

TRANSFORMACIONES DE LA MADERA DURANTE EL PULPADO QUÍMICO (Relaciones madera - agua, impregnación, deslignificación)

por Carlos Eduardo Núñez

Texto libre y gratis para usos no lucrativos nombrando la fuente.

www.cenunez.com.ar

DEFINICIONES

Pulpado:

Se entiende por pulpado a la operación de separación de las células que componen un material fibroso lignocelulósico, con el objetivo de hacer con ellos una hoja de papel.

Como se verá posteriormente, en la industria se distinguen dos grupos de procesos de pulpado, según utilicen energía mecánica (pulpados mecánicos o de alto rendimiento), o térmica y química (pulpados químicos).

En los procesos de pulpado mecánico, aún en aquellos que poseen un pretratamiento con reactivos, las transformaciones químicas que sufren los distintos tejidos son de importancia relativa

Por el contrario los pulpados químicos conllevan la disolución selectiva de alrededor de la mitad del material inicial, y el pulpado en sí mismo implica transformaciones químicas de la madera.

Si bien la división entre procesos quimimécánicos y químicos nunca está clara, y en teoría uno puede imaginarse una línea sucesiva de variantes desde el extremo químico al mecánico sin solución de continuidad, en la práctica existen diferencias válidas, dentro de las cuales en este texto elegiremos la de la existencia de un interés en deslignificar, es decir de extraer la lignina del material a pulpar.

Ello implica que trataremos sobre los procesos que poseen un rendimiento inferior al 70%, por encima del cual la deslignificación es poco significativa.

Esta definición tiene como corolario abarcar todos los procesos químicos y también los semiquímicos, poniendo aquel rendimiento como límite aproximado con los pulpados quimimécánicos.

Por lo tanto a partir de este punto hablaremos solamente de los procesos que se incluyan en éste grupo, haciendo lo mismo con las definiciones consecuentes.

Sin embargo se recomienda al lector recordar que pulpado y pulpado químico no son sinónimos, y que a medida que pasa en tiempo los dos tipos de procesos tienden a tener similar importancia industrial.

Aunque existen algunas variantes que no actúan así, en este texto asumiremos que el pulpado siempre se produce por inmersión de una fase sólida lignocelulósica en un líquido de cocción.

Desfibrado:

Proceso por el que se consigue la separación del material en sus elementos celulares consecutivos, ya sea parcial o totalmente. En los pulpados químicos ello significa en mayor o menor medida disolución de la lámina media.

Deslignificación:

Se denomina deslignificación a la eliminación selectiva de la lignina de los materiales lignocelulósicos. En todos los casos prácticos ello se consigue fragmentando la lignina y haciendo disolver los fragmentos a la fase líquida que rodea a las macromoléculas estructurales durante el pulpado.

Lignina:

Todo el material polimérico conformado por monómeros de estructura propilfenilo, tal cual se halla en la planta o más o menos transformado, mientras mantenga sus propiedades poliméricas y su espectro UV característico.

Lignina natural:

La lignina como se encuentra inicialmente en el material lignocelulósico.

Lignano:

Oligómero derivado de la degradación de la lignina sin propiedades poliméricas.

Grado de deslignificación:

Relación porcentual entre la lignina extraída y la lignina total existente en el material fibrosos.

Punto de separación de fibras

Grado de la deslignificación en el que se pueden separar los elementos celulares sin necesidad de energía mecánica de desfibrado. Depende del material y del proceso, pero en general oscila entre 75 y 85 % de la deslignificación total.

Digestión (o cocción):

Proceso químico de pulpado que consiste en tratar el material lignocelulósico con un licor de cocción, (que es una solución de diversos reac-

tivos) a presión y temperatura por un cierto tiempo. Estas tres variables dependen del proceso.

Puede ser discontinuo o "batch" (del inglés = 1) horneada, 2) material extraído de una sola horneada), o continuo. El reactor donde se produce la cocción se llama digestor.

Pulpa sin blanquear:

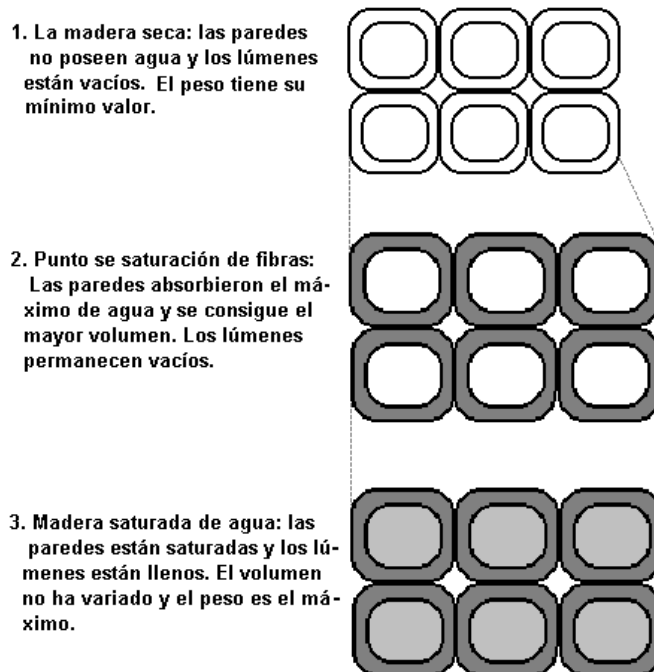
Pulpa que aún posee un residual de lignina y grupos cromóforos, (es decir generadores de color). Es el producto como sale del proceso de digestión o cocción, para diferenciarlo del que fue totalmente separado de la lignina y blanqueado, que se llama pulpa blanqueada.

RELACIONES MADERA - AGUA

Las relaciones existente entre la madera y el agua son de extrema importancia para comprender el funcionamiento de las transformaciones en los procesos de pulpado, puesto que éste material es higroscópico, absorbe y adsorbe agua, y por otro lado las reacciones se producen siempre en este medio. En la figura N° 1 se ha tratado de explicar las modificaciones producidas por la absorción de agua, con res-

pecto al aumento de volumen y al sitio en donde se va ubicando el agua en la microestructura de la madera. Se puede ver que, partiendo de un estado en el que la madera no posea nada de agua, al iniciarse la humectación con vapor, las moléculas se van adsorbiendo a la pared de las células hasta completar el nivel de higroscopicidad para ese dado sistema de humedad relativa.

Figura N° 1
Hincharamiento de la madera por el agua



Por ejemplo en el caso más habitual que es el de la madera colocada en la atmósfera hasta el equilibrio, ("lo que se llama madera seca al aire"), éste nivel de higroscopicidad oscila entre 10 y 15% base húmeda, siendo los valores comunes para Misiones de 12-14%.

Es conveniente aclarar que el valor de la higroscopicidad también depende en alguna medida de la especie, puesto que si bien el material de la pared celular absorbe de manera constante, no sucede lo mismo con los extractivos, siendo algunos como los azúcares muy higroscópicos y otros como los ácidos grasos y resínicos de carácter hidrofóbico. En consecuencia en general las latifoliadas absorben un poco más de agua que las coníferas. Las diferencias se eliminan si se trabaja con madera extraída, que es menos higroscópica que la sin extraer, en el orden del 1-2% de humedad.

A medida que se aumenta la cantidad de humedad del aire que rodea a la muestra, aumenta la cantidad de agua absorbida, llegando en la atmósfera saturada a lo que se denomina "humedad de saturación de fibras", que es un valor casi constante para todas las maderas, y oscila entre 25 y 30% base húmeda.

Esto es lo que se puede observar en el punto nº2 de la Figura Nº 1. En este momento la madera tiene el máximo volumen, las paredes están saturadas de agua y los lúmenes están vacíos. Se puede demostrar experimentalmente que el aumento de volumen es aproximadamente igual al volumen de agua absorbida, es decir que en realidad no hay modificación microestructural de la pared celular.

Si seguimos ingresando agua al sistema, por ejemplo por inmersión, se produce mayor absorción que ya no hincha las paredes sino que se ubica en los lúmenes, hasta que los mismos se llenen.

En este punto se dice que la madera está saturada, (punto nº 3 de la figura Nº 1), y no hay aumento de volumen con respecto al punto de saturación de fibras.

Para los procesos de pulpado, como se dice con frecuencia en los textos, conviene que por lo menos la madera se encuentre en el punto de saturación de fibras, porque, la impregnación de los reactivos en la pared celular se hará por difusión y no por desplazamiento, lo que hace la impregnación más rápida y más homogénea porque no quedan espacios vacíos dentro de microcapilares de la pared.

Si la madera tiene una humedad por encima del punto de saturación de fibras, la impregnación será aún más rápida y homogénea, pero hay que tener en cuenta la dilución de licor de cocción, variable importante en los procesos de pulpado que tienen limitaciones en la concentración del licor de cocción que preparan.

Es también importante subrayar con respecto a la impregnación de la madera, que tiene que ver con la velocidad con la que se lleva a cabo: a temperatura ambiente la velocidad de impregnación es muy lenta, particularmente cerca del punto de saturación de fibra. Hemos realizado experiencias con Eucalyptus en los que se ha tardado veinte días para llegar a peso máximo en rodajas de cinco cm de espesor sumergidas en agua.

Por supuesto que la velocidad de impregnación aumenta rápidamente con la temperatura, pero sin embargo es de destacar que en general en los procesos industriales por la importancia que tiene el tiempo en estos casos, la madera llega a la temperatura de cocción sin haber alcanzado el equilibrio.

HETEROGENEIDAD DE LOS SISTEMAS AGUA - MADERA

En las líneas siguiente vamos a analizar el grado de heterogeneidad final que posee un sistema agua - madera saturado, a nivel molecular, para tratar de definir la manera en la que se van a producir las transformaciones físicas y químicas durante el pulpado, y comprender algunos de sus mecanismos

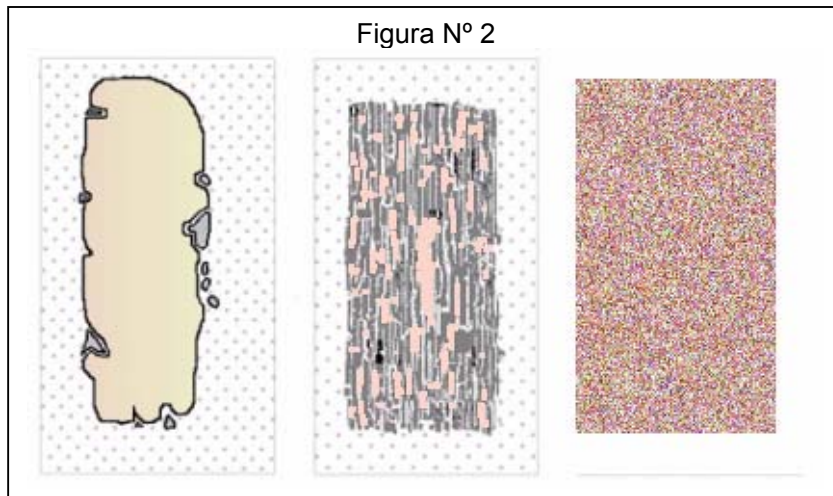
Para ello analizaremos el esquema presentado en la figura nº 2, en el que se ha tratado de representar sistemas heterogéneo y homogéneo puros, y un modelo de un trozo de la pared celular totalmente saturada con la solución de los

reactivos de cocción. La figura de la derecha representa una partícula de una sustancia sólida en el seno de una solución. Se puede distinguir claramente la separación entre las fases sólidas y líquidas, inclusive en algunos fragmentos desprendidos

En la figura de la derecha, por el contrario, no existe separación de fases, y se han distribuido pequeñas partículas de colores distintos para representar las moléculas de sustancias cualquiera disueltas en el líquido formando una solución verdadera.

En el centro se han representado las macromoléculas de la pared celular suponiendo el máximo hinchamiento, como por ejemplo el que

se consigue por inmersión prolongada en un líquido acuoso.



En las tres subfiguras de la figura n°2 los pequeños puntos tratan de representar moléculas de agua. En la figura central las partes grisadas significan haces de macromoléculas y las partes rosas, dentro de la madera, los microcapilares. Obsérvese que hay zonas sin capilares. Ellas representan las partes de celulosa cristalina en las que las moléculas se unen sin solución de continuidad. En otras partes, por el contrario, hay huecos que permiten el flujo, aunque restringido, de moléculas líquidas. Por estos sitios se permitirá que fragmentos degradados de los polímeros pasen a la fase líquida, aunque su difusión se verá impedida por su tamaño.

Comparando la madera con las figuras de los extremos se puede asegurar que sin duda el sistema madera-agua es de carácter heterogéneo. Sin embargo es importante observar que no existe una superficie de cambio de fase de las características del sistema de la izquierda, sino solamente a nivel de unas pocas filas de moléculas poliméricas

En estas condiciones los parámetros que regulan el avance de la reacción tienen menos que ver con la accesibilidad de los reactivos a las moléculas a atacar, que con la probabilidad de conseguir que los fragmentos generados difundan hacia el exterior.

IMPREGNACIÓN

Mucho de lo que hemos hablado en los últimos párrafos tiene que ver con la primera etapa de todo pulpado químico que es la denominada impregnación. La etapa de impregnación industrial consiste fundamentalmente en lo que se vio en la figura n° 1 pero a velocidades muy superiores, lo que hace que el orden de llenado con líquido de los distintos componentes de la estructura de la madera sea distinta, y que en general el sistema nunca llegue a equilibrarse. Si bien en las cocciones industriales siempre prima la ecuación final de costos, que hace realizar las impregnaciones de forma rápida, técni-

camente la calidad y homogeneidad del producto es mayor si se aumentan los tiempos de impregnación. Ello normalmente no se realiza porque ello puede significar el doble o más del tiempo habitual.

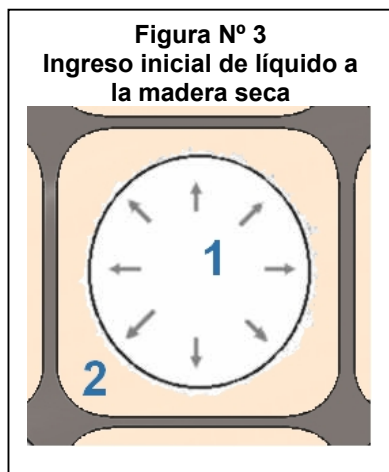
Impregnación de madera seca

Cuando se coloca en una solución un trozo de madera seca al aire, hay un primer ingreso de líquido por los caminos más directos es decir los lúmenes, y en las latifoliadas los lúmenes y los vasos de conducción, como se ve en la Fi-

gura nº 3, en la que el 1 representa el lumen y el 2 la pared celular.

Éste tipo de impregnación es relativamente rápida, del orden 2 cm por hora a 100°C, y de 6-7 cm a 170°. En este caso de la madera seca, es decir llena de aire en los lúmenes y en los microcapilares de las paredes, la impregnación se produce por desplazamiento de los gases por el líquido, y es imprescindible hacer lo que se denomina el 'venteo' si la impregnación se realiza en recipiente cerrado,

La segunda impregnación, o sea la penetración del líquido en la pared celular es más lenta y dificultosa, y suele retardarse si existen sustancias hidrofóbicas como los ácidos grasos y resínicos, a tal punto que experiencias realizadas pequeños chips de laboratorio de *Pino ellioti* fresco a pH 4-5, demostraron la imposibilidad de impregnarlos aún tratándolos varios días a temperatura de ebullición.



Las condiciones que mejoran la impregnación son por un lado la temperatura que au-

menta la actividad del agua. (El aumento de velocidad de impregnación crece de forma exponencial con la temperatura), y por otro el carácter alcalino del medio.

Los álcalis por un lado hacen solubles, o hidrofílicos la mayoría de los extractivos de la madera, y además hinchan considerablemente el material, aumentando ostensiblemente el tamaño de los microcapilares, haciendo más rápida, no solo la impregnación, sino posteriormente la difusión de los fragmentos degradados hacia el exterior.

Impregnación de madera en el punto de saturación de fibras

Éste es el caso límite de impregnación por difusión. Si bien los lúmenes están vacíos, ya se dijo que esta fase de la impregnación no es difícil, y solamente se dificulta en alguna medida la eliminación del aire para que la misma avance (ello tiene que ver, por supuesto, con el tamaño de los chips, la temperatura y el tipo de instalación).

Sin embargo al estar saturada la pared celular, la impregnación en su seno se realiza homogénea y rápidamente por difusión de los reactivos hacia su interior. Éste es el punto que teóricamente convendría en cuanto al estado de humedad del material. En la práctica, particularmente en los procesos kraft, se prefiere utilizar madera con humedad por encima del punto de saturación de fibras, por otros motivos como por ejemplo el alto peso de los chips que mejoran su compactación en los procesos batch, y el costo financiero de esperar a que la madera se seque en forma natural.

DESLIGNIFICACIÓN

Como ya se definió anteriormente la deslignificación es la separación selectiva de la lignina de la fase sólida representada por el material lignocelulósico.

Cuando se dice selectiva nos referimos a una mayor disolución de la lignina con respecto al resto de los polisacáridos, principalmente hemicelulosas.

Puesto que la lignina se encuentra tanto en la lámina media como en la pared celular de todas las células, deslignificar topoquímicamente significa atacar la unión entre las células, como así también eliminar material de ésta pared ce-

lular. Por lo tanto no es válida aquella definición simplificada de bibliografía elemental, que decía que la deslignificación era disolver la pared celular. Como se vio anteriormente de ser así solamente sacaríamos un tercio de la lignina de la madera. Si bien este proceso es necesario para separar las fibras y elaborar las pulpas químicas, en los procesos de éste carácter se requiere además extraer la mayor cantidad posible de lignina de la pared, por motivos que se verán posteriormente.

Etapas de la deslignificación

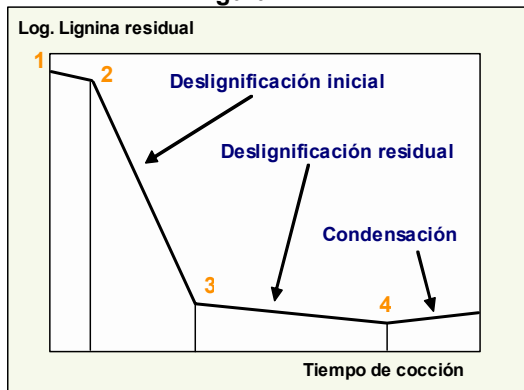
En la deslignificación industrial se pueden distinguir varias etapas desde el punto de vista de la cinética de las reacciones, que tienen importancia en el estudio y manejo del proceso. No tenemos evidencia cierta sobre la razón de éstas etapas, que se pueden observar cuando se estudian las velocidades de deslignificación, aunque posteriormente daremos algunas ideas sobre el particular.

Para el siguiente razonamiento supondremos que tenemos un sistema formado por el material lignocelulósico y el líquido de cocción conformado por agua y otras sustancias adecuadas para la deslignificación, en el momento final del calentamiento para llegar a la temperatura de cocción, que se halla en equilibrio, es decir perfectamente impregnado y casi en la temperatura crítica de deslignificación. En la figura N° 4 corresponde al punto 2

A partir de ese momento se inicia la deslignificación propiamente dicha, en los que se llama "deslignificación inicial" (*bulk delignification*). Esta primera etapa es de alta velocidad, en algunos casos de hasta unos pocos minutos, y en ella se extrae la mayor parte del complejo hemicelulosa - lignina.

La velocidad de extracción de lignina y hemicelulosa es semejante. A partir de un cierto punto, cuando la deslignificación alcanza un valor del orden del 75 - 80%, la velocidad disminuye y comienza la etapa denominada "deslignificación residual", (punto 3), de menor velocidad que la inicial y que suele durar más tiempo. En esta etapa se extrae poca cantidad de lignina (y casi nada de las hemicelulosas). Sin embargo, si la pulpa va a ser blanqueada es necesario completarla porque lo que no se extraiga en la cocción deberá hacerse a mayor costo y contaminación en las etapas posteriores.

Figura N° 4



Continuando con la deslignificación residual se comprueba que esta continúa hasta un cierto

punto 4 en la Figura N° 4, a partir del cual no hay más disolución de lignina si no que por el contrario, su contenido va aumentando lentamente. A esta etapa se le puede llamar de condensación, porque efectivamente lo que sucede es una condensación de los lignanos y fragmentos de lignina disueltos, que vuelven a unirse a la que aún no se ha desprendido y permanece en fase sólida. Si se hubiera representado la velocidad de deslignificación de forma lineal y no logarítmica, la curva sería continua. La forma recta de los distintos segmentos demuestra el carácter aparente de reacciones de primer orden termodinámico, que posee la deslignificación.

En realidad, aunque los trabajos experimentales en los estudios cinéticos del pulpado muestran la linealidad de las funciones de la inversa de la velocidad de la Figura N° 4, por la cantidad de variables en juego que no están controladas, se suele decir que la deslignificación actúa como una reacción de "seudo" primer orden.

Con respecto a la etapa inicial se puede decir que es la única que tiene lugar en los pulpos semiquímicos y quimimecánicos. En los primeros alcanza un 50% aproximadamente, y la pendiente de la curva explica porqué en estos procesos, con condiciones suaves de concentración y tiempos de cocción, se alcanza a transformar considerablemente el material lignocelulósico.

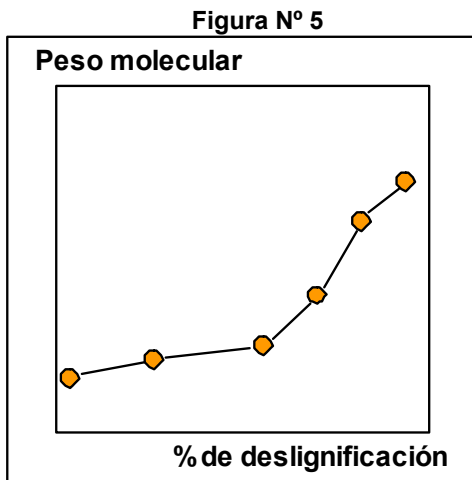
En líneas generales en todos los procesos que utilizan reactivos químicos, en la primera parte del tratamiento se produce una rápida eliminación de la parte más lábil del complejo hemicelulosas - lignina. En el caso de algunos residuos lignocelulósicos no leñosos, como es el caso del bagazo, en los primeros dos minutos de un pulpado a la soda a 150° C, se puede extraer hasta un 50% de la lignina inicial.

El tipo de material que se disuelve en la fase inicial se caracteriza por su bajo peso molecular y por su asociación lignina - polisacáridos. En la fase de deslignificación residual, en cambio, los fragmentos lignínicos son de mayor tamaño y están asociados a menor cantidad de hemicelulosas. Esto se puede explicar, y hay fundamentos experimentales para ello, que se debe al tamaño de los microcapilares existentes en la pared celular, que solamente permiten la disolución de estos fragmentos pequeños.

Éste razonamiento está de acuerdo con la observación de que en los pulpos alcalinos el tamaño de los productos disueltos es mayor, si tenemos en cuenta que se sabe que los álcalis

hinchando la madera y, por ende aumenta el tamaño de los microcapilares.

Una aproximación al conocimiento de los mecanismos de la deslignificación afirmando lo que se dijo con respecto al tamaño de los fragmentos desprendidos de la madera, se puede observar en la Figura N° 5 en la que se grafica el peso molecular ponderado de la lignina disuelta en función del grado de deslignificación. El aumento del tamaño tiene que ver también con la disolución de material, puesto que al disolverse éste se van agrandando los espacios para la difusión de trozos mayores.



Cuando se llega al punto tres de la Figura N° 5, es decir al comenzar la deslignificación residual, los microcapilares tienen un tamaño que no sigue creciendo, puesto que ya se ha disuelto casi todo el complejo hemicelulosas - lignina, y queda solamente la estructura de celulosa con algunas impurezas.

El contenido de lignina en este punto puede ser de un 10 - 20 de la original, es decir que con respecto al total del material remanente puede estar alrededor del 3 - 10%.

Es muy importante decir en este punto que este pequeño contenido de lignina residual es muy sensible en cuanto al valor de la pulpa que debe blanquearse.

Es por ello que se continúa con la deslignificación aunque parezca que el proceso a esta altura tiene poca eficiencia en deslignificar.

Sin embargo, como ya se dijo anteriormente, es mucho más económico y menos contaminante sacar la lignina en digestión que en las etapas siguientes del blanqueo.

Vale explicar que con respecto a este punto en la década de lo 90 se ha puesto en vigencia lo que se denomina la "deslignificación extendida" en los procesos kraft. Consiste en un cambio de licor negro por licor blanco fresco, hacia la mitad de la etapa de deslignificación residual, con lo que se consigue disminuir en uno a un punto y medio el contenido de lignina de la pulpa.

