

PULPA Y PAPEL I (En preparación)

7 - QUÍMICA DE LA MADERA. 7.5 - Extractivos

por Carlos Eduardo Núñez

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

www.cenunez.com.ar

EXTRACTIVOS

(Sustancias de la madera extraíbles con solventes)

INTRODUCCIÓN

Además de las sustancias estructurales conformadas por polímeros, es decir la celulosa, la lignina y las hemicelulosas, en la madera existe un grupo considerable de otras sustancias, presentes en una cantidad reducida del peso total, que suele variar entre 2 y 8%. A diferencia de las nombradas son de bajo peso molecular, generalmente monómeros, aunque puede haber dímeros y oligómeros. Proviene principalmente de dos fuentes; los metabolitos de los procesos biológicos de la planta y secreciones generadas para protección de la misma contra el ataque de agentes externos. El nombre de extractivos proviene del hecho de que por su pequeño tamaño son solubles en los solventes comunes y se pueden extraer. Sus características químicas son muy variadas y en la tabla N° 1 se listan los principales grupos, el tipo de maderas en las que se encuentran, y los solventes con los que se pueden extraer.

Tabla N° 1. Grupos de sustancias que componen los extractivos de las maderas.

Nombre	Existencia	Solventes
Ácidos resínicos	C	éteres; derivados clorados
Ácidos grasos	C; L; M	éteres; derivados clorados
Ésteres grasos	C; L; M	éteres; derivados clorados
Esteroles	C	éteres; derivados clorados
Azúcares	C; L; M	Agua fría o caliente
Almidón	C; L; M	Agua caliente
Pectinas	L	Agua fría o caliente
Proteínas	C; L; M	Agua caliente
Sales (orgánicas e inorgánicas)*	C; L; M	Agua fría o caliente
Lignanós	C; L; M	Agua o alcoholes
Taninos hidrolizables**	L	Alcoholes
Taninos condensados**	C; L; M	Alcoholes

Notas a la tabla N° 1: C corresponde a coníferas, **L** a latifoliadas y **M** a las cañas de las monocotiledóneas. * Hay sales que son insolubles como el oxalato, el sulfato y el carbonato de calcio y que solamente se pueden determinar como cenizas. ** Con frecuencia los taninos están como glucósidos y son solubles en agua.

Ciertos extractivos son útiles por si mismos y se los explota para diversos fines. Ello ocurre generalmente en aquellas plantas que poseen aparatos secretores, como canales de gomas o resinas. Ejemplo de ello son el látex, la oleoresina de los pinos y algunas gomas como la tragacanto y la arábiga. El látex es una exudación de protección que segregan algunos árboles siendo el principal el

Hevea brasiliensis o Árbol del Caucho. La oleorresina de los pinos se extrae principalmente del *Pinus elliottii* y con ella se producen productos aromáticos como el pineno y la resina colofonia.

Algunas latifoliadas exudan gomas de protección que tienen diversas utilidades. La goma tragacanto se extrae del *Astrogalus gummifer* abundante en medio oriente, y la goma arábiga de árboles del género *Acacia*. Las gomas tienen utilidad como espesantes de alimentos, medicamentos, lacas, etc. Hay también algunas plantas de las que se extraen taninos por difusión con agua caliente. Los principales son las acacias y los quebrachos. El género *Schinopsis*, cuyas especies crecen en el Chaco Sudamericano, que tienen como nombre común quebracho, poseen la mayor cantidad de extractivos de las especies conocidas en forma de taninos, que tienen usos curtientes. Su valor corriente es de 25% de la madera seca, pero puede llegar a 40%.

Las propiedades curtientes de los quebrachos fueron descubiertas por un curtidor francés que residía en Argentina llamado Emilio Poisier hacia mediados del siglo XIX. A fin de ese siglo se exportaba a todo el mundo. La calidad y cantidad de los taninos del quebracho hizo que fuera muy buscado y en el siglo XX, entre la empresa La Forestal que hacía durmientes para los ferrocarriles y las fábricas de extracto de quebracho degradaron de forma casi irreversible todo el Chaco Santafesino y la parte sur del Chaco Chaqueño, con la complicidad de los gobiernos de turno. La población de quebrachos se está reponiendo muy lentamente, entre otras cosas porque para que las semilla sea fértil requiere de agentes externos como los pájaros, además de su lentísimo crecimiento. Contemporáneamente sucede algo igual con el algarrobo debido al desmonte de campos para plantar soja. Hay que tener en cuenta que, a diferencia de la selva misionera que requiere de unos treinta años para reponerse, el bosque chaqueño necesita alrededor de doscientos.

Se puede observar en la tabla que a excepción de los ácidos resínicos, las pectinas y los taninos hidrolizables, el resto de los extractivos se encuentran en todos los materiales lignocelulósicos. Sin embargo hay que aclarar que no tienen en todas las misma importancia. Por ejemplo si bien las latifoliadas contienen ácidos grasos su cantidad es pequeña en relación a lo que contienen las coníferas. En general la industria de la pulpa y papel diferencia los extractivos según el tipo de madera, por lo tanto el estudio que sigue se va a realizar de manera diferenciada entre coníferas y latifoliadas. Con respecto a las monocotiledóneas el problema de los extractivos es de importancia menor, siendo lo que las caracteriza es el alto tenor de sustancias inorgánicas.

1. - EXTRACTIVOS DE LAS CONÍFERAS

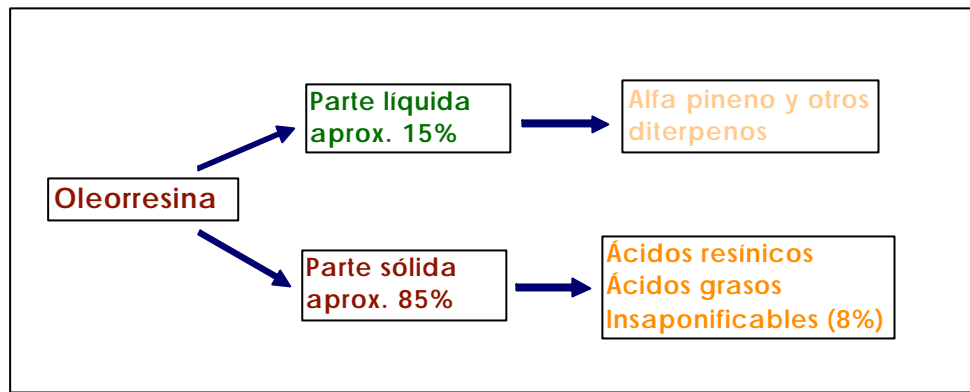
Los extractivos de las coníferas son de diversa índole, pero como en el caso de las latifoliadas con los polifenoles, solamente nos extenderemos en las descripción de las resinas, puesto que estas sustancias son, por mucho los extractivos más importantes.

OLEORRESINA

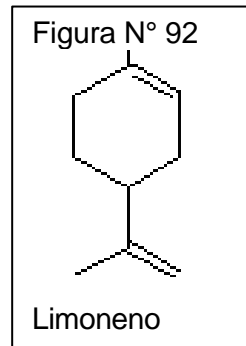
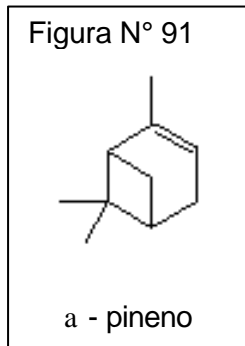
El término 'oleorresina' (Inglés '*oleoresin*' o '*resin*') es el nombre técnico utilizado para la exudación natural de algunas coníferas, que es un material de alta viscosidad, incoloro o de color ámbar claro, que exudan las mayorías de las coníferas al producirse una herida que afecte el *cambium*. Popularmente se les llama 'resina' pero en este caso este término lo utilizaremos para la fracción sólida de la oleorresina, a la que también se le llama 'colofonia', (Inglés '*Rosin*'). La oleorresina consta también una fracción líquida denominada técnicamente 'esencia de trementina' o más comunmente 'trementina' (inglés *turpentine oil* o *turpentine*).

Composición de la oleorresina

Químicamente la oleorresina es una solución de ácidos terpénicos y ácidos grasos sólidos en terpenos líquidos. Es decir que los dos principales tipos de sustancias químicas son los ácidos terpénicos o ácidos resínicos, y los ácidos grasos, que conforman un 85% del total de la oleorresina como sale de los árboles. Como se recordará los terpenos son hidrocarburos cíclicos no aromáticos que se pueden asimilar a polímeros del isopreno. Un esquema de su composición se puede ver en la figura N° 90.



De acuerdo a la cantidad de monómeros del isopreno que formen la moléculas se pueden dividir en monoterpenos (dos monómeros), sesquiterpenos (tres monómeros), diterpenos (cuatro monómeros), etc. La esencia de trementina de los pinos está compuesta esencialmente de α -pineno, habiendo



también algo de β -pineno y limoneno, figuras N° 91 y 92. Se recuerda que en las fórmulas orgánicas simplificadas en cada vértice o intersección de líneas va un átomo de carbono que se obvia.

Éstos terpenos líquidos, que son muy fragantes y dan el típico 'olor a pino', disuelven a los otros componentes que son los ácidos resinicos, Figura N° 93 y los ácidos grasos, Figura N° 94. La oleoresina es una sustancia de protección. Los ácidos resinicos tienen propiedades biostáticas. Cuando el cambium es lastimado y queda en contacto con el medio ambiente, automáticamente la planta comienza a

sintetizar y segregar la oleoresina por la herida. Como los terpenos líquidos son volátiles, se evaporan rápidamente y la resina restante sella la herida.

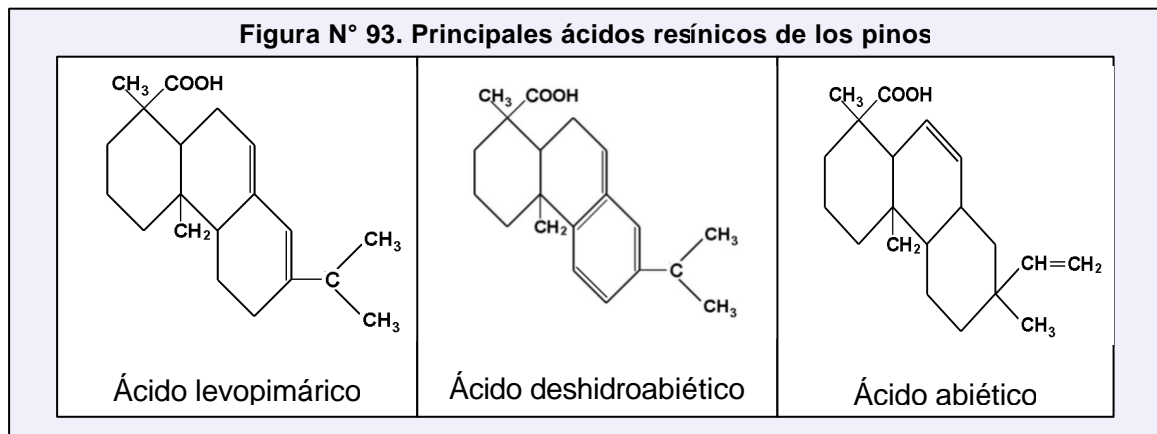
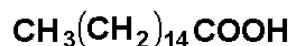
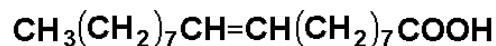
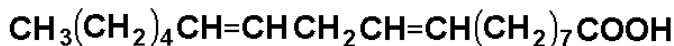


Figura N° 94. ácidos grasos más abundantes en las maderas. 1° Linoleico, 2° Oleico, 3° Linolénico, 4° Palmítico.



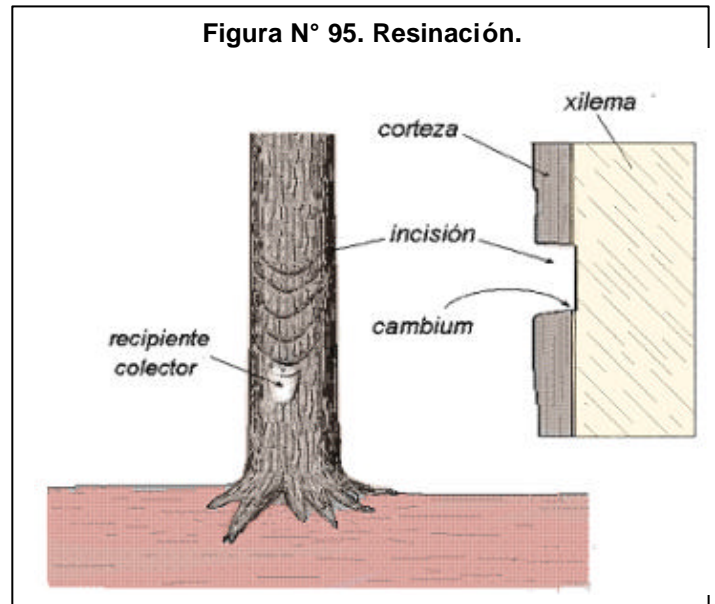
Resinación

Se entiende por resinación la extracción por medio de incisiones de la colofonia los árboles resinosos.

Aunque desde la antigüedad se utilizaron los productos resinicos segregados por las coníferas, desde que la formación de las grandes flotas mercantes y armadas de las potencias con intereses en ultramar

como Inglaterra, España y Francia, necesitó ingentes cantidades de ellos, se generó una importante industria englobada bajo el término anglosajón de *Naval Stores*, que se podría traducir como "Insumos Navales".

Para la tecnología de la época, siglo XVI - XVII, eran imprescindibles la colofonia, la trementina, y la pez o *pitch*, pues con éstos productos se calafateaban permanentemente las embarcaciones y se protegían los cascos de madera del ataque del agua y de las inclemencias del tiempo. Es por eso que desde esa época se desarrollaron procesos de extracción y elaboración de éstos productos de los bosques y de cualquier otra fuente existente, como los tocones podridos de los árboles apeados, que con el tiempo se enriquecen en colofonia, o de las resinas residuales del licor negro de los procesos de pulpado alcalino denominadas *Tall Oil*. En este curso nos dedicaremos solamente a analizar la industria existente en nuestra región, que abarca la resinación de árboles de *Pinus elliotii* en pie, y en menor medida la purificación del tall oil de las plantas de pulpa kraft.



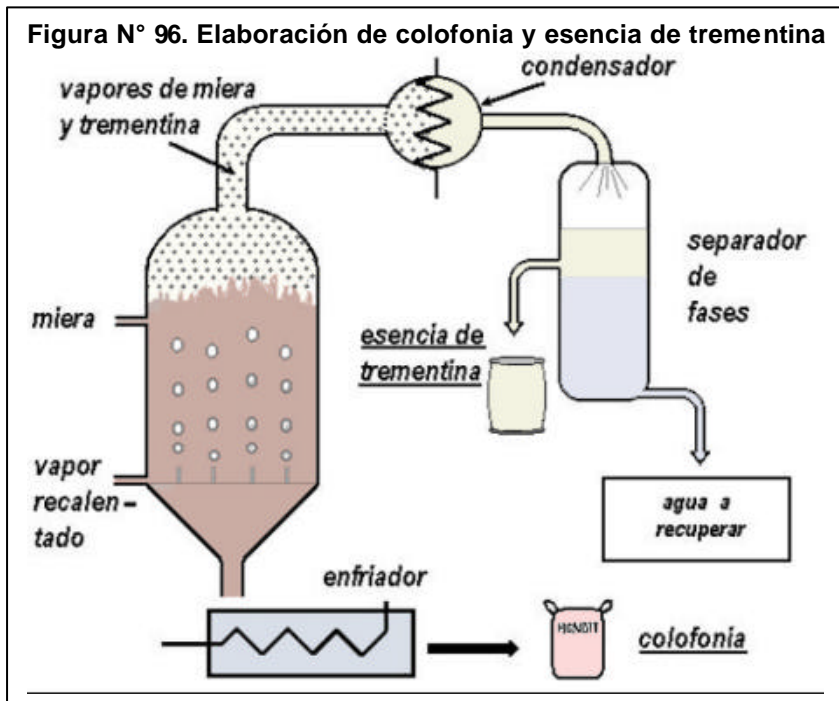
Se entiende por resinación la práctica de producir cortes artificialmente en la corteza y cambium del tronco de los árboles vivos para obligarlo a generar oleorresina como agente sellador, Figura N° 95. Puesto que naturalmente esta exudación está programada para secarse y dejar de fluir, se coloca en las heridas una sustancia para evitar la coagulación, consistente por lo general en soluciones de ácido sulfúrico concentrado soportadas en un material inerte como barro, o arcilla para que se mantenga sin deslizarse sobre la herida. Se coloca en el árbol un recipiente de materiales muy diversos y se deja por toda la campaña, es decir primavera y verano. Cada árbol en nuestra región da unos 2 Kg de resina por campaña, existiendo variedades mejoradas para este fin que pueden dar más, aunque los rendimientos en madera son mejores.

Se ha hablado mucho y se han realizado muchos ensayos para definir en que medida influye la resinación para pulpa. A pesar de resultados no siempre coincidentes, en general se acepta que solamente merma un poco el rendimiento por hectárea pero que no influye en la calidad de la madera para pulpa. Hay un inconveniente paralelo que es el hecho de que con frecuencia los troncos quedan con restos de los alambres, gancho, plásticos y tarros que se utilizan y generan inconvenientes en el proceso.

Elaboración de la oleorresina.

La oleorresina o "miera" (del portugués miel), como se la conoce en nuestra zona, se va recolectando de cada árbol y juntando en tambores de 200 litros que se llevan a la planta de destilación. En ella se efectúa la separación de la esencia de trementina de la colofonia, que son productos que tienen distintos destinos. Consiste esencialmente en las siguientes etapas, Figura N° 96: 1) filtración de la oleorresina para eliminar materiales extraños que la acompañan como agujas de pino, tierra, etc., que le conferirían color más oscuro a la colofonia. 2) Disolución en caliente con esencia de trementina. 3) Destilación por arrastre con vapor y separación de la parte líquida. 4) Tratamiento de blanqueo (opcional) de la colofonia, y envasado. Las operaciones tienen que llevarse tomando precauciones para no aumentar el color de la colofonia y por ende bajar su calidad. Variables importantes son la limpieza y la temperatura máxima. El producto más costoso de los dos ha ido variando con el tiempo, aunque actualmente es la colofonia, que en nuestras mieras existe en peso en un 75-80%.

Existe escalas internacionales de calidad de colofonia que se determina por su grado de oscuridad. Una de las más utilizadas es la "US Official Rosin Standards", que califica el color por una o varias letras, así las resinas incoloras y más claras llevan una "X" de extra; las color ámbar W de "white"; y así sucesivamente hasta llegar a las muy oscuras o negras denominadas "D" de dark.



colofonia, hizo que se comenzaran a desarrollar lo que se llamó 'encolado alcalino' hecho con polímeros sintéticos, que reemplazó por completo a la colofonia.

Recuperación en las fábricas de pulpa

En todas las fábricas de pulpas químicas y semiquímicas de coníferas se pueden recuperar en principio, por lo menos parte de los productos de la oleorresina que ingresa con la madera, aunque por la magnitud de producción son solamente importante las de pulpa kraft. Suponiendo una producción de 1000 ton/día, y estimando 3 toneladas de madera seca por cada tonelada de pulpa, y un contenido de oleorresina en la madera del 2%, obtenemos que ingresan por día 60 ton del producto, cantidad harto suficiente para que su recuperación sea rentable.

En el proceso kraft la esencia de trementina se va separando en las etapas de vaporización de los chips y en el calentamiento para llegar a temperatura de cocción. Lamentablemente va acompañada de productos sulfurados como los mercaptanos que le desnaturalizan y dan un olor muy desagradable.

La colofonia en forma de jabones de sodio pasa al licor de cocción y durante la descarga genera una espuma casi sólida que se separa en el llamado 'tanque de espumaduras'. El resto que pasa al sistema genera el uso de antiespumantes. Este producto se denomina aceite de bogol o *tall oil* en inglés, y se suele vender a empresas que lo purifican para diversos usos. El *tall oil* así separado es una sustancia marrón oscuro, de olor desagradable, compuesta de sales de sodio de los ácidos grasos y resínicos de la colofonia, emulsionados con licor negro. En nuestro medio, tanto la trementina *al sulfato* como el *tall oil* se venden a terceros, que lo procesan posteriormente purificando la trementina que se utiliza en aquellos productos donde el olor no es importante, y destilando el *tall oil* al vacío para separar los ácidos grasos y los ácidos resínicos.

2. - EXTRACTIVOS DE LAS LATIFOLIADAS

Como se dijera para las coníferas, en las que solamente se habló de la oleorresina, en este caso se limitará el desarrollo a los polifenoles dado que son los extractivos importantes para la industria de la pulpa y el papel. Se debe aclarar que también hay polifenoles en las coníferas

POLIFENOLES

Con el término de "polifenoles" se engloban todas las sustancias que poseen en su molécula más de un hidroxilo fenólico. Según esta definición el polímero de lignina es un polifenol puesto que posee un hidroxilo por monómero. Sin embargo, puesto que sus propiedades le confieren características especiales, en este capítulo no la consideraremos como tal. La síntesis de estas sustancias en la mayoría de las plantas no es propia de sistemas de tejidos especializados, como las gomas y resinas, sino que, por el contrario, se producen por disolución del tejido celular normal en los lugares traumáticos, o por síntesis en especiales sectores de la planta como en la interfase albura – duramen. Su función principal es antiséptica, o bioestática puesto que la mayoría de los polifenoles generan la muerte de hongos y bacterias. Pero además no hay que dejar de lado la de sostén, dado que algunos de ellos van cerrando los lúmenes del material no conductor, como el del duramen, formando una masa compacta que aumenta su resistencia tanto mecánica como a la degradación.

Los polifenoles han cobrado suma importancia en estos últimos años debido a que se han descubierto algunos mecanismos de la fisiología que indican que en el organismo de los animales se forman radicales libres que son agentes nocivos para el sistema cardiovascular y generadores de cáncer, y los polifenoles, como otras sustancias actúan como agentes reductores, o antioxidantes, de estos radicales.

Todos los polifenoles poseen algunas características comunes propias de su estructura química que son las siguientes:

1) Puntos de fusión y ebullición: Su peso molecular y la asociación generada por los hidroxilos, les da un alto punto de fusión; todas son sólidas a temperatura ambiente. Sus puntos de ebullición, en consecuencia son muy altos, 200° C o más, y en general se descomponen antes de evaporarse.

2) Solubilidad: La existencia de más de un hidroxilo hace que sean muy solubles en los solventes que los poseen como el agua y los alcoholes, aunque esta solubilidad disminuye con el peso molecular, hasta hacerse muy baja o nula en los oligómeros de más de 3 unidades. En general son solubles en alcohol, siendo este el principal solvente para extraerlos de la madera.

3) Solubilidad en álcalis: La solubilidad en agua se aumenta grandemente al llevar el pH por encima de 10, debido a la salificación de los hidroxilos fenólicos. Cuando están depositados en la madera, además, las soluciones alcalinas poseen la ventaja de hinchar los tejidos vegetales y favorecer la velocidad de extracción, que se hace más rápida aún trabajando en caliente. En el medio alcalino, además muchos modifican su estructura y se hacen más fuertemente coloreados.

4) Oxidabilidad: En general los polifenoles son oxidables con facilidad. La oxidabilidad se favorece si los hidroxilos están cerca unos de otros, o existen otros sustituyentes que aumenten la electrofilicidad de los núcleos. Los productos de oxidación de los polifenoles son coloreados, generalmente de pardo claro a marrones y marrones rojizos.

5) Condensación: Los polifenoles se condensan dando con el tiempo productos alquitranosos muy oscuros e insolubles, de difícil eliminación de los tejidos vegetales. La condensación se favorece con la acidez y la temperatura.

6) Formación de complejos coloreados: Los polifenoles reaccionan con cationes de los metales de transición como el hierro, cromo, etc., oxidándose y produciendo complejos de colores oscuros, insolubles en la mayoría de los solventes. Las propiedades anteriormente expresadas pueden explicar muchos de los problemas que los polifenoles generan en la elaboración de pulpas para papel, como así también los métodos posibles de extracción. Para su mejor comprensión se separarán en grupos, de acuerdo a sus propiedades, estructura y existencia en las diversas familias de plantas.

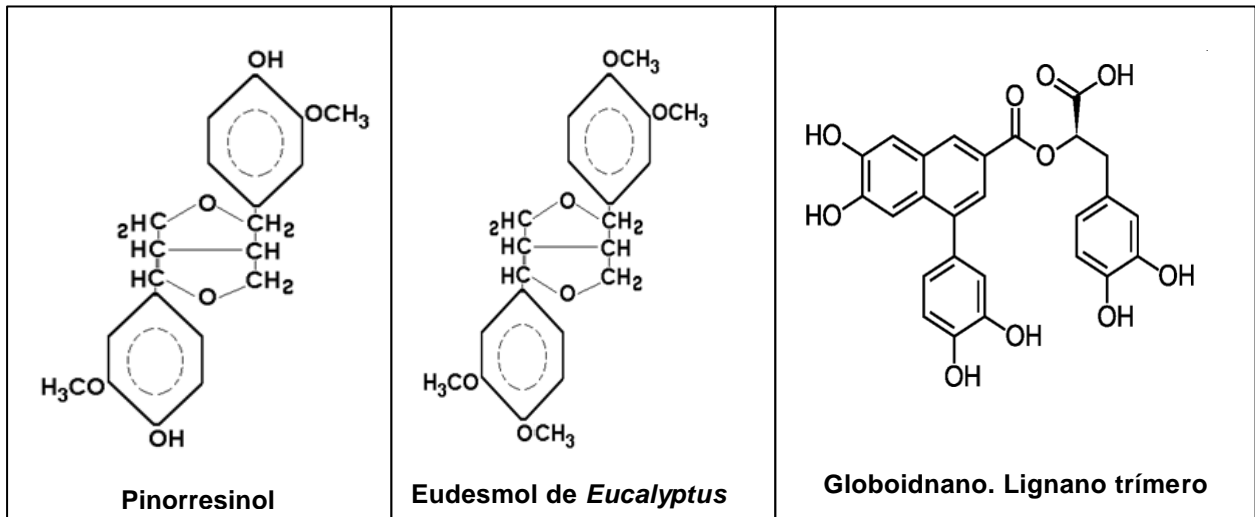
Lignanós

Como ya se explicó abarcan este grupo las sustancias de estructura química semejable a la de la lignina, pero consistente en uno, dos y más raramente tres o cuatro monómeros del tipo p hidroxifenil, guayacil o siringil propano, es decir afines a la lignina. En algunos casos se sabe que son precursores de dicha molécula, como es el caso de los que se encuentran en la interfase albura - duramen de muchas especies. En este lugar de formación del duramen se encuentran además de lignanos enzimas, aminoácidos, almidón y otras sustancias. Pero hay muchos lignanos que son sustancias ac-

tivas en el metabolismo de la planta y muchos otros que son específicos de la defensa contra hongos y bacterias. En algunos casos los lignanos forman parte esencial de alguna exudación de la planta, como gomas y quinos. En la Figura N° 97 se muestra la fórmula de tres de ellos; el pinorresinol, uno de los primeros en ser descubiertos, el eudesmol, que es un éter del pinorresinol que se halla en la madera de muchos *Eucalyptus*, y el globoidnano como ejemplo de un trímero.

Los lignanos se presentan en todas las maderas, tanto latifoliadas como coníferas, aunque en pequeñas cantidades del orden de 0,1 a 0,01%.

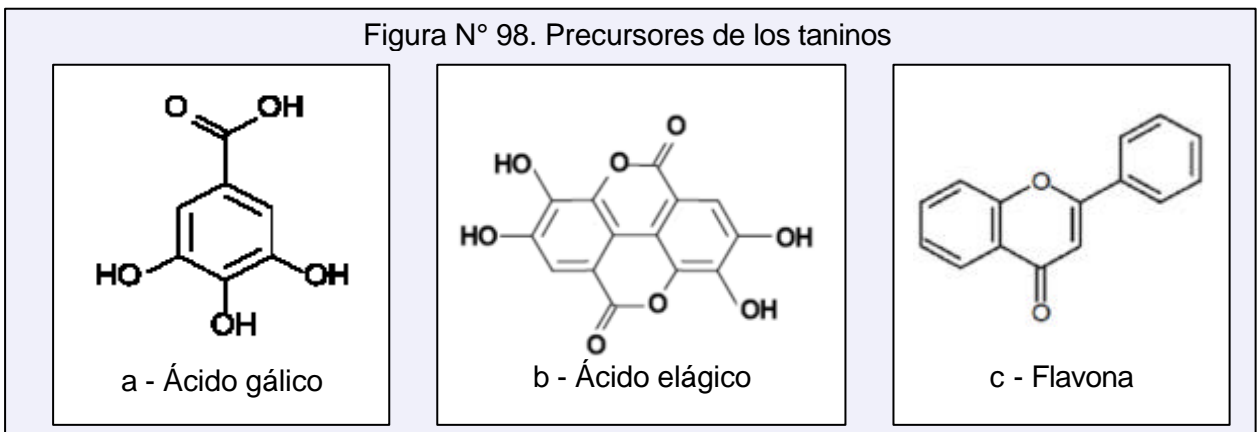
Figura N° 97. Ejemplos de lignanos



Taninos

Se les llamó taninos, del inglés *tanning*; curtido, a una serie de sustancias que tenían la propiedad de hacer cuero de las pieles, es decir curtirlas. Por lo tanto químicamente serían las sustancias con la propiedad de coagular, endurecer y unir el colágeno de las pieles. Del gran número de sustancias que se usaron y probaron quedaron dos grupos de polifenoles como los responsables de este curtido, a los que se llamó taninos hidrolizables y taninos condensados. Los taninos hidrolizables son aquellos que provienen del ácido gálico, ya sea directamente o a través de su dímero el ácido elágico, y los taninos condensados tienen como estructura básica la de la flavona, Figura N° 98.

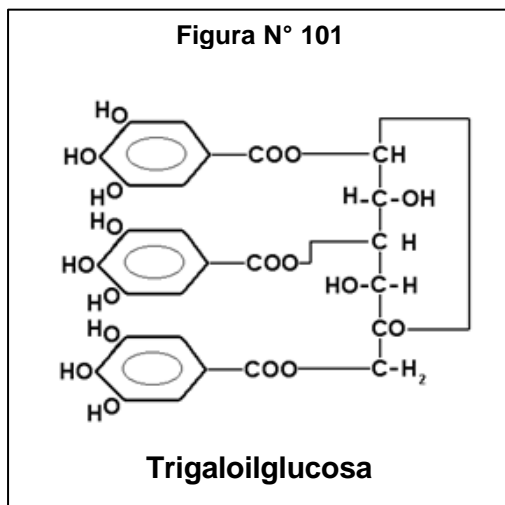
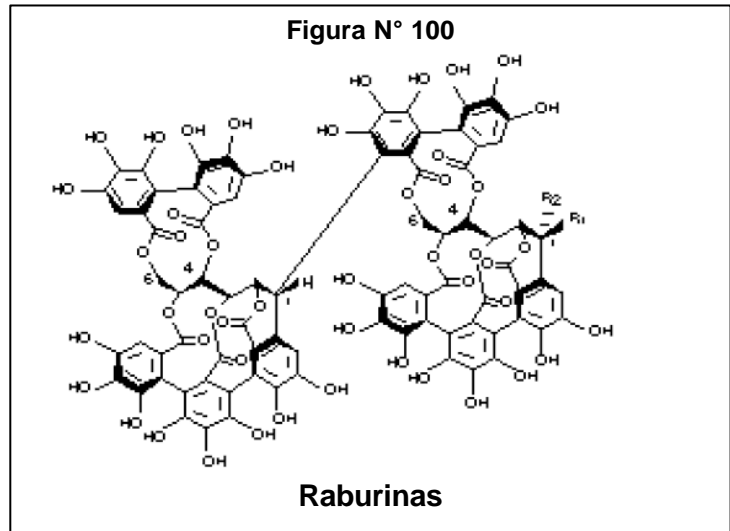
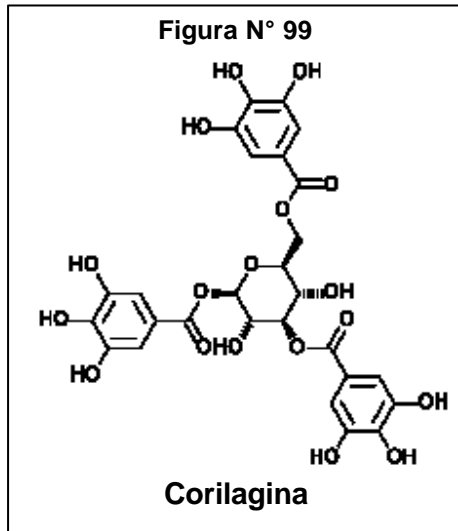
Figura N° 98. Precursores de los taninos



La flavona no es un polifenol, pero sus derivados tánicos tienen dos o más oxhidrilos reemplazando hidrógenos unidos a los anillos aromáticos. Los taninos hidrolizables llevan este nombre porque generalmente se hallan como glucósidos solubles y se pueden separar de ellos con cierta facilidad. Los taninos condensados se llaman así porque en las maderas se van juntando varias estructuras flavonoides de manera condensadas llegando a oligómeros de cinco, ocho y más monómeros. Estos taninos condensados tienen propiedades similares a las de la lignina en cuanto que sirven de cimentación en los tejidos celulares y precipitan con la lignina en la determinación de Klason.

Taninos hidrolizables

Como ya se dijera los taninos hidrolizables provienen del ácido gálico o de su condensación para dar ácido elágico, figura N° 98 - b. Las uniones glucosídicas, y a veces ésteres, de estos taninos son fácilmente hidrolizables por el agua caliente, generando en la mayoría de las veces precipitación de los compuestos polifenólicos que son muy poco solubles en agua. Es evidente que el glucósido tiene como función fisiológica la de solubilización de los taninos. Los taninos hidrolizables se hallan muy difundidos en las plantas, inclusive en aquellas caracterizadas por su contenido de taninos condensados. En las figuras siguientes se dan ejemplos de taninos hidrolizables.



Los taninos hidrolizables poseen una característica muy importante desde el punto de las materias primas fibrosas, y es su color de tinte amarillento a pardo claro, Figura N° 102, que contrasta fuertemente con el color de los taninos condensados que son rojos o marrón rojizos oscuros. Por eso las maderas que los poseen son buscadas para los pulpados de alto rendimiento que son fundamentalmente madera desfibrada que no van a ser

Figura N° 102.
Ácido elágico en polvo.



blanqueadas o a lo sumo recibirán un blanqueo muy elemental. Esto se da con las salicáceas, es decir los sauces y álamos, como así también el grupo de los llamados 'Eucalyptus blancos', que incluye al *E. globulus*, *E. viminalis* y *E. nitens*, como se puede apreciar en la figura N° 103. A la derecha para comparación se colocó una rodaja de *E. grandis* que posee mayor proporción de taninos condensados.

Figura N° 103 (Repetida de la Tercera Parte)
***E. globulus* (amarillo) *E. grandis* (rojizo)**



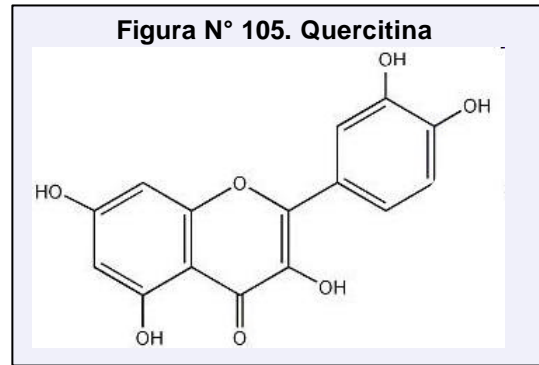
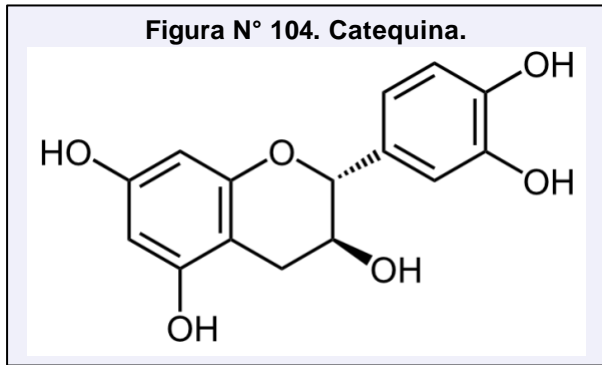
Taninos condensados

El otro tipo de taninos que se hallan en las

maderas es el de los llamados 'condensados', que tienen como monómero de base la estructura de la flavona que se ve en la Figura 98 – c.

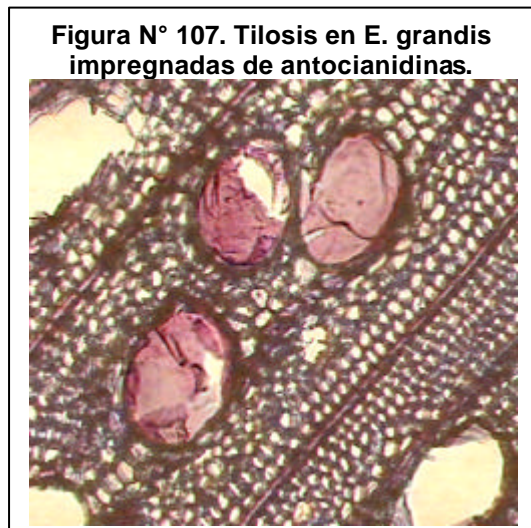
Como ya se dijera la flavona no es un polifenol, pero en los taninos condensados hay varias posiciones de los anillos aromáticos adicionadas de hidroxilos.

Los precursores monoméricos de este grupo son muy variados. Pondremos algunos ejemplos de los muchos que se encuentran como la catequina, y la quercitina que son antocianidinas abundantes en muchas especies de uso paplero, Figura N° 104 y 105.



Los taninos condensados tienen mayor poder curtiente de las pieles que los taninos hidrolizables.

Por eso son los más explotados para estos usos desde hace mucho tiempo. La principal fuente de taninos de árboles fue el Quebracho Colorado Santiagueño, *Schinopsis balansae*, que tiene en el duramen entre un 15 y un 30% de taninos ricos en derivados de la catequina y un alto poder curtiente. Si bien el apeo indiscriminado de árboles ha limitado mucho su explotación, todavía hay plantas de extracto de quebracho, Figura N° 106, en Chaco y Formosa. Su producción es del orden de las 50.000 toneladas anuales.



Eucalyptus grandis. Por otro lado químicamente suelen reaccionar con la lignina para dar productos de mayor condensación y aumentar la lignina residual de las pulpas. Este y otros temas de la relación con el pulpado se tocarán posteriormente. Los taninos condensados existen en toda la madera, aunque son más abundantes en el duramen y poseen un máximo en la interfase albura – duramen donde éste se está formando. Ello se puede apreciar en la figura N° 108 que es un corte transversal de un *Eucalyptus grandis* de 18 años.

La principal exudación de los *Eucalyptus*, el quino, es otro ejemplo de los taninos condensados. Está compuesta principalmente de antocianidinas color rojo oscuro completamente solubles en agua, como se ve en la figura N° 109.

Figura N° 108. perfil de contenido de polifenoles en tronco de *E. grandis*

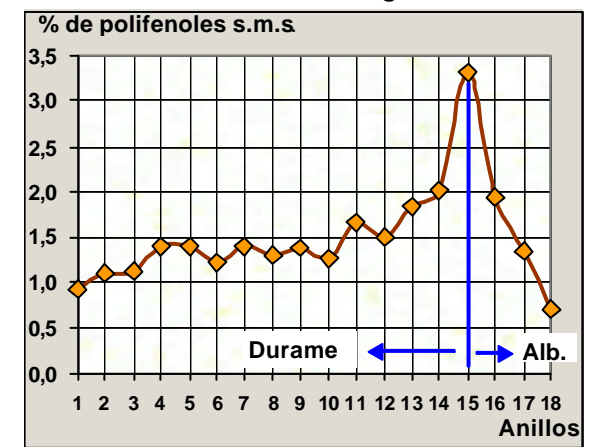


Figura N° 109. Quino exudado por un árbol de *Eucalyptus*



Tomado de: <http://davids-pics.blogspot.com/2007/06/death-of-gum-tree.html>

3. - PROBLEMAS QUE GENERAN LOS EXTRACTIVOS EN LA INDUSTRIA.

Los problemas que acarrear los extractivos en la industria de la obtención de pulpas para papel son variados y de magnitudes muy diversas. En versiones anteriores de este texto se describieron una considerable cantidad que con el paso de los años se han ido disminuyendo por la eliminación de algunos procesos de pulpado y por el mejoramiento de los equipamientos utilizados en los procesos de fabricación. Se describirán no solamente los de importancia regional, sino también aquellos de carácter internacional aunque no lo sean para la zona.

El ideal de la madera para pulpa sería aquella que no tuviera extractivos, aunque obviamente ello es una entelequia. De todas maneras una especie para ser utilizada comercialmente debe cumplir con los requisitos de poseer una cantidad reducida y de características que no afecte demasiado la calidad del producto final. Las especies que se usan en la industria poseen en general bajo contenido de extractivos. Algunos ejemplos se pueden ver en la tabla siguiente.

Tabla N° 1. Contenido de extractivos de maderas papeleras.

Especie	Observaciones	Total extractivos
<i>Eucalyptus grandis</i>	Promedio de análisis del PROCYP	2,5 a 3,9 a
<i>Eucalyptus grandis</i>	20 árboles elegidos por variedad de Sudáfrica	2,3 a 7,2
<i>Eucalyptus globulus</i>	10 árboles del S.E. de la Pcia. de Bs. As.	2,3 a 5,3
<i>Eucalyptus viminalis</i>	Madera ingreso a Massuh S.A. Quilmes.	2,2
<i>Salix nigra</i> var. euroamericana.	Plantaciones de Papel Prensa S.A.	3,8 a 7,3
<i>Pinus eliottii</i>	Promedio 6 árboles del Alto Paraná e Ituzaiigó.	6,0
<i>Pinus taeda</i>	Promedio 6 árboles del Alto Paraná e Ituzaiigó.	6,0
<i>Pseudotsuga taxifolia</i> Abeto Douglas Am. del Norte	De bibliografía	6,6
<i>Betula papyrifera</i> Abedul Blanco. Am. del Norte.	De bibliografía	4,3
<i>Saccharum officinarum</i>	Bagazo del Ingenio San Javier – Misiones.	3,2

Tabla N° 2. Ejemplo de cantidad de extractivos de maderas no utilizadas en la industria papeleras

Especie	Observaciones	Total extractivos
<i>Cordia trichotoma</i>	Promedio de tres árboles de Misiones.	6,1
<i>Gleditzia amorphoydes</i>	Promedio de tres árboles de la Prov de Bs. As.	11,9
<i>Prosopis laevigata</i>	De bibliografía	14,9
<i>Arbutus menziesii</i>	De bibliografía	9,0
<i>Eucalyptus gigantea</i>	De bibliografía	10,2

DISMINUCIÓN DEL RENDIMIENTO

Dado que todos los procesos de pulpado, ya sean químicos o de alto rendimiento se realizan en medio acuoso y con temperatura, se perderán indefectiblemente todos los extractivos solubles en agua caliente. Inclusive aquellos poco solubles, debido a dicha temperatura y a los tiempos de tratamiento, se disolverán o dispersarán en el licor de cocción. La pérdida de rendimiento es directa en el caso de los pulpados semiquímicos o de alto rendimiento, puesto que en los químicos lo que condiciona el rendimiento de cocción es el contenido de celulosa.

En el caso de maderas papeleras el efecto no es demasiado notorio porque los contenidos de extractivos son bajos y no influyen en el de celulosa. Sin embargo al querer utilizar recursos no convencionales se puede hallar el caso de que un alto contenido de extractivos haga disminuir el de celulosa. Este es el caso de la *Gleditzia amorphoydes* citada en la Tabla N° 2, que fue ensayada en el PROCYP como recurso papelerero, en el que el contenido de celulosa era solamente del 37%.

AUMENTO EN EL CONSUMO DE REACTIVOS.

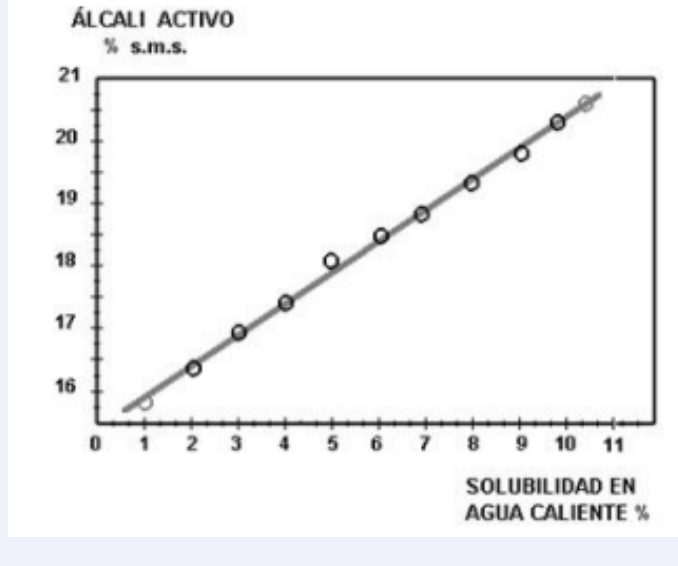
Los procesos utilizados en la actualidad son todos realizados en medio alcalino, ya sean los pulpados quimimecánicos, como los semiquímico y el kraft, y la madera se caracteriza por el contenido de ácidos que posee o que se libran en el proceso, entonces necesariamente y en todos los casos el pH final es menor que el inicial. Por otro lado mantener la alcalinidad es necesario para conseguir el hinchamiento de las paredes celulares y asegurar la catálisis en la hidrólisis alcalina que se produce. Los ácidos de la madera se pueden dividir en los que provienen de las sustancias estructurales como los grupos acetilos de las hemicelulosas y los que se encuentran en los extractivos. En los extractivos existen muchos grupos de sustancias de carácter ácido como los ácidos resínicos de las coníferas, los ácidos grasos. En realidad el llamado "consumo de reactivos" no se debe a las reacciones de pulpado en sí mismas, sino a efectos secundarios. Ello es particularmente cierto en los procesos alcalinos en los cuales el álcali se consume principalmente por neutralización del ácido carbónico que se genera como producto final de la descomposición de la sustancia orgánica.

Los dos grupos de sustancias consumidoras de álcali en la madera son las hemicelulosas y los extractivos. Las primeras no son ácidas de por sí, pero a medida que se van sacrificando se produce deseterificación de los grupos acetilo que contienen, para dar ácido acético libre. Sin embargo, y a pesar de que el nivel de neutralización puede ser importante, las hemicelulosas son parte de la estructura íntima de la madera, por lo que no hay manera de jugar con esta variable.

No sucede lo mismo con los extractivos cuya calidad y cantidad depende con la misma importancia de la genética de la especie que de los cuidados culturales, la selección del hábitat de crecimiento y la historia sufrida por la madera desde su apeo hasta la llegada a fábrica. Así por ejemplo, en los análisis realizados en el PROCYP de la misma especie de *Eucaliptus*, (*E. grandis*), del norte de Corrientes, se encuentran valores de polifenoles solubles en agua que van desde 1,1 hasta 7%, dependiendo del origen de la semilla pero principalmente del estado sanitario, el número de plantas por hectáreas, el tipo de poda y los vientos dominantes en cada caso. Es por ello que el tema del consumo de reactivos por los extractivos es mucho más analizado y discutido que el debido a las hemicelulosas o a los productos finales de degradación de la sustancia orgánica, que no pueden ser manejados a nivel industrial.

En el gráfico de la Figura N° 110 debido a Cohen y Mackney, (Australian Pulp and Paper Industry, 1951), se grafica en las ordenadas el álcali activo necesario agregar al comienzo de la cocción para poder llegar en procesos de características tipo a conseguir un grado de cocción equivalente a n° de Kappa 18. El número de permanganato es una medida empírica de fácil determinación realizada en planta, que es directamente proporcional a la lignina residual de una pulpa, o sea que se comparan pulpas con el mismo grado de cocción. En las abscisas se discrimina como variable independiente, el contenido de extractivos solubles en agua caliente de especies de *Eucaliptus*, formados principalmente por polifenoles. Como se aprecia en el gráfico la diferencia de acidez entre los extractivos en agua de una buena madera de eucalipto, (1% de extractivos), y otra regular, (3%), consume alrededor de 1% del álcali activo agregado, es decir una cantidad del orden del 9% del total, diferencia importante en el costo de un proceso normal de cocción.

Figura Nº 110. Álcali necesario para llegar al mismo grado de cocción, en función de los extractivos solubles en agua caliente (Pulpado kraft de *Eucalyptus*).



En las latifoliadas, los ácidos provenientes de los extractivos son los de carácter fenólicos, más algunos otros de menor importancia. En las coníferas, la mayor cantidad está formada por los ácidos grasos y resínicos de la fracción sólida de la oleorresina. Ambos poseen un grupo carboxílico por molécula.

Puesto que en el caso de los pinos resinosos el contenido de oleorresina es del orden del 2,5%, y que de esta cantidad 80% es la llamada "saponificable" y el resto inerte, se puede calcular aproximadamente que consumirá 1,2% de álcali activo; una cantidad semejante a la de los polifenoles del *Eucalyptus*, y de semejante importancia industrial.

Los valores hallados en la práctica son algo mayores, quizás debido a los otros ácidos no tenidos en cuenta en el cálculo anterior.

DIFICULTAD EN LA IMPREGNACIÓN.

Como ya se dijera anteriormente, los taninos, junto con las tilosis, son los formadores del duramen de las maderas. Estas se encargan de disminuir el diámetro de los lúmenes, y aquellos de sellar los microcapilares y cambiar las superficies hidrofílicas a hidrofóbicas. De esta manera todo el tejido que no está conduciendo se va taponando y haciéndose rígido, a medida que el cambium se aleja de él.

La cantidad de depósitos que se producen en el duramen es muy variable en función principalmente del género de árboles que se trate. También es muy variable la diferencia de concentración entre albura y duramen. Hay especies como la Guayubira misionera y el algarrobo del Chaco santiaguense, cuyas alburas contienen pocos extractivos, y los durámenes correspondientes tienen niveles del orden del 15%. Por otro lado, en cambio, el duramen de los Pinus, que visualmente no se distingue de la albura en los árboles plantados en nuestra región que se cortan jóvenes, tampoco posee diferencias significativas en cantidad de extractivos, aunque sí en calidad. Varios trabajos han demostrado en las latifoliadas las diferencias existentes entre albura y duramen en cuanto a su comportamiento durante los procesos de pulpado, y por ende con la calidad de las pulpas obtenidas. En todos los casos la operación ha sido más dificultosa utilizando el duramen. Las diferencias se notan principalmente en la calidad de la impregnación, que requiere que todos los capilares y microcapilares estén embebidos en el licor de cocción, antes de que comience la hidrólisis térmica de la lignina.

Lo que sucede en estos casos es que cuando la albura llega a este estado el duramen no lo ha hecho todavía por su hidrofobicidad y por tener los microcapilares obstruidos. Entonces, es difícil mantener las condiciones para que al final de la cocción las reacciones sean homogéneas en toda la madera. El problema es semejante a cuando se cocinan juntas dos maderas de distinta penetración.

En algunos *Eucalyptus* la diferencia es marcada, particularmente en aquellas especies que crían duramen denso desde los cuatro o cinco años, como el *E. camaldulensis*, o en otras como la *Araucaria angustifolia* cuando es atacada por un hongo que genera un duramen patológico de trama muy cerrada.

La imposibilidad de impregnar el duramen de algunas maderas es casi total en ciertos procesos no papeleros. Por ejemplo, los troncos de *Eucalyptus grandis* utilizados para postes de tendido de líneas aéreas, se impregnan para preservarlos de la intemperie, pero solamente se puede embeber la albura que es un anillo periférico que ocupa sólo el 15 - 20% del diámetro, aunque la operación se hace a 40 - 80 Kg/cm² y 120° C, manteniendo estas condiciones por varias horas. El método puede utilizarse para determinar los dos tipos de madera cuando hay dudas sobre ello.

PITCH

Se denomina *pitch*, palabra inglesa, a lo que queda de la resina de las coníferas después de las operaciones de pulpado. El término *pitch* viene del castellano 'pez', que era el nombre que en la marina le daban a las resinas cocidas que servían como calafate de las embarcaciones de madera. La palabra a su vez viene del latín *pix, picis*. En puridad el término debe utilizarse para las pulpas de coníferas, pero suele extenderse a algunas sustancias con semejanzas generadas por los ácidos grasos de ciertas latifoliadas como los *Eucalyptus grandis* y *globulus*.

El *pitch* ha sido un serio problema en el pasado cuando el principal proceso de pulpado químico era el bisulfito que trabaja a pH menores de 3 porque en estas condiciones la resina queda tal cual y se va transformando en una sustancia pegajosa que interfiere y hasta interrumpe las operaciones de lavado, prensado y secado del papel. De utilizar pinos resinosos, como era el caso de la fábrica de Puerto Piray, había que estacionar la madera en períodos largos del orden del año con la consiguiente pérdida de madera que se consideraba del 14%, la pérdida de resistencia de la pulpa, 30% el rasgado además de lo que significaba tener tamaño capital quieto sin que reditúe ganancia. En los procesos alcalinos se saponifica el 85% de la resina que si bien genera problemas de espuma, disuelve o dispersa el resto. De esta manera en los pulpados kraft de pulpa blanqueada el problema del *pitch* se limita a una considerable cantidad de puntos oscuros de pequeño tamaño que disminuye en alguna medida la calidad de la pulpa. Las formas de eliminar el problema de *pitch* son variadas. Citaremos aquí al estacionamiento de la madera que hace que los ácidos resínicos se vayan oxidando y perdiendo propiedades de adherencia, productos como el talco que rodea las partículas de *pitch* y no les permite adherirse a las fibras. De forma similar existen aditivos que se agregan para variar el potencial Z de las partículas de *pitch* y no permitir que se aglomeren.

FORMACIÓN DE ESPUMA

Como ya se dijera, en los pulpados alcalinos, el hidróxido de sodio salifica los ácidos grasos y resínicos y produce jabones. Estos jabones durante el proceso, particularmente en los filtros de vacío que ingresan aire al licor negro, generan gran cantidad de espuma. "La espuma causa desde pérdidas de vacío de los filtros hasta deficiencias del lavado. Es por ello práctica corriente en los procesos alcalinos utilizar antiespumantes. Son necesarios en el agua de enfriamiento dado que se utiliza también en el lavado en los filtros. Hay diversos tipos de antiespumantes aunque se están generalizando los basados en siliconas"; comunicación personal de Griserda Dresh, Ingeniera Química.

EL CASO DE LOS PULPADOS DE ALTO RENDIMIENTO (Contribución de María Cristina Area – PROCYP)

Las maderas con alto contenido de solubles en agua producen menores rendimientos de pulpa. Las especies que poseen alto contenido de ácidos grasos insaturados y resínicos, producen efluentes tóxicos. Los ácidos resínicos y grasos dificultan la desfibración y oscurecen las pulpas. En los pulpados quimimecánicos, si el licor separado de los chips se recicla, la acumulación de extractivos puede oscurecer la pulpa. En el producto final, un alto contenido de extractivos significa baja blancura, alta reversión, baja unión interfibras (bonding) y baja absorbencia.

PROBLEMAS CON LOS EXTRACTIVOS EN EL PULPADO KRAFT DE *Eucalyptus*. (Contribución de Norberto Mastrogiovanni – Celulosa Argentina S. A.)

Igual que en proceso kraft de coníferas, con el *Eucalyptus* hay problemas de espuma debido a los ácidos grasos. El problema de espuma en el lavado está controlado con antiespumantes siliconados (alrededor de 1000 grs/ton de pulpa). El problema de *pitch* es estacional. Aparece en setiembre y dura hasta diciembre - enero. Se encuentra como depósitos en piletas de papelería o como impureza en la pulpa que sale en fardos de la prensa. No obstante está controlado todo el año con el agregado de 2 kg/ton de talco sobre la pulpa blanqueada que va a la papelería. Nunca trae problemas en digestión, lavado o blanqueo. En esa época del año se procura no usar maderas frescas recién cor-

tadas. Si llegan maderas con alto contenido de extractivos o gran cantidad de nudos, se estiban para su estacionamiento.

Versión de octubre de 2008

