

PROCYP Programa de Investigación de Celulosa y Papel

Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales.

Universidad Nacional de Misiones. República Argentina

<http://www.unam.edu.ar/procyp.html>

<http://www.fceqyn.unam.edu.ar/>

www.unam.edu.ar



Texto libre para usos sin fines de lucro, si se cita de la siguiente manera: 'por Carlos Eduardo Núñez – PROCYP – Universidad Nacional de Misiones –Argentina -2004'.

FUNDAMENTOS Y PRINCIPIOS DEL PULPADO QUÍMICO

por Carlos Eduardo Núñez PROCYP - FCEQYN - UnaM - 2004

Texto para las asignaturas Pulpa y Papel I de la Orientación en Celulosa y Papel de Ingeniería Química, e Industria de la Pulpa y Papel I de la carrera de Tecnicatura Universitaria de Celulosa y Papel

DEFINICIONES

1.- Material fibroso lignocelulósico: Todo material natural, de células lignificadas, que contenga fibras.

2.- Pulpado químico: El proceso por el que se consigue la separación de las células de un material fibroso lignocelulósico por medio de la deslignificación, hasta alcanzar o pasar del punto de separación de fibras.

3.- Pulpa Química: Es la pulpa producto de procesos que disuelven el complejo hemicelulosas lignina total o casi totalmente. Posee ciertos caracteres básicos dentro de los cuales se destacan: Disminución de la opacidad con el refino; elementos celulares básicamente enteros que no poseen lámina media, y blancuras permanentes en las que han sido blanqueadas.

4.- Deslignificación: Separación selectiva de la lignina, tanto de la trama de polisacáridos de las células, como de la unión entre ellas, en un material fibroso lignocelulósico.

5.- Deslignificación industrial de cocción: La que se produce en los niveles, tiempos y temperaturas industriales. Si bien no puede ser precisado con exactitud, básicamente se genera en una extensión comprendida entre el 85 - 98%, a temperaturas entre 140 y 170°C y en un tiempo de 1 a 5 horas. Se la diferencia de otro tipo de deslignificaciones de laboratorio, o investigativas, en las cuales el tiempo y la pérdida de propiedades fisicomecánicas puede no ser importante.

6.- Punto de separación de fibras.: El punto de la deslignificación en el cual se desarticula el tejido celular, sin necesidad de entregar energía mecánica de separación.

7.- Lignina (*sensu lato*): En general la lignina natural de los tejidos y la suma de sus fragmentos más o menos degradados y transformados, mientras mantengan sus propiedades poliméricas. Químicamente él o los polímeros cuya estructura principal está formada por unidades p-hidroxifenil, guayacil y siringilpropano.

La definición de lignina siempre es tema de discusión puesto que es un polímero natural que se va degradando de forma más o menos aleatoria durante el proceso. En los casos de ligninas extraídas insolubles en agua, como la kraft y la hidroalcolica, la definimos como **la fracción de sólidos del licor residual que es insoluble en agua y en eter o cloroformo, es decir eliminando los polisacáridos libres, los extractivos y los oligómeros lígnicos solubles en estos solventes.**

8.- Lignina natural: Los polímeros sintetizados por la planta, cuya estructura principal está formada por monómeros de p-hidroxifenil, guayacil y siringilpropano, tal como se hallan en la madera antes de los procesos de pulpado.

9.- Selectividad: (De la deslignificación). Relación entre la cantidad de lignina y polisacáridos extraídos de la estructura de la madera, para un determinado grado de deslignificación.

FUNDAMENTOS

CATEGORIZACION DE LAS AFIRMACIONES SIGUIENTES:

Dos asteriscos, "**": significa que no existe duda razonable para desconfiar de esta afirmación, aceptada por la mayoría de los autores.

Un asterisco, "*": significa que 'todo indicaría que...', aunque existe cierta duda por falta de conocimiento del tema. Los autores emiten opiniones a veces contradictorias o hablan poco del tema.

Ningún asterisco: significa hipótesis del autor en base a sus experiencias personales o de otros autores por medio de razonamientos lógicos no probados en la práctica. Otros investigadores no hablan del tema.

Madera:

I) ** La madera es un producto natural formado por células vegetales lignificadas muertas. Macroquímicamente consta de Cuatro grupos de sustancias, tres de los cuales son poliméricas; celulosa, hemicelulosas y lignina. EL cuarto grupo son especies químicas momoméricas y oligoméricas que por ser extraíbles con solventes se denominan extractivos.

II) ** Las paredes celulares están formadas por un entramado física y químicamente resistente formado por celulosa de caracter fibroso, de alto grado de polimerización.

III) ** En la pared celular las largas moléculas de celulosa se arreglan en manojos unidos básicamente por puentes hidrógeno, de unos 10 amstrong de diámetro, y una longitud variable pero mucho mayor que el diámetro, denominados "microfibrilas elementales".

IV) ** Toda la celulosa de la madera se encuentra en las microfibrilas elementales.

V) ** La celulosa es básicamente de caracter cristalino.

VI) * Entre una microfibrila elemental y las vecinas se halla una capa de polisacáridos heterogéneos denominados "hemicelulosas" de caracter amorfo.

- VII) * La unión entre celulosa y hemicelulosas está formada principalmente por puentes hidrógeno.
- VIII) * Periódicamente, entre un grupo de microfibrilas elementales y capas amorfas de hemicelulosas, se disponen franjas de lignina de varios amstrong de espesor en contacto con las hemicelulosas.
- IX) ** La unión entre las hemicelulosas y la lignina es de caracter covalente y puente hidrógeno, y conforma lo que se denomina "complejo hemicelulosas - lignina".
- X) * Todo el material comprendido dentro de las fajas de lignina conforma otra unidad estructural denominada "microfibrila", que tiene unos 100 amstrong de diámetro.
- XI) ** La tercera categoría estructural es la de la "fibrila" compuesta de varias microfibrilas. A Diferencia de las anteriores, las fibrilas se comporta físicamente como unidades independiente y son visibles al microscopio. Las fibrilas poseen diámetros del orden de la vigésima de micra, longitudes del orden de pocas décimas de milímetro, y cuando se sueltan del cuerpo de la fibra participan activamente del entramado fibroso.
- XII) ** Esta mixtura de celulosa, hemicelulosas y lignina se estructura en la pared celular en varias paredes y capas de acuerdo al siguiente orden, de afuera hacia adentro de la célula.
- XIII) ** Una primera pared exterior fina, correspondiente al llamado "crecimiento primario" de la célula vegetal, en la cual existe baja densidad de fibrilas con poco ordenamiento. Los ángulos que forman con el eje de la fibra, "ángulo fibrilar" son grandes, 30 - 40°, y las capas de hemicelulosas y lignina son anchas entre las microfibrilas.
- XIV) ** Una segunda pared muy ancha, conforma el 75 - 90% del espesor total, que a su vez se divide en tres capas denominadas S₁, S₂ y S₃. La capa S₂ es muy ancha y posee las fibrilas bien orientadas, con pequeños ángulos fibrilares, abarca entre el 60 y el 80% del espesor total de la pared, contiene la mayor parte de la celulosa, hemicelulosas y lignina de la madera y es la principal responsable de la resistencia total de la fibra.
- Las capas S₁ y S₃ son finas y de fibrilas bien orientadas pero con ángulos fibrilares grandes.
- XV) ** Una tercera pared, contígua al lúmen, de pequeño espesor y alto contenido de lignina, denominada "pared terciaria", que en muchas células puede faltar,.
- XVI) ** Entre la pared de una célula y las de las vecinas, se encuentra una capa rígida llamada "lámina media", que cementa las células entre si. La lámina media está compuesta por el complejo hemicelulosas - lignina, siendo esta última sustancia mucho más abundante en dicha lámina que las hemicelulosas.
- XVII) ** En los ángulos que forman tres o más células, normalmente existe un espacio vacío, de magnitud variable. En estos lugares la lámina media se bifurca quedando dividida entre las paredes celulares.

Pulpado Químico

- XVIII) ** Todos los procesos de pulpado se realizan impregnando la madera en una fase acuosa denominada "licor de cocción".
- XIX) ** La impregnación consiste en la introducción de las moléculas del solvente y de los reactivos utilizados en los lúmenes de las células, que son los macrocapilares", y entre las moléculas de los polímeros estructurales aún entre las de celulosa de las microfibrilas elementales de la pared celular, por los denominados "microcapilares"
- XX) ** Todos los licores de cocción utilizados poseen, en mayor o menor medida, la capacidad de hinchar la estructura de la madera, siendo prácticamente imposible la deslignificación necesaria en los procesos químicos, con solventes sin capacidad de hinchamiento.
- XXI) * EL sistema así formado es heterogéneo solamente a nivel de los fragmentos cristalinos de la celulosa que no poseen porosidad, y subhomogéneo en el resto de la masa, puesto que cada molécula polimérica está franqueada en casi toda su extensión por microcapilares rellenos de las moléculas del licor de cocción.
- XXII) * Topoquímicamente el sistema madera-licor de cocción; en el momento anterior a que

comiencen las reacciones de pulpado; totalmente impregnado y con la temperatura homogénea algo menor a la crítica para que comience la deslignificación, se puede sintetizar de la siguiente manera:

XXII-1) Un alma de microfibrilas elementales de celulosa hinchadas por la fase líquida en las partes amorfas y no hinchadas en las cristalinas.

XXII-2) Una matriz de hemicelulosas que rodea las microfibrilas muy hinchadas que comienzan a sacarificarse y disolverse, separándose de la celulosa.

XXII-3) Capas de ligninas unidas químicamente a las hemicelulosas, al borde de poseer la energía suficiente para que comiencen las rupturas éteres entre sus monómeros.

XXIII) ** La celulosa es el más resistente de los tres polímeros tanto a la hidrólisis térmica como a la oxidación. Sin embargo, si bien no se disuelve sino hasta que queda poco complejo lignina - hemicelulosas, disminuye permanentemente su grado de polimerización promedio.

XXII) * La deslignificación en los pulpados industriales se produce por medio de tres mecanismos:

XXIV-1) Fragmentación del polímero de lignina.

XXIV-2) Transformación o agregado de funciones químicas a los fragmentos, para hacerlos solubles en el medio del licor de cocción.

XXIV-3) Difusión de los mismos a través de los microcapilares hasta el exterior de la pared celular.

XXV) * De los tres mecanismos enunciados el único esencial es el primero, puesto que sin él no puede haber separación de la lignina de la estructura de la pared celular.

XXVI) * La principal fuente de fragmentación del polímero lignico es la hidrólisis térmica.

XXVII) * Las rupturas a nivel molecular se producen por deseterificación de las uniones beta-O 4; alfa-O-4; 1-O-4 Y 2-O-4.

XXVIII) * La fragmentación es catalizada por iones H^+ u OH^- , por lo que es mayor al alejarse de los pH neutros, principalmente hacia los pH bajos.

XXIX) * La transformación de las funciones químicas de los fragmentos para hacerlos más solubles en el medio líquido se consigue:

XXIX-1 Como consecuencia de la misma deseterificación que libera hidroxilos fenólicos.

XXIX-2 Por oxidación de funciones existentes

XXIX-3 Por introducción de grupos que aumentan la solubilidad.

EL mecanismo explicado en el punto XXIX-3 no es imprescindible y se utiliza solamente en algunos casos.

PRINCIPIOS DEL PULPADO QUÍMICO

Los procesos químicos de pulpado industrial se realizan de formas muy diversas. Sin embargo, al analizarlos en profundidad, y descartando las diferencias de detalle, emergen caracteres esenciales a todos ellos que se pueden sintetizar en afirmaciones de carácter general, que aquí denominaremos "principios", y que se enuncian a continuación. Para ello debemos primeramente definir el objetivo ideal del pulpado químico:

OBJETIVO IDEAL DEL PULPADO QUÍMICO.

En el siguiente desarrollo se supondrá que el objetivo modelo de pulpado químico es conseguir la deslignificación total sin perder ni degradar los polisacáridos de la pared celular, en los tiempos, temperaturas y concentraciones industriales. En todos los casos el mecanismo es el mismo: fragmentar el polímero de lignina hasta que por su solubilidad los trozos puedan difundir desde la pared a la fase líquida que la envuelve, tratando de dañar lo menos posible el entramado de polisacáridos. Puesto que los procesos de pulpado desarrollados hasta ahora son variadísimos, analizaremos en que se diferencian unos de otros, tratando de ordenarlos de

acuerdo a sus similitudes.

Primeramente: la reacción principal por la que se produce la degradación de la lignina es la solvólisis que, salvo en los procesos organosolv de reciente desarrollo, es hidrólisis puesto que los medios son acuosos.

Inclusive en éstos, si bien el tema no está bien comprendido todavía, la hidrólisis con seguridad es importante entre otros motivos porque los medios reactivos no son solventes orgánicos puros sino mezclas acuosas de los mismos en partes aproximadamente iguales.

Por otro lado, a medida que se disminuye la cantidad de agua en las mezclas, es necesario variar más el pH, y la selectividad siempre disminuye.

La hidrólisis degradativa de la lignina es lenta y dificultosa en soluciones neutras y se favorece mucho al variar el pH hacia ámbos extremos.

De esta manera, en general, en el pulpado se habla de hidrólisis catalizada por ácidos o álcalis.

En segundo término está el problema de la forma en la que se consigue la difusión de los fragmentos lígneos hacia el exterior de la pared celular.

En la práctica se han encontrado cuatro maneras, que pueden superponerse en alguna medida, todas utilizando la disolución:

A).- Transformar por reacciones secundarias grandes trozos iniciales de lignina en productos solubles en la fase líquida, (generalmente agua).

B).- Modificar la fase acuosa haciéndola buena disolvente de los grandes trozos iniciales de lignina.

C).- Degradar hasta tamaños intermedios y modificar los fragmentos agregando grupos más solubles en agua.

D).- Degradar el polímero hasta fragmentos lo suficientemente pequeños para que sean solubles en la fase acuosa.

La solución a) es la de los procesos al bisulfito que hidrolizan y sulfonan la lignina. Los lignosulfonatos, muy solubles en agua, poseen un alto peso molecular.

Los procesos alcalinos han optado por la b) de manera principal, aunque la c) también está presente cuando se utilizan las altas temperaturas del kraft, (alrededor de 170° C).

La solución d) es la de los pulpados al ácido nítrico que no se utiliza industrialmente en la actualidad.

La deslignificación final de una pulpa consiste en una combinación de c) en la cloración y b) en la extracción alcalina.

Los pulpados organosolv, por ejemplo el hidroalcohólico, utilizan una combinación de c) que se consigue con las altas temperaturas utilizadas, (más de 180° C), y b) que lo da la solución alcohólica. Esta degradación selectiva de la lignina posee una serie de características que podemos denominar "principios de pulpado" que son los siguientes:

1^{er} PRINCIPIO (DE ASOCIACIÓN QUÍMICA):

La deslignificación se produce necesariamente sacrificando las hemicelulosas asociadas a la lignina. Es imposible producir la separación de la lignina de los tejidos celulares, sin despolimerizar y disolver el complejo lignina - hemicelulosas en su conjunto.

2^o PRINCIPIO (DE PRESACARIFICACIÓN):

La combinación de temperaturas, tiempos y tipo de reactivos que se necesitan para realizar una deslignificación industrial, disminuye el grado de polimerización de la celulosa en forma continua durante el proceso y por ende también la resistencia individual de las fibras.

3^{er} PRINCIPIO (DE SELECTIVIDAD LIMITADA):

La selectividad por la disolución de la lignina es inversamente proporcional al grado de deslignificación alcanzado, llegando a valor cero sin haberla extraído por completo.

4^o PRINCIPIO (DE CONDENSACION):

Los fragmentos de lignina natural producto de la hidrólisis, tienden a condensarse entre sí en una medida directamente proporcional a la probabilidad estadística de contacto, (función de la concentración, tiempo, temperatura), a su estructura química y al carácter del licor que los rodea.

CON RESPECTO AL PRIMER PRINCIPIO (de Asociación Química).

XXX * En la primera etapa de la cocción se va disolviendo y pasando a la fase líquida el complejo hemicelulosas-lignina, de tal manera que las velocidades de degradación y disolución de las dos sustancias que lo forman son semejantes. Esta etapa se denomina deslignificación "bulk" o "inicial"

XXXI * La fase de deslignificación "inicial" es rápida y actúa cinéticamente como de primer orden. En ella se consigue entre el 75 y el 85% de la deslignificación del material lignocelulósico.

CON RESPECTO AL TERCER PRINCIPIO (de Selectividad Limitada).

XXXII * En la segunda etapa de la cocción, cuando el contenido del complejo hemicelulosas-lignina es reducido, la velocidad de deslignificación y disolución de hemicelulosas cae abruptamente, y la pérdida de estas últimas es mayor que la de lignina. Ello implica una reducción marcada de la selectividad del sistema. Esta etapa se llama de deslignificación "residual".

XXXIII * La deslignificación residual también se comporta cinéticamente como de primer orden, aunque con menor constante de velocidad que la deslignificación inicial.

UNIÓN DE LOS CUATRO PRINCIPIOS.

XXXIV Continuando la reacción, a la pronunciada sacarificación existente en la celulosa se une la pérdida de selectividad y la condensación de los fragmentos de lignina fruto de la hidrólisis térmica. El resultado de estos efectos es disolución de celulosa sin aumento de la deslignificación, que con frecuencia se torna negativa por redeposición de lignina condensada insoluble en el medio de cocción.

XXXV Esta tercera etapa se denomina de "condensación" y posee características opuestas al objetivo del pulpado, puesto que disuelve celulosa sin disminuir el contenido de lignina

XXXVI Es decir que en todo proceso de pulpado se llega a un punto máximo de deslignificación, a partir del cual la selectividad se hace cero o negativa. Este punto máximo de deslignificación, que marca el nivel de lignina residual obtenible, es, para un mismo tipo de material lignocelulósico, función de varios parámetros, siendo las características químicas del licor de cocción la más importante. En general entonces, cada sistema de reactivos posee un nivel propio de lignina residual.

XXXVII Medir el rendimiento de cocción durante las dos primeras etapas es determinar cuánto queda sin disolver del complejo hemicelulosas - lignina, puesto que en ellas no hay disolución de celulosa.

XXXVIII Al final de las dos primeras etapas, el rendimiento está dado aproximadamente por el contenido de celulosa del material original, más el pequeño residuo del complejo hemicelulosas - lignina.

XXXIX * Los procesos semiquímicos detienen la deslignificación en algún punto de la etapa inicial, cuando el contenido del complejo hemicelulosas - lignina es alto todavía, y no se llegó al punto de separación de fibras. Con ello consiguen altos rendimientos y baja degradación de la celulosa de la pared celular, a costa de propiedades físicas y químicas menos convenientes.

XXXX * Los procesos totalmente químicos necesitan continuar el pulpado hasta el final o cerca del final de la etapa de deslignificación residual, pues el tipo de pulpas que producen necesitan tener muy bajos contenidos de lignina, y en general el que consiga un punto máximo de deslignificación más bajo, para la misma degradación de la celulosa, tendrá ventajas sobre los otros.

ACERCA DE LOS PROCESOS INDUSTRIALES

XXXXI El pulpado químico a la soda utiliza la hidrólisis térmica, (140° C), para fragmentar el polímero de lignina, y el medio alcalino para mejorar la solubilidad de los fragmentos, y catalizar la hidrólisis.

XXXXII Sin embargo este sistema produce una alta degradación de los polisacáridos principalmente por el "despuntado", (peeling), y una alta condensación de la lignina.

XXXXIII Éstas características condicionan el proceso de tal forma que solamente se consiguen pulpas de características papeleras si se para la deslignificación antes o en el punto de separación de fibras.

XXXXIII El pulpado kraft es una variante de la soda, en la cual se agrega sulfuro de sodio al sistema y de esta manera se consigue por un lado una drástica reducción de la degradación de la celulosa, que permite aumentar la temperatura, (170° C), y por lo tanto bajar el contenido de lignina residual.

La condensación de la lignina sigue siendo alta.

XXXXIV El proceso al bisulfito produce la fragmentación del polímero de lignina por medio de la hidrólisis térmica en medio ácido, (135° C).

XXXXV A diferencia de los alcalinos no posee un medio acuoso que de por sí disuelva la lignina, sino que modifica químicamente los fragmentos por medio de la sulfonación, para hacerlos hidrosolubles, aún siendo de gran tamaño.

XXXXVI Si bien la temperatura es relativamente baja, la acidez es alta, y por ende la ruptura de uniones glucosídicas marcada, con la consiguiente degradación de la celulosa, y disminución de la resistencia de fibra.

XXXXVII La unión de las condiciones de baja temperatura y muy alta solubilidad de los fragmentos liginicos, genera las condiciones para conseguir un punto máximo de deslignificación cercano al 100% y una blancura elevada, en gran parte debida a la baja condensación de lignina.

XXXXVII En el proceso semiquímico al sulfito neutro, (NSSC), se detiene la deslignificación en la etapa inicial o bulk, cuando aún resta una parte importante del complejo hemicelulosas-lignina sin disolver. La baja deslignificación se debe al pH "suave", 9-11, y al uso de bajas concentraciones de reactivos.

XXXXVIII La fragmentación de la lignina es limitada y solamente pasan a disolución las fracciones más reactivas.

XXXXIX El ión sulfito actúa como inhibidor de las reacciones cromofóricas, a pesar de la alta temperatura, 170°C, generando pulpas de alta blancura, de características intermedias entre química y mecánica.
