

PULPA Y PAPEL I (En preparación)

7 - QUÍMICA DE LA MADERA. 7.3 - Lignina

por Carlos Eduardo Núñez

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

www.cenunez.com.ar

LIGNINA

Como ya se viera anteriormente, la lignina, conjuntamente con las hemicelulosas, en el denominado 'complejo hemicelulosas – lignina', forma la matriz en la que se insertan las microfibrilas elementales de celulosa. A diferencia de los otros polímeros que son polisacáridos, y a pesar que está sintetizada a partir de glucosa, no está compuesta de cadenas alifáticas, sino de monómeros de carácter aromático. Ello le da algunas características especiales como la mayor capacidad de oxidación, y de condensación, y su coloración que se da en el rango de los pardos a marrones oscuros.

El estudio de la lignina comenzó en la década de los 80 del siglo XIX, y recién podemos decir que se llegó a una comprensión más o menos satisfactoria de su estructura general a fines de los 70 del siglo pasado, por lo que años más o menos se necesitó un siglo de investigaciones para alcanzarla.

Ello se puede explicar principalmente al hecho de que la lignina es propia de la madera, es decir que no existe como especie química fuera de ella, y por lo tanto no existe manera de investigarla si no es por medio de su aislamiento a partir de este material. Por el contrario celulosa y hemicelulosas, aparte de que son más sencillas, existen de forma aislada; la celulosa en frutos como el algodón y las hemicelulosas en gomas, pectinas y otros geles relativamente abundantes en el reino vegetal. La lignina, cuyo nombre proviene del latín *lignus*: "leño", es exclusiva de los tejidos leñosos y se forma durante la transformación biológica de la pared de celulosa original de la célula viva en el tejido de sostén de los tallos de los árboles y arbustos. Se puede afirmar que por lo menos la mitad del esfuerzo de investigación de la lignina en esos cien años, se consumió en tratar de aislarla sin modificación, a partir de los tejidos leñosos, únicos materiales que la contiene.

DEFINICIONES

En la medida que la lignina es un alto polímero sintetizado "dentro" de los tejidos celulares, todo aislamiento o deslignificación implica transformaciones del mismo con modificaciones y degradación.

Las mismas van desnaturalizando la macromolécula original formando gran cantidad de productos intermedios en diversos estados de fraccionamiento. Por otro lado algunos reactivos de cocción o de análisis de la madera le modifican sus propiedades por adición o sustitución. Por lo tanto es necesario realizar algunas precisiones acerca de hasta que punto todos estos productos se consideran lignina o derivados de la misma, y además aclarar algunos términos utilizados en la bibliografía, sobre el particular.

Lignina natural: es la macromolécula tal cual se halla en los tejidos naturales antes de efectuar alguna transformación en la madera.

Lignina nativa: es un término histórico que definía la fracción de la lignina natural extraída de la madera con alcohol y ácido fuerte.

Lignina (sensu lato): en general la lignina natural de los tejidos y la suma de sus fragmentos más o menos degradados y transformados, mientras mantengan sus propiedades poliméricas, cuya estructura principal está formada por unidades p hidroxifenil, guayacil y siringilpropaño. En los casos de ligninas extraídas insolubles en agua, como la kraft y la hidroalcohólica, la definimos como la fracción de sólidos del licor residual que es insoluble en agua y en éter o cloroformo, es decir eliminando los polisacá-

ridos libres, los extractivos y los lignoles solubles en estos solventes.

Lignanos o lignoles: se llama así a los oligómeros de estructura química similar a la lignina, provenientes de la última degradación de esta sustancia o de su síntesis biológica, que son

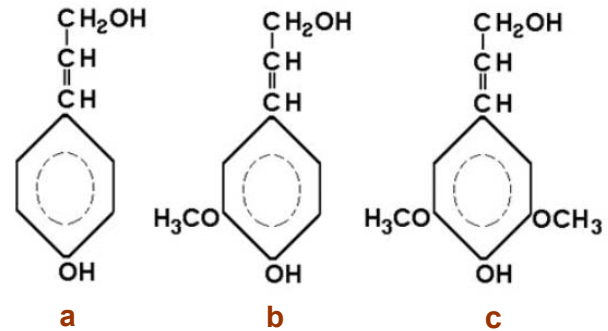
solubles en agua, éter o cloroformo, y que no poseen propiedades poliméricas.

Deslignificación: cualquier reacción química sufrida por los tejidos de un material fibroso lignocelulósico, cuando da por resultado un empobrecimiento del contenido de lignina del mismo, y un enriquecimiento en polisacáridos.

Formación

El monómero que sintetiza la planta para la conformación de la lignina es el alcohol coniferílico, Figura N° 82 - b. A medida que por procesos bioquímicos va formando el resto de la molécula comienzan estos monómeros a modificarse por agregado de un grupo metoxilo en la posición 5 alcohol sinapílico Figura N° 82 - c, o por eliminación del que tenía el alcohol coniferílico en la posición 3, dando el alcohol p - hidroxibencílico, Figura N° 66 - a. La proporción de los tres monómeros varía según el lugar de la planta, del tipo de tejido celular y entre individuos. Sin embargo, la diferencia principal está entre coníferas, latifoliadas y monocotiledóneas.

Figura N° 82. Los tres monómeros principales de la molécula de lignina



Muchos nombres de las sustancias que nos parecen extraños se deben principalmente a su origen, es decir al vegetal del que fueron extraídos por primera vez. Así el alcohol coniferílico se halló en las coníferas y el alcohol sinapílico en una planta que se llama sinapina. Otras sustancias que vamos a ver después son la vainillina que es la esencia que da olor a la vainilla, el siringilaldehído que se extrajo de la *Siringa vulgaris*, etc.

Nomenclatura

En la figura N° 83 se puede observar la nomenclatura utilizada para la molécula del monómero básico de lignina. Posee un núcleo bencénico al que está adosado un radical propilo y en posición 'para' o '4' un oxhidrilo fenólico. Los carbonos del anillo aromático se numeran empezando desde el que está unido a la cadena alifática, y los carbonos de la cadena a partir del que está unido al anillo bencénico con letras griegas. Las posiciones que pueden estar ocupadas en la lignina son las α , β , y γ , y las de los carbonos 2, 3 y 5. Existen tres estructuras muy comunes en cuanto al anillo bencénico que se diferencian según no tengan adionado ningún grupo, tengan un metoxilo

Figura N° 83. Nomenclatura del monómero

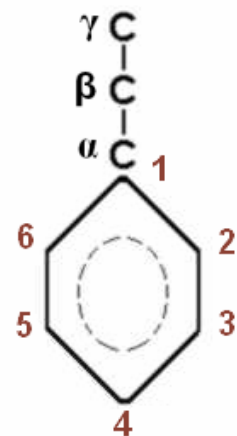
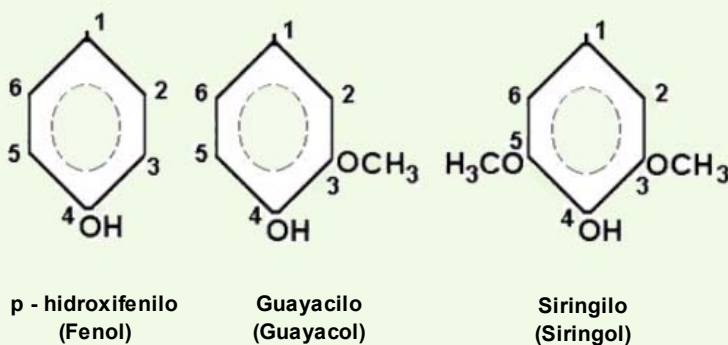


Figura N° 84. Los tres monómeros comunes

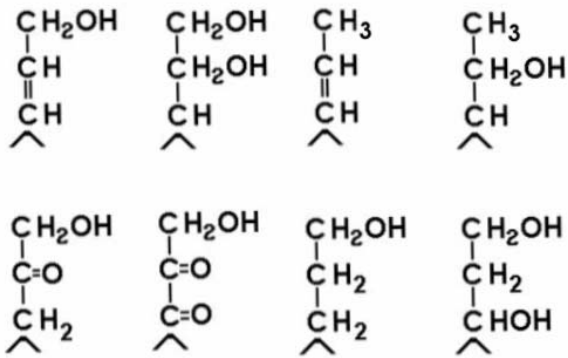


en el carbono 3, o dos metoxilos en los carbonos 3 y 5. Estos poseen nombres específicos que son p - hidroxifenilo, guaiacyl y siringil respectivamente, Figura N° 84. Los nombres entre paréntesis indican el nombre de las sustan-

cias si el carbono 1 en vez de actuar como radical poseyera un hidrógeno.

La cadena alifática, por otro lado puede poseer funciones etilénicas, diversas, como alcohólicas, cetónicas, aldehídicas, dobles enlaces, y las uniones intermonómeros. Algunas de las formas más comunes de la cadena alifática se muestran en la figura N° 85.

Figura N° 85. Funciones alifáticas de los monómeros de lignina

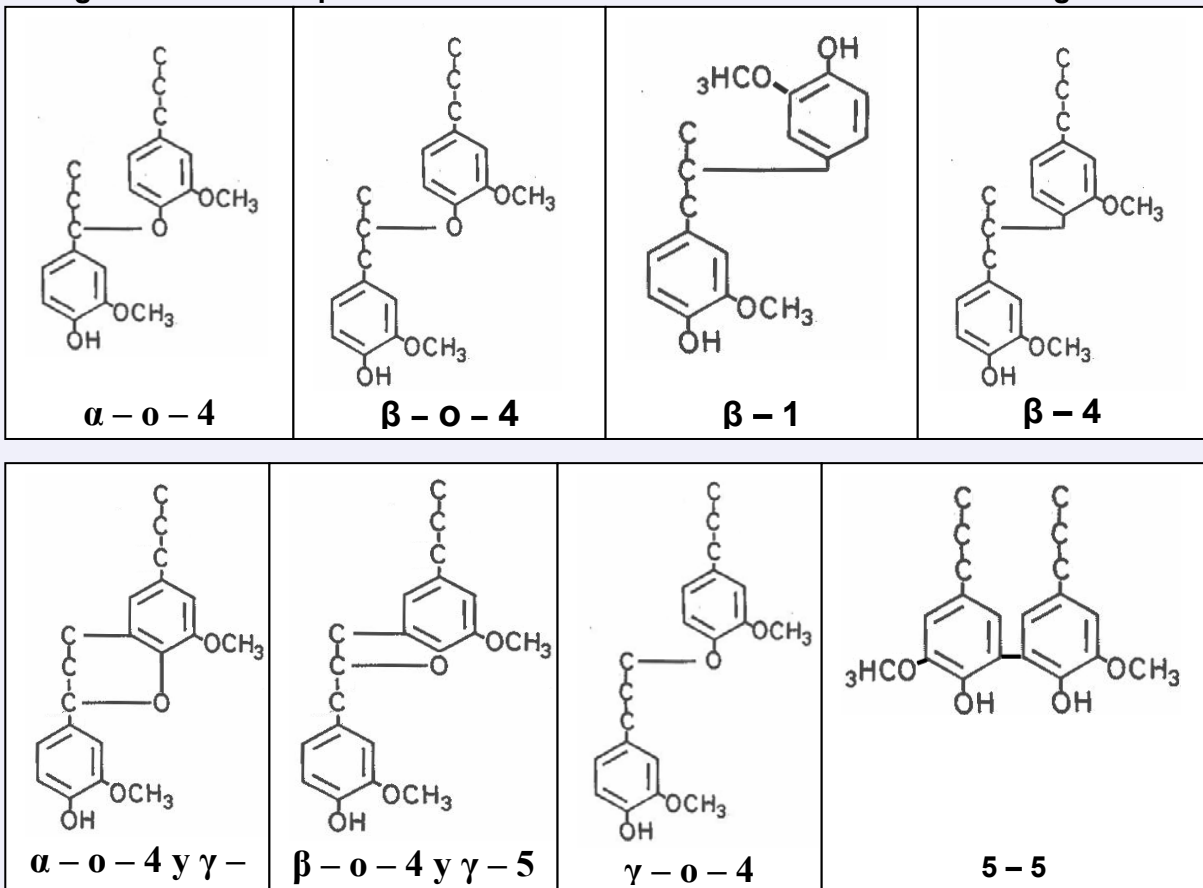


Uniones intermonómeros

Hay una gran cantidad de formas de que los monómeros se unan en la molécula de lignina. Se las nombra poniendo los números o letras de los carbonos intervinientes, y eventualmente si así lo fuera, la letra 'o' que significa que entre los dos carbonos hay un oxígeno, es decir una función éter. El tipo de unión entre monómeros posee marcada importancia sobre el carácter de su degradación en los procesos de pulpado. Hay que recordar que la energía de ruptura de una unión carbono carbono es mucho mayor que la de una unión éter, y en la práctica estas últimas son las únicas que se rompen. Las uniones carbono carbono se denominan uniones condensadas. En la figura N° 86 se detallan las principales.

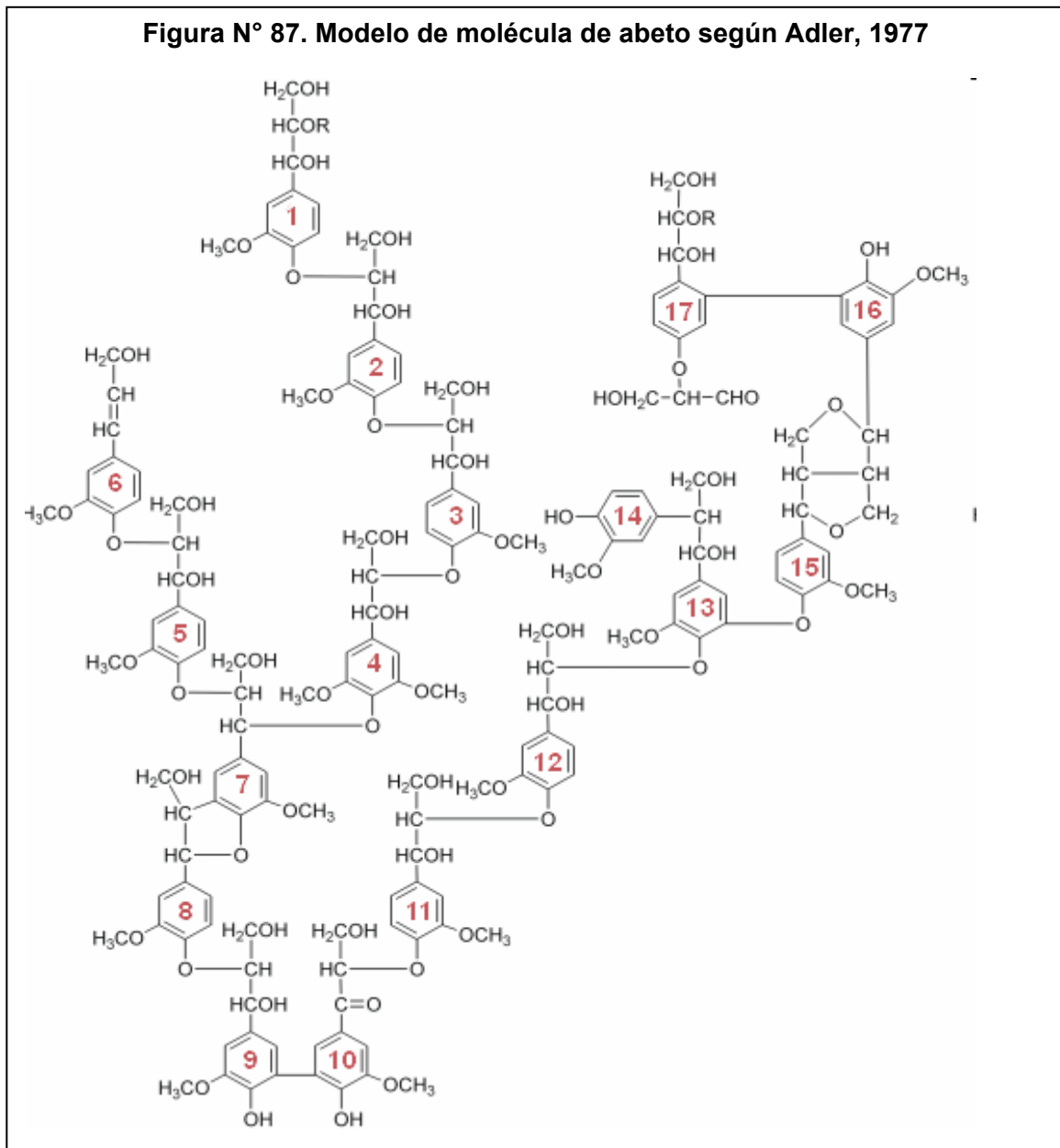
En la figura N° 86 se detallan las principales.

Figura N° 86. Principales uniones intermonoméricas de la molécula de lignina.



Durante la deslignificación la macromolécula se va degradando a partir de las uniones éteres, favorecida por las condiciones de cocción, principalmente por el pH, ácido o alcalino, que cataliza este proceso.

A continuación se colocarán en el texto imágenes de fragmentos de moléculas de lignina de coníferas y latifoliadas típicas, pero debe entenderse que son solamente modelos realizados a partir de información experimental.



Analizando las figuras 87 y 88 de los modelos de las moléculas de lignina de coníferas y latifoliadas, podemos analizar algunos aspectos referidos al tipo de unión entre monómeros. En el cuadro de la figura n° 6 se detallan las uniones existentes en las mismas. En él se puede observar, por ejemplo, que en ambas ligninas las uniones éteres son mayoría, existiendo aproximadamente 2/3 en la lignina de haya y 3/4 en la de abeto, siendo desde este punto de vista, más completamente degradable esta última. Sin embargo no debe tomarse el problema de manera tan sencilla, pues como vere-

mos posteriormente, las cosas son más complejas.

También se puede observar en el cuadro que las uniones más frecuentes son las α - o - 4 y β - o - 4, es decir que pareciera que el patrón más general de unión entre monómeros se da por adición en el doble enlace existente en los precursores de la lignina entre los carbonos alfa y beta de un monómero, con el hidroxilo fenólico de la posición cuatro del contiguo. Con respecto a los otros tipos de uniones se puede decir que dentro de las condensadas, el orden de reactividad decreciente a la ruptura, siempre

menor que el de las uniones éteres, es alquil alquil > alquil aril > aril aril. Las dos últimas no participan prácticamente en ningún tipo de re-

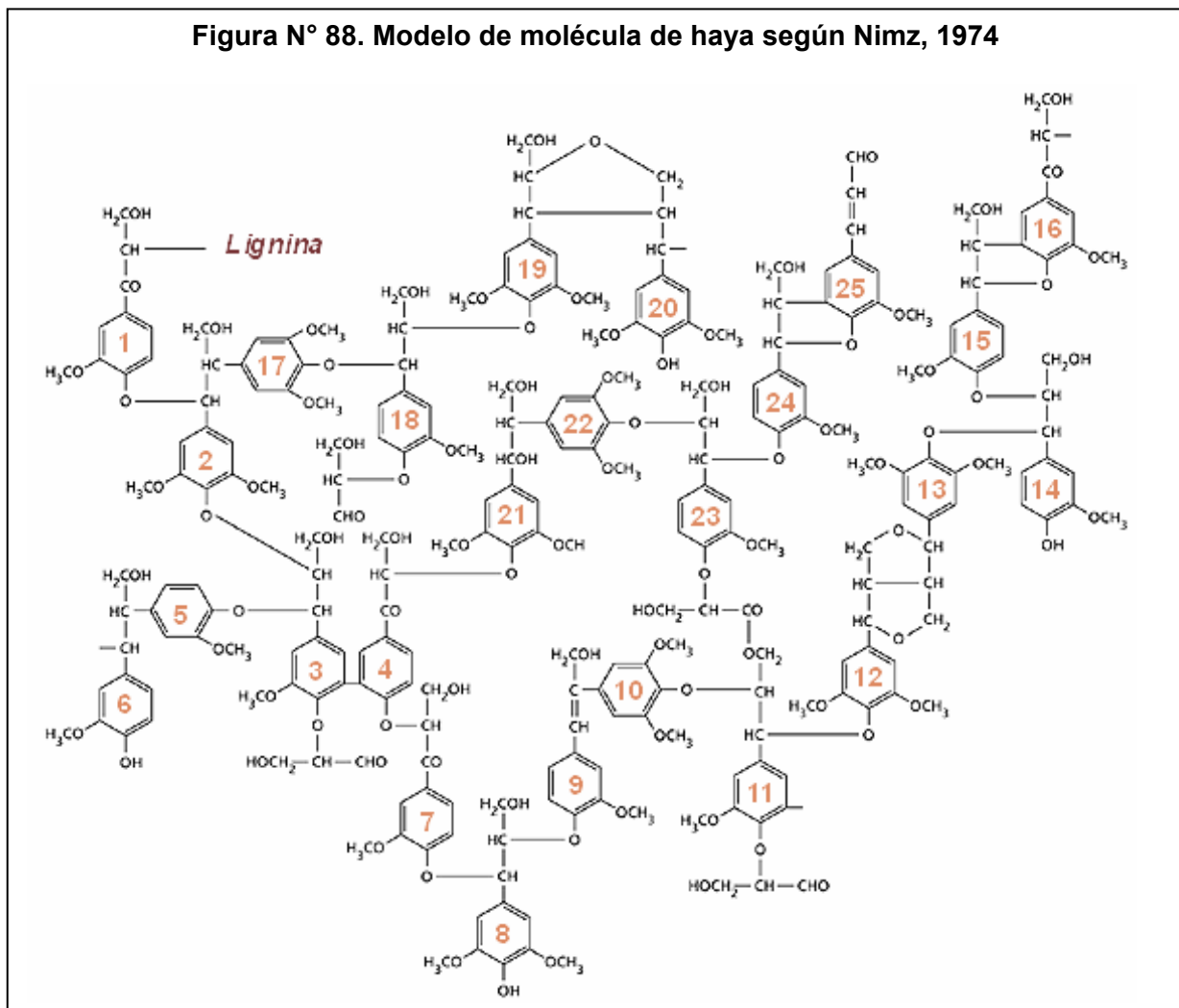
acción en las condiciones que se van a estudiar en este curso

Tabla N° 7

Uniones intermonoméricas existentes en los modelos de lignina estudiados
(Expresadas como porcentuales del total de uniones)

TIPO DE UNIONES	HAYA	ABETO
α - o - 4	32	19
β - o - 4	27	42
β - 1	14	—
β - 4	9	—
α - o - 4 ; γ - 5	4,5	—
β - o - 4 ; γ - 5	—	7
γ - o - 4	4,5	—
4 - o - 5	—	7
5 - 5	4,5	19
β - 2	—	7
unión triple	—	7
Total uniones éteres	63,5	72
Tot. uniones C - C.	36,5	28
Total uniones aril-aril	4,4	14

Figura N° 88. Modelo de molécula de haya según Nimz, 1974



Funciones Químicas Significativas

Si se observan los modelos de las ligninas que estamos analizando, se verá que existen varias funciones químicas en las moléculas, de las cuales son significativas la aromaticidad, los oxhidrilos fenólicos libres, los grupos carbonilos, los hidroxilos alifáticos (función alcohol), y otras como los grupos etilénicos, cuya baja cantidad le restan importancia. A pesar de su abundancia, los grupos metoxilo no parecen tener importancia en las reacciones y el carácter de la lignina, en gran medida debido a su estabilidad química, semejante a la parte aro-

mática de cada monómero a la que están unidos. Son, sin embargo los responsables de la formación de metanol como producto secundario de la deslignificación industrial. Veremos a continuación en forma global la importancia de cada una de ellas en las características de la macromoléculas, dejando para un estudio posterior su influencia en las reacciones que se producen durante las reacciones de transformación de la madera en los diversos procesos industriales.

Hidroxilos fenólicos libres

Los hidroxilos fenólicos libres se encuentran en considerable proporción en los dos tipos de lignina: 0,31 en la de abeto y 0,16 en la de haya, si los referimos a su cantidad por monómero. Es decir que aproximadamente hay un hidroxilo fenólico por cada tres monómeros de lignina de abeto y uno cada cinco en la de haya. Esta cantidad alcanza para considerar a las ligninas como polifenoles, tomando las moléculas en su conjunto, y algunas de sus propiedades concuerdan con esta definición, como

la solubilidad en álcalis medianamente concentrados, y su oscurecimiento con las radiaciones lumínicas, su espectro de absorción, etc. Por el contrario, una de las propiedades más importantes de los polifenoles, como es la solubilidad en agua, no se cumple en la lignina natural, debido al tamaño molecular y a la baja relación de hidroxilos fenólicos por monómero. Obsérvese que esta relación es del orden de 1 para los lignanos, y de casi 2 para los taninos hidrolizables.

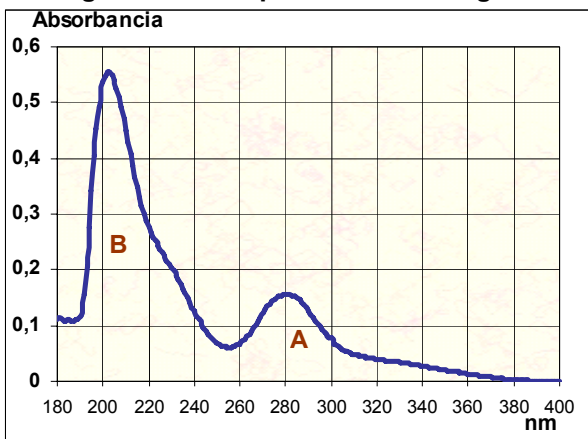
Aromaticidad

dobles enlaces conjugados con algunos grupos de la cadena alifática, un pico extra debido a la asimetría de los grupos guayacilo, etc., de tal manera que la absorción propia del anillo bencénico sufre un corrimiento general hacia las longitudes de onda menores y cambia de forma como se puede apreciar en el gráfico de la figura n° 89.

En general todas las ligninas, ya sea las preparadas por métodos de laboratorio como las obtenidas a partir de procesos industriales, tienen un espectrograma similar, con diferencias que pueden ser significativas solamente en un estudio fino. Hay una banda de máxima absorción, B, con una zona intermedia de mínima, y después del máximo de mayor longitud de onda A, una pendiente suave hacia la absorbanza nula.

La banda "lejana" tiene un máximo del orden de 209 - 211 nm para las ligninas de madera, y de 207 - 208 para la de bagazo. Su absorbtividad, sorprendentemente constante para todas las ligninas, es de 110 litro/ gramo.cm. El pico "cercano" posee el máximo de absorbanza a 278 - 280 nm. Su absorbtividad es más baja y

Figura N° 89. Espectro UV de la lignina



la aromaticidad de una parte considerable de la molécula de lignina natural influye de forma importante en algunas de sus propiedades, particularmente en la absorción de radiación en el rango del ultravioleta. A la absorción debida a los electrones de resonancia del benceno, que se reparte en tres bandas: una lejana hacia los 170 nm, una intermedia en 200 y una de menor absorbanza en 240, se suman diversos efectos secundarios como la absorción debida a los

es función de los metoxilos por monómero. Tiene un valor de 11 -14 litro/gramo.cm para las latifoliadas, y de 19 - 22 para las coníferas.

Esta propiedad se utiliza para estimación del contenido de metoxilos de una lignina.

Hidroxilos alcohólicos:

Es la función más abundante de las cadenas laterales. Obsérvese que hay 1,06 hidroxilos por monómero en el modelo de lignina de abeto y 0,64 en el de haya. Estas funciones poseen como característica general reactivar la

parte alifática de los monómeros. De esta manera pueden actuar como agentes condensantes por deshidratación, y hacer lábil la cadena para una eventual ruptura, que siempre se efectúa entre los carbonos alfa y beta.

Metoxilos y tipos de ligninas

Se puede apreciar que en la lignina de abeto hay 17 metoxilos para 17 monómeros, o sea 1 por monómero. Ello coincide con la proporción de monómeros diferentes que es 15 guayacilos, 1 p – hidroxifenilo y 1 siringilo, que se indica como 15:1:1. En la lignina de haya por el contrario se pueden contar 34 metoxilos para 25 monómeros, lo que da 1,36 por monómero. Ello se consigue con 15 guayacilos, 9 siringilos y un p-hidroxifenilo, o 15:9:1. A las ligninas de coníferas como la de la figura N° 87 se las denomina ligninas 'G' y a las de la figura 88 de latifoliadas lignina, 'GS'. Existe otro tipo de lignina de interés para el estudio de las materias primas papeleras que es la del bagazo de la caña de azúcar que es del tipo 'GSH' por la proporción de sus monómeros constituyentes.

Si bien no es una ley general, se puede decir que las ligninas con mayor cantidad de uniones siringilos son de más fácil extracción. Esto es cierto en las latifoliadas si se las compara con las coníferas. pero hay que tener en cuenta además la proporción de uniones éteres entre monómeros que son las que se cortan en las reacciones. El fenómeno que se considera es lo que sucede después de que los fragmentos están formados con las reacciones de condensación. Desde este punto de vista los grupos siringilos son los menos condensables porque tienen las posiciones 3 y 5 ocupadas, siguiéndole el guayacilo y el p-hidroxifenilo en ese orden. Sin embargo en la experiencia no siempre se pueden explicar los resultados de esta manera.

Reacciones

Para el tema que nos incumbe las reacciones de la lignina son de vital importancia, porque en ellas se resume las transformaciones que sufre durante los procesos de pulpado químico y semiquímico. La bibliografía existente es muy extensa, sin embargo gran parte de ella es de índole académica, es decir que fue utilizada para la elucidación de la estructura de este polímero tan complejo, para lo cual se utilizaron condiciones muy alejadas de las de los

procesos industriales, y sustancias modelos sintetizadas a tal efecto. Ello inutiliza en gran parte este conocimiento si se lo quiere emplear en la explicación de sistemas reales. En proporción es poco lo que se conoce sobre las reacciones in situ que se producen en la madera, y este conocimiento es el que trataremos de desarrollar a continuación.

Hidrolisis Térmica de la lignina

Si se preguntara cual es el pulpado químico ideal, habría que contestar es uno en el que se provoque la hidrólisis térmica de la lignina en condiciones tales de no producir otras reacciones en el material lignocelulósico. Es decir que la degradación del polímero se realiza solamente con agua y energía térmica. Las otras sustancias químicas que se utilizan son catalizadores o coadyuvantes físico – químicos de la

solubilización de los productos. Es decir que desde el punto de vista de la obtención de fibras para la elaboración de papel por los procesos químicos, la degradación de la macromolécula de lignina natural, hasta fragmentos solubles o dispersables en la fase líquida de cocción, es la reacción fundamental. Sin embargo aunque esta reacción es necesaria no es condición suficiente puesto que, además, debe

realizarse en las condiciones requeridas para que no se degraden, o lo hagan en proporción aceptable, los polisacáridos de la pared celular. Por ello en las líneas que siguen hablaremos

básicamente de las reacciones de hidrólisis de la lignina en las que se produce un residuo utilizable para pulpa, y no de todas las conocidas o investigadas.

Hidrólisis en medio neutro

Todo alto polímero, posee cierta inestabilidad propia de su tamaño, sus asimetrías y tensiones. La lignina no es una excepción, particularmente en lo que se refiere a la ruptura de las uniones más lábiles entre la variedad de ellas que se encuentran uniendo sus monómeros. Si bien a temperatura ambiente la degradación se producen en alguna medida, las velocidades de hidrólisis se hacen altas y el polímero se degrada rápidamente cuando la temperatura pasa de un cierto valor crítico,.

Este valor crítico, si se utiliza solamente agua para la hidrólisis es del orden de 170-180° C. Tratando la madera con agua a estas temperaturas por espacio de varias horas, se observa que gran parte de la lignina se disuelve como productos de bajo peso molecular formado por lignanos oligoméricos y monómeros de diversa índole.

La variedad de productos formados da una idea de la complejidad del polímero natural. Por medio de las técnicas cromatográficas se han identificado unos 70 compuestos la mayoría fenoles y polifenoles con funciones alcohol, aldehído, cetona y ácido carboxílico.

Es necesario remarcar que la hidrólisis térmica es la reacción principal utilizada en todos los procesos industriales de pulpado químico, para la deslignificación de los tejidos vegetales. Las diferencias que se observan entre ellos son debidas a las distintas maneras encontradas para catalizar y optimizar esta reacción principal, de acuerdo a las materias primas con que se cuenta, y al tipo de productos a obtener. Los sitios lábiles a la ruptura del polímero como se explicara anteriormente, son las uniones éteres entre monómeros, que son mucho más sensibles a la ruptura que las uniones condensadas carbono-carbono. Los estudios realizados sobre los productos de descomposición del polímero natural y sobre compuestos

modelos de lignina, demuestran fehacientemente que la unión éter más lábil es la α - O - 4. Como era de esperar le sigue, pero de forma bastante más resistente la unión β - O - 4. Se considera que en condiciones de hidrólisis térmica efectuada sobre madera a 180° C por dos horas, la ruptura de estos dos tipos de uniones justifican entre un 70 y un 80% de la degradación de la lignina. El resto de las rupturas se deben principalmente a las uniones γ - O - 4 y 4 - O - 5. La ruptura de uniones éteres intermonómeros redundan en los siguientes efectos en el polímero de lignina:

- 1) Fragmentación en trozos menores que poseen mayor solubilidad. En este tipo de sustancias, mientras no haya cambios significativos en la estructura química, la solubilidad es proporcional al peso molecular.
- 2) aumento de los hidroxilos fenólicos libres, puesto que las uniones éter intermonómero se rompen entre el oxígeno y el carbono alifático. Ello implica también en este caso aumento de la solubilidad en agua.
- 3) aumento de las funciones etilénicas formadas a expensas de las rupturas éteres.
- 4) oxidación de algunas cadenas laterales, ya sea por adición en los dobles enlaces formados, o por oxidación directa por las condiciones del sistema de los grupos alcohólicos originales.

La hidrólisis térmica de la madera en medio neutro no se utiliza industrialmente porque en estas condiciones los polisacáridos están expuestos y el producto final posee, por un lado muy bajas resistencias físico-mecánicas, y por otro alto contenido de lignina residual. Es decir que se requieren modificaciones en los sistemas de pulpado químico para evitar la degradación de la celulosa y conseguir una deslignificación más completa.

Hidrólisis en medio ácido

De acuerdo a lo estudiado anteriormente se puede decir, en principio que puesto que tanto las uniones glucosídicas de la celulosa como las éter intermonoméricas de la lignina son más lábiles en medio ácido, en estas condiciones se

conseguirá mayor nivel de deslignificación y de degradación de los polisacáridos de la pared celular. Ello es lo que efectivamente ocurre en la práctica, y es una de las causas de que los procesos de pulpado en medio ácido han deja-

do de utilizarse a medida que se desarrollaron los alcalinos, con algunas excepciones. Una excepción es el pulpado kraft con prehidrólisis que se utiliza para la elaboración de fibras sintéticas, en el que efectivamente se requiere que las pulpas tengan celulosa con bajo grado

de polimerización. El principal proceso con medio ácido fue el del bisulfito, que prácticamente ya no se utiliza más, aunque en nuestro país sigue produciendo con este proceso la fábrica vieja de Puerto Piray.

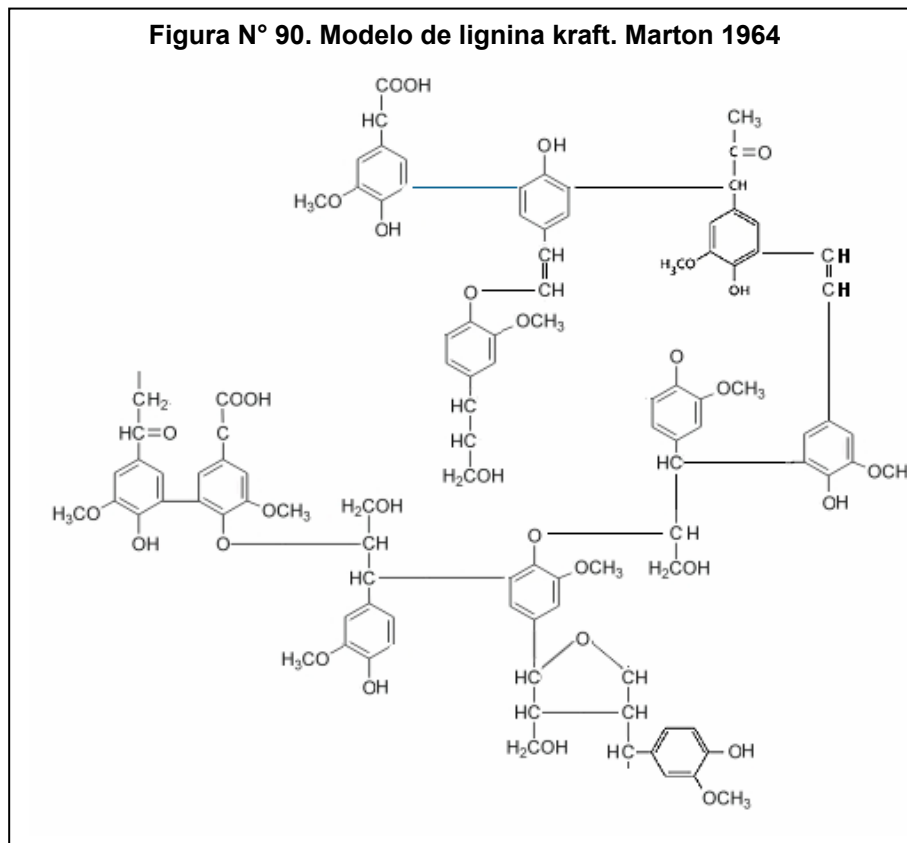
Hidrólisis en medio alcalino.

Las principales reacciones de la hidrólisis en medio alcalino son prácticamente las mismas que en otros medios, es decir la ruptura de las uniones α - O - 4. en primer lugar y las β - O - 4 en segundo.

Se produce también la desmetilación de los monómeros con formación de metanol y ácido fórmico. El peso molecular de la macromolécula disminuye en gran medida durante las cociones kraft, y llega a niveles de un grado de polimerización 10 a 20.

Condensación

La condensación es una reacción de similar importancia que la de despolimerización de las ligninas durante su extracción de los productos lignocelulósicos. Podría considerarse como la reacción inversa, aunque no de manera reversible dado que los productos finales son distintos a los de la lignina original.



En el modelo de la lignina kraft de abeto, figura N° 90, confeccionado por Joseph Marton, se pueden apreciar algunos hechos relevantes. Por ejemplo el número de uniones condensadas es del 70%, mientras que en el modelo de Adler de la lignina natural, figura N° 87 es de solamente del 17%. Se ve también que la proporción de enlaces dobles es del 20% contra el 5%, y la de funciones carboxílicas del 20% también contra ninguna de la lignina natural.

Pero haciendo pie en la condensación la diferencia es muy significativa y explica la baja reactividad de la lignina kraft que explica las dificultades para su eliminación completa y su blanqueo. El aumento de las uniones no saturadas influye en el color

oscuro de esta lignina, favorecido por el hecho de que en ambos casos son uniones dobles que se conjugan con las del anillo aromático.

Versión de setiembre de 2008

