

Universidade Federal do Paraná
Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal

Disciplina Química da Madeira

CELULOSE

Prof. Dr. Umberto Klock

CELULOSE



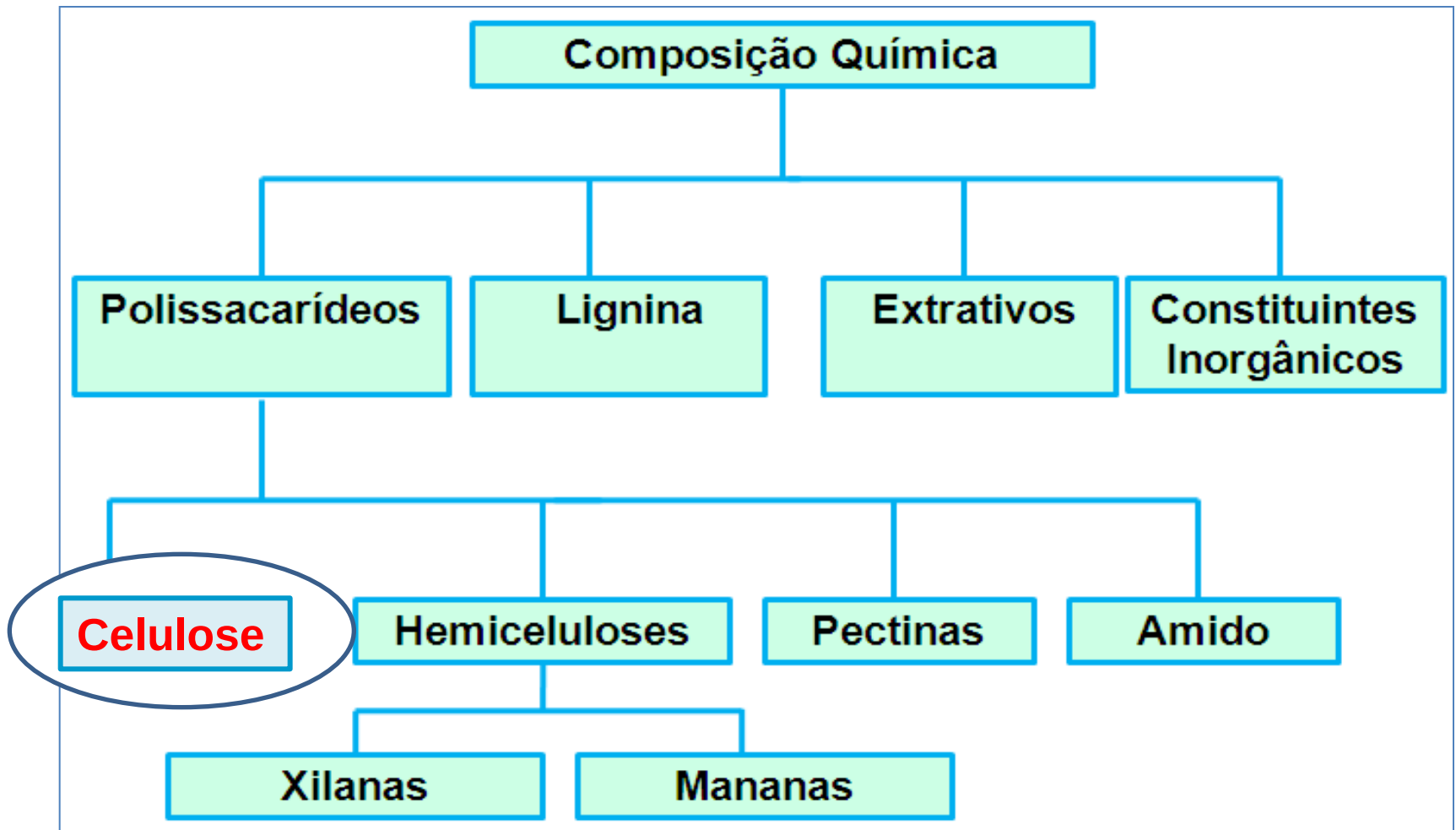
Algodão

- A celulose é uma substância branca, quase translúcida,
- É o único componente fibroso dos materiais lignocelulósicos,
- É bastante insolúvel em água, álcool, éter, ácidos e álcalis diluídos.

Polpa celulósica



Madeira



Celulose na Parede Celular

Camada	Espessura, μm	Composição
LM	0,2-1,0	lignina, pectinas
P	0,1-0,2	celulose, polioses, pectinas, proteínas
S1	0,2-0,3	celulose, polioses, lignina
S2	1,0-5,0	celulose, polioses, lignina
S3	0,1	celulose, polioses, lignina

CELULOSE

- A celulose é o composto orgânico mais comum na natureza. Ela constitui entre 40 e 50% de quase todas as plantas. Há estimativas de que cerca de 50 bilhões de toneladas deste composto químico são produzidas por ano.
- A celulose está presente também em bactérias e algas, mas em pequenas proporções. A celulose está localizada principalmente na parede secundária das células vegetais.

CELULOSE

- O estudo da química da celulose iniciou em 1838 com Payen, químico agrícola francês, que mostrou por análise elementar que o tecido de plantas contém um componente majoritário com:
 - 44,4% de carbono;
 - 6,2% de hidrogênio e,
 - 49,3% de oxigênio,
- o que é equivalente a uma fórmula empírica de $C_6H_{10}O_5$ e um peso molecular de 162.



Payen

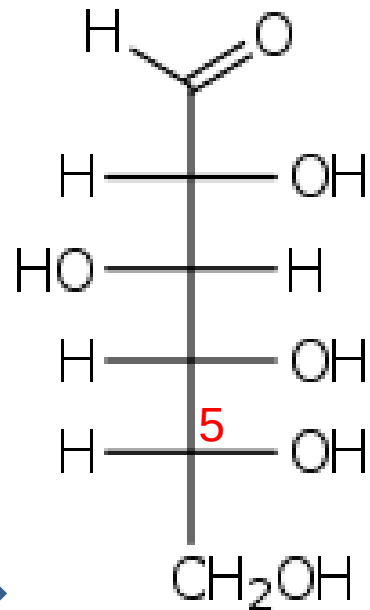
CELULOSE

- Evidências conseguidas após 1930, provaram que a celulose é um polímero composto por um grande número de unidades repetidas.
- Posteriormente foi provado que estas unidades derivam-se da condensação da D-glucose, (um açúcar simples – monossacarídeo, hexose $C_6H_{12}O_6$).

CELULOSE

- O **D** na denominação deriva-se do fato de que a glucose natural é dextrogiro, isto é, gira a luz polarizada à direita, mas denotando uma configuração específica.
- Assim, a designação D (Dextrogiro), refere-se a posição do grupo **OH à direita do átomo C assimétrico mais distante do grupo aldeído**; quando acontece o contrário, isto é, o grupo OH encontra-se à esquerda do carbono 5, designa-se como L (Levogyro).

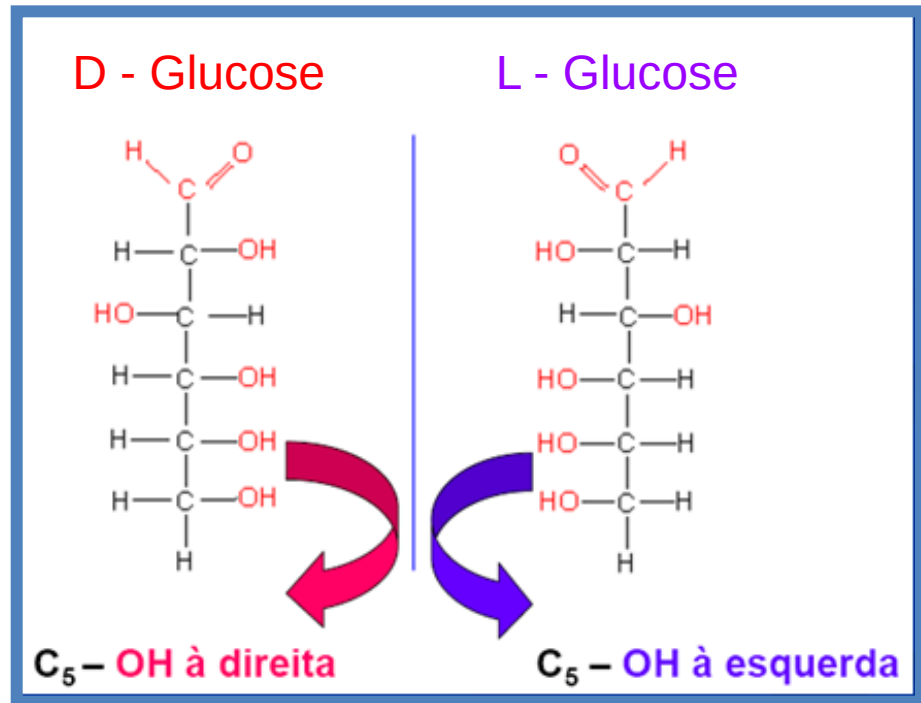
CELULOSE



Proj. Fischer

Na D-Glucose as hidroxilas no C-2, C-4, e C-5 precisam estar do lado direito, enquanto que no C-3 no lado esquerdo.

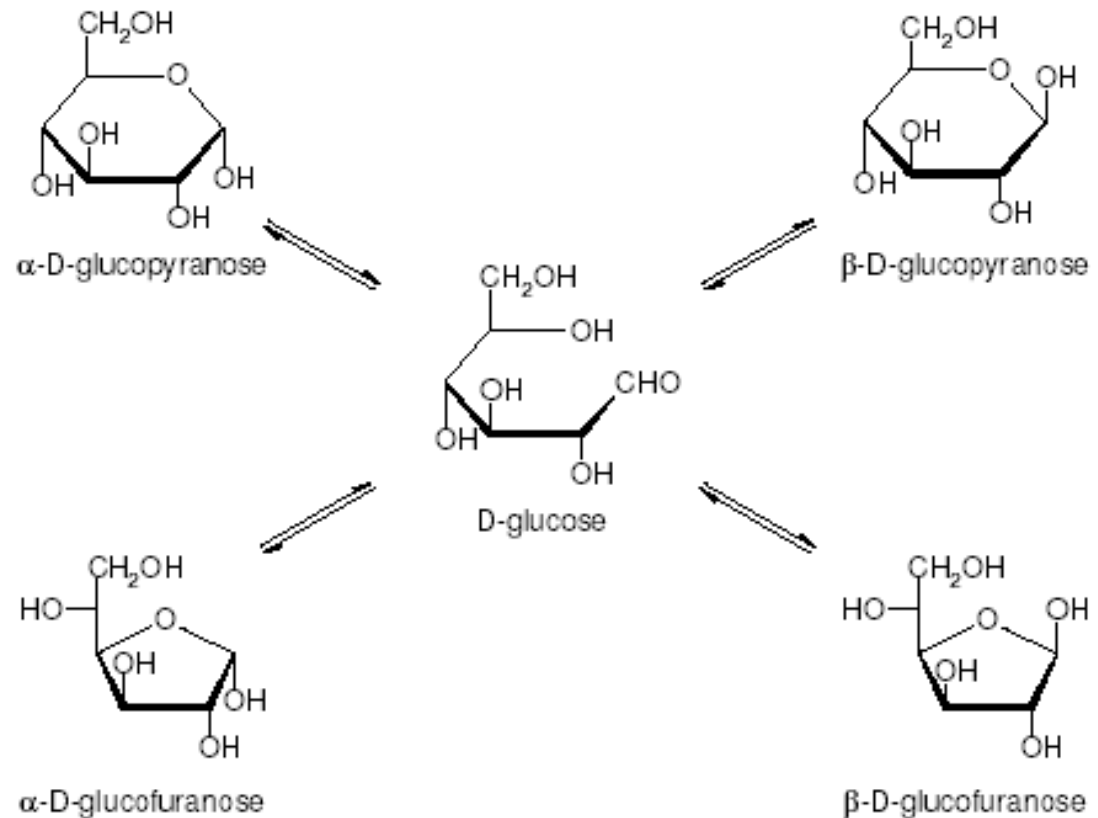
Na L-Glucose, ocorre o contrário.



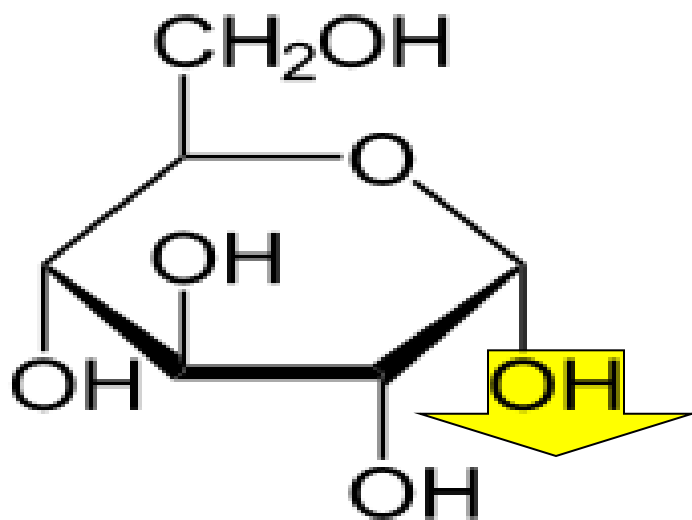
Lembrete

- Muitos açúcares simples podem existir na forma de cadeia ou em anel.
- A forma em anel é favorecida em soluções aquosas, sendo o mecanismo da formação do anel similar para a maioria de açúcares.
- A forma de anel da glucose é criada quando o oxigênio no carbono 5 liga-se com o carbono que compõe o grupo de carbonila (carbono 1) e transfere seu hidrogênio ao oxigênio da carbonila para criar um grupo hidroxila.
- O rearranjo produz a **alfa-glucose** quando o grupo hidroxila está no lado oposto – do grupo CH_2OH , ou **beta-glucose** quando o grupo hidroxila está no mesmo lado do grupo CH_2OH .
- Os isômeros, como estes, que diferem somente em sua configuração sobre seu átomo de carbono da carbonila são chamados anomeros.
- Os Monossacarídeos que dão forma a um anel de cinco átomos, como a ribose, são chamados furanoses. Aqueles que dão forma a anéis com seis, como a glucose, são chamados **piranoses**.

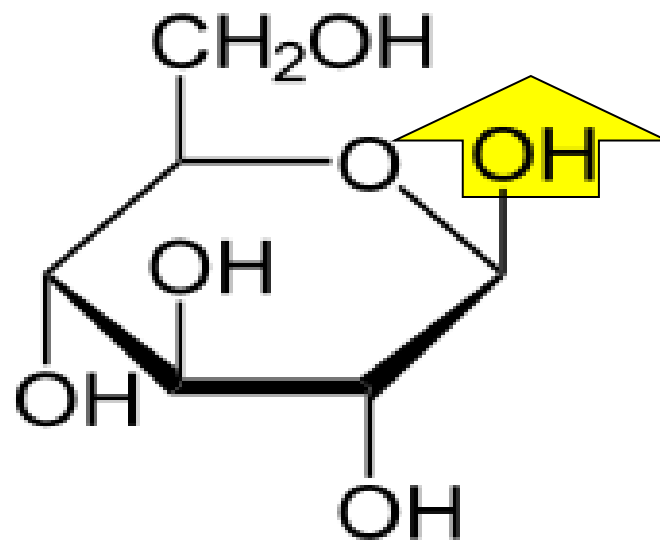
Muta rotação da Glucose



Proj. Haworth



α -D-glucopiranoose

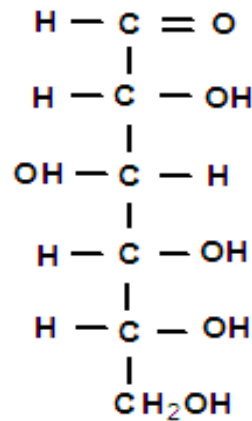
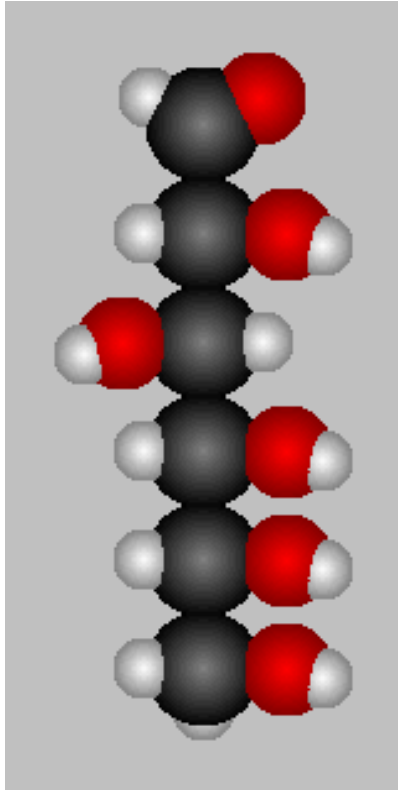


β -D-glucopiranoose

α significa que o OH no C-1 esta do lado oposto do plano do anel; e
 β significa que o OH no C-1 esta do mesmo lado do plano do anel.

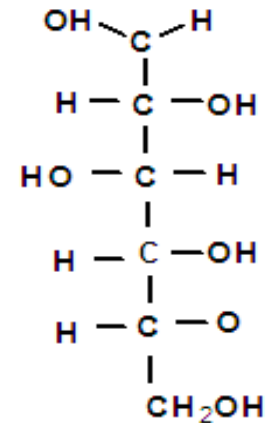
CELULOSE

Formas de representação gráfica da molécula de β -D-Glucose

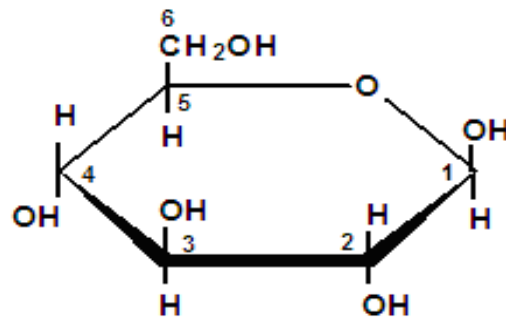


D-Glucose, forma
aldeídica ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)

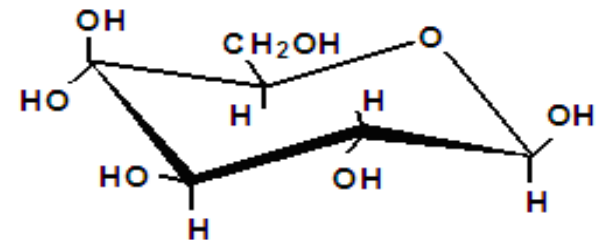
D-glucose



β D-Glucose,
forma hemiacetal



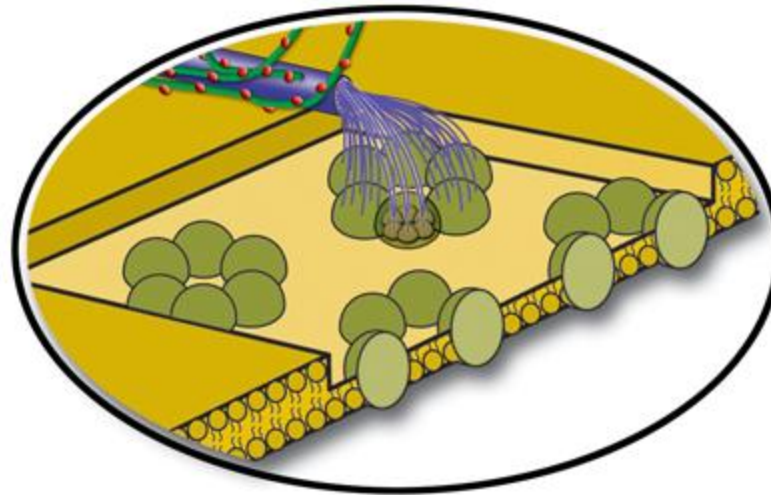
β -D-Glucose forma
piranósica ou Haworth



β -D-Glucose forma piranósica
em cadeira

Formação da Celulose na parede celular

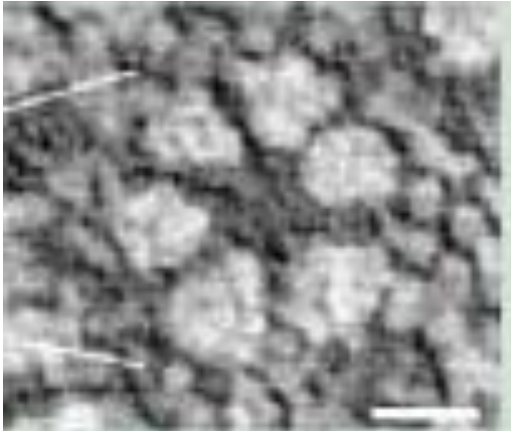
- De acordo com estudos há modelos que indicam que a celulose é sintetizada em múltiplas unidades (seis), no complexo Roseta, localizado na membrana plasmática onde cada unidade polimeriza, secreta, alinha e possivelmente cristaliza as cadeias (seis) celulósicas em fibrilas (com 36 moléculas).



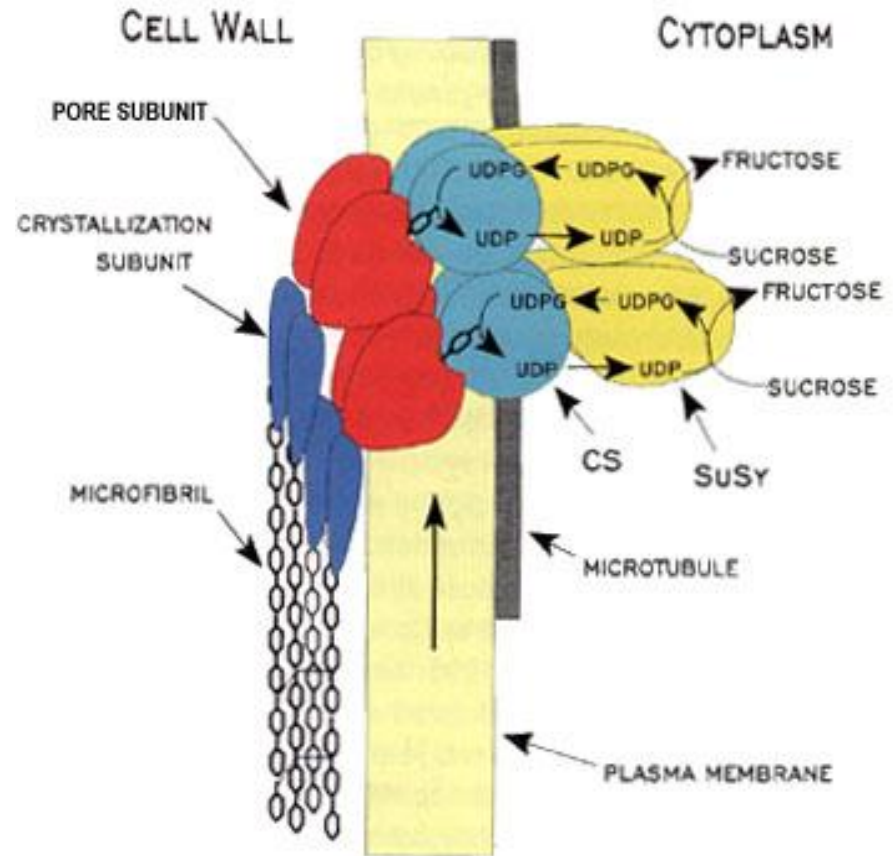
Cellulose synthase
complexes

Complexo enzimático - Roseta

Formação da celulose



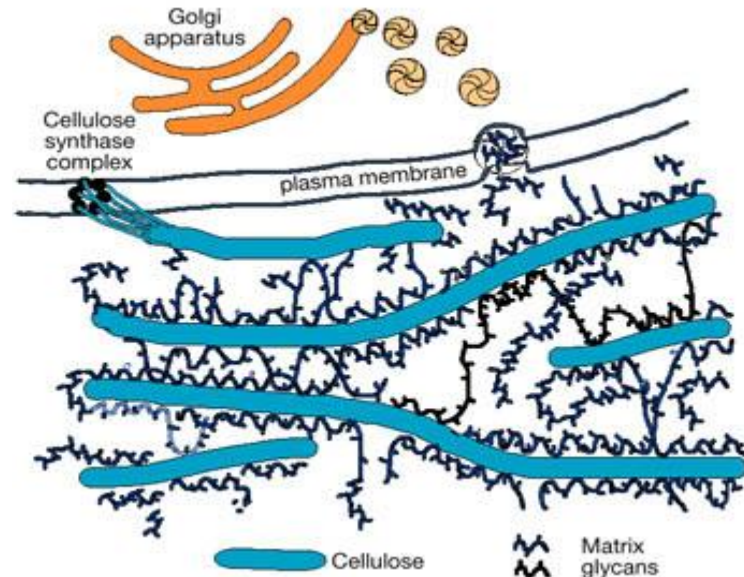
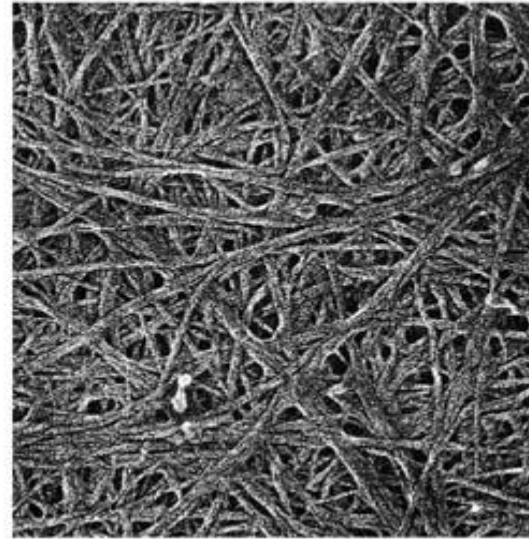
Fotomicrografia do Cesa
(Roseta)



Delmer and Amor (1995)

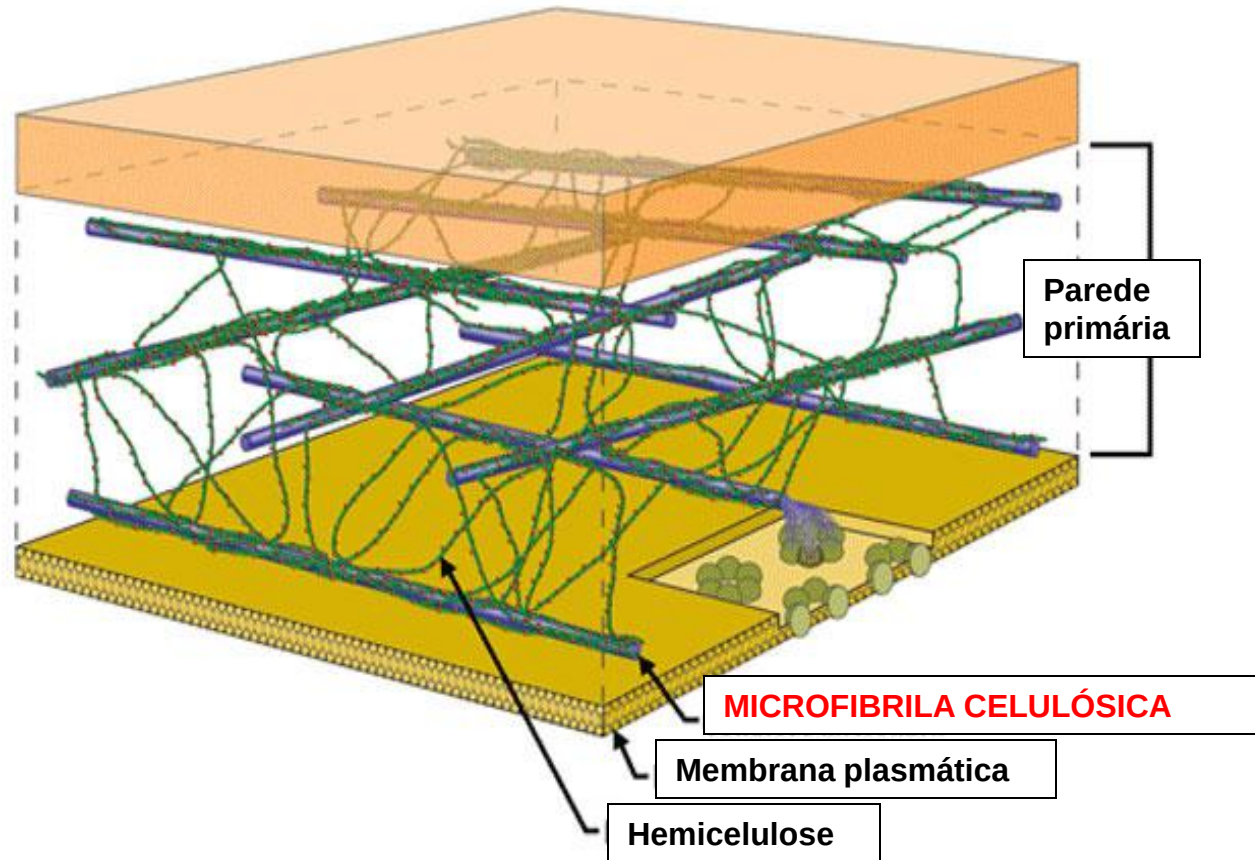
Formação da celulose

Celulose recém formada se associa a matriz de glucanas (hemiceluloses e pectinas) que são sintetizadas por sua vez no aparelho de Golgi e secretadas na parede celular por vesículas.

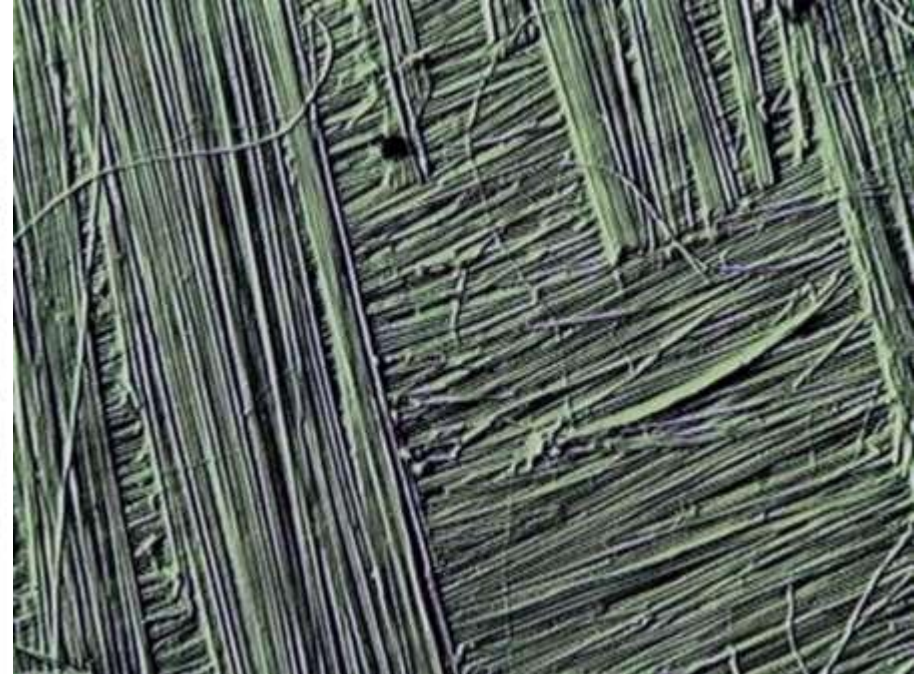
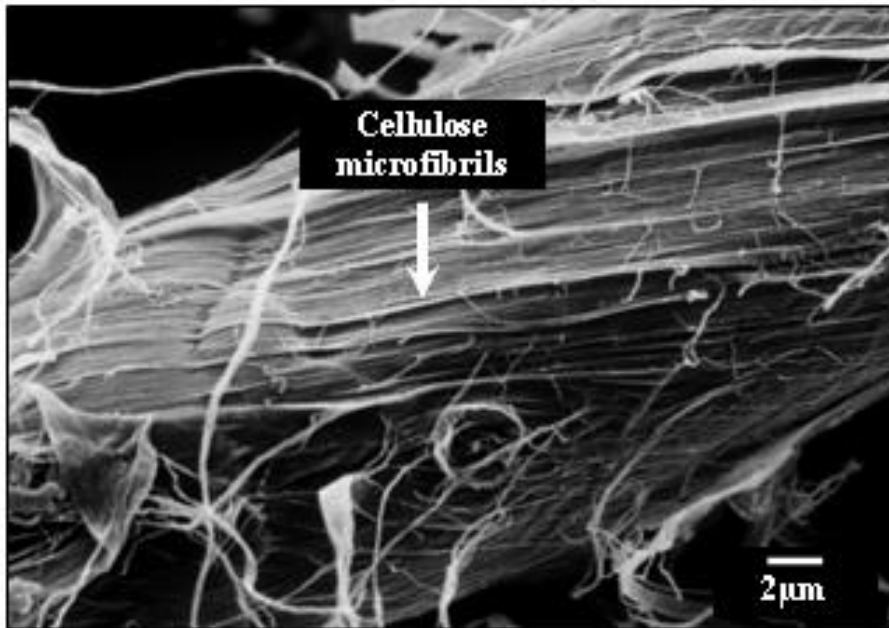


Daniel J. Cosgrove, D. J. 2000
Nature **407**

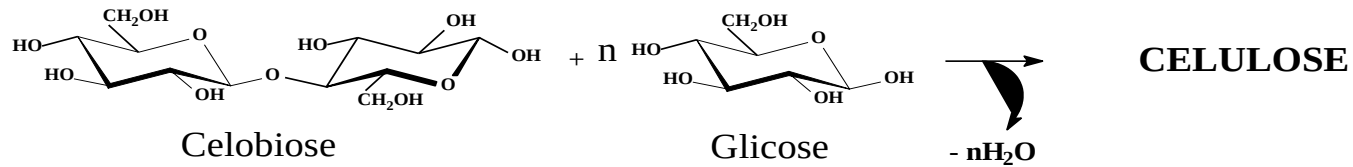
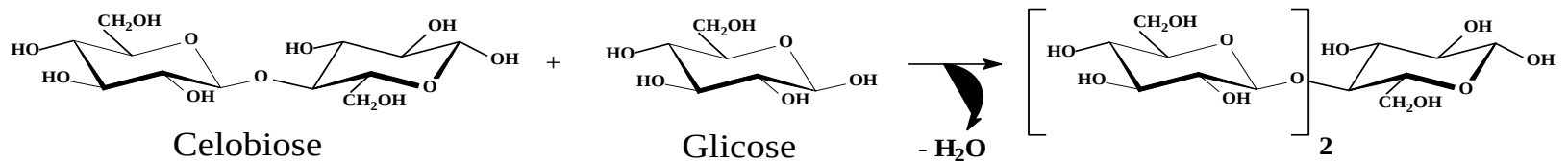
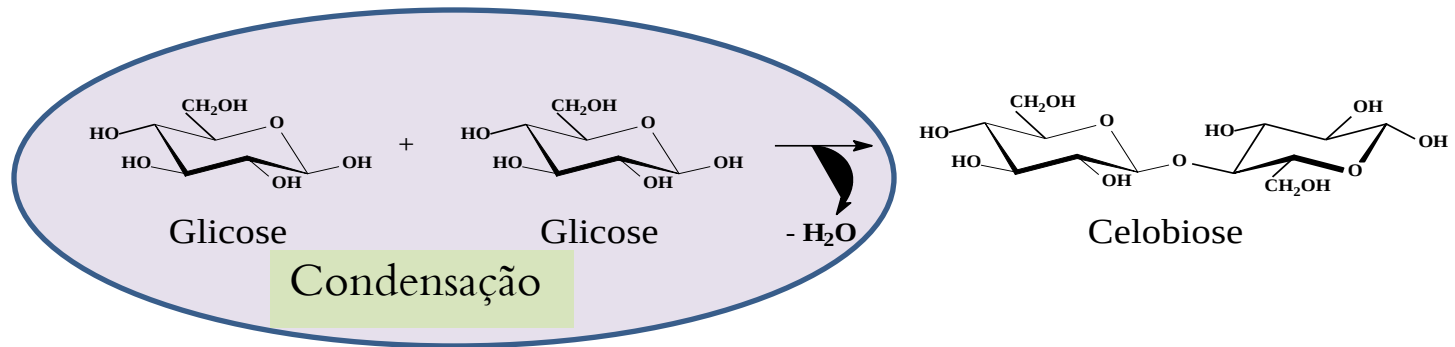
Modelo da Arquitetura da parede primária



Microfibrilas celulósicas



CELULOSE formação da molécula

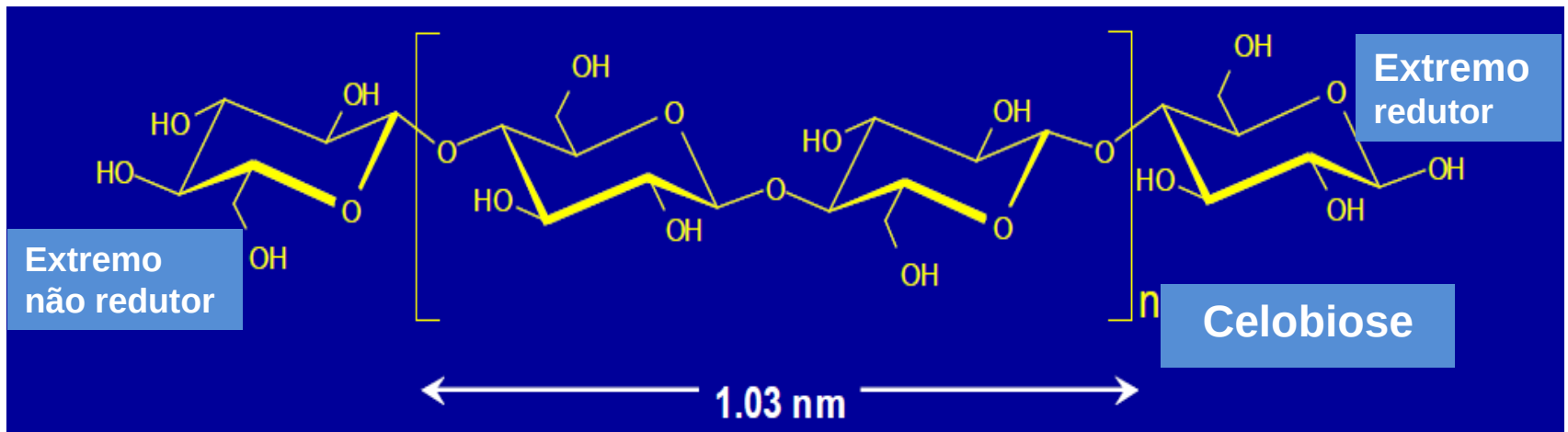


CELULOSE

- A ligação **1,4 - β** distingue a celulose da fração linear do amido que é um polímero **1,4 - α** -D-anidroglicose.
- A ligação beta resulta numa rotação de 180 graus do plano de unidades alternadas de glucose resultando numa cadeia molecular balanceada que torna possível um molécula de cadeia linear capaz de se orientar em estruturas fibrosas e cristalinas de alta resistência à tensão, ao contrário das moléculas de amilose que assumem formas espirais e não formam fibras sob condições normais.

CELULOSE

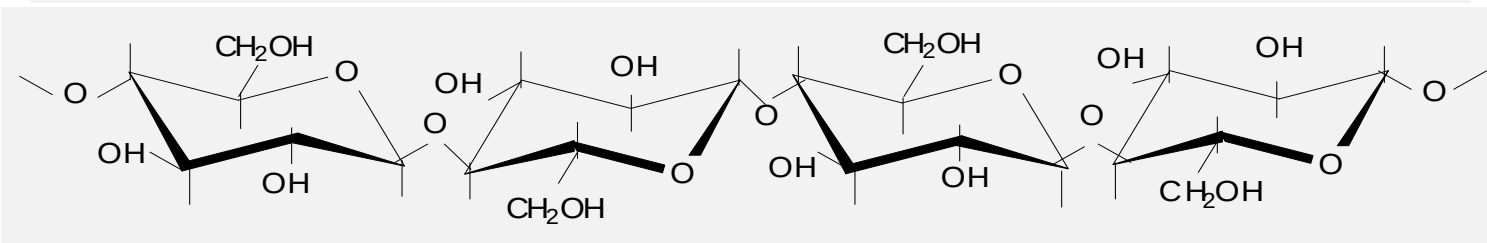
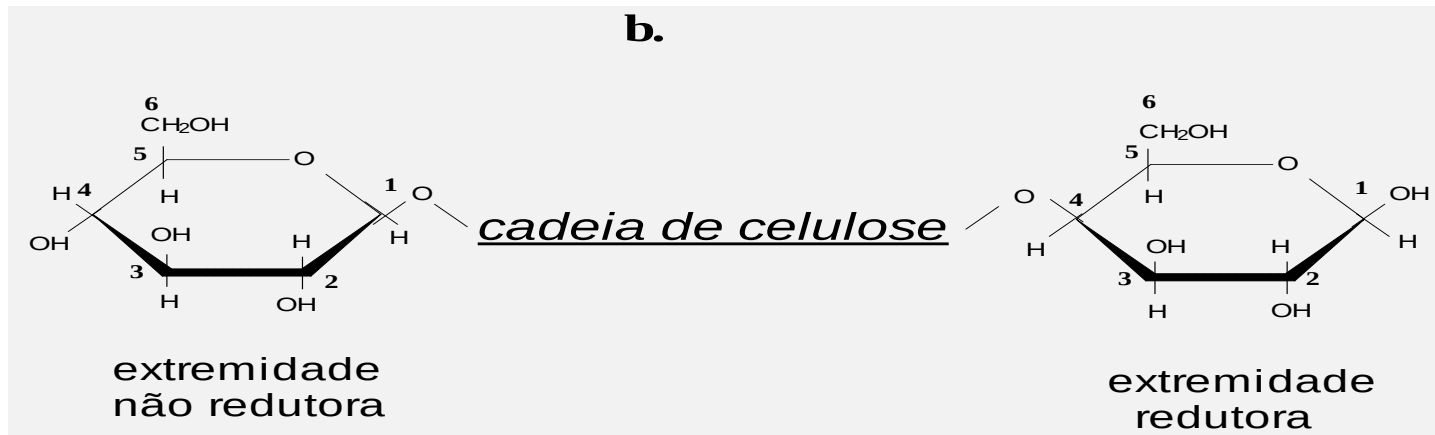
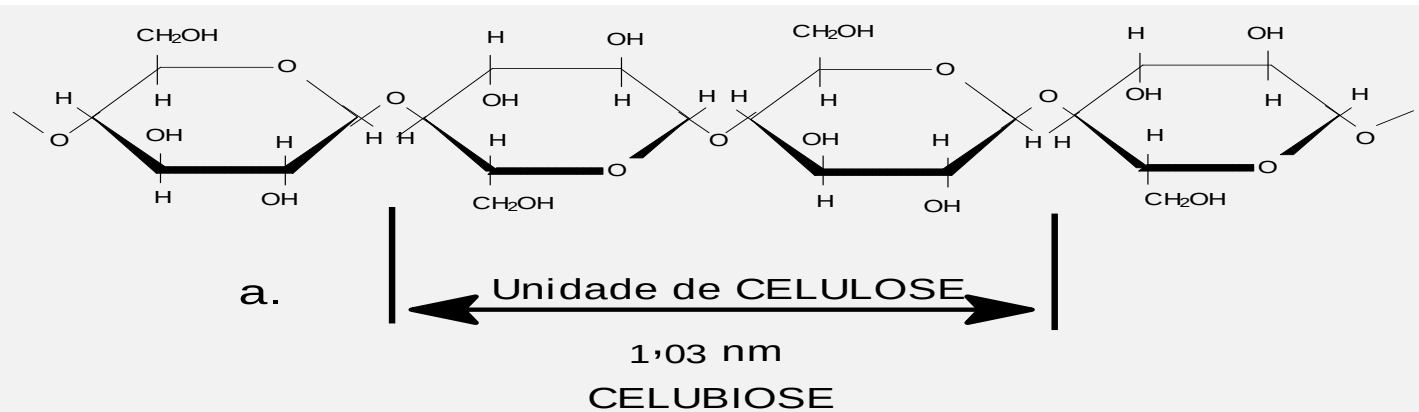
- A celulose possui uma extremidade **redutora** no carbono 1, e outra **não redutora** no carbono 4,
- Reconhece-se que no seu estado natural e não degradado a celulose só contém monômeros D-glucose.



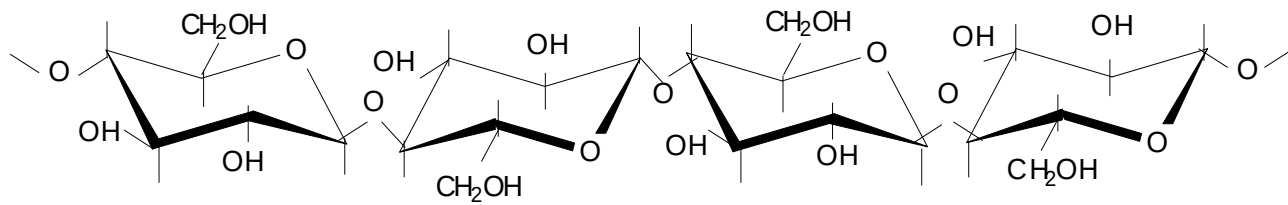
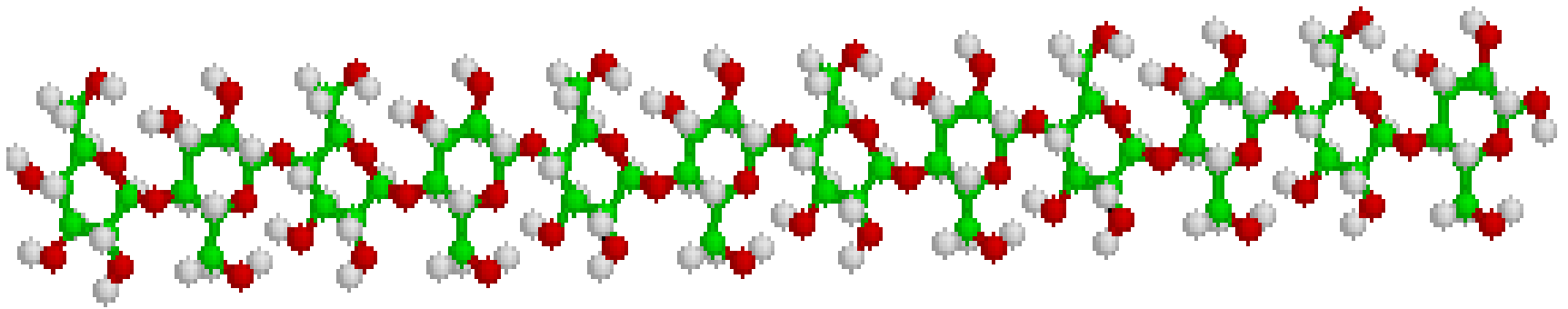
CELULOSE

- Conceito
- Celulose é um **polissacarídeo** que se apresenta como um polímero de **cadeia linear** com comprimento suficiente para ser insolúvel em solventes orgânicos, água, ácidos e álcalis diluídos, à temperatura ambiente, consistindo única e exclusivamente de unidades de **β - D - anidroglucopirranose**, que se ligam entre si através dos carbonos **1- 4** , possuindo uma estrutura organizada e parcialmente cristalina.

CELULOSE

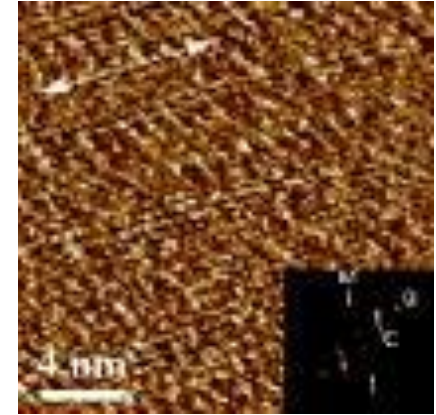


CELULOSE



CELULOSE

- Fontes de celulose



Algas marinhas, exemplo: valônia que possui longas microfibrilas.

Pelos de frutos - pericarpo, exemplos: algodão, casca de côco. No algodão é encontrada a celulose mais pura 98%.

Fibras de floema-líber, exemplos: juta, linho, cânhamo, rami, etc.

CELULOSE

- **Gramíneas-monocotilêdoneas, exemplos: esparto, bagaço de cana, bambu, palhas de cereais, etc.**

Fibras do xilema-lenho, exemplos: madeiras utilizadas comercialmente, de fibras longas (coníferas), e de fibras curtas (folhosas).

Celulose artificial, exemplo: rayon, viscose, etc.

A forma mais pura de celulose 99,8% pode ser obtida do algodão.

CELULOSE

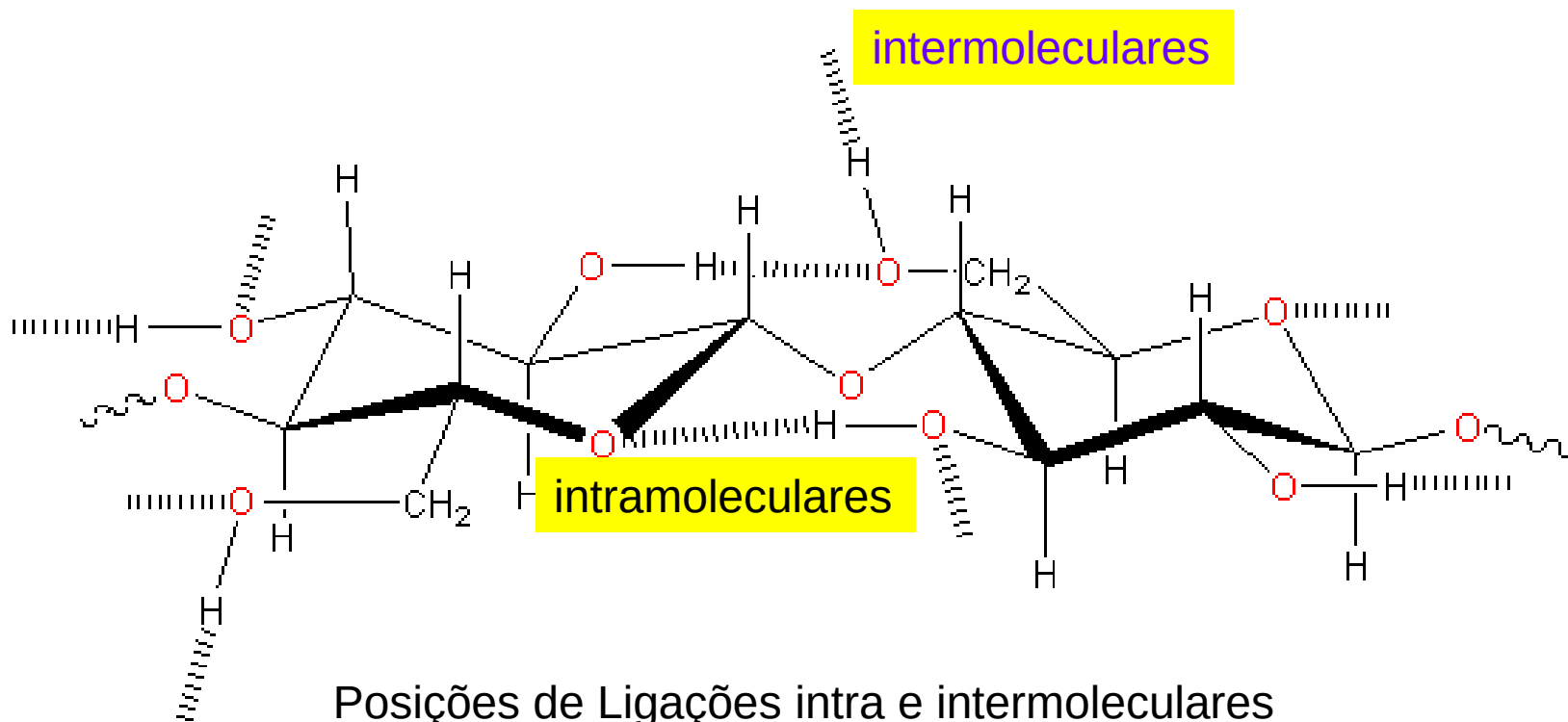
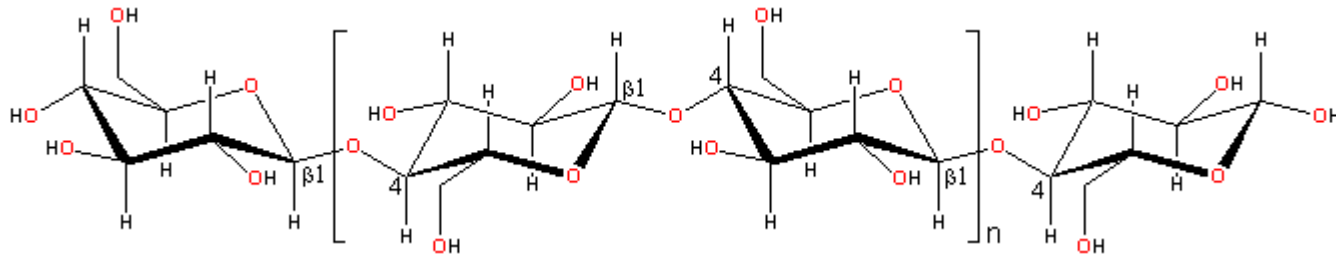
Fontes de celulose

Conteúdo de celulose em vários vegetais	
Planta	Celulose (%)
Algodão	95-99
Rami	80-90
Bambo	40-50
Madeira	40-50
Casca de árvores	20-30
Musgos	25-30
Bacteria	20-30

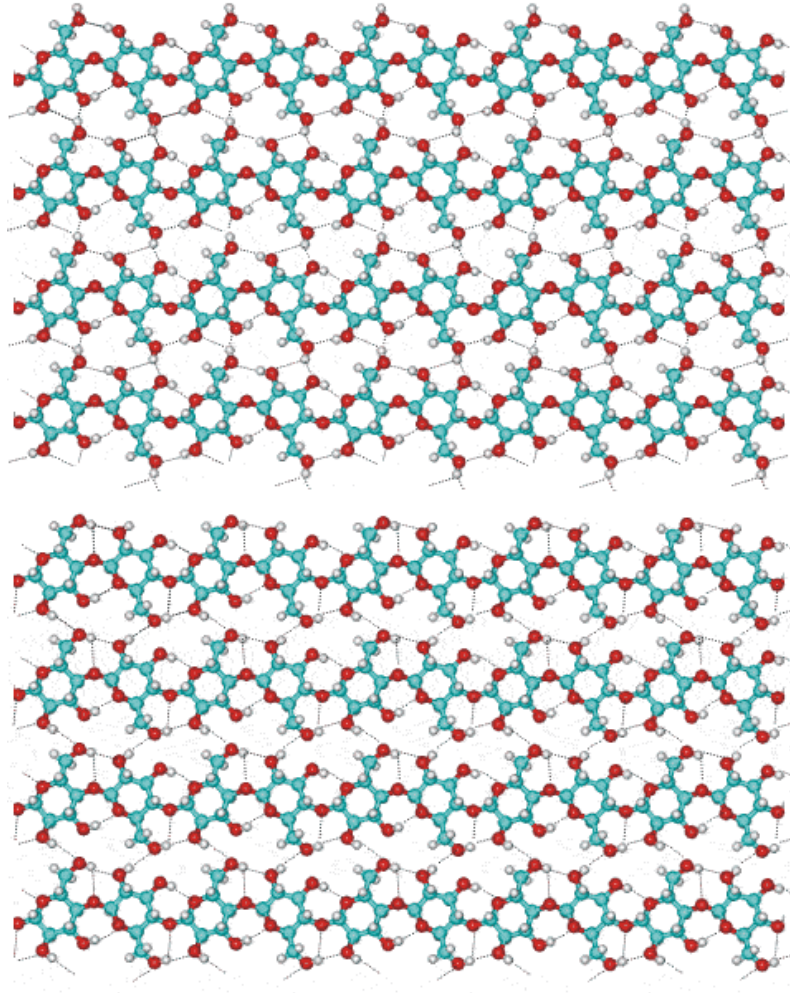
CELULOSE

- Estrutura da celulose
- Moléculas de celulose são completamente lineares e tem forte tendência para formar ligações de hidrogênio **inter** e **intramoleculares**. Feixes de moléculas de celulose se agregam na forma de microfibrilas na qual regiões altamente ordenadas (cristalinas) que se alternam com regiões menos ordenadas (amorfas).
- As microfibrilas constroem fibrilas e estas constroem as fibras celulósicas. Como consequência dessa estrutura fibrosa a celulose possui alta resistência à tração e é insolúvel na maioria dos solventes.

CELULOSE



CELULOSE



■ A estrutura cristalina da celulose tem sido caracterizada por análise de difração de raio X e por métodos baseados na absorção de luz infravermelha polarizada.

CELULOSE

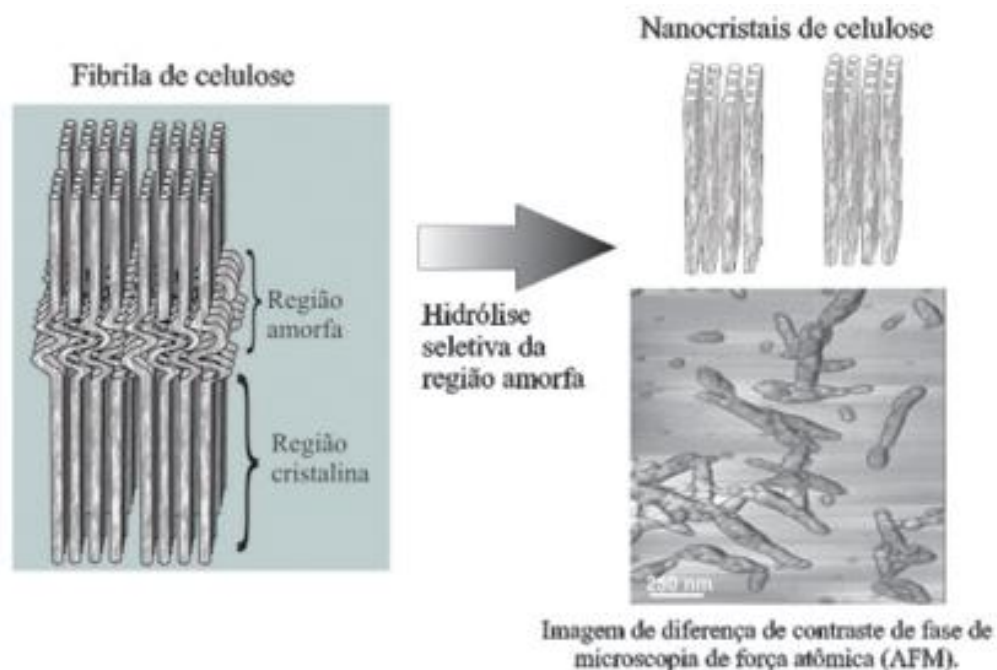
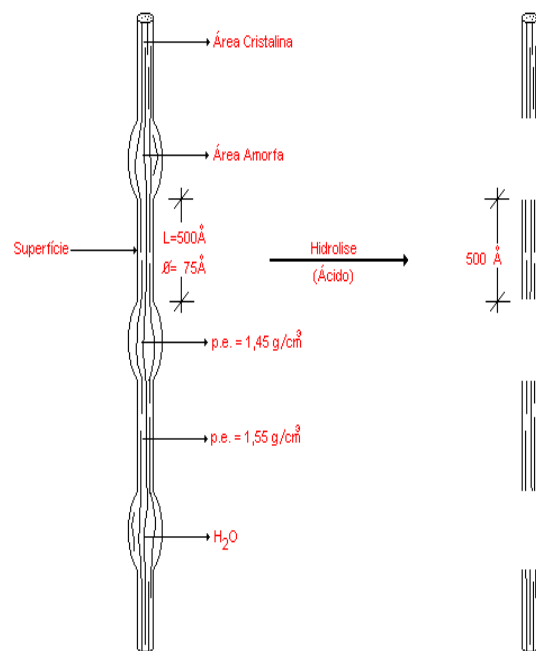
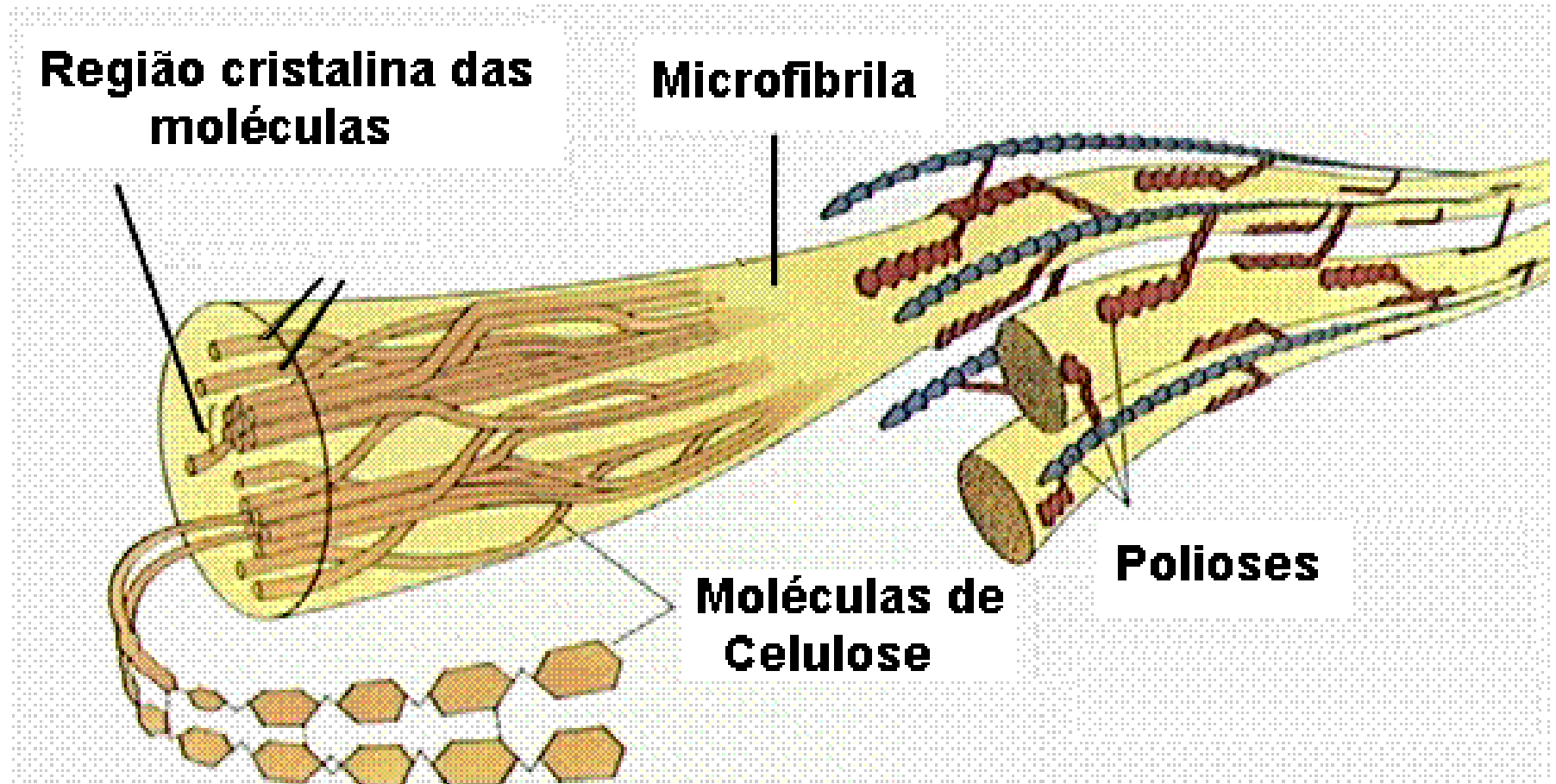


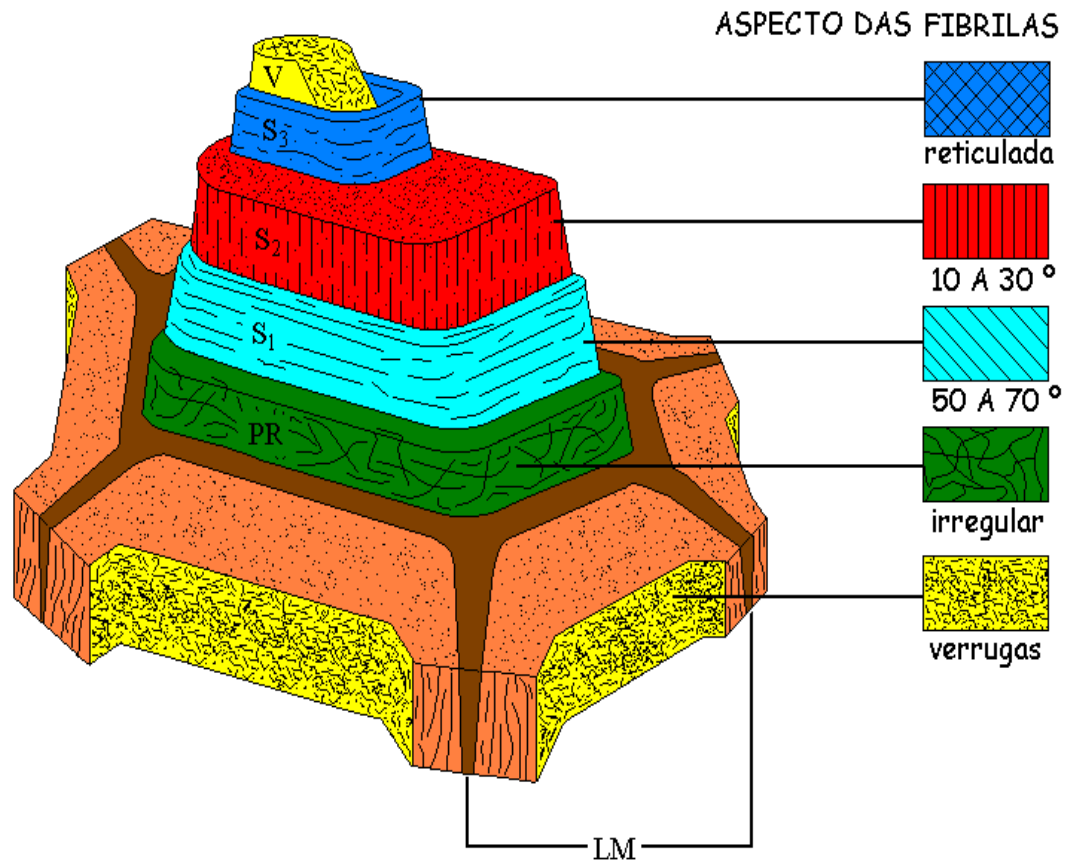
Figura 2. Formação de nanocristais de celulose pela hidrólise seletiva das regiões amorfas das fibrilas de celulose e imagem de diferença de contraste de fase de microscopia de força atômica (AFM). Adaptada da ref. 137

A celulose nativa é parcialmente cristalina e o grau de cristalinidade medido por difração de raio X varia de 50 a 70%, também medidas pelo mesmo processo indicam que a cada ~ 500 Angstroms de celulose cristalina, a estrutura apresenta regiões amorfas.

CELULOSE



CELULOSE



CELULOSE

DIMENSÕES

5 Å

Até 0,015 mm

Cerca de 75 Å de Ø

De 150 - 250 Å

Cerca de 400 Å Ø

$S_2 = 70\%$ áreas
cristalinas

P = 45%

SUBSTÂNCIAS

Glucose

Moléculas de celulose

Fibrila elementar
(cerca de 40 moléculas)

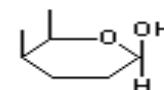
Microfibrila
(de 10 a 20 fibrilas
elementares)

Macrofibrila
(cerca de 20 microfibrilas)

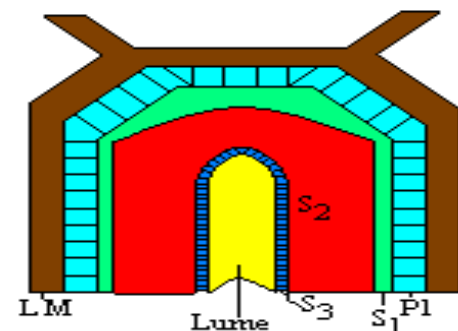
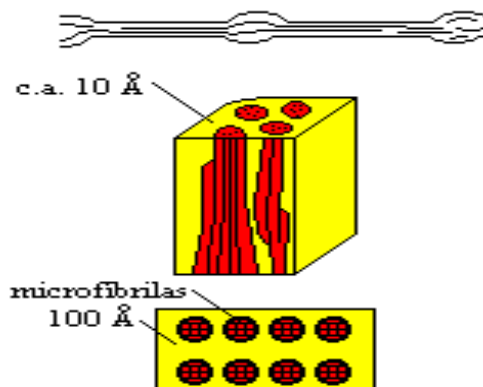
Lamelas
camadas da parede
celular

LM (P, S_1 , S_2 , S_3)
parede celular

REPRESENTAÇÕES



C-C-C-C-C-C-C-C-C-C-C-C-C



CELULOSE

- A massa molecular varia muito (de 50.000 a 2.500.000) dependendo da origem da amostra. O comprimento da cadeia é expresso em termos de grau de polimerização GP ,
- (em inglês DP - Degree of Polimerization), dado pela expressão:
- $$GP = \frac{\text{massa molecular da celulose}}{\text{massa molecular de uma unidade glucosídica}}$$
- Como a massa da molécula de glucose é 162, então $162 \times GP$ leva a massa molecular da celulose.

CELULOSE

- Grau de polimerização da celulose varia de **1.000 a 15.000** (massa molecular de 162.000 a 2.430.000).
- A origem e a degradação da amostra, bem como o método empregado para a determinação do G.P., têm influência marcante sobre o valor obtido

CELULOSE

Grau de Polimerização da Celulose de várias origens

Tipo de Celulose

Grau de Polimerização

Celulose nativa (celulose I)

3.500---12.000

Linter de algodão
purificado

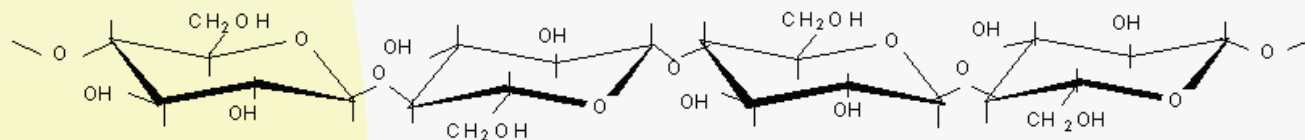
1.000---3.000

Polpas de madeiras
comerciais

600---1.500

Celulose regenerada
(celulose II)

200---600



3/8/2002

Obs. 16.000 no algodão

22

CELULOSE

Formas cristalinas da celulose

Celulose I: forma nativa da celulose, encontrada somente na natureza.

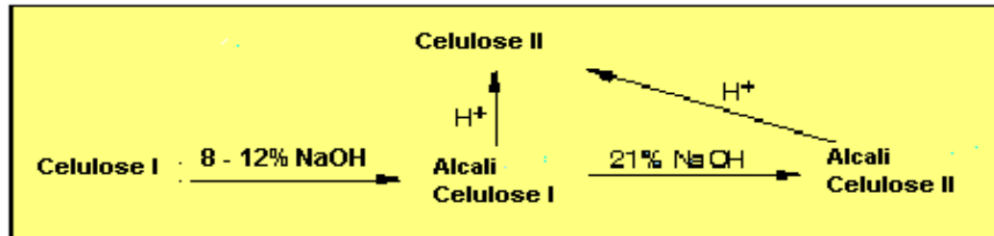
Celulose II: celulose regenerada, não pode ser convertida em celulose I.

Celulose III: formada com tratamento de amônia líquida.

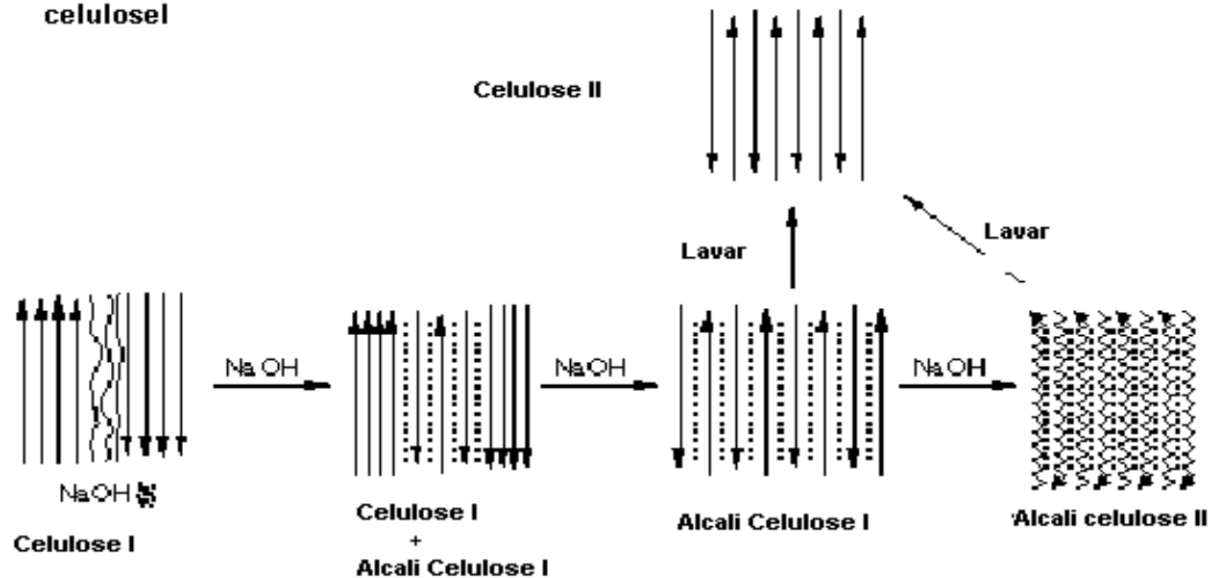
Celulose IV: formada com aquecimento a alta temperatura num líquido polar, sendo muito semelhante a celulose I.

CELULOSE

Conversão da Celulose I para Celulose II



Descrição gráfica da conversão da celulose I



Alfa, Beta e Gama Celulose

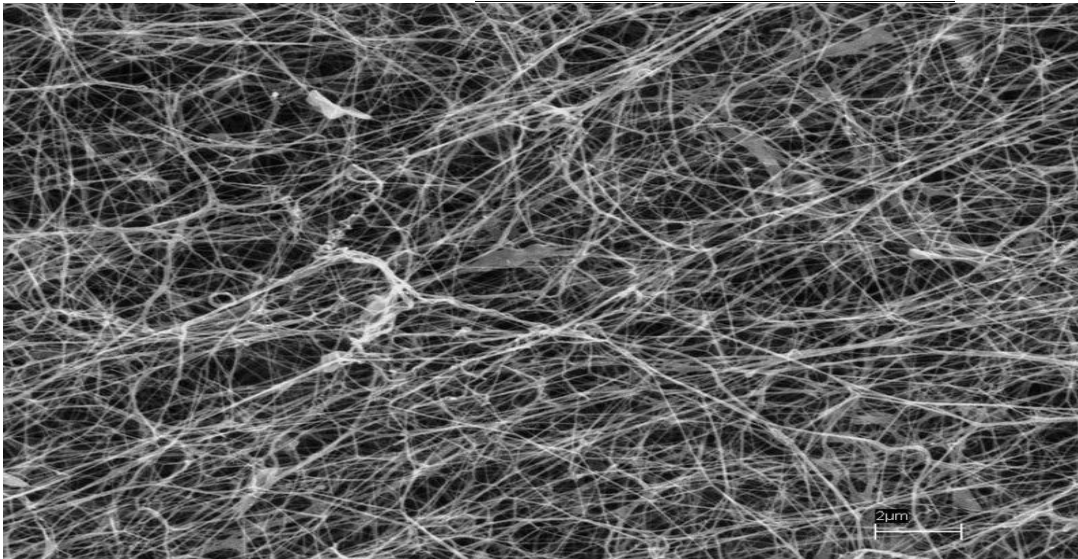
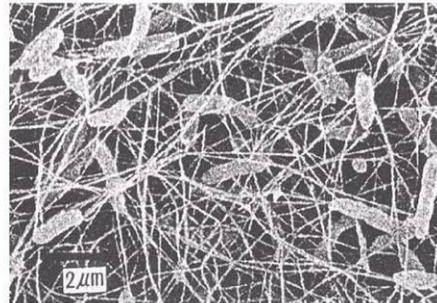
- Tratando-se celulose com NaOH a 17,5% a 20 °C obtém-se:
- **α celulose** — insolúvel — a verdadeira celulose
- **β celulose** — fração que precipita ao se acidificar o extrato,
- **γ celulose** — fração não precipitável



Alfa celuloze



Celulose formada por bactérias



Genêros Acetobacter, Aerobacter, Achromobacter, Agrobacterium, ,
Azotobacter, Pseudomonas, Rhizobium e Sarcina sintetizam celulose.

Celulose bacteriana

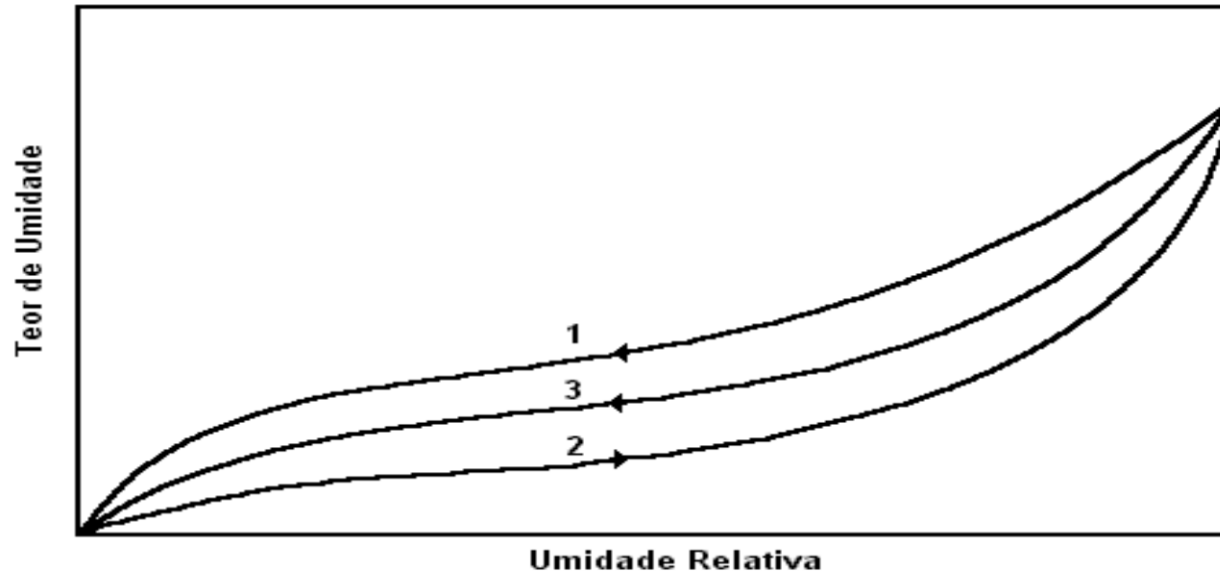


CELULOSE

- **Histerese** (do grego – retardo)
- A celulose, embora seja insolúvel em água, possui grande afinidade com esta.
- Quando seca, absorve a umidade do ar até alcançar um equilíbrio com a atmosfera; a quantidade de água é progressivamente aumentada.
- Se a absorção é elevada até o ponto de saturação e a umidade relativa do ar é progressivamente diminuída, a quantidade de água absorvida também decresce de forma progressiva, porém os novos valores de equilíbrio, para uma dada umidade relativa do ar são ligeiramente mais altos do que os para a curva de absorção.

CELULOSE

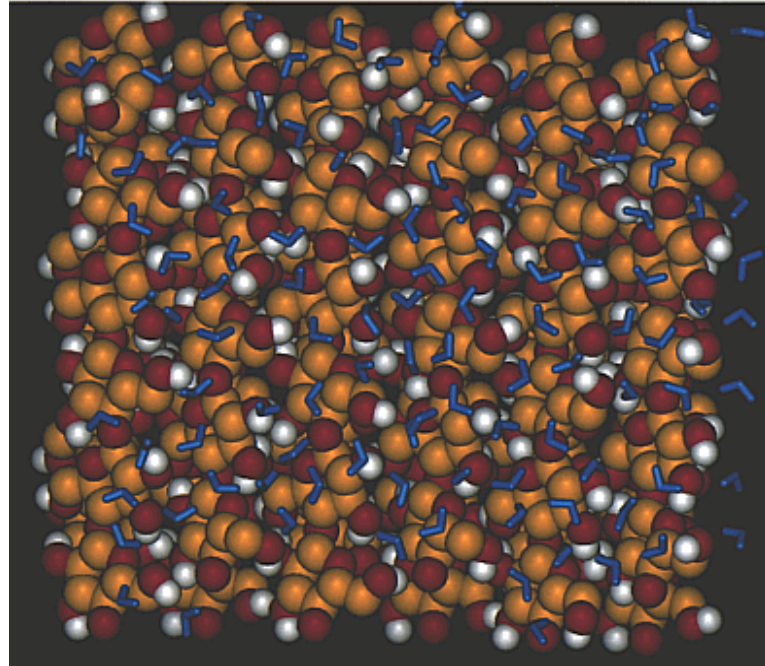
Histerese



Adsorção do tipo "Sigmóide", que é sempre polimolecular. Toda formação de soluções sólidas (adsorção de vapor de água em celulose e madeira) segue este tipo. Neste caso, a adsorção de superfícies existentes é baixa em comparação à adsorção que ocorre dentro das substâncias sólidas (parede celular).

CELULOSE

- Ligação celulose - água



Vista da superfície de celulose com água. Amarelo – carbono, vermelho – oxigênio, branco- hidrogênio e azul moléculas de água.

Celulose

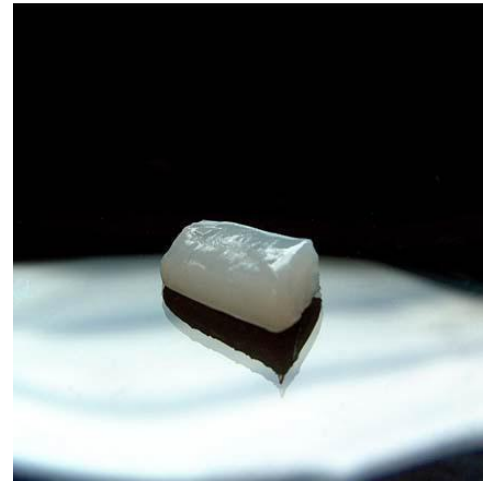
exemplo de utilização

- A Celulose tem muitos usos, desde agentes anti-endurecimento, emulsificador, estabilizador, dispersantes, espessantes, e de gelificação, mas estes são secundários para o mais importante uso que é a capacidade de reter água.
- A água não pode penetrar nas regiões cristalinas, mas a região amorfa seca pode absorver água e tornar-se macia e flexível
- Parte desta água não congela sendo apenas capturada, desta forma suporta baixas temperaturas e pode proteger contra danos provocados pelo gelo, assim o uso de derivados de celulose pode aumentar o volume e textura particularmente como substituto a gorduras em produtos alimentícios como molhos e outros, porém sua insolubilidade torna os produtos não transparentes.

CELULOSE



Acetato de celulose



nanocristal de celulose

CELULOSE



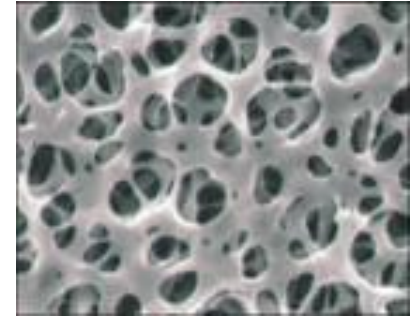
Eter Celulose
purificada para usos
em emulsões – tintas
de uso interno



Esponjas



Celulose
microcristalina

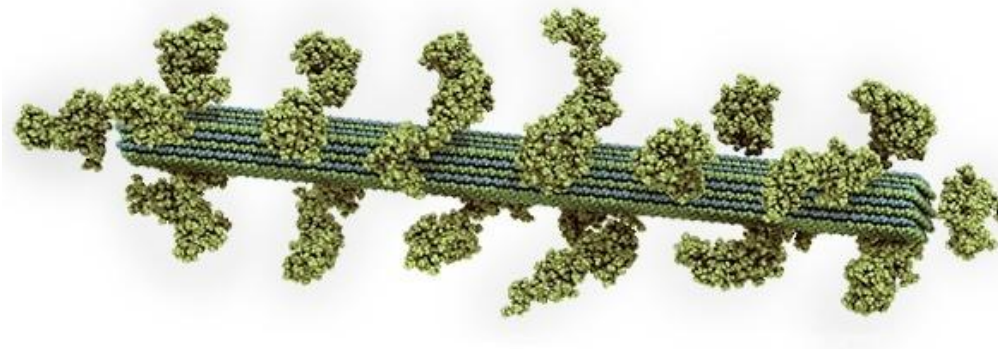
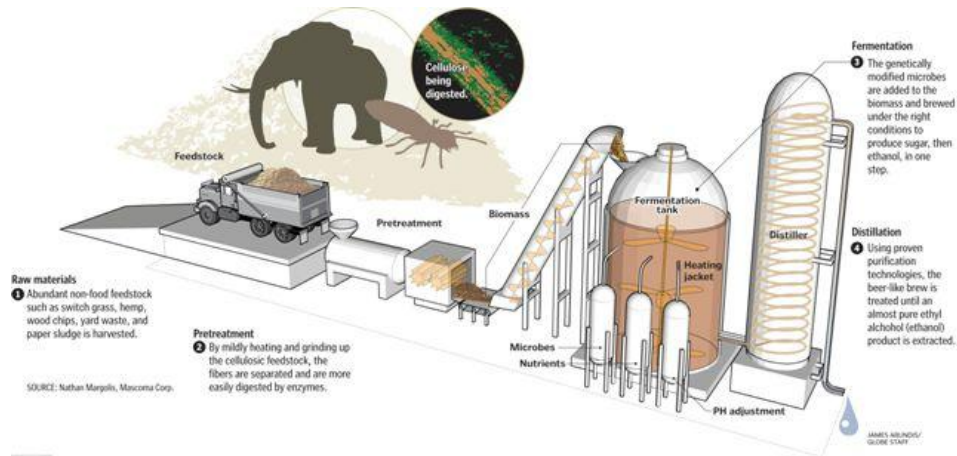


Filtro de
acetato de
celulose



Pele para
embutidos

CELULOSE



ETANOL de cellulose

