new variables called principal components (PCs); in this way, it provides a group of orthogonal axes that represent the directions of greatest variance of the data. PCs are linear combinations of the original measured variables. PCA allows the dimensionality of data to be reduced while retaining as much information contained in them as possible. Frequently, PCA is the first data analysis technique applied to the results as it allows patterns in measured data to be exposed.

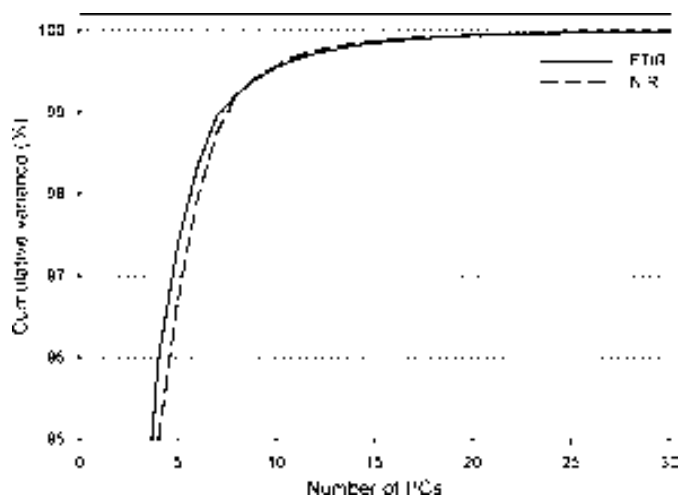


Fig. 4. Cumulative variance as a function of the number of PCs used with FTIR and NIR data.

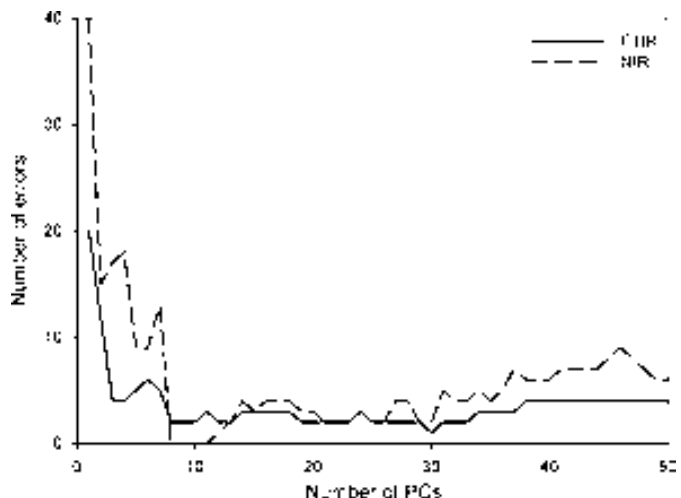


Fig. 5. Cross-validation results for the samples of the calibration set. Number of prediction errors versus the number of retained PCs for both studies, FTIR and NIR.

#### 2.3.2. Canonical variate analysis (CVA)

Canonical variate analysis is a supervised discriminant technique intended to strengthen differences between data groups. Thus, CVA estimates the directions in space that maximize the differences between groups in the original data according to a statistical criterion. Unlike PCA, which is based on regression criteria, CVA relies on discrimination criteria (separation of classes). Therefore, CVA is more suitable for classification purposes than is PCA. The mathematical foundation of CVA is described elsewhere [19,21]. The CVA algorithm projects the original data into new axes called canonical variables (CVs), which are latent variables not necessarily orthogonal to one another. The separation criterion aims at obtaining the maximum separation between classes and the minimum separation within classes.

Canonical variate analysis has the drawback that it cannot deal with data where the number of variables is greater than that of samples. This is often the case with spectroscopic data and requires reducing their dimensionality (e.g., by PCA) before CVA is applied. The CVA technique is frequently used to classify samples from FT-Raman, FTIR and NIR spectral data [22–24].

The optimum number of variables to be retained for CVA (PCs in our case) can be determined in various ways and no universal

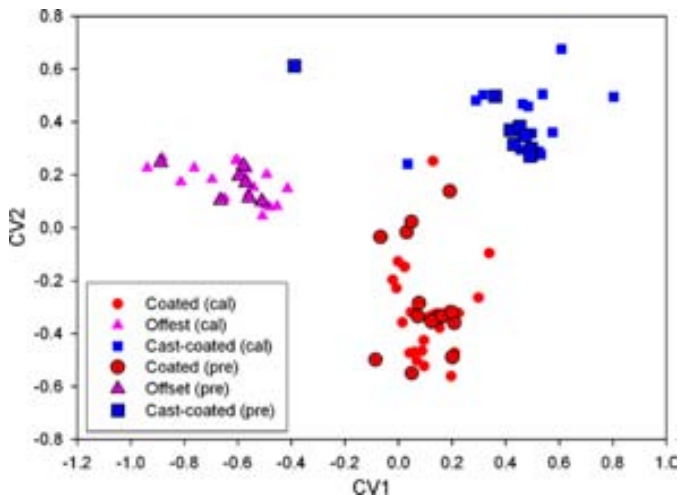


Fig. 6. CVA of the FTIR absorbance spectra for the calibration and prediction samples as done on centred data.

**Table 1**  
Characteristics of the 92 paper samples studied and their finish and of the FTIR and NIR calibration and prediction sets

Sample	Paper type	Gram (g/m <sup>2</sup> )	FTIR (absorbance mode) PCA + CVA (9 PCs)			NIR (first-derivative mode) PCA + CVA (8 PCs)		
			Cal. (63 s)	Pred. (29 s)	kNN success	Cal. (58 s)	Pred. (28 s)	kNN success
T1	Double-sided glossy coated art paper	115		×	Yes		×	Yes
T2	Double-sided glossy coated art paper	280	×			×		
T3	Double-sided glossy coated art paper	300	×			×		
T4	Double-sided glossy coated paper	250	×				×	Yes
T5	Double-sided lightweight glossy coated paper	125		×	Yes	×		
T6	Double-sided industrial cast-coated mechanical paper	80	×			×		
T7	Double-sided embossed linen art paper	170	×			×		
T8	Double-sided semi-matte coated art paper	135	×				×	Yes
T9	Double-sided semi-matte ivory coated art paper	135		×	Yes	×		
T10	Double-sided semi-matte coated art paper	115	×			×		
T11	Double-sided semi-matte coated paper	125	×			×		
T12	Double-sided matte coated paper	125	×				×	No
T13	Double-sided lightweight matte coated paper	112		×	Yes	×		
T14	Double-sided industrial cast-coated mechanical paper	80	×			×		
M25	Double-sided glossy coated paper	350	×				×	Yes
M26	Double-sided glossy coated paper	80		×	Yes	×		
M27	Double-sided glossy coated paper	250	×				×	Yes
M28	Double-sided glossy coated paper	170	×			×		
M29	Double-sided glossy coated paper	150	×			×		
M30	One-sided glossy coated paper	75		×	Yes	×		
M31	One-sided glossy coated paper	90	×			×		
S20	Three-layer glossy coated paper	170	×			×		
S21	Three-layer semi-matte coated paper	170		×	Yes		×	Yes
S22	Textured coated paper	150	×			×		
S23	One-sided glossy coated label paper	135		×	Yes	×		
1	Multi-layer semi-matte ivory coated offset paper	135		×	Yes	×		
2	Multi-layer semi-matte coated paper	125	×				×	Yes
3	Ecological semi-matte coated paper	135		×	Yes		×	Yes
4	Classic semi-matte coated paper	135	×			×		
5	Classic matte coated paper	125		×	Yes	×		
6	Classic matte coated bulk paper	125	×			×		
7	Lightweight matte coated paper	125		×	Yes	×		
8	Recycled lightweight matte coated paper	135	×				×	Yes
9	Lightweight semi-matte coated mechanical paper	80	×				×	Yes
10	Glossy coated illustration paper	135	×			×		
11	Multi-layer glossy coated paper	125		×	Yes		×	Yes
12	Ecological glossy coated paper	135	×				×	Yes
13	Classic glossy coated paper	125	×			×		
14	Lightweight glossy coated paper	115	×			×		
15	Glossy coated mechanical paper	80	×				×	Yes
16	One-sided classic glossy coated paper	115		×	Yes	×		
17	One-sided classic wet-strength glossy coated paper	80	×			×		
18	One-sided classic glossy grease-proof coated paper	80	×			×		
2001	Offset paper	–	×					
2002	Offset paper	–	×					
2003	Offset paper	–	×					
2004	Offset paper	–	×					
M32	Double-sided offset paper	–	×			×		
M33	Double-sided offset paper	–	×				×	Yes
M34	Double-sided offset paper	–		×	Yes	×		
M35	Double-sided offset paper	–	×			×		
M36	Yellow offset paper	–	×				×	Yes
S15	Ivory offset publishing paper	90		×	Yes	×		
S16	Premium silk cast-coated paper	120	×				×	Yes
S17	100% cotton offset paper	160	×			×		
S18	100% ecological recycled offset paper	90		×	Yes	×		
S19	Mass-dyed red offset paper	80	×			×		
19	Extra-premium white offset paper	125		×	Yes	×		
20	Premium white offset paper	90	×				×	Yes
21	Premium white offset paper	50	×			×		
22	Premium white offset paper	120		×	Yes	×		
23	Mono 2 bulk offset paper	80	×			×		
24	100% recycled white offset paper	115		×	Yes	×		
25	100% recycled white offset paper	90	×				×	Yes
26	Ivory register paper	125	×				×	Yes
27	Ivory offset paper	100		×	Yes	×		
28	Mono 2 ivory bulk offset paper	80	×			×		
29	Special unbleached white cheque paper	95	×				×	Yes
S24	Calendered cast-coated paper	200	×			×		



Table 1 (Continued)

Sample	Paper type	Gram (g/m <sup>2</sup> )	FTIR (absorbance mode)			NIR (first-derivative mode) PCA + CVA (8 PCs)		
			PCA + CVA (9 PCs)			PCA + CVA (8 PCs)		
			Cal. (63 s)	Pred. (29 s)	kNN success	Cal. (58 s)	Pred. (28 s)	kNN success
ecv	Green cast-coated paper	250		×	Yes		×	Yes
els1	One-sided cast-coated paper	75	×			×		
e2c5	High-rigidity cast-coated paper	250		×	Yes		×	Yes
eca2	Yellow cast-coated paper	250	×			×		
ecc	Sky-blue cast-coated paper	250		×	Yes		×	
eccr	Cream cast-coated paper	250		×	No		×	
ecg	Grey cast-coated paper	250	×			×		
ecr	Pink cast-coated paper	250	×			×		
elc	One-sided cast-coated paper	125		×	Yes		×	
e2ca	Double-sided cast-coated paper	200	×			×		
e2cb	Double-sided cast-coated paper	200		×	Yes		×	
elws1	Wet-strength cast-coated paper	80	×				×	Yes
mvob	Metallic gold cast-coated paper	95	×			×		
mvpb	Metallic silver cast-coated paper	95	×				×	Yes
30	One-sided cast-coated paper	120	×				×	Yes
31	One-sided cast-coated paper	180		×	Yes		×	
32	Double-sided cast-coated paper	250		×	Yes		×	
33	One-sided semi-matte cast-coated paper	215	×			×		
34	One-sided cast-coated paper (colour 11, light chamois)	250	×				×	Yes
35	One-sided cavitated cast-coated paper (colour 05, pearl)	250	×				×	No
36	One-sided pigmented cast-coated paper with white coated back (colour 63, turquoise)	250	×			×		
37	One-sided metallized cast-coated paper (colour 86, green)	250	×					
38	One-sided metallized silver cast-coated paper	250	×					

The results provided by the kNN method with  $k = 3$  and 4 are also given.

method for this purpose exists; in any case, overfitting can always be avoided by splitting samples into a training set and a test set [25].

### 2.3.3. *k*-nearest neighbour method (*k*NN)

The kNN method is a non-parametric classification method that places the objects of the prediction set in the same multi-dimensional space as those of the calibration set. The process involves determining the *k*-nearest neighbours of each individual object in the prediction set and assigning a score *k* to the nearest neighbour,  $k - 1$  to the second nearest and so on until a unity score is given. Finally, the object in question is included in the class for which it exhibits the largest score. One problem with this method is that, in principle, no optimum *k* value other than  $k = 1$  exists; this entails trying various *k* values and comparing the classification outputs. Some authors recommend using *k* values from 3 to 5 [20].

Spectra were processed by using the software The Unscrambler v. 7.5. To this end, spectral data obtained in the absorbance mode were converted into their first- and second-derivatives. A five-point moving average was obtained at each point in order to avoid diminishing the signal-to-noise ratio during differentiation. Spectral derivatives were obtained by using the Savitzky-Golay algorithm. Finally, the chemometric models required to classify the samples were generated by using three programmes developed by the authors in Matlab 7.0.

## 3. Results and discussion

We studied a large number of paper samples of the three above-described types. The differences in finish reflected in differences in physical and chemical properties, and also in spectral characteristics. Appropriately processing the spectral information obtained from them with a view to their accurate classification and identification according to finish required the use of effective chemometric methods.

We initially studied the behaviour of the whole body of samples and then split them into a calibration set and prediction set in

order to develop the classification model. We tested various types of models and carefully examined the effects of potentially influential variables, data processing methods, wavelength ranges, spectral modes and choices of samples for explaining diversity in each paper finish group for both sets. This allowed the most suitable model for classifying and identifying paper finishes in the prediction set to be established.

Because application of the PCA technique to the FTIR and NIR data allowed no accurate classification of the paper samples in terms of finish, we used CVA, successfully, instead. Applying CVA required the prior reduction of the number of variables, which was accomplished by PCA. One important choice here is the number of variables to be retained for application of CVA in order to ensure the development of robust models while avoiding overfitting. This additionally entailed choosing the most suitable variables; with such a complex body of samples, which exhibited strong spectral overlap in a number of components, this entailed retaining as much data as needed to explain 99.9% of the total variance. To this end, we applied leave-one-out cross-validation to the calibration sets and related the number of PCs used to that of failures in sample prediction. Thus, we applied CVA to the first 9 PCs obtained from the 1676 original FTIR variables, and also to the first 8 PCs resulting from the 550 original NIR variables.

The first two canonical variables allowed the paper samples to be classified into independent groups according to finish on the basis of both FTIR and NIR data.

The kNN method allowed the numerical descriptor for the degree of membership of each prediction sample to each group defined in the calibration step to be obtained.

### 3.1. Classification of paper samples from FTIR spectra

The FTIR spectra for the 92 paper samples provided a data matrix consisting of 92 rows and 1676 columns which was used to obtain a  $92 \times 1666$  first-derivative matrix and a  $92 \times 1656$  second-derivative matrix.

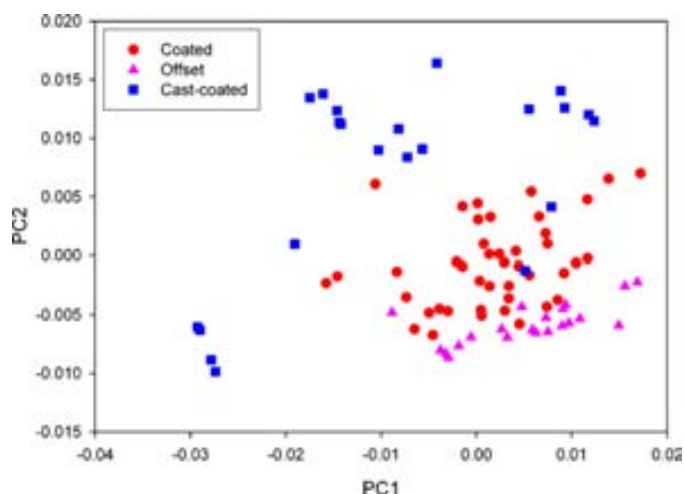


Fig. 7. PCA of the first-derivative NIR spectra for 86 samples as done on centred data.

Fig. 3 depicts the 92 samples in the space defined by the first two PCs. As can be seen, the coated paper samples were widely scattered, the cast-coated samples partially scattered and the offset samples scarcely scattered. Other spectral modes provided similar clustering results. The strong overlap between groups of the PCA revealed the inability of this technique to discriminate FTIR spectra for differently finished paper surfaces.

In order to improve separation, we used CVA on a reduced number of variables selected by PCA. As noted earlier, preliminary tests revealed the need to retain as many PCs as needed to explain 99.9% of the total variance in the spectral data; this required applying CVA to a 36-column matrix. Fig. 4 shows the cumulative variance explained by the first few principal components.

Once the previous procedure was checked to accurately classify samples according to finish, the samples were split into a calibration set and a prediction set. To this end, 14 of the 43 coated paper samples, 7 of the 25 offset samples and 8 of the 24 cast-coated samples were randomly selected for inclusion in the prediction set, the remaining 63 being included in the calibration set.

By using the above-described procedure, PCA was applied to the  $63 \times 1676$  matrix in order to reduce the number of variables. To this end, we applied leave-one-out cross-validation to the prediction results obtained from the samples in the calibration set at a vari-

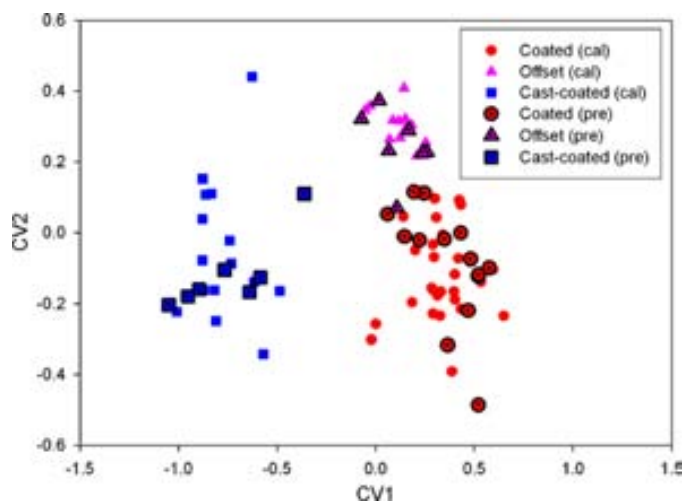


Fig. 8. CVA of first-derivative NIR spectra for the calibration and prediction samples as done on centred data.

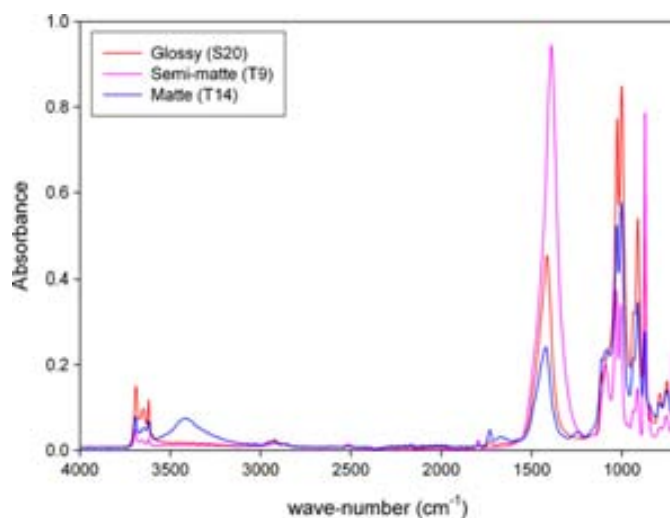


Fig. 9. FTIR spectra for samples in the three coated finish subgroups.

able number of PCs. Fig. 5 shows the number of prediction errors obtained as a function of that of PCs used to construct the model. Based on the results, a total of 9 PCs were retained for application of CVA to the calibration matrix ( $63 \times 9$ ) and prediction matrix ( $29 \times 9$ ). Fig. 6 shows the distribution of the calibration and prediction samples in the space defined by the canonical variables. As can be seen, the former were accurately separated and the latter classified. As can be seen from Table 1, application of the kNN method resulted in 96.6% successful identifications of the specific finishes for the 29 samples in the prediction set.

### 3.2. Classification of paper samples from NIR spectra

Six of the 92 samples in the NIR matrix were outliers and thus discarded; such samples were either metallized or black-coloured. Therefore, the starting matrix consisted of 86 rows and 550 columns of NIR data obtained in the absorbance mode. This matrix was used to obtain a first- and second-derivative.

Fig. 7 shows the scatter plot for the 86 samples in the space defined by the first two PCs as obtained from first-derivative spectra with centred data. As can be seen, the three finish groups overlapped with both absorbance data and their two derivatives. This

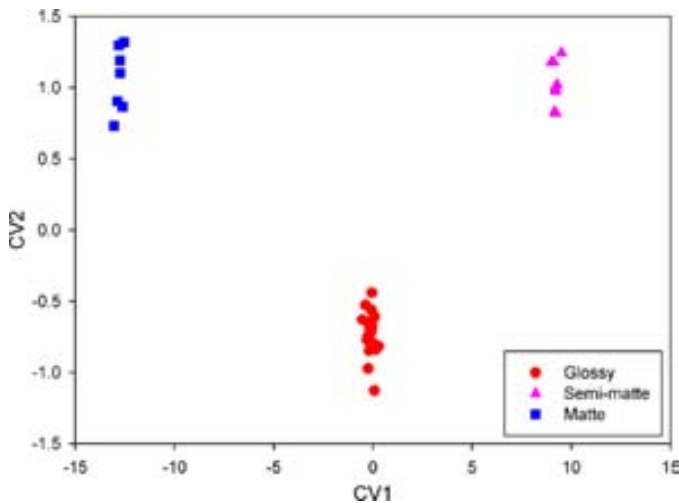


Fig. 10. Coated finish subgroups established by CVA of first-derivative FTIR spectra as done on centred data.

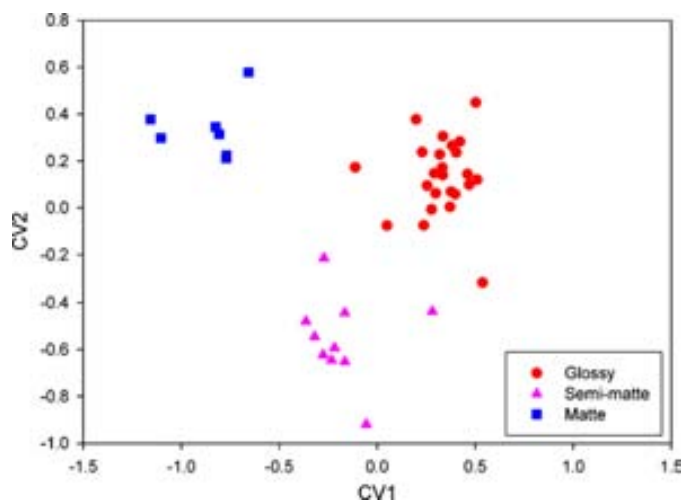


Fig. 11. Coated finish subgroups established by CVA of second-derivative NIR spectra as done on centred data.

required using an alternative discrimination method. As with FTIR data, we used CVA following reduction of variables by PCA for this purpose.

Fig. 4 shows the explained variance as a function of the number of PCs.

The next step involved selecting 14 of the 43 coated paper samples, 7 of the 21 offset samples and 7 of the 22 cast-coated samples for inclusion in the prediction set, the remaining 58 being included in the calibration set. Then, we applied leave-one-out cross-validation to the calibration set in order to select the optimum number of PCs. Fig. 5 shows the results thus obtained.

The number of variables was reduced to 8 by PCA of a  $58 \times 540$  matrix. Application of CVA to the calibration matrix ( $58 \times 8$ ) and prediction matrix ( $28 \times 8$ ) provided the results of Fig. 8, calibration samples were accurately separated and prediction samples identified.

Finally, application of the kNN method confirmed that finishes were accurately identified in 92.9% of cases (see Table 1).

### 3.3. Coated paper subgroups

Samples in each group were not completely identical as regards finish. This led us to assess the ability of the proposed methodology to discriminate subgroups within each finish group. Because this entailed using a large number of samples, tests were performed on coated paper only, which was the largest group. The studied samples were split into three subgroups, namely: glossy, semi-matte and matte.

Fig. 9 shows the FTIR spectra for three selected samples representative of the three types of coated finishes. As before, CVA was applied to a reduced number of variables; however, the high similarity between the 41 samples in the coated paper group entailed retaining a greater number of PCs (37). Fig. 10 shows the separation obtained by applying CVA to the reduced data matrix ( $41 \times 37$ ); as can be seen, the first canonical variable allowed the samples to be accurately split into the three subgroups. However, the calibration model is less robust for the purpose of identifying samples. Improving its robustness would require expanding the sub-set with more samples.

A similar procedure was followed with the NIR spectra. A total of 25 PCs were retained for the 41 samples. Fig. 11 shows the separation obtained by applying CVA to the reduced data matrix ( $41 \times 25$ ), which, as can be seen, sufficed to accurately discriminate

between subgroups. As in the previous case, however, the identification model obtained with the available number and distribution of samples was not robust enough.

## 4. Conclusions

The finishing treatment is the last step in the industrial production of paper and also largely responsible for many properties of the end-product. The paper industry needs effective methods to control the physical and chemical properties of the paper it produces. In this work, we developed a new methodology which affords real-time control of the characteristics of finished paper by using chemometrically processed FTIR or NIR spectral data. Once the calibration model is constructed, the spectrum for each test sample is subjected to CVA on a previously reduced number of variables in order to identify its finish.

Application of the proposed methodology to paper samples from various manufacturers afforded nearly 100% success in their classification with the kNN method, using both FTIR and NIR spectra.

Because NIR light penetrates more deeply into the paper surface than does MIR light, the information for the paper matrix overlaps with that for the finish. This requires exercising greater care in constructing calibration models in order to discard outliers and avoid overfitting.

The proposed methodology was also successfully used to classify the coated papers into three finish subgroups.

## Acknowledgement

The authors are grateful to Spain's Ministry of Education and Science for funding this research within the framework of Project CTQ 2006-12923.

## References

- [1] R. Grae, *Pulp Paper* 1 (2007) 5.
- [2] J.P. Casey, *Pulp and Paper*, John Wiley & Sons, 1983.
- [3] M. Kouris, M.J. Kourek, *Coating, Converting and Specialty Processes*, vol. 8, Joint Textbook Committee of the Paper Industry, 1990.
- [4] European Declaration on Paper Recycling 2006–2010, European Recovered Paper Council, 2006.
- [5] J. Vyörykkä, A. Fogden, J. Daicic, M. Ernstsson, A.S. Jääskeläinen, *Proceedings of the Advanced Coating Fundamentals Symposium*, Turku, Finland, February 8–10, Tappi (Technical Association for the worldwide pulp, paper, and converting industry), 2006.
- [6] J.J. Workman, *Appl. Spectr. Rev.* 34 (1 & 2) (1999) 1.
- [7] B.B. Sitholé, *Anal. Chem.* 67 (1995) 87R.
- [8] J.J. Workman, *Appl. Spectr. Rev.* 36 (2 & 3) (2001) 139.
- [9] J. Pan, K.L. Nguyen, *Anal. Chem.* 79 (6) (2007) 2259.
- [10] T. Trafela, M. Strli, J. Kolar, D.A. Lichtblau, M. Anders, D.P. Mencigar, B. Pihlar, *Anal. Chem.* 79 (16) (2007) 6319.
- [11] S. Tsuchikawa, *Appl. Spectr. Rev.* 42 (1) (2007) 43.
- [12] J. Havermans, H.A. Aziz, N. Fenders, *Restaurator* 26 (3) (2005) 172.
- [13] L. Dolmatova, C. Ruckebusch, N. Dupuy, J.P. Huvenne, P. Legrand, *Chemometr. Intell. Lab. Syst.* 16 (1997) 125.
- [14] M.T. Bona, J.M. Andrés, *Talanta* 74 (4) (2008) 998.
- [15] J.S. Câmara, M.A. Alves, J.C. Marques, *Talanta* 68 (5) (2006) 1512.
- [16] S. López-Feria, S. Cárdenas, J.A. García-Mesa, M. Valcárcel, *Talanta* 75 (4) (2008) 937.
- [17] D. Anderson, *Anal. Chem.* 73 (2001) 2701.
- [18] O. Berntsson, L.G. Danielsson, S. Molestad, *Anal. Chim. Acta* 364 (1–3) (1998) 243.
- [19] R.A. Johnson, D.W. Wichern, *Applied Multivariate Statistical Analysis*, Prentice Hall, 1992.
- [20] L.A. Berrueta, R.M. Alonso-Salces, K. Héberger, *J. Chromatogr. A* 1158 (1–2) (2007) 196.
- [21] L. Nørgaard, R. Bro, F. Westad, S.B. Engelsen, *J. Chemometr.* 20 (8–10) (2006) 425.
- [22] H. Yanga, J. Irudayaraj, M.M. Paradkar, *Food Chem.* 93 (1) (2005) 25.
- [23] M.M. Paradkar, J. Irudayaraj, *Food Chem.* 76 (2) (2002) 231.
- [24] M.M. Paradkar, S. Sivakesava, J. Irudayaraj, *J. Sci. Food Agric.* 83 (May (7)) (2003) 714.
- [25] W.J. Krzanowski, *Principles of Multivariate Analysis. A User's Perspective*, Oxford University Press, New York, 1993.



## **ANNEX IV**

### **POTENTIAL OF INFRARED SPECTROSCOPY IN COMBINATION WITH EXTENDED CANONICAL VARIATE ANALYSIS FOR IDENTIFYING DIFFERENT PAPER TYPES**

---

**J.R. Riba, T. Canals, R. Cantero and H. Iturriaga**

Measurement Science and Technology **22** (2011) 1-7



## Potential of infrared spectroscopy in combination with extended canonical variate analysis for identifying different paper types

This article has been downloaded from IOPscience. Please scroll down to see the full text article.

2011 Meas. Sci. Technol. 22 025601

(<http://iopscience.iop.org/0957-0233/22/2/025601>)

View [the table of contents for this issue](#), or go to the [journal homepage](#) for more

Download details:

IP Address: 161.116.168.107

The article was downloaded on 09/05/2012 at 09:09

Please note that [terms and conditions apply](#).

# Potential of infrared spectroscopy in combination with extended canonical variate analysis for identifying different paper types

Jordi-Roger Riba<sup>1,3</sup>, Trini Canals<sup>1</sup>, Rosa Cantero<sup>1</sup> and Hortensia Iturriaga<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Escola d'Enginyeria d'Igualada, Universitat Politècnica de Catalunya, Plaça del Rei 15, 08700 Igualada, Barcelona, Spain

<sup>2</sup> Department of Chemistry, Universitat Autònoma de Barcelona, Edifici C, Campus UAB, 08193 Bellaterra, Cerdanyola del Vallès, Barcelona, Spain

E-mail: [jordi@eei.upc.edu](mailto:jordi@eei.upc.edu)

Received 27 July 2010, in final form 27 October 2010

Published 23 December 2010

Online at [stacks.iop.org/MST/22/025601](http://stacks.iop.org/MST/22/025601)

## Abstract

The increasing use of secondary fiber in papermaking has led to the production of paper containing a wide range of contaminants. Wastepaper mills need to develop quality control methods for evaluating the incoming wastepaper stock as well as testing the specifications of the final product. The goal of this work is to present a fast and successful methodology for identifying different paper types. In this way, undesirable paper types can be refused, thus improving the runnability of the paper machine and the quality of the paper manufactured. In this work we examine various types of paper using information obtained by an appropriate chemometric treatment of infrared spectral data. For this purpose, we studied a large number of paper sheets of three different types (namely coated, offset and cast-coated) supplied by several paper manufacturers. We recorded Fourier transform infrared (FTIR) spectra with the aid of an attenuated total reflectance (ATR) module and near-infrared (NIR) reflectance spectra by means of fiber optics. Both techniques proved expeditious and required no sample pretreatment. The primary objective of this work was to develop a methodology for the accurate identification of samples of different paper types. For this purpose, we used the chemometric discrimination technique extended canonical variate analysis (ECVA) in combination with the  $k$  nearest neighbor ( $k$ NN) method to classify samples in the prediction set. Use of the NIR and FTIR techniques under these conditions allowed paper types to be identified with 100% success in prediction samples.

**Keywords:** infrared spectroscopy, process control, quality improvement, chemometric treatment

(Some figures in this article are in colour only in the electronic version)

## 1. Introduction

The paper-making industry has been recycling waste and raw materials for a long time [1]. The paper sector is encouraging the use of recycled paper, and in the immediate future, more

than two thirds of all paper and board material used in Europe is expected to be derived from recovered materials [2]. The need to use large amounts of recycled paper will obviously require the development of new, better-suited and more strictly controlled production processes to ensure the expected quality in the finished paper. Furthermore, it is very important

<sup>3</sup> Author to whom any correspondence should be addressed.



for wastepaper mills to develop quality control methods for evaluating the incoming wastepaper stock as well as testing the specifications of the final product [3].

Nowadays, a wide range of contaminants may be found due to the increasing use of secondary fiber (paper collected for recycling into new paper products). Thus, to convert wastepaper into reusable fiber, it is necessary to remove these contaminants. This step greatly influences the economics of the recycling operation, and ineffective contaminant removal reduces paper machine efficiency and reduces product quality [1].

Sources of contaminants include external and internal materials such as glass, sand, nails, plastic, wax, inks, consumer debris and coatings, among others. Particularly troublesome contaminants in wastepaper recycling are stickies, which in their original state were used as paper adhesives. Both inks and coatings are also a source of stickies which contain binders including starch, soya protein, acrylics and polyvinyl acetate.

It is important to highlight that the specifications of the final product determine which non-fibrous materials are considered serious contaminants. For example, a free draining stock is required to produce tissue. Consequently, coating and filler clays are regarded as contaminants, whereas fillers are not considered contaminants for printing and writing papers [3].

As a result, the best controls to minimize the problems due to contaminants and stickies are either not to buy them as wastepaper or to remove them during wastepaper processing. Unfortunately, removal of 100% of contaminants during processing is almost impossible. Therefore, it is very important to establish a criterion for selecting acceptable and unacceptable wastepaper.

Wastepaper mills that manufacture uncoated paper and operate an on-site paper recycling plant do not accept coated paper in their incoming because the adhesives in the coatings can cause white pitch deposition problems on the paper machine. Consequently, having a fast tool to screen out coated paper and reject it would be valuable for these wastepaper mills, as this would contribute to improved paper machine runnability and paper quality.

Therefore, in this study we have identified coated papers (as opposed to uncoated papers) by means of infrared (IR) spectroscopy together with multivariate statistical methods (extended canonical variate analysis (ECVA) and  $k$  nearest neighbor ( $k$ NN)). The advantages of the methodology proposed in this work include no sample pretreatment and high-speed results output.

IR spectroscopy is an instrumental technique with a high analytical potential by virtue of its speed and the specificity of its spectral bands. This has promoted its use in chemical analyses of pulp and structural analyses of paper. In fact, the paper industry has been using IR (Fourier transform infrared (FTIR) and near-infrared (NIR)) spectroscopy in process development and control for some time now. Other uses include the control of various parameters such as grammage and moisture content [4–10]. Furthermore, IR spectroscopy is the most utilized technique for identification of stickies

[3]. Additionally, IR spectroscopy has been recently applied in other areas, such as for cork plant characterization [11], to distinguish between healthy and carcinoma cells [12], to predict the ingredient composition in the animal feed industry [13] and to identify plastics [14] among others.

FTIR spectroscopy with an attenuated total reflectance (ATR) module measures ATR over the wavenumber range of 4000–700  $\text{cm}^{-1}$  and provides a large number of spectral peaks typical of each paper type. On the other hand, NIR reflectance spectroscopy with fiber optics provides strongly overlapped peaks with low coefficients of extinction over the wavelength range of 1100–2500 nm. Both techniques provide vast amounts of spectral data that can be used to extract useful information on-site by applying appropriate chemometric methods to their spectral data matrices. Additionally, conventional classification methods such as those based on the Mahalanobis distance, soft independent modeling of class analogies (SIMCA) or the  $k$ NN, among others, have been widely used to solve analytical problems relating to the composition of different materials [10, 15, 16].

## 2. Multivariate methods

Using an appropriate method to process the spectral information obtained from the samples allowed their classification into three groups according to paper type (namely coated, offset and cast-coated) by applying mathematical techniques the foundation of which is described below.

In this section the canonical variate analysis (CVA) and ECVA mathematical algorithms are explained. Both CVA and ECVA are supervised methods which find multivariate directions that separate groups for classification purposes, thus allowing reduction of the dimensionality of the problem. Principal component analysis (PCA) is another multivariate technique frequently used for dimensionality reduction. The mathematical foundation of PCA is described in [15]. Unlike PCA, which is an unsupervised method based on regression criteria, CVA and ECVA rely on classification criteria (separation of classes). Therefore, CVA and ECVA are more suitable for classification purposes than PCA.

### 2.1. Canonical variate analysis

CVA [10, 15, 17] is a supervised discriminant technique intended to accentuate differences between groups. One of its uses is for classifying samples in terms of FT-Raman, FTIR and NIR spectral data [18–20]. The mathematical foundation of CVA can be described as follows. Let

$$n = \sum_{i=1}^g n_i \quad (1)$$

be the total number of samples to be classified into  $g$  target groups;  $X_{(n,m)}$  the data matrix for  $n$  samples and  $m$  variables (absorbances) per sample;

$$B_{(m,m)} = \frac{1}{g-1} \sum_{i=1}^g n_i (\bar{x}_i - \bar{x})(\bar{x}_i - \bar{x})^T, \quad (2)$$

where  $\bar{x}_i$  is the arithmetic average of samples in group  $i$ th and  $\bar{x}$  is the arithmetic average of all analyzed samples, the between-group covariance matrix; and

$$W_{(m,m)} = \frac{1}{n-g} \sum_{i=1}^g \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)(x_{ij} - \bar{x}_i)^T \quad (3)$$

the within-group covariance matrix. In its classical form, CVA is implemented on the assumption that all sample groups are subject to the same variability (i.e.  $W_1 = W_2 = \dots = W_g = W$ ) and a set of directions in space  $v_k$  (canonical weights) is determined in order to maximize differences between groups. To this end, the CVA procedure calculates the directions maximizing the following ratio:

$$J(v) = \frac{v_{CVA}^T B v_{CVA}}{v_{CVA}^T W v_{CVA}}. \quad (4)$$

With more than two groups, the problem has  $k$  solutions, with  $k = 1, \dots, \min(m, g-1)$ . With NIR and FTIR spectra,  $m \gg g-1$ , so the maximum possible number of canonical variates is  $g-1$ .

Maximizing the ratio in equation (4) gives the following eigenvector equation:

$$B v_{CVA,k} = \lambda_k W v_{CVA,k}. \quad (5)$$

If matrix  $W$  is non-singular, then equation (5) can be expressed in the usual form for an eigenvalue problem as follows:

$$(W^{-1}B) v_{CVA,k} = \lambda_k v_{CVA,k}. \quad (6)$$

This equation gives the eigenvalues  $\lambda_k$  and eigenvectors  $v_{CVA,k}$  for the matrix  $(W^{-1}B)$ . Finally, the spectral data matrix  $X$  is projected into the space defined by the canonical variates in order to obtain matrix  $Y_{CVA}$ :

$$Y_{CVA(n,k)} = X_{(n,m)} V_{CVA(m,k)}. \quad (7)$$

The columns in matrix  $V_{CVA}$  are the eigenvectors  $v_{CVA,k}$  obtained by solving equation (6).

With data sets containing more variables than samples (e.g. in Raman, FTIR or NIR spectroscopy), matrix  $W$  is singular, and hence uninvertible. This precludes application of CVA and solving equation (6), which is the greatest drawback of the procedure. The problem can be circumvented by using an effective method such as PCA to reduce its dimensions [18–21].

## 2.2. Extended canonical variate analysis

The ECVA algorithm was developed by Nørgaard *et al* [17, 22], who modified classical CVA in order to facilitate processing of data when the number of variables exceeds that of available samples. ECVA enables direct calculation of canonical variates by simplifying the overall structure of the calculations without the need to previously reduce the dimensions of the problem.

The ECVA technique is based on standard CVA but calculates matrix  $W$  by using the partial least-squares (PLS) algorithm. ECVA performs leave-one-out cross-validation during fitting of the calibration model in order to estimate the optimum number of PLS components to be retained. In

ECVA, equation (5) is a multivariate regression problem that can be expressed as

$$M_{(m,g)} = B_{(m,m)} V_{ECVA(m,g)} + F_{(m,g)}. \quad (8)$$

The columns of matrix  $M$  contain the differences between the mean for each group and the overall mean (i.e.  $\bar{x}_i - \bar{x}$ ).  $B$  is the between-group covariance matrix and contains the dependent variables. The columns of  $V_{ECVA}$  contain the regression vectors (extended canonical weights), and matrix  $F$  contains the regression residuals. Equation (8) is solved by using the PLS2 method. According to [22] the weight with lowest value must be left out.

Finally, the spectral data matrix,  $X$ , is projected into the space defined by the first  $g-1$  extended canonical variates to obtain  $Y_{ECVA}$ :

$$Y_{ECVA(n,g-1)} = X_{(n,m)} V_{ECVA(m,g-1)}. \quad (9)$$

## 2.3. $k$ nearest neighbor

$k$ NN is a non-parametric classification method that places the objects of the prediction set in the same multi-dimensional space as those of the calibration set. The method is implemented by determining the  $k$ NN for each object in the prediction set and assigning a score  $k$  to the class of the nearest neighbor,  $k-1$  to that of the second nearest and so on down to a score of 1. Finally, the object in question is assigned to the class exhibiting the highest score in it. One problem with this method is that no optimum  $k$  number other than 1 can be established beforehand; this entails trying various  $k$  values and comparing the classification results obtained with each. Some authors have recommended using  $k$  values from 3 to 5 [10].

## 3. Experimental details

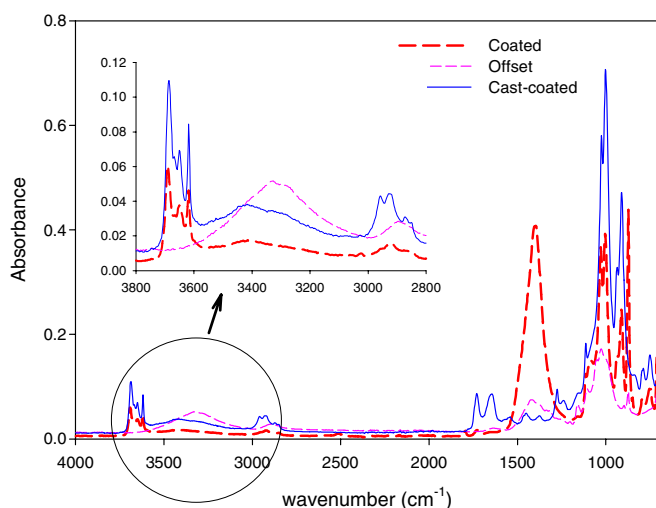
### 3.1. Paper samples

We studied 92 paper samples supplied by the firms Sarriópapel y Celulosa SA (Barcelona, Spain), Torraspapel SA (Barcelona, Spain) and Grup d'Impresió SL (Vilanova del Camí, Spain) that were split into three groups according to paper type: coated (43), cast-coated (24) and offset (25).

The industrial printing and packaging sectors are highly demanding as regards finish quality and variety. This has led paper manufacturers to use various paper grades to meet their demands. The studied samples encompassed the most usual paper types currently on the market.

Coated paper typically contains pigments, adhesives (or binders) and additives as major components. The 43 studied samples of this type were split into five types of coated finishes, namely glossy (24), semi-matte (10), matte (7), embossed linen (1) and textured paper (1).

Cast-coated paper is produced by drying the coating against a highly polished and very smooth cylinder at high temperatures. Some of the 24 studied samples of this type were calendered on one side only and some on both, the latter having a higher grammage than the former. Also, the samples encompassed a variety of colors ranging from very light to very dark in addition to some metallic luster.



**Figure 1.** Averaged FTIR absorbance spectra for paper samples representing each paper type.

Offset paper is typically used for printing purposes. The 25 studied samples in this group were obtained from chemical or chemical–mechanical pulp, or recycled paper. They were subjected to virtually no specific finishing treatment other than dyeing, bleaching or glossing.

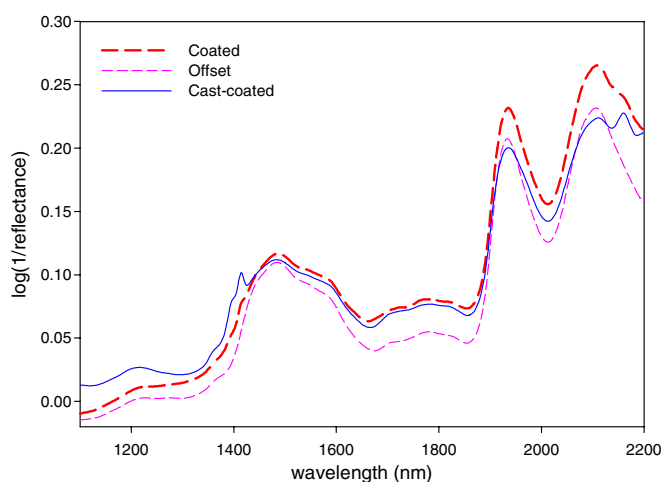
### 3.2. Data acquisition

Spectral information about the 92 paper samples was obtained by using the FTIR and NIR techniques, which feature disparate surface penetration abilities [9].

FTIR spectra were recorded over the wavenumber range of 4000–650  $\text{cm}^{-1}$ , using an ATR module and averaging four scans. Spectra were recorded with an IR Spectrum One (S/N 57458) from Perkin Elmer (Beaconsfield, UK) equipped with a diamond ATR crystal module (Universal Sampling Accessory, S/N P0DL01101418).

NIR reflectance spectra were recorded in the absorbance mode over the wavelength range of 1100–2500 nm, averaging 32 scans per spectrum. Heterogeneity in the paper samples was considered and representativeness in the resulting spectra ensured by moving the optical fiber across their surface in order to measure the absorbance at three different, randomly chosen points. The spectrum of each sample was obtained by averaging the three spectra. Measurements were made with a Model 5000 spectrophotometer from Foss NIRSystems (Silver Spring, MD) equipped with a reflectance detector and Optiprobe fiber optics.

Both FTIR and NIR data were acquired at  $25 \pm 1$  °C. Figures 1 and 2 show the FTIR and NIR spectra, averaged for all paper samples in each paper type. As can be seen, spectral differences were greater with FTIR than with NIR. FTIR peaks provided a wealth of information about functional groups present in the outer layer whereas NIR peaks were much more strongly overlapped, which hindered discrimination of paper types.



**Figure 2.** Averaged NIR absorbance spectra for paper samples representing each paper type.

### 3.3. Software

Spectral data were processed by using the software The Unscrambler v. 7.5. Data were acquired in the absorbance mode and then converted into their first and second derivatives. A five-point moving average was used in each case to avoid diminishing the signal-to-noise ratio during differentiation. Derivatives were calculated by using the Savitzky–Golay algorithm. The chemometric models used to classify the samples were constructed by using two types of software developed with Matlab: one, developed by Nørgaard *et al* [17, 22], was used for ECVA and the other, developed by the authors, to implement the  $k$ NN method.

Figure 3 summarizes the chemometric scheme applied in this work.

## 4. Results and discussion

We used a large number of paper samples in the three studied paper types. The composition of each paper type resulted in physical and chemical differences between the three types of paper surfaces that reflected in substantial spectral differences (see figures 1 and 2).

Figure 1 shows the FTIR spectra for each type of paper. Differences between spectra are especially marked in the 3800–2800 and 1800–1000  $\text{cm}^{-1}$  regions. The peaks in the former region for the coated and cast-coated samples are quite similar but clearly different from those for the offset samples. The similarity between the former two can be attributed to the similar chemical compositions. The peaks in the 1800–1000  $\text{cm}^{-1}$  region are rather different, likely due to the presence of the crystalline structure of calcium carbonate in coated papers but not in cast-coated papers. Also, the offset sample exhibited lower average absorbance values than did the coated and cast-coated samples.

Figure 2 shows the NIR spectra. Although they exhibited slight differences, their mere visual inspection afforded no categorical conclusion as regards paper type.

The spectral data were chemometrically processed in order to extract useful information about paper types with

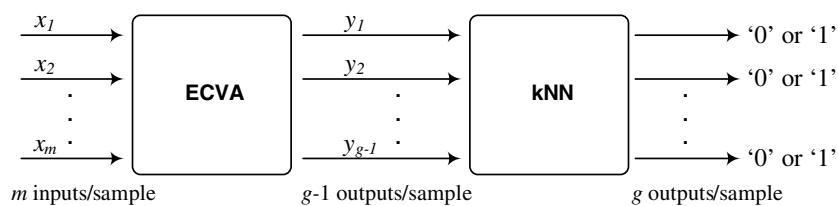


Figure 3. The applied chemometric scheme.

the objective of constructing robust models for classifying and identifying the studied samples and others of unknown origin.

The classification procedure was established by first examining the behavior of the spectral data matrices and splitting the body of samples into a calibration set and a prediction set. We tested various calibration models to carefully examine the effects of variables such as data treatment, wavelength, spectral mode and choice of samples—which should account for variability in each paper type in both sets. Based on the results, we chose the most effective calibration model for classifying and identifying paper types in the prediction samples.

We used ECVA to reduce dimensions, group samples and split sample groups. This technique allows one to refine calibration models by using an optimal number of PLS components as determined by leave-one-out cross-validation. During calibration, ECVA calculated the optimum number of PLS components to be retained, which was the selection criterion used in this work.

ECVA was followed by application of the *k*NN method in order to obtain the numerical descriptor for the degree of membership of each sample in the prediction set to each group in the calibration step.

The authors of this work have recently studied the behavior of this set of samples by using CVA combined with PCA [23]. When dealing with FTIR spectral data, the classification hit rate of the studied paper samples is similar for both chemometric treatments (CVA combined with PCA and ECVA) although ECVA provides more robust results when analyzing the NIR spectra.

#### 4.1. Classification of paper samples from FTIR spectra

The FTIR spectra for the 92 studied samples provided a matrix consisting of 92 rows and 1676 columns, the differentiation of which gave the corresponding first- and second-derivative matrices. The 92 samples were split into a calibration set and a prediction set. A subset of 14 samples was selected from the 43 in the coated paper group, 7 from the 25 in the offset group and 8 from 24 in the cast-coated group in order to assemble the prediction set; the remaining 63 samples were used as the calibration set.

The next step involved applying ECVA to the  $63 \times 1676$  matrix, the number of rows coinciding with that of leave-one-out cross-validated samples. The ECVA program chose 16 as the optimum number of PLS components to be retained.

Figure 4 shows the variation of the number of misclassifications made by using the ECVA–*k*NN combination in the model calibration step.

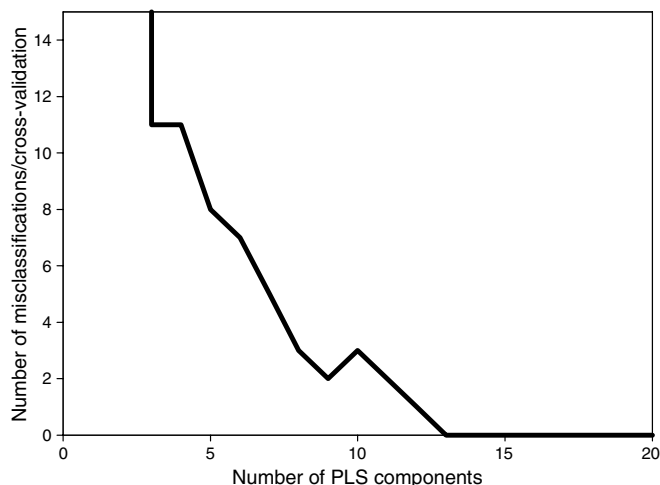


Figure 4. Number of misclassifications as a function of that of PLS components used in the leave-one-out cross-validation with FTIR spectra.

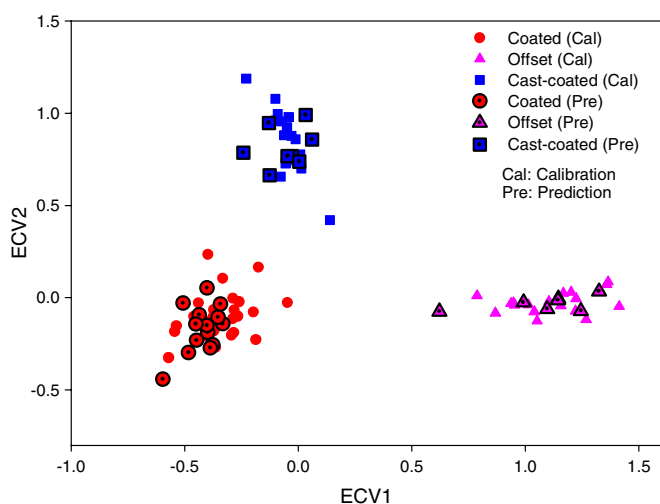


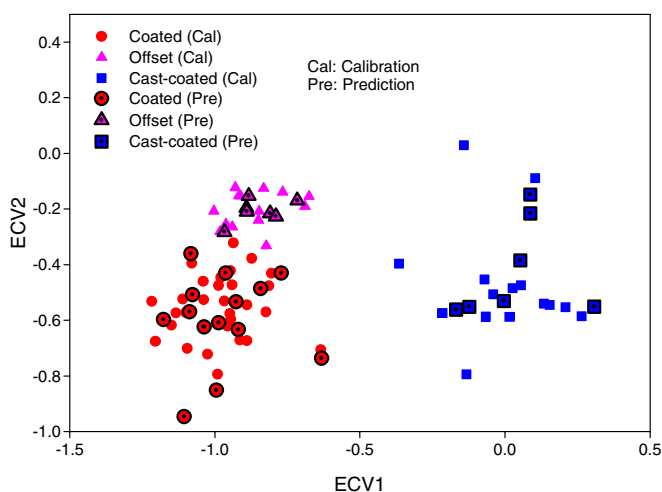
Figure 5. ECVA of the FTIR absorbance data for the 63 calibration samples and 29 prediction samples studied.

The optimum calibration model was used to classify the 29 samples in the prediction set. Figure 5 shows the distribution of the calibration and prediction samples in the space defined by the extended canonical variates. As can be seen, there was tight grouping of samples according to paper type; also, all prediction samples were accurately classified.

Subsequent application of the *k*NN method with  $k = 3-5$  provided 100% of classification hits for the 29 prediction samples, as can be seen from table 1.

**Table 1.** Summary of the 92 paper samples studied and the FTIR and NIR calibration and prediction sets. The results provided by the  $k$ NN method with  $k = 3$  and 4 are also given.

	FTIR absorbance mode ECVA				NIR first-derivative mode ECVA			
	Total samples	Calibration samples	Prediction samples	$k$ NN success ( $k = 3, 4$ )	Total samples	Calibration samples	Prediction samples	$k$ NN success ( $k = 3, 4$ )
Coated	43	29	14	100%	43	29	14	100%
Offset	25	18	7	100%	21	14	7	100%
Cast-coated	24	16	8	100%	22	15	7	100%
Total	92	63	29	100%	86	58	28	100%

**Figure 6.** ECVA of the NIR first-derivative spectral data for the 58 calibration samples and 28 prediction samples studied.

#### 4.2. Classification of paper samples from NIR spectra

Because the spectra for 6 of the 92 studied samples were outliers, the original matrix consisted of 86 rows (samples) and 550 columns (absorbance data). Treatment of this matrix provided its first and second derivatives. Note that outliers were either metallized cast-coated or black-colored coated samples, whose NIR spectra were flat.

The procedure described above for the FTIR data was used to randomly select 14 coated, 7 offset and 7 cast-coated samples from the body of 86 samples. These 28 samples were used to construct the prediction set and the remaining 58 used for calibration.

The next step involved applying ECVA to the calibration and prediction matrices ( $58 \times 540$  and  $28 \times 540$ , respectively) and leave-one-out cross-validation, using eight PLS components as selected by the ECVA program.

The optimum calibration model was used to classify the 28 samples in the prediction set. Figure 6 shows the distribution of the calibration and prediction samples in the space defined by the extended canonical variates. As can be seen, all calibration samples grouped together and all prediction samples were accurately classified.

Application of the  $k$ NN method confirmed that the prediction samples were all accurately classified. As can be seen from table 1, the 28 samples were correctly predicted as regards paper type.

## 5. Conclusions

In this paper, a fast and effective tool to provide wastepaper mills with a method for selecting acceptable and unacceptable wastepaper in their incoming recycled paper has been developed. This methodology, in the case of rejecting coated paper, could help limit the amount of fillers and adhesives in the recycled fiber stream to the headbox. Therefore, it helps the paper meet quality specifications for strength and stiffness as well as ensures appropriate runnability of the paper machine.

The FTIR and NIR techniques afford fast recording of spectral data and are widely used to control various quality-related parameters in many industrial sectors. In this work, we expanded their use by developing a methodology for identifying paper types by means of chemometric processing of previously acquired FTIR or NIR spectra. Once an appropriate calibration model has been constructed by ECVA, the paper type of an unknown sample can be accurately identified from its IR spectrum. This mathematical model simplifies the processing of systems involving more variables than samples, which are typical of spectral data matrices.

The results obtained here for a variety of paper samples of different origins revealed a hit rate of 100% in classifying prediction samples from FTIR and NIR spectra.

The increased surface penetration of the NIR technique can result in partial overlaps of the information extracted from the paper and its outer layer. Both FTIR and NIR calibration models should be carefully constructed by suppressing outliers and avoiding using too large a number of PLS components in order to prevent overfitting.

## Acknowledgment

The authors are grateful to Spain's Ministry of Education and Science for funding this research within the framework of project CTQ 2006-12923.

## References

- [1] McKinney R W J 1997 *Technology of Paper Recycling* (Suffolk: Chapman & Hall, Blackie Academic & Professional) chapter 3
- [2] European Recovered Paper Council 2009 *European Declaration on Paper Recycling 2006–2010. Monitoring Report 2009* (Brussels: European Recovered Paper Council)
- [3] Doshi M 1994 *Recycled Paper Technology. An Anthology of Published Papers* (Atlanta: TAPPI Press) pp 12–8, 67–76, 86–9

- [4] Hodges R, Cullinan H and Krishnagopalan G 2006 Recent advances in the commercialization of NIR (near-infrared) based liquor analyzers in the pulping and recovery area *TAPPI J.* **5** 3–10
- [5] Bona M T and Andrés J M 2008 Reflection and transmission mid-infrared spectroscopy for rapid determination of coal properties by multivariate analysis *Talanta* **74** 998–1007
- [6] Cámara J S, Alves M A and Marques J C 2006 Multivariate analysis for the classification and differentiation of Madeira wines according to main grape varieties *Talanta* **68** 1512–21
- [7] López-Feria S, Cárdenas S, García-Mesa J A and Valcárcel M 2008 Classification of extra virgin olive oils according to the protected designation of origin, olive variety and geographical origin *Talanta* **75** 937–43
- [8] Anderson D 2001 Coatings *Anal. Chem.* **73** 2701–4
- [9] Berntsson O, Danielsson L G and Folestad S 1998 Estimation of effective sample size when analysing powders with diffuse reflectance near-infrared spectrometry *Anal. Chim. Acta* **364** 243–51
- [10] Berrueta L A, Alonso-Salces R M and Héberger K 2007 Supervised pattern recognition in food analysis *J. Chromatogr. A* **1158** 196–214
- [11] Prades C, García-Olmo J, Romero-Prieto T, García de Ceca J L and López-Luque R 2010 Methodology for cork plank characterization (*Quercus suber L.*) by near-infrared spectroscopy and image analysis *Meas. Sci. Technol.* **21** 065602
- [12] van den Driesche S, Witarski W, Pastorekova S and Vellekoop M J 2009 A quadruple wavelength IR sensor system for label-free tumour screening *Meas. Sci. Technol.* **20** 124015
- [13] Fernández-Ahumada E *et al* 2008 Reducing NIR prediction errors with nonlinear methods and large populations of intact compound feedstuffs *Meas. Sci. Technol.* **19** 085601
- [14] Barcala JM *et al* 2004 Identification of plastics using wavelets and quaternion numbers *Meas. Sci. Technol.* **15** 371–6
- [15] Johnson R A and Wichern D W 2007 *Applied Multivariate Statistical Analysis* 6th edn (Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall) chapters 8–10
- [16] Alam M K, Stanton S L and Hebner G A 1994 Near-infrared spectroscopy and neural networks for resin identification *Spectroscopy* **9** 30–40
- [17] Nørgaard L, Bro R, Westad F and Engelsen S B 2006 A modification of canonical variates analysis to handle highly collinear multivariate data *J. Chemometr.* **20** 425–35
- [18] Yang H, Irudayaraj J and Paradkar M M 2005 Discriminant analysis of edible oils and fats by FTIR, FT-NIR and FT-Raman *Food Chem.* **93** 25–32
- [19] Paradkar M M and Irudayaraj J 2002 Discrimination and classification of beet and cane inverts in honey by FT-Raman spectroscopy *Food Chem.* **76** 231–9
- [20] Paradkar M M, Sivakesava S and Irudayaraj J 2003 Discrimination and classification of adulterants in maple syrup with the use of infrared spectroscopic techniques *J. Sci. Food Agric.* **83** 714–21
- [21] Krzanowski W J 2000 *Principles of Multivariate Analysis. A User's Perspective* 2nd edn (New York: Oxford University Press) pp 53–75
- [22] Nørgaard L, Soletormos G, Harrit N, Albrechtsen M, Olsen O, Nielsen D, Kampmann K and Bro R 2007 Fluorescence spectroscopy and chemometrics for classification of breast cancer samples—a feasibility study using extended canonical variates analysis *J. Chemometr.* **21** 451–8
- [23] Canals T, Riba J R, Cantero R, Cansino J, Domingo D and Iturriaga H 2008 Characterization of paper finishes by use of infrared spectroscopy in combination with canonical variate analysis *Talanta* **77** 751–7

