

PULPA Y PAPEL I (En preparación)

7 - QUÍMICA DE LA MADERA. 7.2 - Celulosa

por Carlos Eduardo Núñez

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

www.cenunez.com.ar

CELULOSA

Estructura, conformación, propiedades.

Como se explicó anteriormente, 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 y la pared celular se podría pensar como una serie de microfibrillos de celulosa en una matriz del complejo hemicelulosa – lignina.

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 gran cantidad de moléculas poliméricas de la misma estructura química pero de distinto peso molecular o grado de polimerización.

La planta genera la celulosa a partir de la glucosa que sintetiza por medio de la fotosíntesis, La fotosíntesis es la reacción del agua y el dióxido de carbono del aire, catalizada por enzimas específicas, para generar moléculas orgánicas principalmente azúcares simples, de las que la glucosa es la más importante. La glucosa es la molécula más estable de las pentosas y exosas simples. Estas sustancias que se generan en el limbo de las hojas, va siendo transportada a través de la savia al resto de la planta. En la savia, las moléculas de glucosa coexisten en un equilibrio formado por tres tipos de conformaciones llamadas "forma abierta", figura N° 67, "forma cerrada furanósica", figura N° 68 y "forma cerrada piranósica" figura N° 69, siendo la última la más estable y por lo tanto la más abundante.

Figura N° 67. Forma abierta de la glucosa

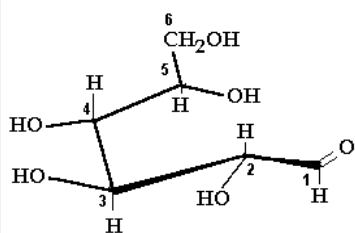


Figura N° 68. Forma cerrada furanósica

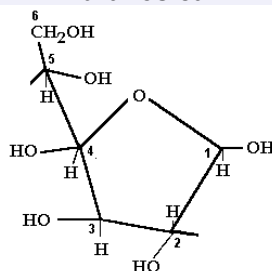
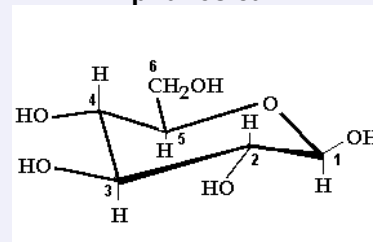


Figura N° 69. Forma cerrada piranósica



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.

Figura N° 70. Forma α - piranósica

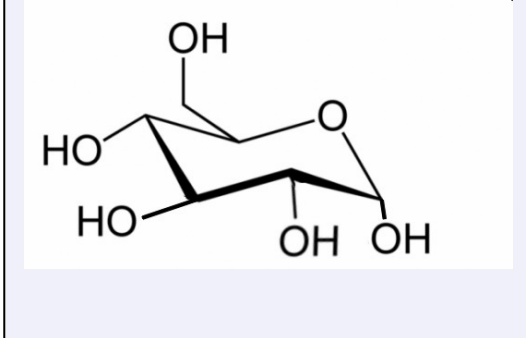
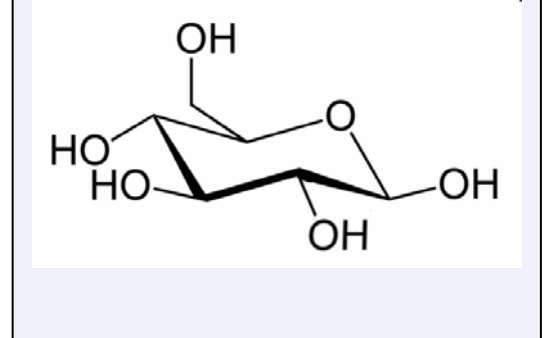
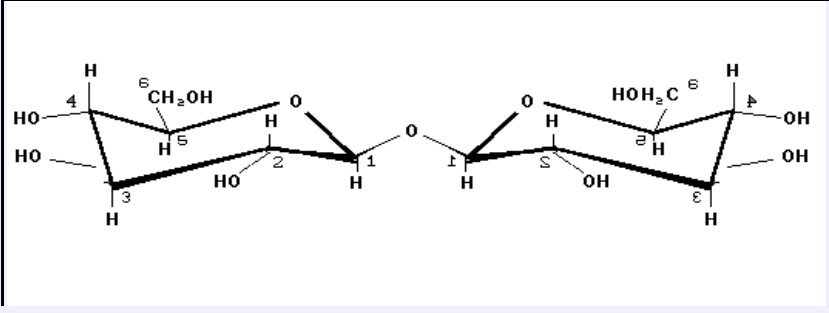


Figura N° 71. Forma β - piranósica



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 disacáridos, de los frutos y segregaciones patógenas.

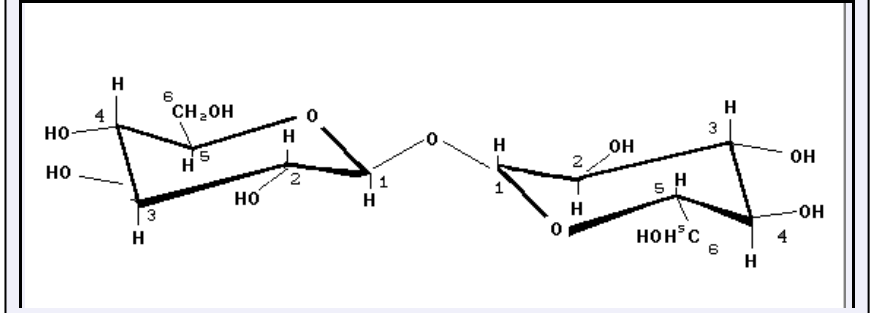
Figura N° 72. Unión α - o - 4 entre dos moléculas de glucosa



La forma cerrada piranósica es llamada d-(+) glucosa, indicando el signo + que desvía hacia la derecha la luz polarizada. Pero a su vez esta forma cerrada piranósica se halla en equilibrio con otra forma de la molécula llamada α - piranósica, siendo la forma β - piranósica la de las figuras N° 69 y 71.

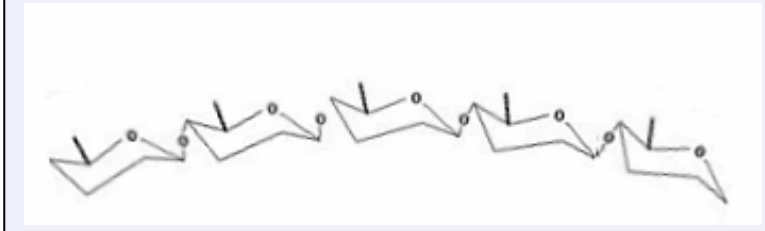
Los "glucopiranosas", se pueden unir de dos maneras, (ambas a través del oxígeno del carbono 1 con el carbono 4 de la otra), según que las moléculas queden con sus grupos homólogos en el mismo lado del plano, que es lo que se llama "conformación alfa - o - 4" (Figura N° 72), o que una de ellas gire 180° sobre el eje que forman las dos moléculas, quedando sus grupos homólogos en planos opuestos, "conformación β - o - 4", (Figura N° 73).

Figura N° 73. Unión β - o - 4 entre dos moléculas de glucosa



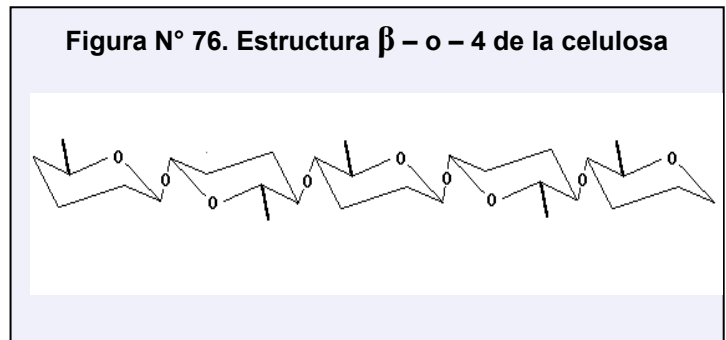
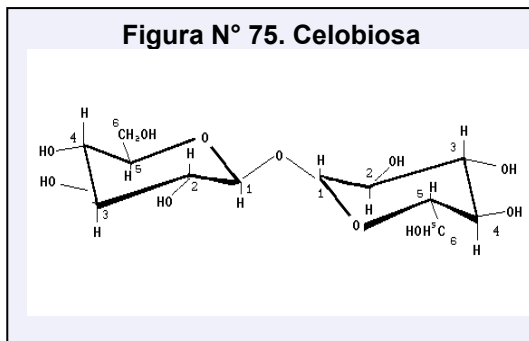
La unión alfa llega a su conformación más estable cuando las dos moléculas forman un cierto ángulo entre sí, en el mismo plano, debido al gran tamaño de los grupos del carbono 6, que quedan del mismo lado.

Figura N° 74. Estructura α - o - 4 de la amilosa del almidón.



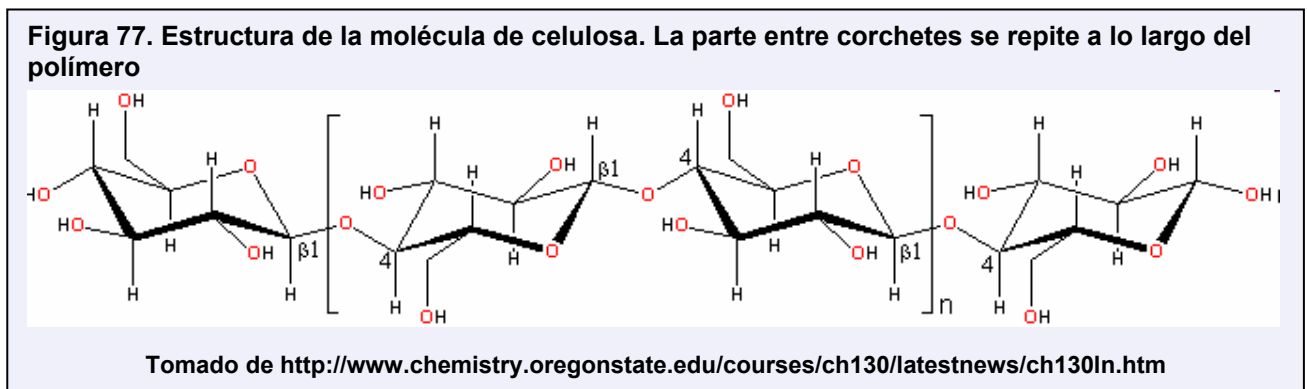
De esta manera, a medida que los monómeros se van uniendo uno tras otro, el polímero adopta una forma helicoidal que se va haciendo cada vez más inestable a medida que aumenta el grado de polimerización, dando lugar a una sustancia de reserva alimenticia llamada amilosa, que es parte del almidón, (Figura N° 74). Por el contrario, la unión β - o - 4 se hace simétrica para dos mo-

léculas de glucosa, poseyendo mucha mayor estabilidad que la $\alpha - o - 4$. EL dímero así formado, denominado celobiosa, tiene existencia propia y puede ser aislado con relativa facilidad, Figura N° 75.



ESTRUCTURA DEL POLÍMERO DE CELULOSA

La linealidad de la celulosa, sumada a su alta estabilidad física y química le da características especiales. Por ejemplo permite que moléculas semejantes se aparen paralelamente, y se unan a través de una red continua y tridimensional de enlaces hidrógeno, entre los oxhidrilos de la glucosa original. Cada unidad glucosa que poseía 5 oxhidrilos en la forma abierta, queda con un resto de tres, puesto que uno formó el anillo entre los carbonos 1 y 5, y otro se utilizó en la unión glucosídica con las moléculas vecinas. Éstos tres hidroxilos están ocupando, como se puede ver en la unidad celobiosa central de la Figura N° 77, todo el espacio alrededor de la molécula: en el monómero de la izquierda el oxhidrilo del carbono 2 alejándose del observador, el del carbono tres hacia la molécula contigua y el del carbono 6 hacia abajo del plano del polímero. En el monómero siguiente la posición se invierte, con el oxhidrilo del carbono 6 hacia arriba y los otros dos en el plano molecular pero hacia direcciones distintas.



Esta estructura y su disposición generan varias características de suma importancia con respecto a las propiedades de los tejidos vegetales de los que forma la trama principal.

- 1°. – Es un homopolímero, es decir que está compuesto de un solo tipo de monómero.
- 2°. – Posee una estructura lineal.
- 3°. – Estas dos características, más la alta simetría en cuanto a la ubicación de grupos atómicos y a la falta de tensiones, hacen a la molécula sumamente estable y apta para extenderse a través de muchísimas uniones monoméricas.
- 4°. – La ubicación de los oxhidrilos permite la formación de puentes hidrógenos con otras moléculas iguales en varios planos.

Al sintetizarse las moléculas de celulosa se van agrupando de forma paralela y haciendo estructuras lineales de varios niveles de tamaño llamadas fibrilas elementales, microfibrilas, fibrilas y fibras, unidas sólidamente por medio de innumerables uniones hidrógeno. De esta manera la conformación

de la moléculas de celulosa no es que tenga la posibilidad de hacer estructuras longitudinales, sino que necesariamente las va a formar.

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 micelas 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. Por lo que se sabe existen por lo menos dos caminos de síntesis de la celulosa dentro de la célula: a partir de la GDP glucosa y de la UDP glucosa, de forma no bien conocida todavía, por medio de la enzima celulasa - sintasa.

Cristalinidad

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.

Los estudios a nivel molecular 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 "apuntando hacia un lado y otra hacia el otro. Los esquemas de esta estructura no son fáciles de entender y no se expondrán aquí. 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. La celulosa amorfa o subcristalina es más reactiva que la completamente cristalina y por lo tanto más fácilmente degradable. El nivel de cristalinidad de la celulosa natural oscila entre alrededor de 90% para las fibras de ramio, 80 – 85 para el algodón y entre 60 y 85% para la celulosa de madera.

Existe considerable evidencia de que las zonas amorfas son las únicas reactivas en los procesos de pulpado químico, por lo que posiblemente de ser este material completamente cristalino no se degradaría de forma apreciable en estos procesos, y por ende no disminuiría la resistencia de las fibras como sucede normalmente. Sin embargo como se puede ver en la tabla N° 1, hay propiedades que mejoran con el aumento de la cristalinidad pero hay otras que empeoran

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. De esta manera se pueden crear los fustes extraordinarios de los árboles que pueden llegar a cien metros de altura. Los valores de grado de polimerización (GP) hallados son del orden de varios miles de unidades glucosa. Por eso la celulosa se la llama 'alto polímero'.

Tabla N° 1.
Variación de propiedades de la hoja de papel con el aumento de la cristalinidad

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

El grado de polimerización de la celulosa es un atributo sumamente importante en la industria de la pulpa y el papel, dado que la resistencia individual de las fibras, después del tratamiento por los distintos procesos de pulpado químico, es proporcional a dicho valor. Como el grado de polimerización disminuye paulatinamente con los tratamientos siempre es mejor partir de un valor alto. Hay que remarcar, por otro lado, que el grado de polimerización no tiene que ver con la longitud de las fibras. En la Tabla N° 2 se muestran algunos valores de grados de polimerización de materiales celulósicos. En el caso del algodón son los valores directamente hallados de las fibras. Para las 'celulosas', son preparaciones extraídas de la madera disminuyendo en lo posible la degradación. Los valores de las pulpas son los que corresponden a la medición de los productos industriales. La celulosa para rayón es un producto que se realiza disolviendo la celulosa y volviéndola a precipitar, necesita tener un grado de polimerización bajo para que el proceso funcione correctamente. El peso molecular (PM) se calculó multiplicando el grado de polimerización, (GP) por 162 que es el peso molecular de un monómero.

Tabla N° 2
Grados de polimerización de la celulosa en distintos materiales fibrosos.

| MATERIAL | GP | PM |
|--|-----------|-----------|
| Algodón (fruto cerrado) | 15.300 | 2.478.600 |
| Algodón (fruto abierto) | 8.300 | 1.344.600 |
| Celulosa de álamo (<i>Populus tremuloides</i>) | 10.300 | 1.668.600 |
| Celulosa de abeto (<i>Picea engelmannii</i>) | 8.000 | 1.296.000 |
| Celulosa de pino (<i>Pinus banksiana</i>) | 7.900 | 1.279.800 |
| Pulpa kraft blanqueada pino (Fca. Alto Paraná) | 890 | 144.180 |
| Pulpa kraft blanqueada abeto (Fca. Canadá) | 1.255 | 203.310 |
| Pulpa bisulf. blanqueada eucalipto (Fca. Piray) | 650 | 105.300 |
| Celulosa regenerada para rayón (EEUU) | 305 | 49.410 |

Los estudios realizados en algodón, 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 el grado de polimerización de la celulosa desciende continuamente en la madera desde el momento de la maduración de las fibras, siguiendo con el crecimiento del árbol, el estacionamiento, el pulpado, el blanqueo, el secado, y la elaboración y utilización del papel. Los papeles viejos de libros y revistas que se desmenuzan al tocarlos son un buen ejemplo de una gran pérdida del grado de polimerización de la celulosa de las fibras. Ello se debe en principio al tiempo y a la acción del aire y la luz, pero se acelera mucho si el papel tenía acidez residual, porque el medio ácido es un catalizador de las rupturas glucosídicas β - o - 4.

Higroscopicidad

Dado el contenido de oxhidrilos, y sabiendo que los azúcares son muy higroscópicos, es seguro que la celulosa va a ser higroscópica. Sin embargo, lo es 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 5 al 7%. Ello es casi la mitad de de lo que absorbe la madera, que como se recordará oscila entre el 11 y el 14%.

Hinchamiento y Solubilidad

En los altos 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 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 esto se lo denomina "super hinchamiento" Este fenómeno es el que se presenta en todos los pulpados alcalinos. En ellos la degradación y disolución del complejo hemicelulosa – lignina se realiza previo agrandamiento de los microcapilares de las microfibrillas.

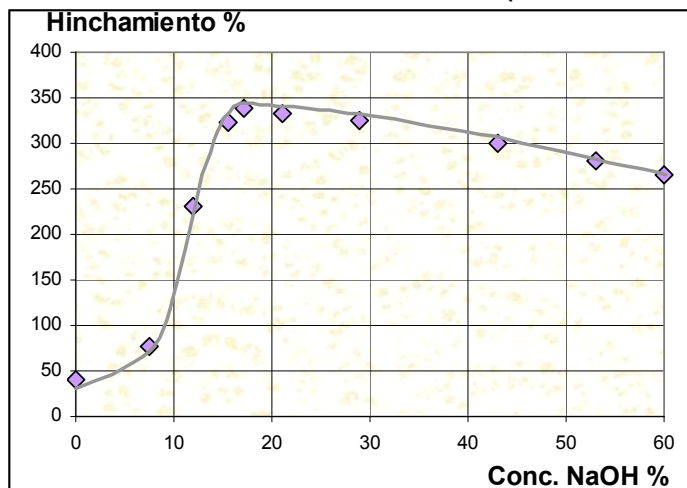
El grado de hinchamiento de la celulosa con los álcalis no es función de la concentración como podría esperarse, sino que pasa por un máximo y luego disminuye, Figura N° 78.

Como se ve para el caso del hidróxido de sodio, la concentración de la solución acuosa que posee el máximo hinchamiento es del 14 - 16%. A esta concentración, de acuerdo a las medidas de absorción molecular, existe aproximadamente una molécula de álcalis cada dos monómeros de glucosa.

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 celu-

losa de la madera es imprescindible en las cocciones en las que se desea obtener pulpa que requieren un alto grado de deslignificación. Por ejemplo, en los procesos hidroalcohólicos hay que trabajar necesariamente con un 50% de agua, porque si se pone menos la deslignificación no se realiza y la madera queda dura y con muy poca deslignificación.

Figura N°78. Hinchamiento de la celulosa en función de la concentración de hidróxido de sodio (% en volumen)



Disolución de la celulosa y medición del grado de polimerización

Como ya se dijera, 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:

"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 grado de polimerización, 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. O sea que cuando se dice en los ambientes papeleros 'determinación de viscosidad', se sobreentiende que se está midiendo el grado de polimerización de la celulosa y por ende su degradación.

El grado de polimerización, 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, como ya se explicara, 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".

Uniones intermoleculares

La unión intermolecular, en inglés denominada *bonding* 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 superficie de las fibras celulósicas, más que al producido entre las moléculas que la componen, es decir que se entiende como la propiedad de las superficies celulósicas para adherirse entre si, por medio de los puentes hidrógenos residuales.

La unión intermolecular 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, es decir que es la principal características de las moléculas de celulosa. 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 la unión 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 la unión interfibra, 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 el contacto. Es lo que sucede es al humedecerse. En este caso. las moléculas de agua se colocan entre los oxhidrilos de la celulosa y compiten por las uniones moleculares. Por eso la resistencia en húmedo de los materiales celulósicos es mucho menor que en estado seco. Las características y propiedades de la unión intermolecular se vieron ya al tratar la anatomía de la madera, y se profundizarán al estudiar la formación de la hoja de 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..

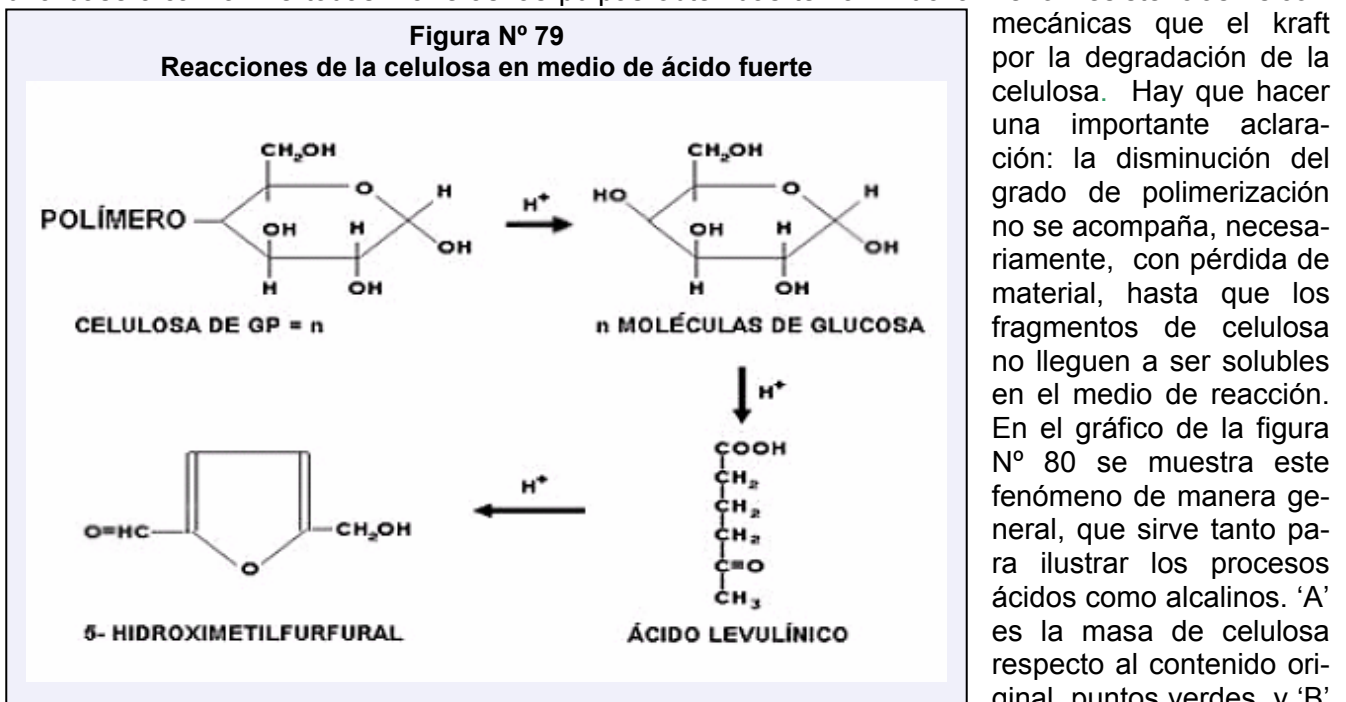
Degradación en medio ácido

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, 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 consigue 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 ácido levulínico y por último 5 hidroximetilfurfural, Figura N° 79. Estas reacciones poseen interés industrial.

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 por lo tanto no hay ningún proceso industrial de pulpado que utilice estas condiciones.

El proceso al bisulfito ácido, ya casi en desuso, trabajaba a pH cercano a 1,5, pero regulado con una base alcalina. De todas maneras las pulpas obtenidas tenían mucha menor resistencias físico - mecánicas que el kraft por la degradación de la celulosa.



es su grado de polimerización $\times 10^{-2}$. Dado que los pulpados químicos utilizados actualmente tienen tiempos de cocción entre 1, 5 y 3 horas, se puede observar que prácticamente no se disuelve celulosa, pero sin embargo el grado de polimerización desciende de forma más que evidente.

Degradación en medio alcalino.

Como se dijera 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) de "despuntado" o *peeling* de la molécula.

Estas reacciones, se van haciendo cada vez más importantes a medida que avanza la cocción y se disuelve el complejo hemicelulosa lignina que la protege. 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, produciendo lo que se llama oxichelulosas. La hidrólisis alcalina de ruptura de la unión hemiacetal es de limitada importancia pero ocurre, principalmente si disminuye la alcalinidad del licor, como puede suceder al final del ciclo de digestión. La reacción de despuntado o *peeling* de la molécula de celulosa es propia de éste sistema y es la responsable de la principal degradación durante la cocción. 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, Figura N° 81. Se da sólo en la punta reductora de una molécula, cuando ésta se halla en la forma abierta. Tiene dos caminos posibles el de despuntado ya indicado o el de oxidación de la función carbonilo a lo que sería el ácido metasacárico. En este caso el monómero no se separa del

Figura N° 80. Pérdidas de masa de celulosa y grado de polimerización.

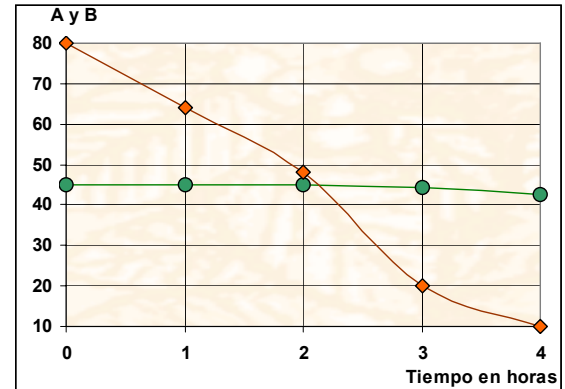
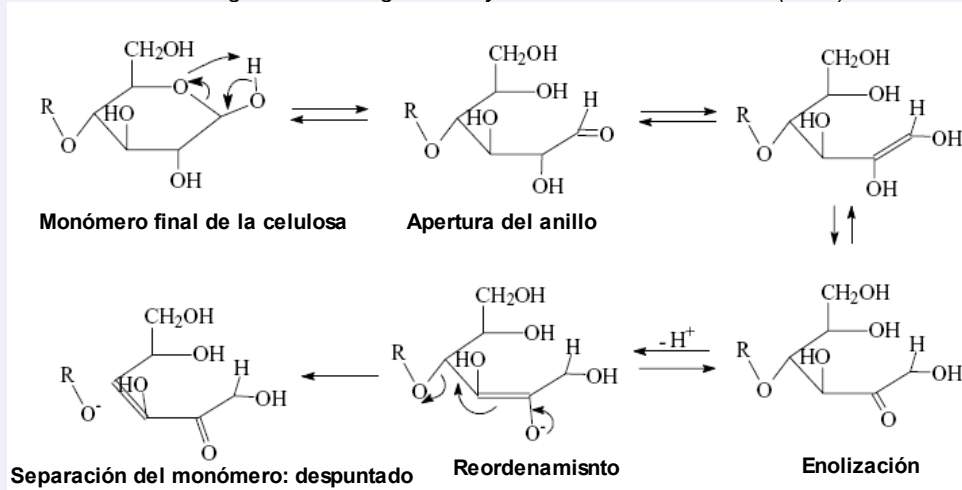


Figura N° 81. mecanismo de despuntado alcalino o *peeling* de la celulosa.

Tomado de Johansson, M.H.; Samuelson, O. *The Formation of End Groups in Cellulose during Alkali Cooking*. Carbohydrate Research 34: 33-43 (1974).



una la 10% de la molécula. Sin embargo este mecanismo no ocurre sino solamente en un 2 a un 10%.

Este segundo camino consiste en un desprendimiento del último monómero en la forma de una dicetona en equilibrio con su forma enólica. El resultado es una molécula de celulosa con un monómero menos y con la punta reductora

lista de nuevo para otro despunte. 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.