

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/nrocvn.html>



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'.

ULTRAESTRUCTURA Y TOPOQUÍMICA DE LA PARED CELULAR

1 - ULTRAESTRUCTURA DE LA PARED CELULAR

Habiendo visto con anterioridad la macro y microestructura de la madera, la primera observable a simple vista o con lupa, y la segunda con el microscopio, estudiaremos ahora la ultraestructura es decir la estructura íntima de la pared celular. La misma es inteligible solamente con el microscopio electrónico, o por medio de inferencias indirectas: rayos X, espectrofotometría del infrarrojo y ultravioleta, etc.

Al hablar de ultraestructura debemos tener en cuenta siempre que por el tamaño de las macromoléculas de la pared celular, y por las dimensiones con las que estamos trabajando, la ubicación de aquellas es de significativa importancia para comprender los fenómenos que se producen durante los procesos de transformación química y químico-física de la madera.

De aquí surge el concepto de topoquímica, ("topos" del griego ἵΟΠΟΣ = lugar), es decir la ubicación espacial de las distintas sustancias químicas dentro de la estructura de la pared celular.

En la microestructura de la madera habíamos llegado a definir que la pared celular en su conjunto estaba formada no por una masa desestructurada y homogénea, sino por una serie de filamentos macizos llamados fibrilas

En la bibliografía también se puede encontrar el término fibrilla, que es sinónimo. En este curso utilizaremos fibrila y sus términos derivados como microfibrila y microfibrila elemental.

Ahora veremos como está formada cada una de esas fibrilas internamente. (Figura N° 47)

Estructura Fibrilar.

Las fibrilas visibles perfectamente en el microscopio como esos "pelitos" que se desprenden de las paredes de las células, son de forma circular o subcircular y tienen un diámetro del orden de la décima de micra.

Están compuestas, a su vez, de otras estructuras también longitudinales denominadas microfibrilas, que se distinguen unas de otras cuando se va desestructurando la pared por el ataque químico.

Su composición química es la misma de las fibrilas, es decir la de la pared celular en su conjunto.

Hasta este punto el conocimiento es seguro, a partir del mismo hay cierta controversia, por lo que elegiremos uno de los modelos existentes, en este caso el de Dietrich Fengel, publicado en 1970 y actualizado en 1987, (TAPPI 53 (3) 1970).

Una microfibrila consta de 16 unidades menores compuestas solamente por moléculas de celulosa, y rodeadas de hemicelulosas. Ésta nueva unidad estructural más pequeña que la microfibrila se denomina microfibrila elemental (o fibrila elemental), y tiene unos 30 Å de lado.

Según Fengel las microfibrilas parecieran no estar distribuidas homogéneamente, sino en grupos de a cuatro, cada uno de ellos rodeados de una capa de lignina, es decir que no habría contacto entre lignina y celulosa.

Las moléculas de celulosa en las microfibrilas están distribuidas, (de acuerdo a los espectrogramas de rayos X y luz polarizada), de forma longitudinal, habiendo cuatro cadenas de moléculas por microfibrila elemental, en los vértices de un paralelepípedo recto de sección cuadrada de 30 Å de lado.

Puesto que las moléculas de celulosa poseen un alto grado de polimerización del

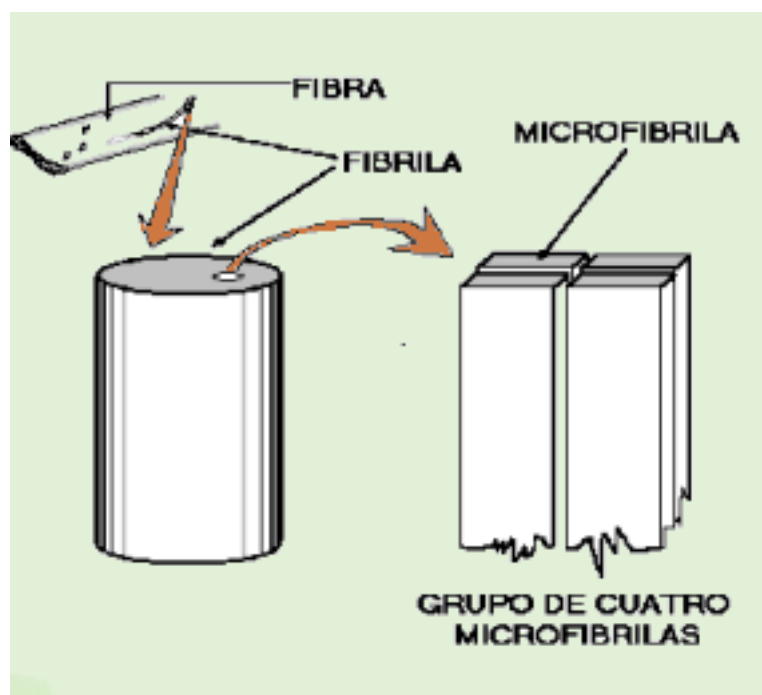
orden de varios miles, esta estructura puede tener una longitud de hasta una o dos décimas de mm.

Es decir que en líneas generales se podría decir que topoquímicamente la pared celular está conformada por largas moléculas de celulosa unidas de a cuatro en las microfibrilas elementales, rodeadas de una matriz de moléculas de hemicelulosas de posición relativa incierta (posiblemente al azar). Un conjunto de 16 microfibrilas elementales formando un cuadrado de 4 de lado, forman las microfibrilas, que se distribuyen de a cuatro para rodearse recién de una capa de lignina.

La capa de hemicelulosas entre una microfibrila elemental y la contigua es más fina que entre una microfibrila y sus vecinas.

Estos haces unitarios de cuatro microfibrilas se unen con muchos otros para formar la fibrila visible en el microscopio.

Figura Nº 1. Categorías de elementos de la ultraestructura



Es conveniente remarcar con respecto a la topoquímica, que en la pared celular existen las tres macromoléculas: celulosa, lignina y hemicelulosas; que la distribución es homogénea hasta el nivel de la microfibrila

y que no hay contacto directo entre las moléculas de celulosa y las de lignina

Las microfibrilas elementales de celulosa poseen forma cristalina en un 70-80% de su masa. Cada determinado número de monómeros hay zonas dónde el

orden se distiende y la estructura toma formas amorfas o poco cristalinas.

Estos sitios son más reactivos que los cristalinos, y la cantidad y calidad de ellos es propiedad del género y especie considerada.

Se ha indicado que la cantidad de zonas amorfas es proporcional a la velocidad de crecimiento de la madera, pero ello no está demostrado.

Las hemicelulosas, en cambio, se presentan de forma amorfa o poco cristalina en la pared celular, aunque se pueden cristalizar con relativa facilidad una vez aisladas.

La lignina, nativa o aislada es siempre amorfa. Ello es concordante con la estructura de su macromolécula, formada por monómeros similares pero no iguales, uni-

dos entre sí de forma casi al azar, a veces lineal y otras ramificada.

Microcapilares

Si bien en las figuras se ha representado la morfología de la pared celular como un todo macizo, es importante decir que entre molécula y molécula, principalmente en las regiones amorfas, existen sectores vacíos de nivel molecular, denominados microcapilares para distinguirlos de los macrocapilares conformados por los lúmenes de las células.

Aunque el volumen de los microcapilares es difícil de medir, su cantidad es significativa, y a través de ellos comienzan las reacciones de degradación en los procesos químicos de pulpado por medio de la difusión de los licores de cocción

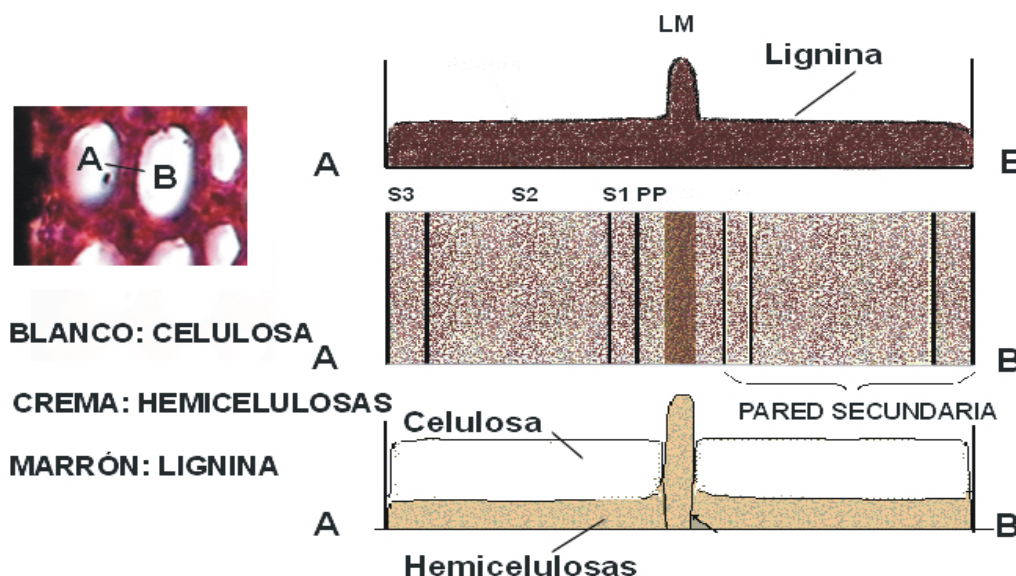
2- TOPOQUÍMICA DE LA PARED CELULAR

Se entiende por topoquímica ("topos" del griego ἵΟΠΟΣ = lugar), la parte de la química de la madera que trata de la ubicación que ocupan los tres grupos de sustancias estructurales en la pared celular. El mismo es de particular importancia para entender los mecanismos de degradación y desestructuración particularmente en el

caso de los procesos de pulpado, y las propiedades de las fibras en la hoja de papel.

En la Figura N° 1 se puede observar la distribución de los tres grupos de sustancias estructurales a lo largo de la pared celular, y de la lámina media que une dos elementos fibrosos.

Figura N° 2 Distribución de sustancia a lo largo de un corte por la pared celular.



El esquema sirve tanto para coníferas como para latifoliadas, aunque en la realidad existen algunas diferencias que no tendremos en cuenta en este caso.

La figura de la izquierda muestra una línea A – B que indica la sección a través de dos paredes celulares que se ve en las tres figuras de la derecha. Del lado derecho, arriba y abajo se ven los perfiles de la concentración de sustancias a lo largo del corte A — B, y en el medio una representación de la pared celular con sus paredes diferenciadas y sus capas. De esta figura se desprende que la lámina media está compuesta del complejo hemicelulosa – lignina solamente, y que en el resto de la pared celular hay de las tres sustancias poliméricas, es decir celulosa, hemicelulosa y lignina.

Una de las diferencias antedichas entre la topoquímica de coníferas y latifoliadas tiene que ver con la cantidad pero no con la distribución espacial de las hemicelulosas. Es decir que las curvas de concentración de hemicelulosas en la figura N° 1 tendrían la misma forma pero con cotas más

más bajas. Habría que recordar que si las latifoliadas poseen un contenido de hemicelulosas del orden del 20 al 30%, las coníferas tienen bastante menos, o sea un 15 - 20%.

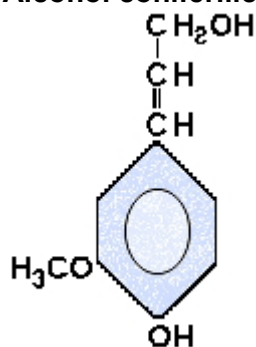
La topoquímica de las hemicelulosas ha comenzado a ser conocida sólo recientemente.

Entre los caracteres remarcables se puede citar el hecho de que se ha observado que su composición no es homogénea a lo largo del corte, sino que por el contrario existen más grupos ricos en xilanos entre las microfibrilas en contacto con la celulosa, y que la composición de las hemicelulosas de la pared de elementos vasculares y parénquima, es diferente a la de las fibras.

En cuanto a la lignina en las últimas décadas se han encontrado similares diferencias de composición que en las hemicelulosas.

La más significativa es el tipo de lignina que existe en cada lugar, es decir a la mayor o menor metoxilación del anillo bencénico.

Figura N° 3
Alcohol coniferílico



Las investigaciones realizadas hasta el presente parecieran indicar que el único monómero precursor de la síntesis de la lignina sería el alcohol coniferílico, Figura

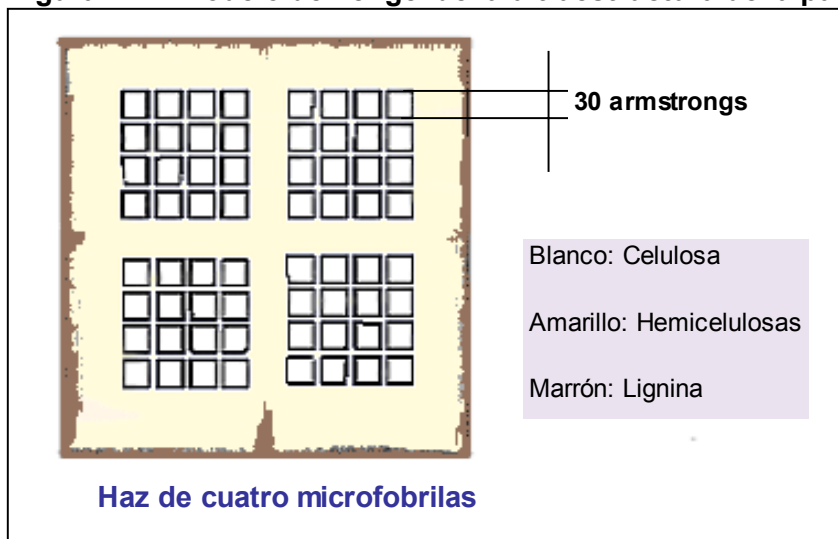
N° 2, que posee un anillo tipo guayacilo. Por lo tanto la lignina iría ganando y perdiendo metoxilos a lo largo del tiempo de la planta, para terminar con la conformación final de tres grupos de núcleos: el antedicho guayacilo de un solo metoxilo en posición 3; el p-hidroxifenilo sin metoxilos, y por último el siringilo con dos metoxilos en posición 3 y 5.

En las latifoliadas la pared de los elementos vasculares posee alto contenido de lignina tipo guayacilo; la pared secundaria de las fibras lignina siringilo y las láminas medias lignina guayacilo - siringilo. Puesto que la lignina guayacilo es de más fácil eliminación en los procesos al sulfito y más difícil en los alcalinos, este hecho es importante para comprender los mecanismos de la designificación y el pulpado

MODELO DE DIETRICH FENGEL SOBRE LA TOPOQUÍMICA ÍNTIMA DE LA PARED CELULAR

En la figura N° 4 se muestra el esquema del modelo de Fengel de 1984 para la estructura íntima de la pared celular.

Figura N° 4. Modelo de Fengel de la ultraestructura de la pared.



* * * * *

QUÍMICA DE LA MADERA

1 - CELULOSA: ESTRUCTURA, CONFORMACIÓN, REACCIONES.

Como se explicó en su momento, la madera está formada por células vegetales muertas, en las que se distinguen tres grupos de sustancias estructurales y un cuarto grupo no estructural de los elementos extractivos, de los que ya se habló en un capítulo anterior.

Los grupos estructurales nombrados fueron celulosa, hemicelulosas y lignina, de los cuales la celulosa tiene un papel central, puesto que forma el esqueleto o basamento de la pared celular.

Es frecuente hallar paredes celulares sin lignina; se podría pensar en otras sin hemicelulosas, pero no tendría sentido imaginarlas sin celulosa, puesto que es ella la que forma el cuerpo de las mismas. Por eso con frecuencia se dice que la lignina y las hemicelulosas son sustancias cementantes de la celulosa.

Cuando se habla de "celulosa" en singular, en realidad se hace referencia al grupo de moléculas poliméricas de conformación monomérica igual, pero que se

diferencian en el peso molecular, (o en el grado de polimerización).

Es tan grande el tamaño de los polímeros sintetizados por procesos naturales, que solamente al azar se pueden encontrar dos moléculas perfectamente iguales como debieran serlo para poder darles un solo nombre de la especie química celulosa.

SIn embargo se utiliza el término "celulosa" por la semejanza macroscópica que

presentan en sus propiedades, y por la dificultad absoluta de conseguir la separación de cada una de las que poseen idéntico peso molecular. Por ello cuando se dice "celulosa", se debe pensar en cientos de moléculas poliméricas de la misma estructura química pero de distinto peso molecular o grado de polimerización.

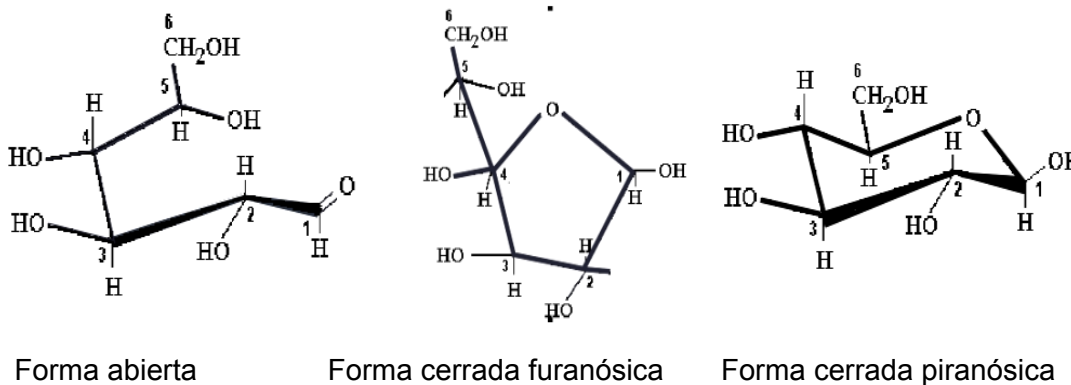
ISOMERÍA

Por medio de la fotosíntesis la planta produce glucosa a partir de agua y CO₂. En la savia, las moléculas de glucosa coexisten en un equilibrio formado por tres tipos de conformaciones llamadas "forma abierta", "forma cerrada furanósica" y "forma cerrada piranósica", siendo la última la más abundante (Figura N° 3).

La forma abierta es la única reactiva de por sí, dando las reacciones de reducción, de los aldehídos, etc., mientras que

las otras no, y deben pasar a la forma abierta para serlo. La forma piranósica, mucho más estable, es la que la planta utiliza para sintetizar los polímeros que requiere para sostén y reserva alimenticia. La forma furanosa se halla poco frecuentemente en la naturaleza en algunos azúcares específicos, generalmente disacáricos, de los frutos y segregaciones patógenas.

Figura N° 3
Formas isoméricas de la glucosa



Dos moléculas con la forma "glucopiranososa", se pueden unir de dos maneras, (ambas a través del oxígeno del carbono 1 con el carbono 4 de la otra), según que las moléculas queden con sus grupos homólogos en el mismo lado del plano, que es lo que se llama "conformación alfa" Figura N° 4, o que una de ellas gire 180° sobre el eje que forman las dos moléculas, quedando sus grupos homólogos en planos opuestos, "conformación beta".

La unión alfa llega a su conformación más estable cuando las dos moléculas forman un cierto ángulo entre si, en el mismo plano, debido al gran tamaño de los grupos del carbono 6, que quedan del mismo lado. De esta manera, a medida que las moléculas se van uniendo una tras otra, el polímero adopta una forma helicoidal que se va haciendo cada vez más inestable a medida que aumenta el grado de polimerización, dando lugar a una sustan-

cia de reserva alimenticia llamada amilosa, que es parte del almidón.

Por el contrario, la unión beta, Figura N° 5, se hace simétrica para dos moléculas de glucosa, poseyendo mucha mayor es-

tabilidad que la alfa. El dímero así formado, denominado celobiosa, tiene existencia propia y puede ser aislado con relativa facilidad.

Figura N° 4. Unión α entre dos moléculas de glucosa

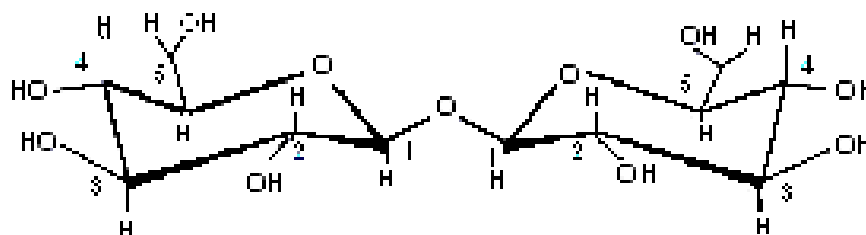
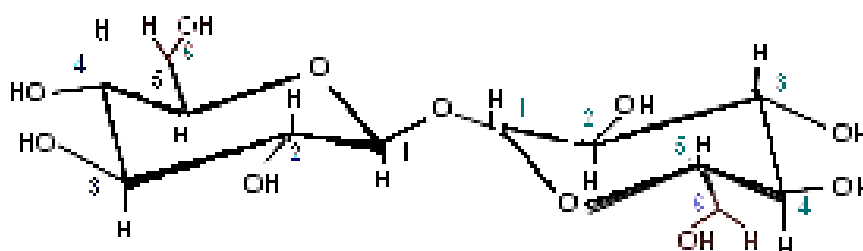


Figura N°5. Unión β entre dos moléculas de glucosa

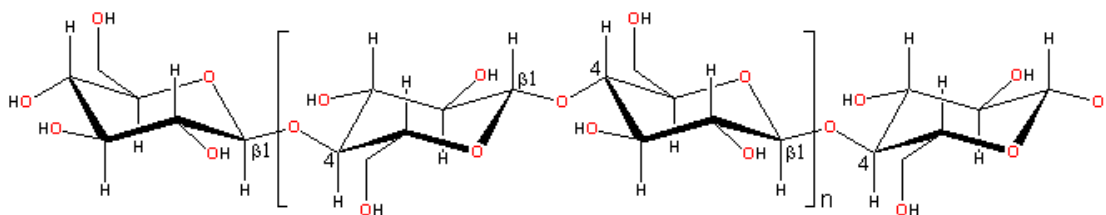


ESTRUCTURA DEL POLÍMERO DE CELULOSA

La unión de repetidas unidades celobiosa, como la de la figura N° 5, general la molécula de celulosa. Esta disposición rodea a la macromolécula de oxhidrilos aptos para forman puentes hidrógeno con otra que se

coloque paralelamente, y de esta manera ir formando una larga estructura lineal denominada "microfibrila elemental", de alta estabilidad física y química, Figura N° 6 .

Figura N° 6. Estructura de la molécula de celulosa



FORMACIÓN:

A medida que la savia bruta va llegando a la zona de crecimiento del tallo, es decir la fina capa que forma el cambium, va penetrando en el protoplasma de las células para ser utilizada en diversas formas. El primer atisbo de membrana celular se observa al dividirse las células en formación en la zona cambial. Se denomina lámina media y está formada por sustancias pécticas. A medida que crece en anchura y longitud se comienza a formar la verdadera membrana hacia adentro de las dos células.

En este momento, entre la pectina y la membrana, aparecen micelas de celulosa que se ubican en una matriz de hemicelulosas formadas conjuntamente. Las micle-

las denominadas "microfibrilas elementales", van creciendo en longitud por medio de segmentos de celulosa prefabricados que se sintetizan en el retículo endoplasmático liso, y posiblemente a través del aparato de Golgi pasan a la membrana por medio de las vacuolas.

Toda la celulosa de la pared se sintetiza en el protoplasma de la propia célula, y debe pasar por la membrana, por lo que sus trozos no deben pasar de un cierto tamaño.

Éstos trozos se van adicionando a las puntas de las moléculas ya formadas, de tal manera que el grado de polimerización en esta etapa aumenta permanentemente.

CRISTALINIDAD

Según lo dicho anteriormente, las moléculas de celulosa son lineales, coplanares y simétricas, tanto en la voluminosidad de los grupos atómicos, como por los puentes hidrógenos posibles entre los hidroxilos remanentes y los oxígenos del anillo piranósico. Por lo tanto es obvio pensar que la conformación de un agregado cristalino entre moléculas ubicadas paralelamente, no solo es posible sino inevitable.

Todos los estudios realizados en el presente siglo, utilizando muy diversas técnicas, y los fenómenos macroscópicos observados en la celulosa y sus derivados confirman esta idea, es decir que la celulosa posee un alto nivel de cristalinidad

En la celda unitaria cristalina, las moléculas planas y largas de celulosa se ubican imbricadas y alternativamente en direcciones opuestas, es decir una "apun-

tando hacia un lado y otra hacia el otro. Los esquemas de esta estructura no son fáciles de entender y no se expondrán aquí. (Para consultar sobre los mismos ver Ott et al., Tomo I Pág.77 ss, y Fengel et al. Pág 236 y ss.) Esta estructura de láminas paralelas imbricadas es la que genera los fenómenos propios de la anisotropía que muestra la celulosa, a partir de la cual ha podido ser estudiada su estructura más íntima.

La cristalinidad de la celulosa no es completa. A regiones de microfibrilas elementales perfectamente orientadas siguen otras que, sin llegar al estado amorfo, están más desordenadas. La relación entre orden y desorden de estas estructuras moleculares ha sido muy estudiada, puesto que como ya veremos, tienen importancia en algunas propiedades relevantes. En la

tabla de la figura N° 7, se describe la cristalinidad en materiales celulósicos, de

acuerdo a trabajos de Phillipp *et al.*

Figura N° 7
Nivel de cristalinidad de la celulosa de distintos materiales

MATERIAL	CRISTALINIDAD %
Ramio (Fibra textil vegetal)	90 - 95
Algodón	70 - 85
Pulpa al bisulfito	65 - 75
Rayón (celulosa de fibras sintét.)	40 - 60

Los niveles de cristalinidad son altos para la celulosa de pelos de frutos, como el algodón, y de fibras de tallos como el ramio, y aún para la pulpa de madera que es el caso que más nos interesa a nosotros. El hecho de que un polímero de esta clase sea de características cristalinas es bastante extraño en la química de los seres vivos. Así, ni las proteínas, ni el almidón, ni las otras macromoléculas de la pared celular la poseen, lo que es una nueva prueba de la estabilidad espacial y simetría de la celulosa.

Sin embargo, como se desprende de la tabla anterior, hay una fracción grande de material que no está agregado realmente como cristales, que en el caso de la pulpa al bisulfito llega a ser del orden del 30%. Este tema ha sido muy discutido en el pasado, y actualmente no hay incerti-

dumbre sobre la abundancia y conformación de las regiones amorfas de la celulosa del algodón. Sin embargo, no sucede lo mismo con la de la madera durante los procesos de pulpado, principalmente por lo complejo del problema y de las muchas variables que están en juego en este caso.

Se han propuesto diversos modelos de conformaciones de las moléculas a lo largo de la extensión de la estructura, sobre como están dispuestas las zonas cristalinas y desordenadas, (no se habla de zonas amorfas pues existe un cierto orden lineal), y ellos se pueden observar en los textos especializados.

La celulosa tiene macropropiedades muy distintas, según si está en forma cristalina o desordenada. Ello puede verse en la tabla de la figura N° 8, debida a Mark y Hermans.

Figura N° 8
Efecto de la cristalinidad sobre las propiedades de la celulosa

AUMENTAN	DISMINUYEN
Resistencia a la tracción	Elongación
Módulo de Young	Absorción de agua
Rigidez	Hinchamiento
Estabilidad dimensional	Absorción de colorantes
Densidad	Flexibilidad
	Reactividad química

GRADO DE POLIMERIZACIÓN

La finalidad de la celulosa en los tejidos vivos es la de proporcionar una "celda" rígida a la célula para que esta no se expanda indefinidamente debido a la presión osmótica positiva que posee. Por lo tanto la planta debe sintetizar una estructura que posea estas propiedades y a su vez durabilidad para la función posterior de sostén. Esto lo logra por medio de la unión beta

glucosídica y un alto grado de polimerización.

Los valores de grado de polimerización (GP) hallados son del orden de varios miles de unidades glucosa, ubicadas siempre de forma lineal sin ramificaciones. Ejemplos de estos valores se ven en la tabla de la figura N° 9.

Figura N °9
Grados de polimerización de la celulosa de distintos materiales fibrosos

M A T E R I A I	G P P R O M E D I O
Algodón (fruto cerrado)	1 5 . 3 0 0
Algodón (fruto abierto)	8 . 3 0 0
Celulosa de álamo (<i>Populus tremuloides</i>)	1 0 . 3 0 0
Celulosa de abeto (<i>Picea engelmannii</i>)	8 . 0 0 0
Celulosa de pino (<i>Pinus banksiana</i>)	7 . 9 0 0
Pulpa kraft blanqueada pino (Fca. Alto Paraná)	8 9 0
Pulpa kraft blanqueada abeto (Fca. Canadá)	1 . 2 5 5
Pulpa bisulf. blanqueada eucalipto (Fca. Piray)	6 5 0
Celulosa regenerada para rayón (EEUU)	3 0 5

El peso molecular está relacionado con el GP por medio de la expresión

$$\text{Peso molecular} = \text{GP} \times 162$$

donde 162 es el peso molecular de un monómero. Los estudios realizados en algodón, principalmente por Max - Figgini sobre la modificación del GP con el tiempo, indicarían que el máximo se consigue hacia el

momento en que la célula se hace adulta, disminuyendo paulatinamente con posterioridad.

Por otro lado, y con seguridad, el GP de la celulosa desciende continuamente en la madera desde el momento de la maduración de la fibras, siguiendo con el crecimiento del árbol, el estacionamiento, el pulpado, el blanqueo, el secado y la elaboración y utilización del papel.

HIGROSCOPICIDAD, HINCHAMIENTO Y DISOLUCIÓN:

La celulosa es higroscópica aunque en una medida relativamente pequeña. Tanto el algodón como la pulpa blanqueada

adoptan al abandonarse en una atmósfera normal valores de humedad del orden del 667%.

Ello es casi la mitad de lo que absorbe la madera, que como se recordará oscila entre el 11 y el 14%.

Las curvas de absorción de vapor de agua por la celulosa, poseen formas semejantes a la de la madera, siendo la histéresis algo menor.

El punto de saturación de fibra es muy variable dependiendo del origen del material y de forma de preparación, como se puede ver en el gráfico de la figura N° 8, para el algodón.

Hinchamiento y Solubilidad: En los polímeros se nota más que en otras moléculas el efecto necesario de la solvatación e hinchamiento como paso previo a la disolución. El solvente debe penetrar dentro de la trama molecular, vencer la fuerza de cohesión y separar las moléculas para disolver la sustancia

En el caso de la celulosa no existe ningún solvente simple que posea la fuerza suficiente para hacerlo, dado el tamaño de las moléculas poliméricas con respecto a las de la fase líquida. Por lo tanto la celulosa es totalmente insoluble en agua y en todos

Para el hidróxido de sodio la concentración de la solución acuosa que posee el máximo hinchamiento es del 14 a 18%. A esta concentración, de acuerdo a las medidas de absorción molecular, existe aproximadamente una molécula de álcalis cada dos monómeros de glucosa.

El hinchamiento de la celulosa por el agua y las soluciones acuosas alcalinas es de mucha importancia en los procesos industriales, puesto que prácticamente todos poseen alguna etapa en este medio. Es el responsable de la alta velocidad de deslignificación del proceso kraft, especialmente al final del pulpado, porque al hincharse la celulosa de la pared celular aumentan enormemente el tamaño de los microcapilares y con ello se permite la difusión de trozos más grande de lignina y hemicelulosas hacia el exterior.

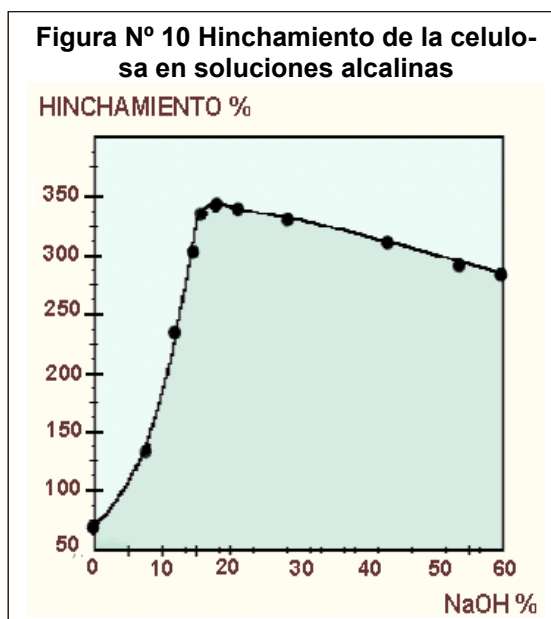
La concentración en los procesos industriales oscila entre el 1 y el 5% de NaOH, lo que implica un aumento en volumen correspondiente a un 30 y un 60% respectivamente.

El hinchamiento de la celulosa de la madera es imprescindible en las cocciones en

los solventes simples orgánicos e inorgánicos. El efecto es tan marcado que generalmente ni llegan a hincharla, como es el caso de todos los hidrocarburos alifáticos y aromáticos y los derivados clorados. El hinchamiento posee alguna importancia en solventes de baja polaridad pero que poseen grupos que brinden posibilidad de uniones hidrógeno, como los alcoholes.

El agua hincha considerablemente a la celulosa pero sin llegar a disolverla, y el hinchamiento se hace muy marcado cuando se agregan compuestos alcalinos como los hidróxidos fuertes y aminas orgánicas. A este fenómeno se lo denomina "súper hinchamiento" o "superswelling".

Las soluciones fuertemente alcalina pueden llegar a disolver algunas celulosas cuando estas poseen un grado de polimerización lo suficientemente bajo. El grado de hinchamiento de la celulosa con los álcalis no es función de la concentración como podría esperarse, sino que pasa por un máximo y luego disminuye (Figura N° 10).



las que se desea obtener pulpa que requieren un alto grado de deslignificación. Por ejemplo, en los procesos denominados "organosolv", a medida que disminuye la relación de agua a alcohol, también disminuye el grado de deslignificación, por la falta de solvente polar. El agua se puede reemplazar por álcali, que aumenta la polaridad y por ende el hinchamiento. La madera

pulpada con alcohol 100%, queda dura y con muy poca deslignificación.

DISOLUCIÓN DE LA CELULOSA

Como ya se dijo la celulosa es insoluble en todos los solventes simples. Se han hallado algunas pocas soluciones acuosas que pueden disolverla, o mejor dicho dispersarla, todas del mismo carácter químico, que comprenden una serie de complejos de coordinación formados por cationes de metales de transición y amoníaco o aminas

primarias. Los cationes más utilizados son Cu^{++} , Cd^{++} , Zn^{++} y Co^{++} , y los grupos coordinativos el amoníaco y la etilendiamina. La composición de alguno de ellos es las siguientes, aclarando que en los métodos normalizados recientes se utiliza solamente la cuprietilendiamina:

"Cuproamonio"

"Cuprietilendiamina" o "CuEn"

"Cadmioetilendiamina" o "Cadoxene"

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] (\text{OH})_2$

$[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4)_2] (\text{OH})_2$

$[\text{Cd}(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4)_2] (\text{OH})_2$

Los sistemas que forma en agua estos complejos y la celulosa, no son soluciones verdaderas en el sentido estricto, puesto que poseen algunas propiedades de las mezclas, tales como dispersión de la luz y sedimentación de la fase sólida por ultracentrifugación. Por ello se les llama "dispersiones".

Los fenómenos propios de las dispersiones se pueden atribuir al gran tamaño de las moléculas que sin embargo, suficientemente diluidas están como individuos aislados en el seno del líquido. Las soluciones de celulosa en estos complejos poseen solo valor en investigación y para el análisis de la celulosa, aunque en la primera mitad del siglo XX las soluciones de cuproamonio fueron utilizadas para la fabricación de fibras sintéticas.

Las fibras de celulosa colocadas en soluciones diluidas de cuprietilendiamina por ejemplo, no llegan a disolverse, aunque sufren un superhinchamiento. Cuando la concentración referida al cobre llega a niveles del orden de 0,1 M, la disolución es completa. La dispersión resultante es viscosa debido al tamaño de las moléculas que generan una alta fricción interna.

Puesto que la viscosidad es función de la concentración de celulosa y de su GP, manteniendo la primera constante se puede medir por este medio el grado de polimerización promedio, y este es el método utilizado en los procesos industriales y en el laboratorio para determinar la degradación de la celulosa.

El GP, o directamente "la viscosidad" como se dice habitualmente, es un valor importante para predecir la resistencia físico-mecánica de la hoja de papel. Ello se debe a que en el entramado fibroso, la resistencia a la tracción y al desgarramiento es función, entre otras variables, de la resistencia individual de las fibras, y esta depende de la mayor o menor rotura de las moléculas que forman las microfibrilas elementales de la estructura íntima de la pared celular. La viscosidad se mide por medio de normas internacionales que generalmente trabajan en condiciones equivalentes, utilizando soluciones de cuprietilendiamina 0,5 M en cobre y una concentración de celulosa del 0,5%, usando viscosímetros capilares del tipo "Ostwald".

GRADO DE ENLACE

El grado de enlace, o 'enlace' directamente, término que se conoce como "bonding" en inglés, es la propiedad que poseen las moléculas de celulosa de adherirse entre sí por medio del contacto directo entre sus hidroxilos, mediante los puentes hidrógeno entre ellos formados. En el ámbito del estudio de la pulpa y el papel se utiliza generalmente el término para referirse a la unión entre las superficies de las fibras celulósicas, más que al producido entre las moléculas que la componen, es decir que se entiende el grado de enlace como la propiedad de las superficies celulósicas para adherirse entre sí, por medio de los puentes hidrógenos residuales. Es una propiedad fundamental sin la cual no sería posible el hilado de las fibras de algodón ni el laminado de las de los materiales lignocelulósicos para la confección del papel.

La cohesión de este enlace es altísima, aunque su naturaleza es de tipo electrostático, y no llega al nivel de una verdadera

unión química. Ello se debe, por un lado, a la linealidad de la ubicación de los oxhidrilos, y por otro a la gran cantidad de los mismos disponibles a lo largo de las extensas moléculas alineadas en la superficie de las fibras.

Pero para que el enlace se produzca, es necesario que los hidroxilos estén en íntimo contacto, lo que se consigue solamente si las superficies poseen la necesaria elasticidad para acomodar sus formas entre sí, y no hay entre medio sustancias extrañas que se interpongan.

Por lo tanto es evidente que el grado de enlace, siendo una propiedad intrínseca de la celulosa, está muy condicionada a la morfología y propiedades, tanto estructurales como de superficie, de los elementos fibrosos que se ponen en contacto. Las características y propiedades del grado de enlace se vieron ya al tratar la anatomía de la madera, y se profundizarán al estudiar la formación del papel.

REACCIONES

Las reacciones importantes de la celulosa son de dos tipos: de degradación, es decir ruptura de las uniones glucosídicas que ligan los monómeros de glucosa, o sustitución de hidrógenos de los oxhidrilos con la formación de éteres o ésteres según se use alcoholes o ácidos orgánicos o inorgánicos

En nuestro caso las primeras son de suma importancia porque disminuyen el GP y con ello la calidad resistente de las fibras. Por el contrario, el segundo tipo es solamente importante en otra rama de la industria: la de elaboración de los "derivados de la celulosa" de amplia aplicación en la obtención de fibras textiles, filmes, explosivos, plastificantes, etc.

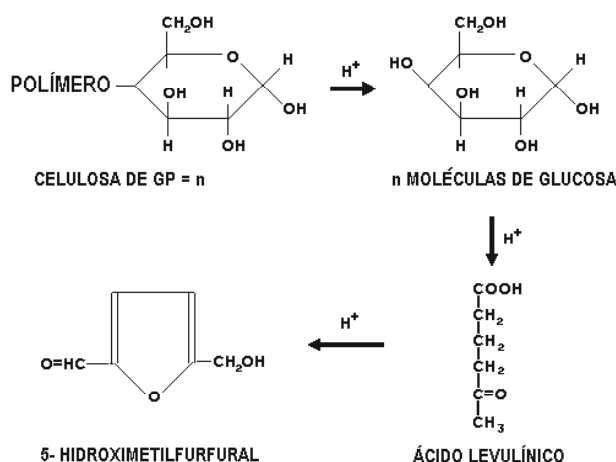
DEGRADACIÓN EN MEDIO ÁCIDO

La unión "hemiacetal" que forma el carbono 1 del anillo piranósico que está unido a dos átomos de oxígeno, es particularmente sensible al medio ácido y con relativa facilidad la celulosa se degrada pasando por todos los productos intermedios hasta llegar a glucosa. Es por eso muy importante que las pulpas celulósicas, al salir del proceso lo hagan a pH neutro o levemente alcalino para evitarla. Si la acidez del medio es grande, como la que se con-

sigue con ácidos minerales fuertes, la celulosa se transforma en pocos minutos en glucosa, aún a temperatura ambiente.

En caso de trabajarse a mayores temperaturas el proceso continúa y la glucosa se deshidrata dando primero 5-hidroximetilfurfural y por último ácido levulínico. Estas reacciones poseen interés industrial, Figura N° 11.

Figura N° 11. Reacción de la celulosa en medio ácido



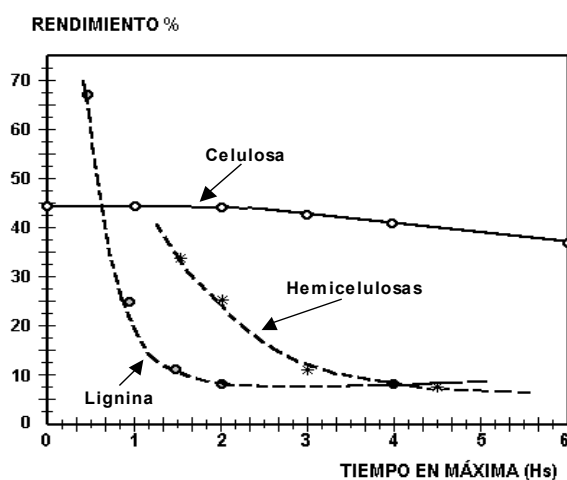
Si se disminuye la concentración de ácido fuerte pero se aumenta la temperatura, el efecto es el mismo, por lo tanto se puede resumir la degradación de la celulosa en medio ácido fuerte diciendo que es marcadamente lábil al ataque de ácidos fuertes, y no hay ningún proceso industrial de pulpas que utilice estas condiciones.

Los denominados procesos ácidos trabajan con baja acidez, como la que da el ácido sulfuroso, y en general obtienen pulpas en las cuales la celulosa está más degradada que en los alcalinos.

La disminución del GP no se acompañan con pérdida de material, hasta que los fragmentos no lleguen a ser solubles en el medio de reacción. En el gráfico de la figura N° 12 se muestra este fenómeno en una cocción organosolv de pH inicial de 6 y final de 4,0; con temperaturas máximas de 185° C y madera de *Eucaliptus grandis*.

Obsérvese que recién cuando los contenidos de lignina son suficientemente bajos, momento que se corresponde con una considerable degradación de las moléculas de celulosa, comienza a haber disolución del material.

Figura N° 12. Disolución de sustancias en pulpa hidroalcohólica



DEGRADACIÓN EN MEDIO ALCALINO.

Como ya se dijo anteriormente, los álcalis medianamente concentrados tienen la particularidad de hinchar la celulosa sin disolverla ni modificar su composición química. Si el tratamiento se prolonga a elevadas temperaturas, como las que se utilizan en los procesos de pulpado químico, se producen tres tipos de reacciones:

- 1) de oxidación;
- 2) de hidrólisis alcalina: de efectos semejantes a la hidrólisis en medio ácido es decir ruptura de la unión hemiacetal, y
- 3) la de "despuntado" o "peeling" de la molécula.

Estas reacciones, similarmente a lo que sucede en los pulpados en medio ácido, se van haciendo importantes a medida que se disuelve el complejo hemicelulosa - lignina que la protege de manera apreciable. En general, por lo tanto, la degradación se produce principalmente al fin de la cocción cuando los contenidos de hemicelulosas y lignina remanentes bajan de un valor crítico.

Las reacciones de oxidación se producen en la punta reductora de las moléculas, que debido a la energía del medio y el carácter levemente oxidante del álcali pasan a carboxilo. La hidrólisis alcalina de ruptura de la unión acetal es de limitada

importancia pero ocurre, principalmente si disminuye la alcalinidad del licor, como sucede accidentalmente al final del ciclo de digestión de la madera.

La reacción de despuntado o *peeling* de la molécula de celulosa es propia de este sistema y se produce por una serie compleja de mecanismos que sin embargo han sido bien estudiados como parte de las investigaciones para el conocimiento de lo que sucede durante el proceso Kraft. Consiste en la separación del monómero de la punta reductora de la molécula, reduciendo en una unidad su grado de polimerización. Se da sólo en la punta reductora de una molécula y cuando ésta se halla en la forma abierta. Tiene dos caminos principales posibles: oxidación de la función carbonilo a lo que sería el ácido metasacarínico, formándose el carboxilo y parándose la reacción sin que la molécula se degrade, o la separación completa del último monómero es decir el despuntado.

El camino del ácido sacarínico se produce en pequeña proporción con respecto al del "despuntado" propiamente dicho, que tiene una frecuencia del 90 - 98%. El despuntado de la celulosa se considera la causa principal de la pérdida de resistencia de las fibras en los procesos que trabajan en medio alcalino.

ETERIFICACIÓN:

Los oxhidrilos de la molécula de celulosa son eterificables con diversos productos. Los éteres de la celulosa son sustancias muy utilizadas para lacas, barnices y plástificantes. Entre los principales se encuentran la etilcelulosa y la carboximetilcelulosa.

Para su obtención es necesario tratar primero el material con álcalis concentrados. Son productos generalmente solubles en solventes orgánicos y algunos, como el último nombrado también lo son en agua.

ESTERIFICACIÓN:

Más importantes industrialmente que los éteres, los ésteres de la celulosa son de muy variada composición química y usos. Dentro de los obtenidos con ácidos inorgá-

nicos, el más importantes es la "nitrocelulosa", que se obtiene por medio del ácido nítrico y un agente deshidratante. De acuerdo al grado de sustitución, se obtie-

nen productos utilizados para pegamento, celuloide o explosivos como el "algodón pólvora".

Pero el producto de mayor importancia de todos los derivados de la celulosa es el "acetato", que ha ido reemplazando a otros más costosos o peligrosos. El acetato de celulosa se obtiene tratando el material con anhídrido acético, y con el se obtienen una gama muy extensa de productos como el actual celofán, prácticamente todas las fibras sintéticas actuales que se mezclan con el algodón para confeccionar telas para prendas de vestir, una serie de produc-

tos plastificantes, plásticos de muy diversa índole, etc.

Los acetatos se pueden producir con la celulosa en disolución o acetilando directamente las fibras. Una vez producida la acetilación el producto es soluble en solventes simples como la acetona. De esta manera una solución concentrada se pasa por una serie de boquillas a una cámara que evapora el solvente quedando los hilos de acetato de celulosa que luego se retuercen para hacer la hebra. Otros esteres orgánicos de cierto uso son los propionatos, butiratos, etc., además de sulfonatos y ftalatos.

REACTIVIDAD RELATIVA DE LA CELULOSA EN LA MADERA:

La reactividad relativa de la celulosa en la madera es importante para entender los procesos químicos de pulpado, que son en definitiva formas de eliminar las sustancias no celulósicas de los tejidos vegetales, de manera de dañar lo menos posible los materiales celulósicos.

Con respecto a los extractivos, en capítulos anteriores quedó claro que los mismos por su carácter, son rápidamente disueltos y separados de la madera. La corta cantidad que queda en los tejidos está compuesta por taninos condensados que tienen propiedades asimilables a la lignina, y por lo tanto actuarán como ella. Por lo tanto el problema se reduce a analizar la reactividad comparada de las tres sustancias poliméricas estructurales.

Si abordamos el problema desde el punto de vista biológico, se observa que en general las enzimas y sustancias degradantes de carácter orgánico, que segregan los seres vivos para nutrirse, atacan primero a los polisacáridos que son reserva biológica de energía. Particularmente las hemicelulosas, muy reactivas, son las primeras en ser descompuestas, siguiendo posteriormente la celulosa. De esta manera se ha observado que la madera muerta que queda enterrada en el suelo se va enriqueciendo lentamente en lignina. Si el medio es reductor y medianamente ácido, la sacarificación avanza hasta que el resi-

duo contiene un 50 - 60% de lignina, siendo el resto celulosa.

Es interesante destacar que, a diferencia del resto de los extractivos, los ácidos grasos y resínicos son muy resistentes a la degradación por agentes naturales. De esta manera en ambientes fríos, donde el suelo está congelado, los tocones de coníferas que quedan enterrados luego de la tala, se van concentrando en estas sustancias, llegando a tener En casos extremos una riqueza de 70 - 80% de extractivos en diclorometano.

Si por el contrario el ambiente del suelo es oxidante, que es el caso común, el material se degrada homogéneamente, pasando los polisacáridos a azúcares simples que son metabolizados por hongos y bacterias, y la lignina a los llamados "ácidos úlmicos" constituyentes importantes del humus.

Los fenómenos que se generan en los sistemas industriales de producción de pulpas son muy distintos a los naturales, puesto que los procesos de pulpado trabajan a temperaturas elevadas y con altas concentraciones de químicos, condiciones que no se hallan en aquellos. En la industria los sistemas de reacción se condicionan hacia el objetivo de degradar y disolver la lignina, tratando de dejar intactos los polisacáridos de la pared celular.

El carácter distintivo más importante entre celulosa y lignina, en cuanto a su comportamiento químico, está dado por la mayor estabilidad de la celulosa tanto a la degradación como a la oxidación.

En las condiciones de oxidación suave en la que trabajan los procesos de pulpa-do, se consigue que la lignina se vaya despolimerizando a velocidades mucho mayores que la celulosa, no pudiéndose evitar la descomposición de la mayor parte de las hemicelulosas. Pero puesto que la lignina no posee una composición

homogénea en todos los sitios de los tejidos vegetales, a medida que se produce la deslignificación las diferencias de velocidades de degradación entre celulosa y lignina se van reduciendo, puesto que las fracciones más reactivas van reaccionando primero. De tal manera, el final teórico del proceso de cocción está dado por el momento en el que las velocidades relativas de degradación se igualan. En la práctica las reacciones se terminan antes de que esto ocurra.

