

FIBRAS ESTRUCTURA Y TOPOQUÍMICA

Dra. María Cristina Area

Instituto de Materiales de Misiones (IMAM)

UNaM-CONICET

Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales

Universidad Nacional de Misiones (UNaM)



The background is split vertically. The left side is a solid teal color. The right side is a white surface with a fine, pebbled texture, resembling paper or fabric. The teal and white sections meet at a slightly irregular, torn-edge boundary.

MATERIAS PRIMAS

Coníferas

Latifoliadas

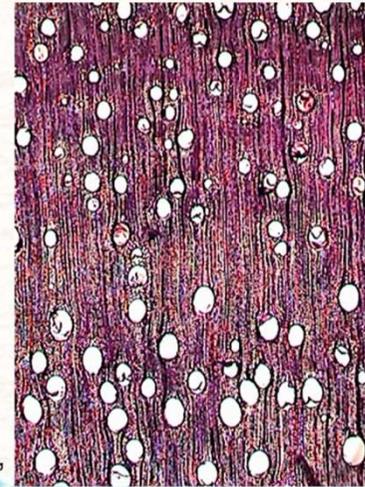
Cañas y gramíneas



a

b

c



a'

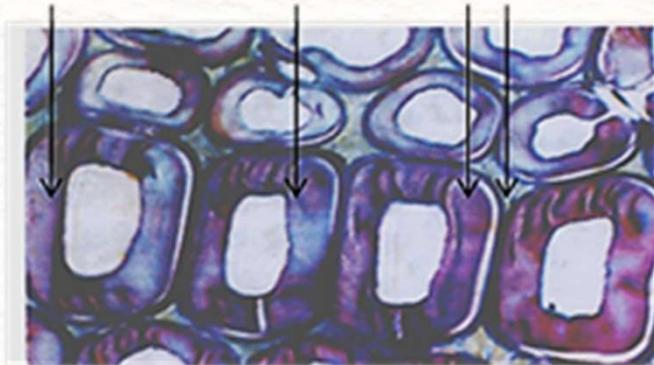
b'

c'

Materias primas

Composición química porcentual

celulosa hemicelulosas lignina otros



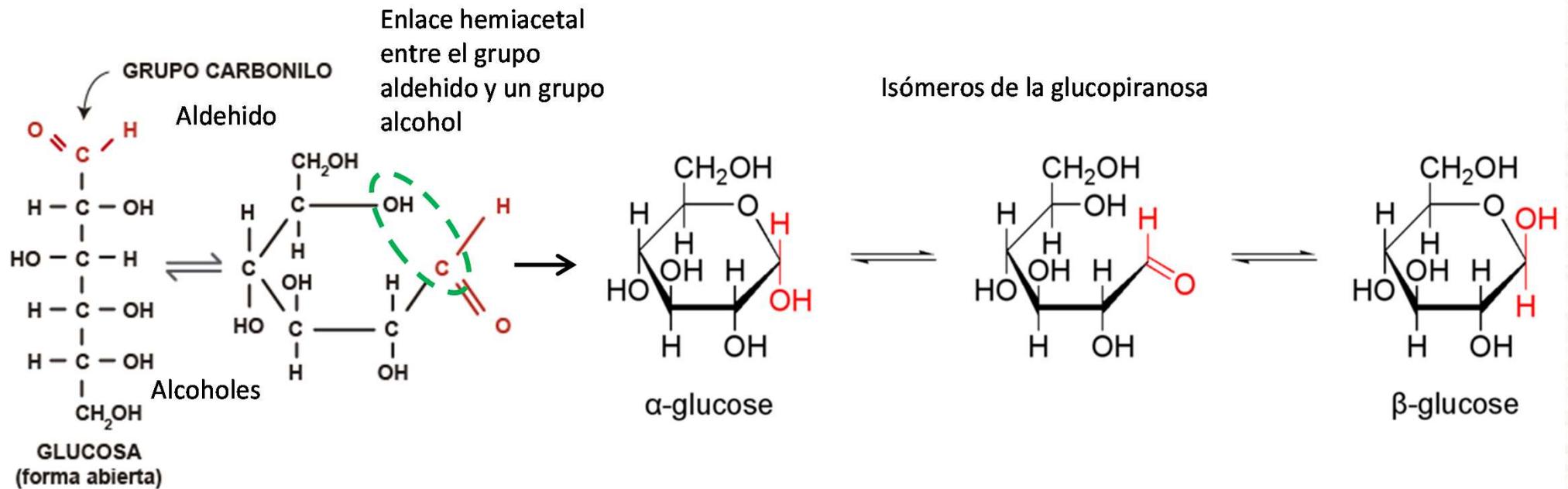
	Latifoliadas	Coníferas
Celulosa	40-50	45-50
Hemicelulosas	17-35	25-35
Lignina	18-25	25-35
Extractivos	1-5	3-8
Cenizas	0,4-0,8	0,2-0,5



CELULOSA

Formas moleculares de la glucosa

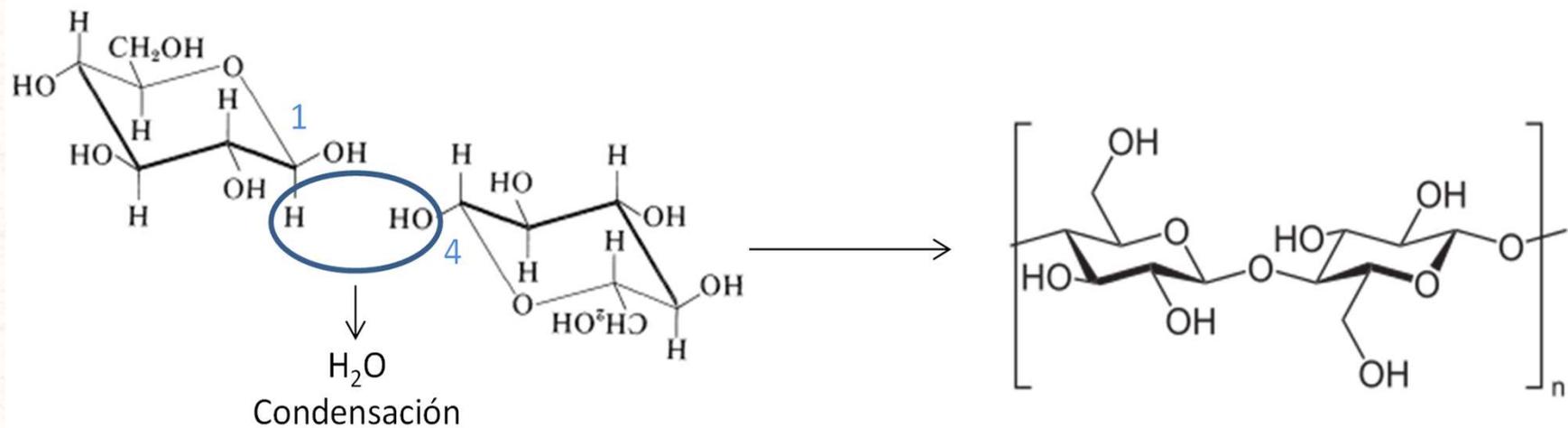
Glucopiranososa: anómeros α y β -D-Glucosa



- Aldohexosa
- Monosacárido más abundante en la naturaleza

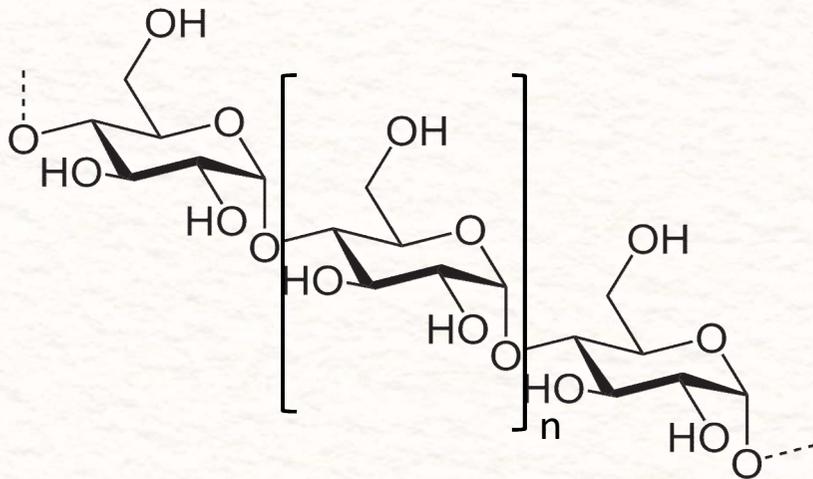
Enlace glucosídico

Configuración estérica de la celobiososa



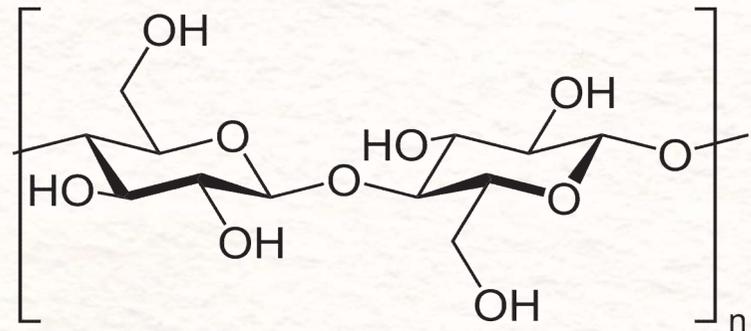
- El grupo carbonilo (C1) está combinado con el grupo hidroxilo de C5 formando un hemiacetal cíclico
 - Un hemiacetal resulta de la reacción entre un aldehído y un alcohol
 - Se forma un anillo de 6 átomos (piranosido)
 - Se produce una reorganización de los átomos

Enlaces glucosídicos



a.

**a. Amilosa:
enlaces α glucosídico**



b.

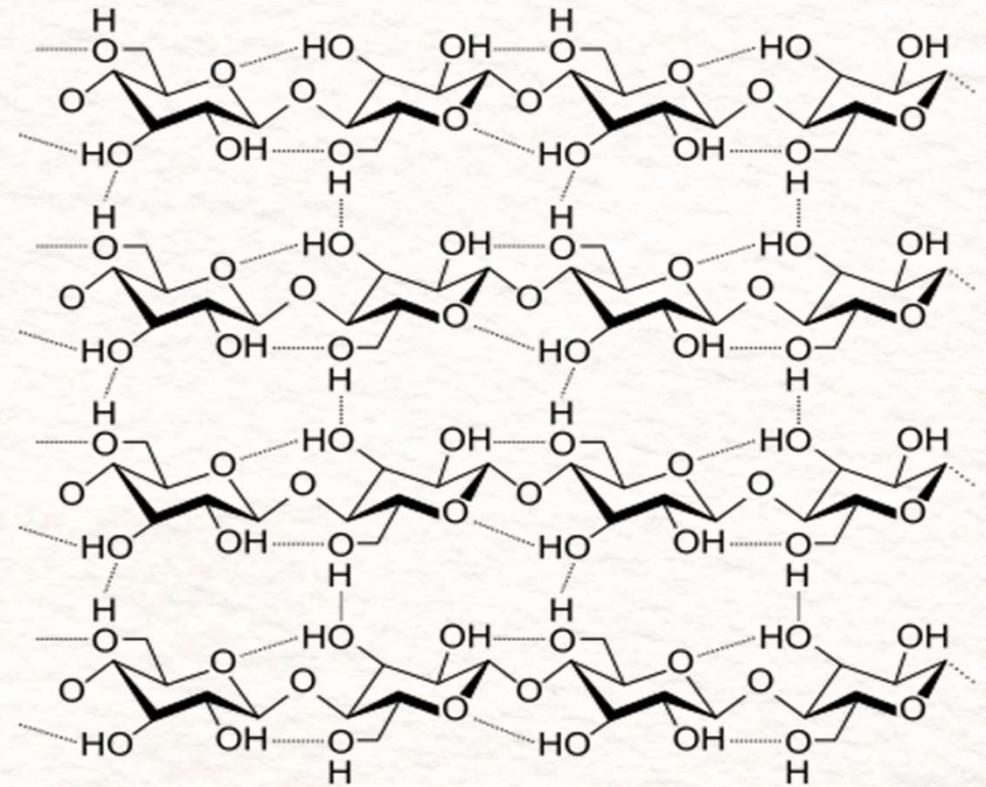
**b. Celulosa: enlaces β glucosídico
(1-4- β -d-anhidroglucopiranos)**

Enlace β glucosídico

- La celulosa es una cadena lineal de unidades de glucosa unidas por enlaces β -1,4-glucosídicos
- Número promedio de unidades glucosa en una molécula de celulosa ≈ 3.000 y 10.000
- La linealidad extrema permite una gran cantidad de enlaces de hidrógeno entre OH de cadenas adyacentes

Cristalinidad de la celulosa

- La celulosa nativa se produce en dos formas cristalinas: $I\alpha$ (algas y bacterias) y $I\beta$ (plantas superiores)
- La cristalinidad se debe a la red de enlaces H entre y dentro de las cadenas de celulosa
- La celulosa $I\beta$ consta de dos láminas alternantes conformacionalmente distintas
- La cristalinidad de la celulosa es causa de recalcitrancia de la biomasa

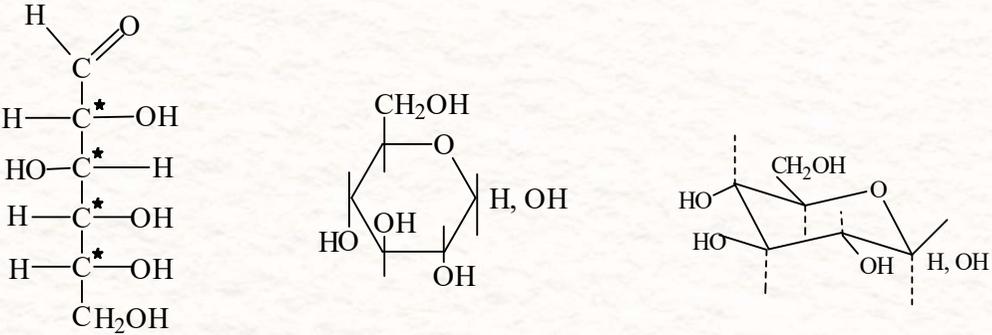
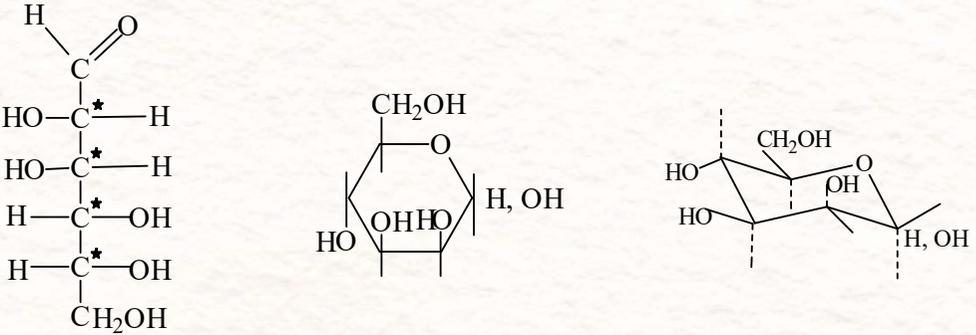
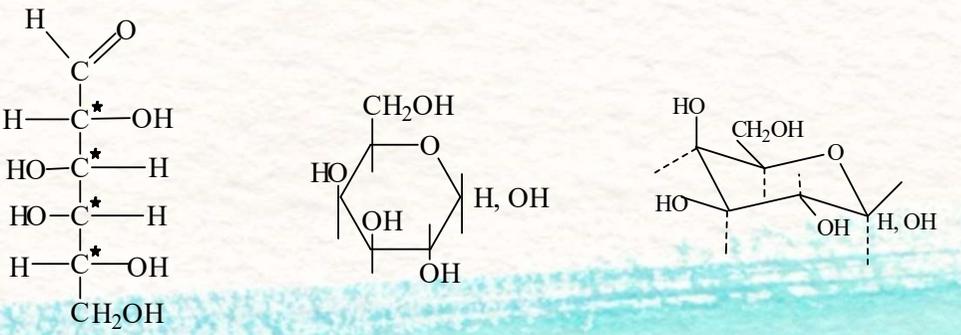


Cadenas de celulosa unidas mediante enlaces H

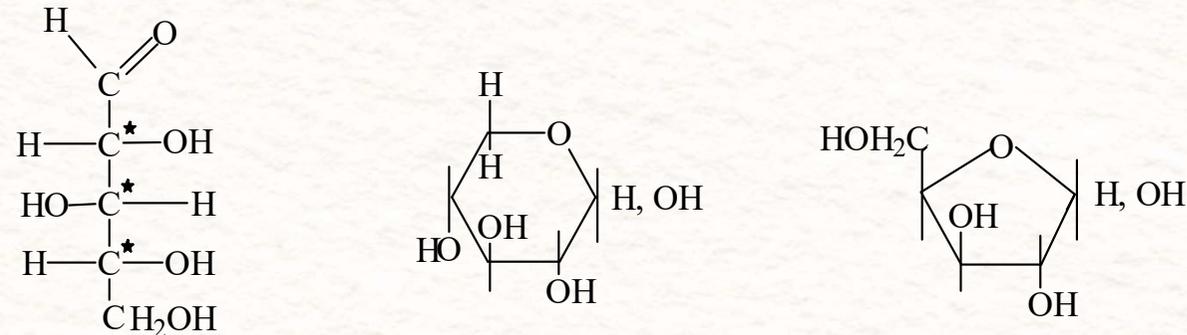
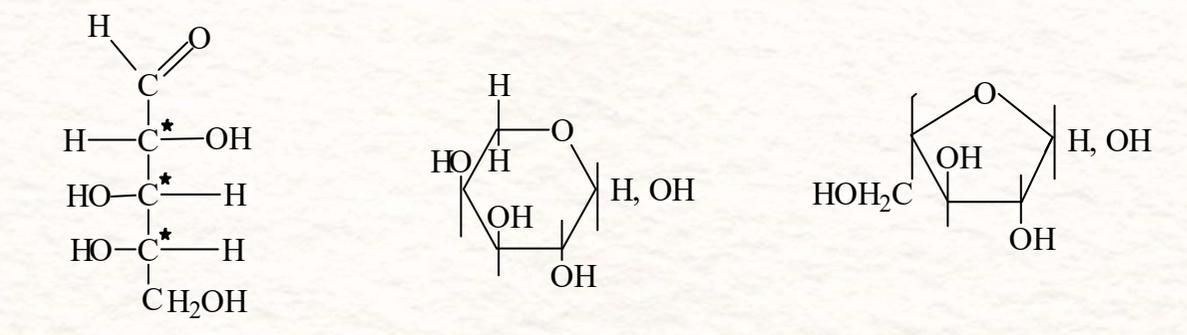


HEMICELULOSAS

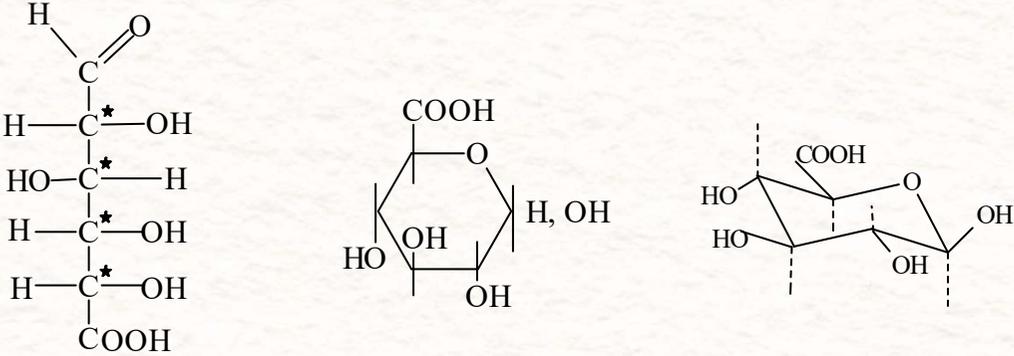
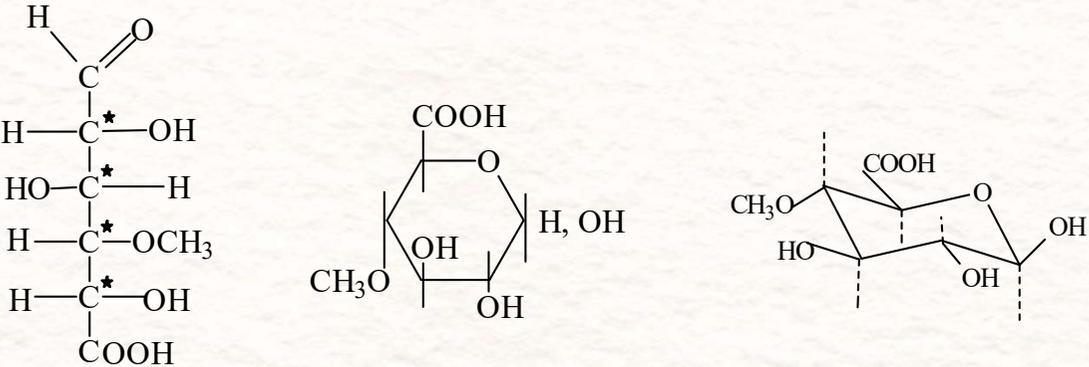
Azúcares presentes en hemicelulosas de coníferas

<p><i>D</i> -(+) - glucosa <i>D</i> (+) glucopiranososa</p>	 <p>The first structure is the Fischer projection of D-glucose, showing the aldehyde group at the top and the primary alcohol group at the bottom. The chiral centers are marked with asterisks. The second structure is the Haworth projection of the β-D-glucopyranose form, with the anomeric hydroxyl group in the 'up' position. The third structure is the chair conformation of β-D-glucopyranose, showing the axial hydroxyl group at C1 and equatorial hydroxyl groups at C2, C3, and C6.</p>
<p><i>D</i> (+) manosa <i>D</i> (+) manopiranososa</p>	 <p>The first structure is the Fischer projection of D-mannose, where the hydroxyl group at C2 is on the left. The second structure is the Haworth projection of the β-D-mannopyranose form, with the anomeric hydroxyl group in the 'down' position. The third structure is the chair conformation of β-D-mannopyranose, showing the equatorial hydroxyl group at C1 and axial hydroxyl groups at C2, C3, and C6.</p>
<p><i>D</i> (+) galactosa <i>D</i> (+) galactopiranososa</p>	 <p>The first structure is the Fischer projection of D-galactose, where the hydroxyl group at C2 is on the right. The second structure is the Haworth projection of the β-D-galactopyranose form, with the anomeric hydroxyl group in the 'down' position. The third structure is the chair conformation of β-D-galactopyranose, showing the equatorial hydroxyl group at C1 and axial hydroxyl groups at C2, C3, and C6.</p>

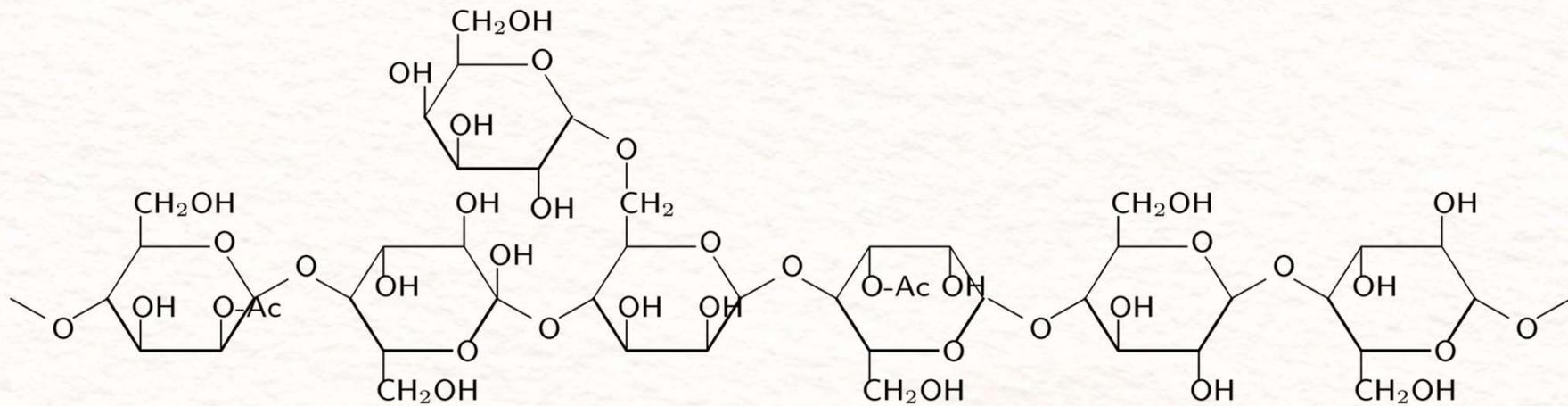
Azúcares presentes en hemicelulosas de latifoliadas

<p><i>D – xilosa</i> <i>D – xilopiranososa</i> <i>D - xilofuranosa</i></p>	 <p>The top row shows the Fischer projection of D-xilose with chiral centers at C2, C3, and C4 marked with asterisks. The middle structure is the Haworth projection of the pyranose ring, and the right structure is the furanose ring. In the furanose ring, the hydroxyl group at C2 is in the alpha position.</p>
<p><i>L – arabinosa</i> <i>L –arabinopiranososa</i> <i>L- arabinofuranosa</i></p>	 <p>The bottom row shows the Fischer projection of L-arabinose with chiral centers at C2, C3, and C4 marked with asterisks. The middle structure is the Haworth projection of the pyranose ring, and the right structure is the furanose ring. In the furanose ring, the hydroxyl group at C2 is in the beta position.</p>

Ácidos presentes en hemicelulosas de coníferas y latifoliadas

<p><i>ác. D-(+)-glucurónico</i> <i>ác. D(+)</i> <i>glucuronopiranosico</i></p>	 <p>The image shows three representations of D-(+)-glucuronic acid. On the left is the Fischer projection, with the aldehyde group at the top and the carboxylic acid group at the bottom. The chiral centers at C2, C3, and C4 are marked with asterisks. In the middle is the Haworth projection, showing the pyranose ring with a COOH group at C1 and OH groups at C2, C3, and C4. On the right is the chair conformation, with the COOH group at C1 in an axial position and OH groups at C2, C3, and C4 in equatorial positions.</p>
<p><i>ác. 4-O- metilglucorónico</i> <i>ác.4-O-</i> <i>metilglucuronopiranósico</i></p>	 <p>The image shows three representations of 4-O-methylglucuronic acid. On the left is the Fischer projection, with the aldehyde group at the top and the carboxylic acid group at the bottom. The chiral centers at C2, C3, and C4 are marked with asterisks, and a methoxy group (OCH3) is attached to C4. In the middle is the Haworth projection, showing the pyranose ring with a COOH group at C1, a CH3O group at C4, and OH groups at C2 and C3. On the right is the chair conformation, with the COOH group at C1 in an axial position, the CH3O group at C4 in an equatorial position, and OH groups at C2 and C3 in equatorial positions.</p>

Estructura principal de los Galactoglucomananos



α -D-Galactano

Acetilo

1
↓
6

2 - 3
↓

-> β -D-Glucosa 1 \rightarrow 4 β -D-Manosa 1 \rightarrow 4 β -D-Manosa 1 \rightarrow β -D-Manosa

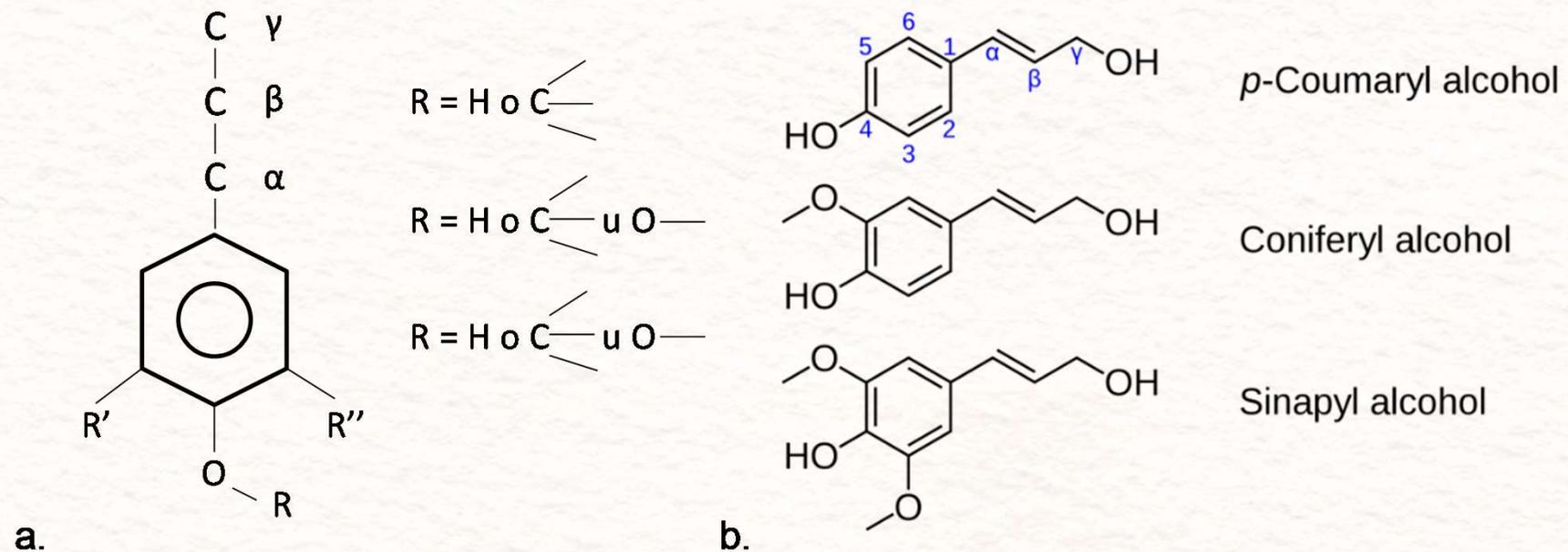
Diferencias entre hemicelulosas y celulosa

	Grado de polimerización	Ramificaciones	Heterogeneidad	Estructura
Celulosa	1.000-15.000	No	Solo glucosa	Cristalina
Hemicelulosas	200-300	Si	Varios sacáridos	Amorfa



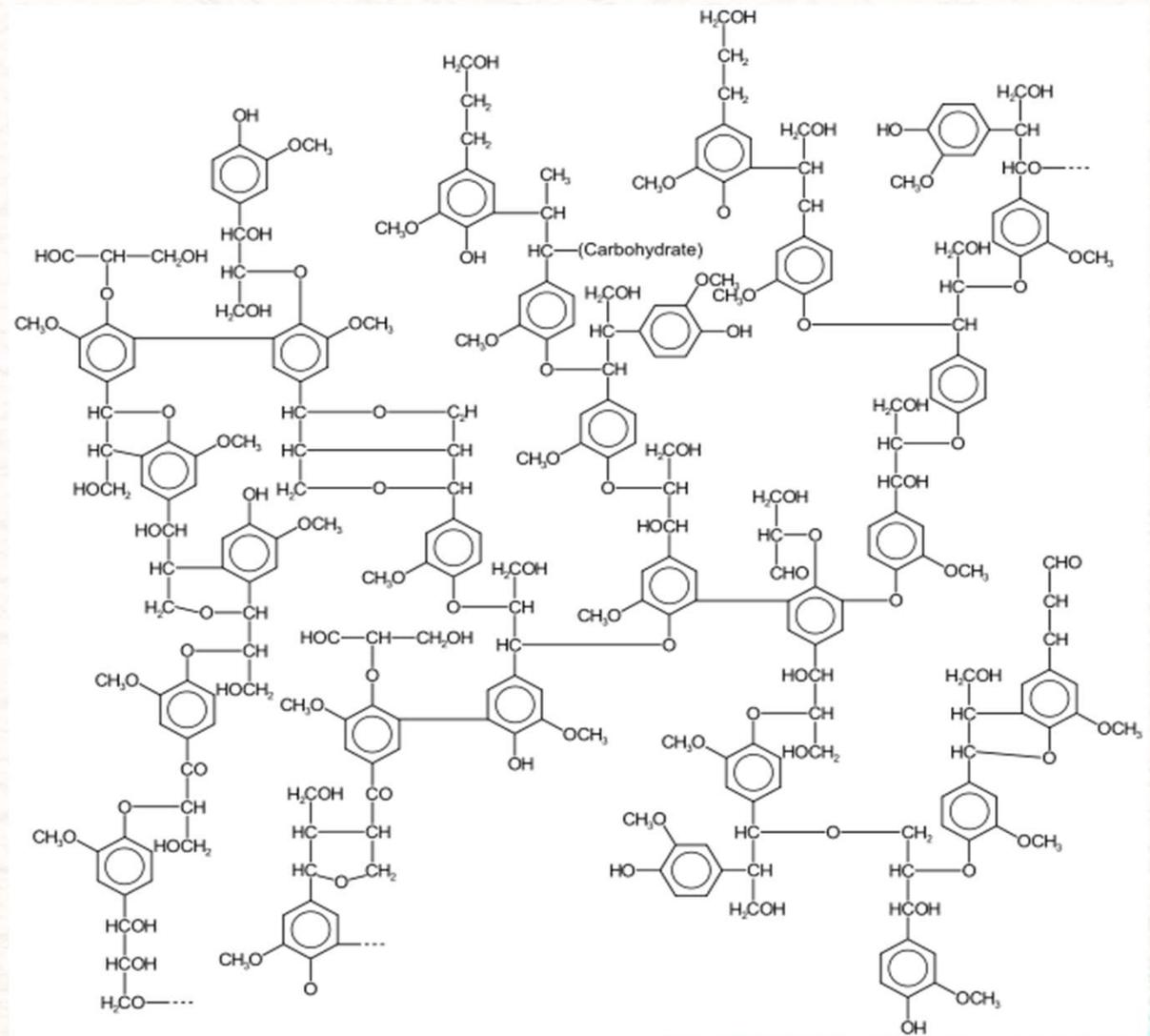
LIGNINA

Unidad estructural de la lignina

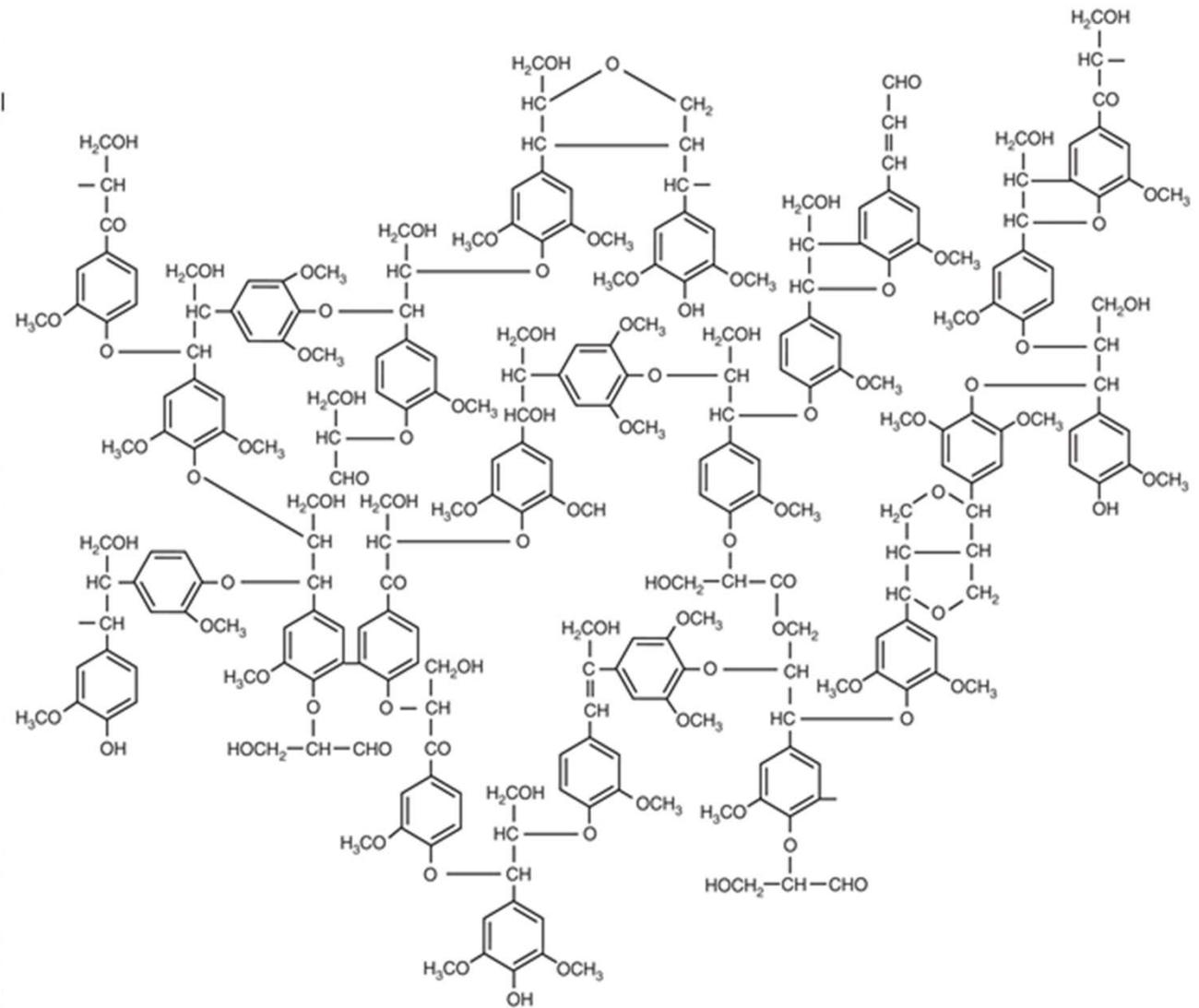


a. Unidad estructural. b. Unidades fenilpropano precursoras de las ligninas de cañas y gramíneas, coníferas y latifoliadas (en ese orden)

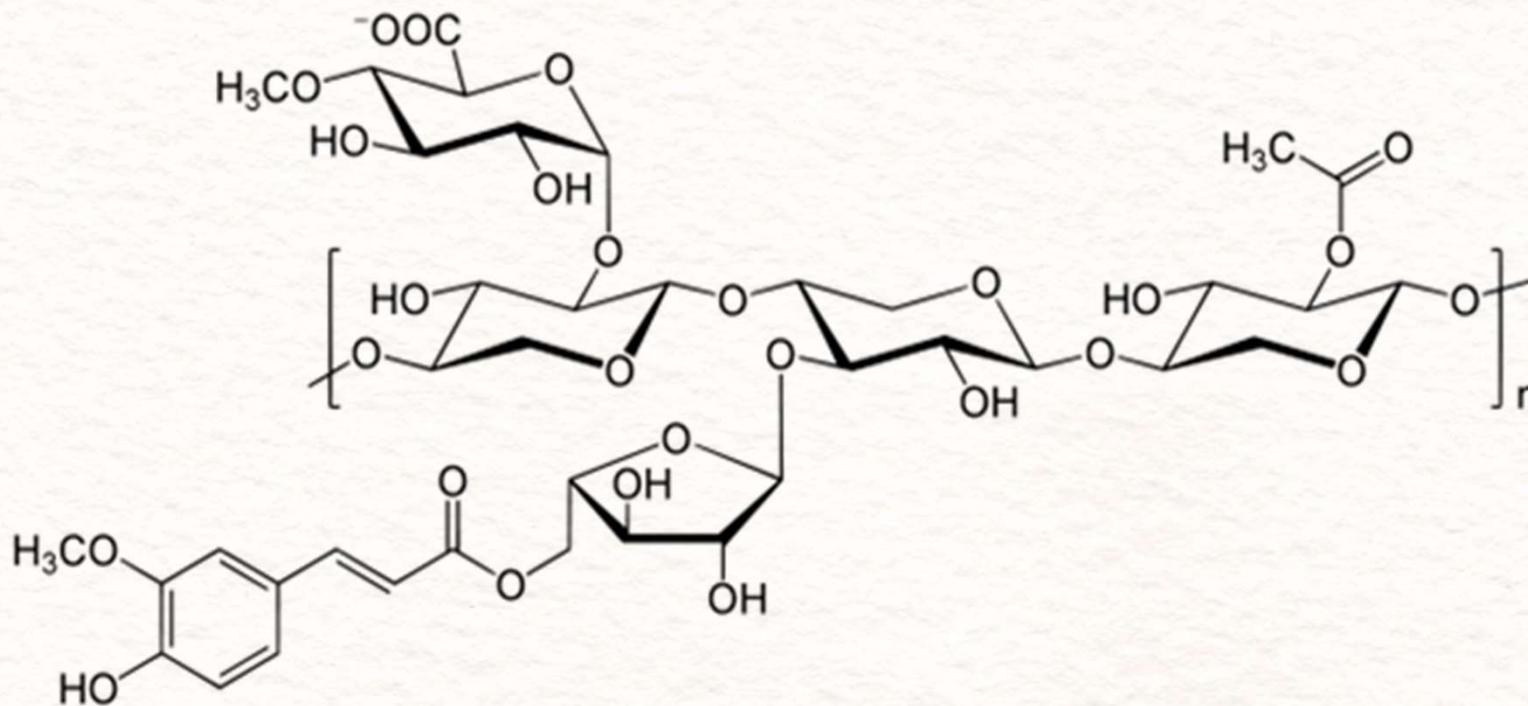
Estructura simplificada de la lignina de coníferas



Lignina de latifoliadas



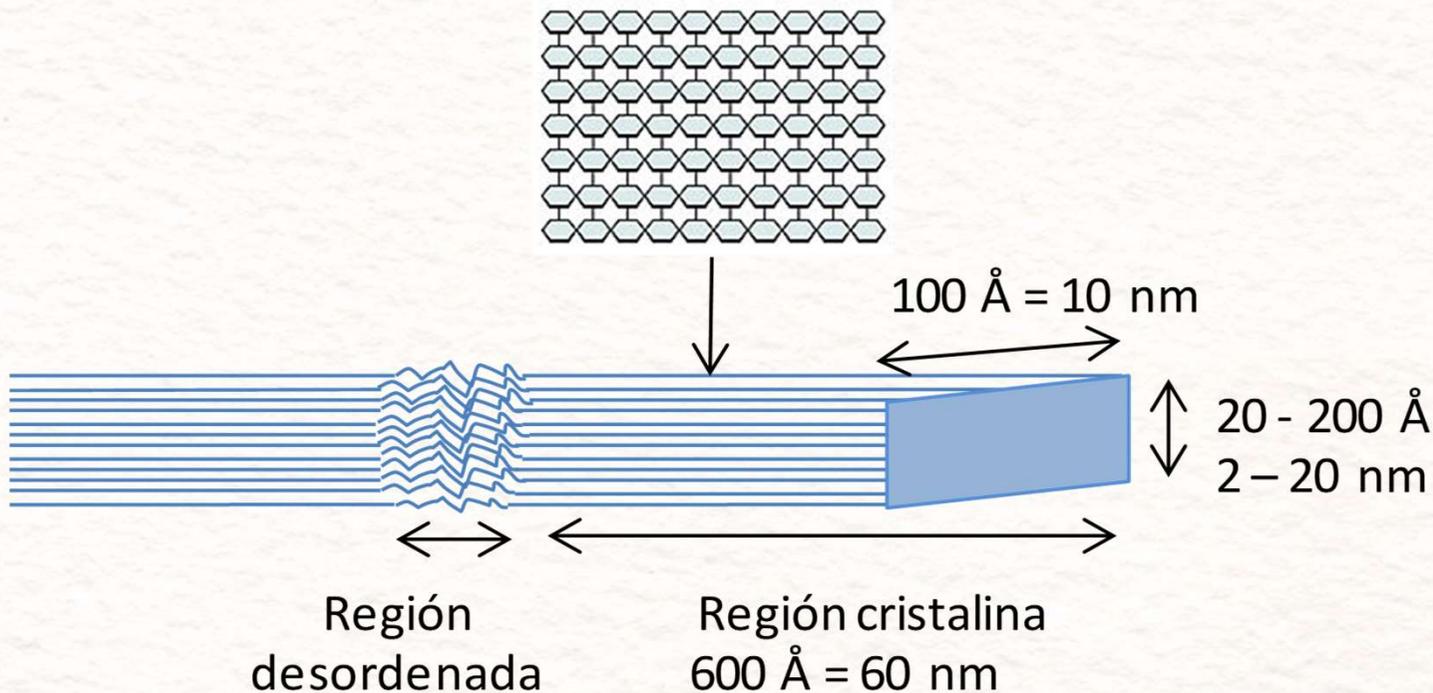
Complejos lignina-carbohidratos



The background is split vertically. The left side is a solid teal color, and the right side is a white textured surface, resembling paper or fabric. The teal and white sections meet at a slightly irregular, torn-edge boundary.

ESTRUCTURA DE LA PARED DE LA FIBRA

Fibrilas elementales de celulosa

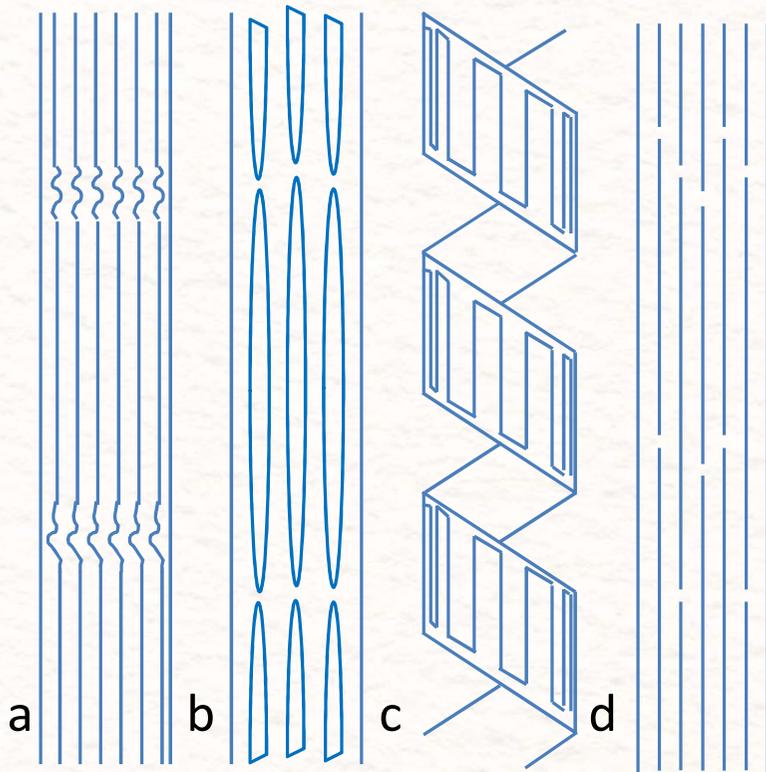


- La cristalinidad permite la formación de fibrilas poliméricas estables
 - Una fibrila consiste en láminas de cadenas de celulosa
 - Entre secciones cristalinas hay regiones amorfas

Microfibrilas

- Consideradas la unidad estructural básica de la celulosa
- Hilos de celulosa de **5-50 nm** de diámetro y hasta **5 μm** de longitud que **comprenden hasta 20 fibrilas elementales**
- Estructura de cinta plana con una dimensión transversal cuatro veces mayor que la otra
- Formadas por varias fibrillas elementales totalmente cristalinas entre las cuales se encuentran las cadenas menos regularmente dispuestas (regiones paracristalinas)
- Como las zonas no cristalinas están dispuestas arbitrariamente las propiedades de las microfibrilas no son uniformes (las regiones amorfas reducen su resistencia mecánica)

Modelos idealizados de microfibrillas



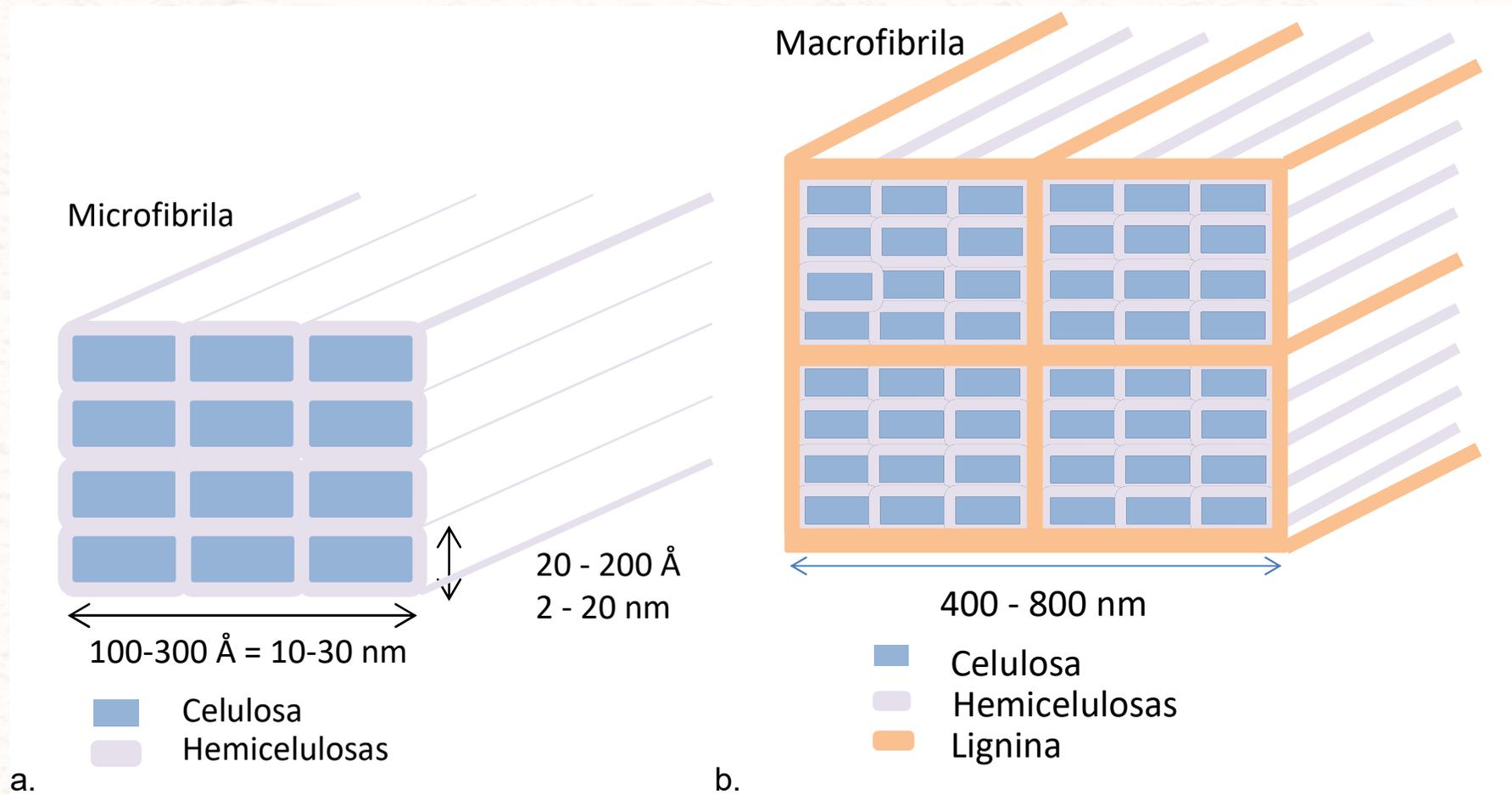
a Hess et al. (1957): Las moléculas dispuestas longitudinalmente cambian de una región ordenada a la siguiente con regiones menos ordenadas de transición.

b Marx-Figini y Schulz (1966): Paquetes de cadenas plegadas en dirección longitudinal (regiones ordenadas) con regiones menos ordenadas en las áreas que contienen las vueltas entre paquetes de cadenas adyacentes.

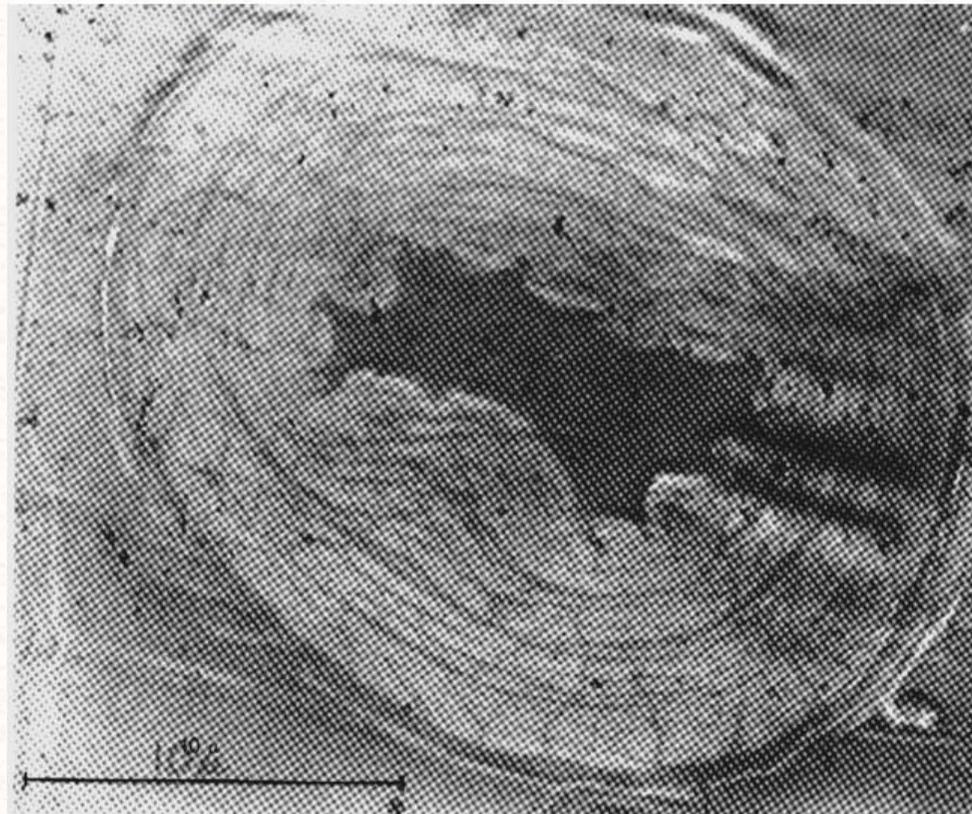
c Manley (1964): Cadenas de celulosa dispuestas en una estructura helicoidal de 3,5 nm de ancho.

d Frey-Wyssling y Mühlethaler (1963): Cordones individuales que consisten en moléculas dispuestas longitudinalmente y secuencias de regiones ordenadas y desordenadas.

Topoquímica de la pared celular

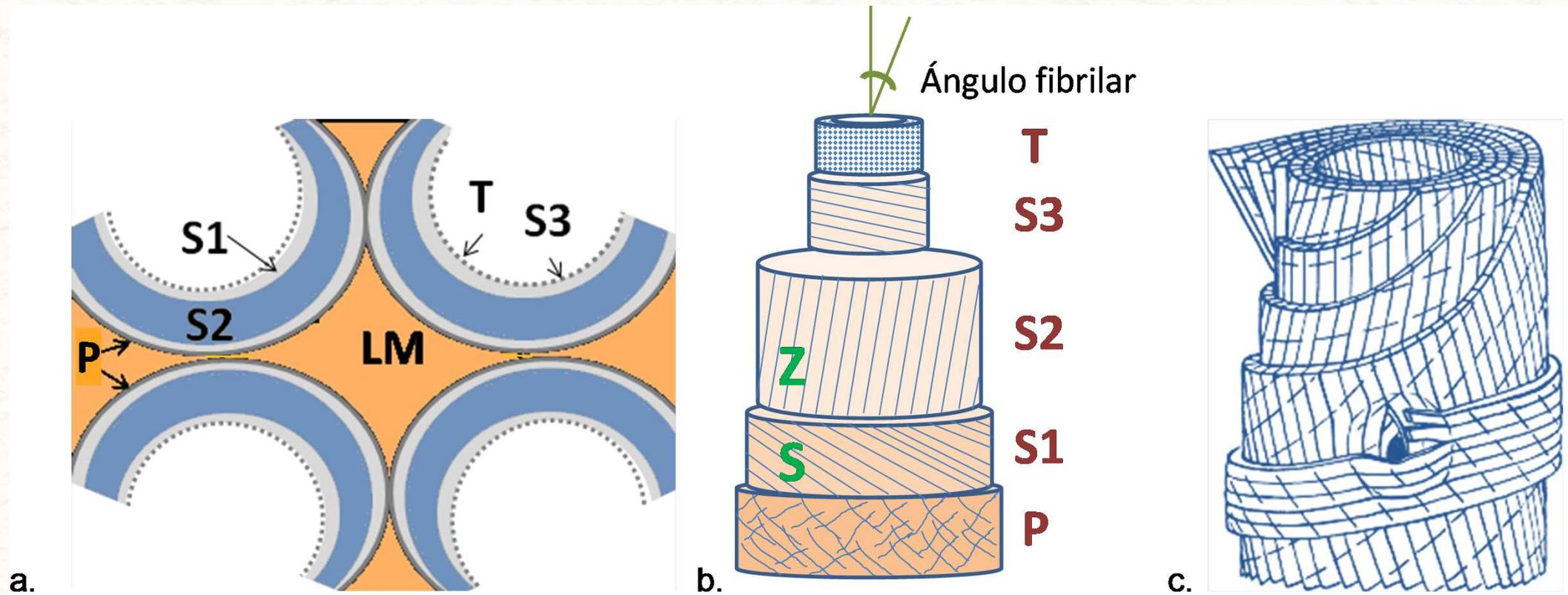


Delaminación de la pared: presencia de capas



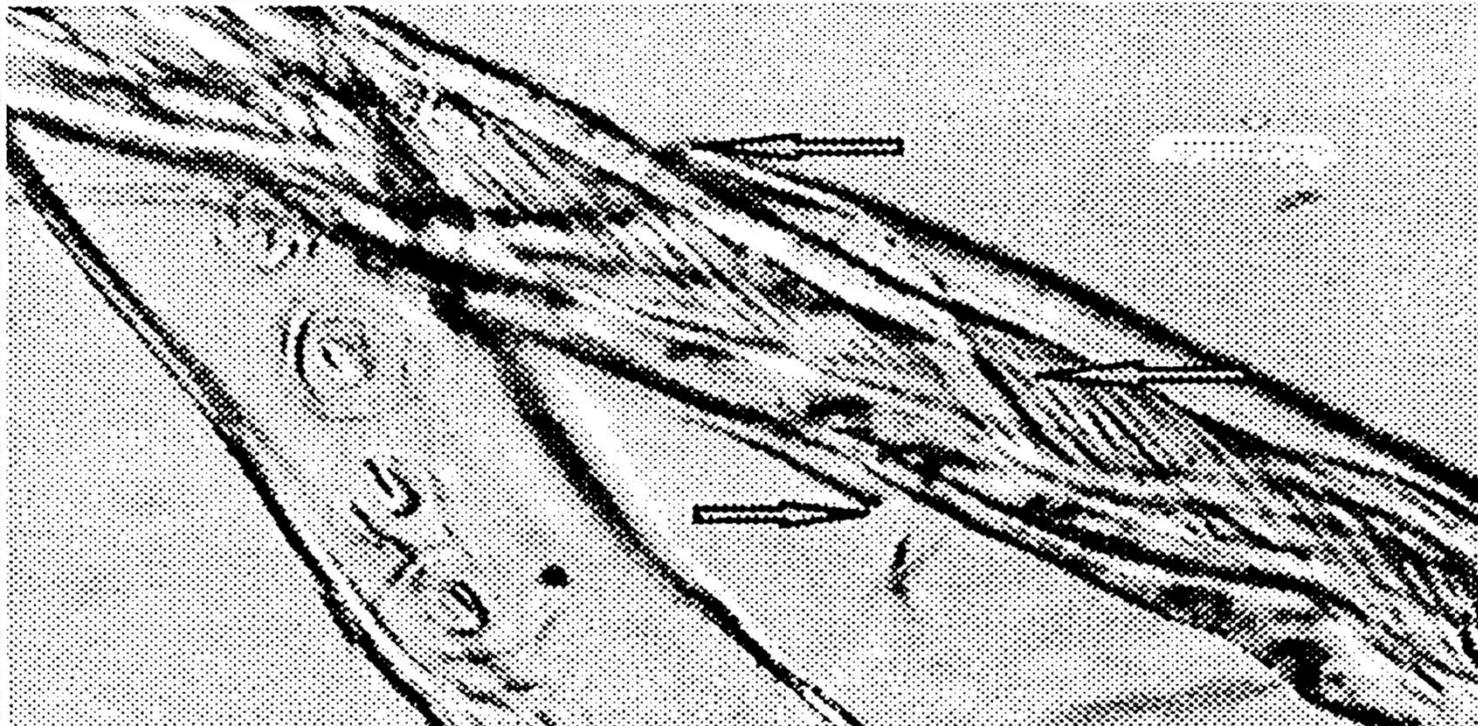
Clark, James d`A., "Pulp Technology and Treatment for Paper" Second Edition" Miller Freeman Publications, Inc. (1985), p. 135.

Conformación de la pared celular



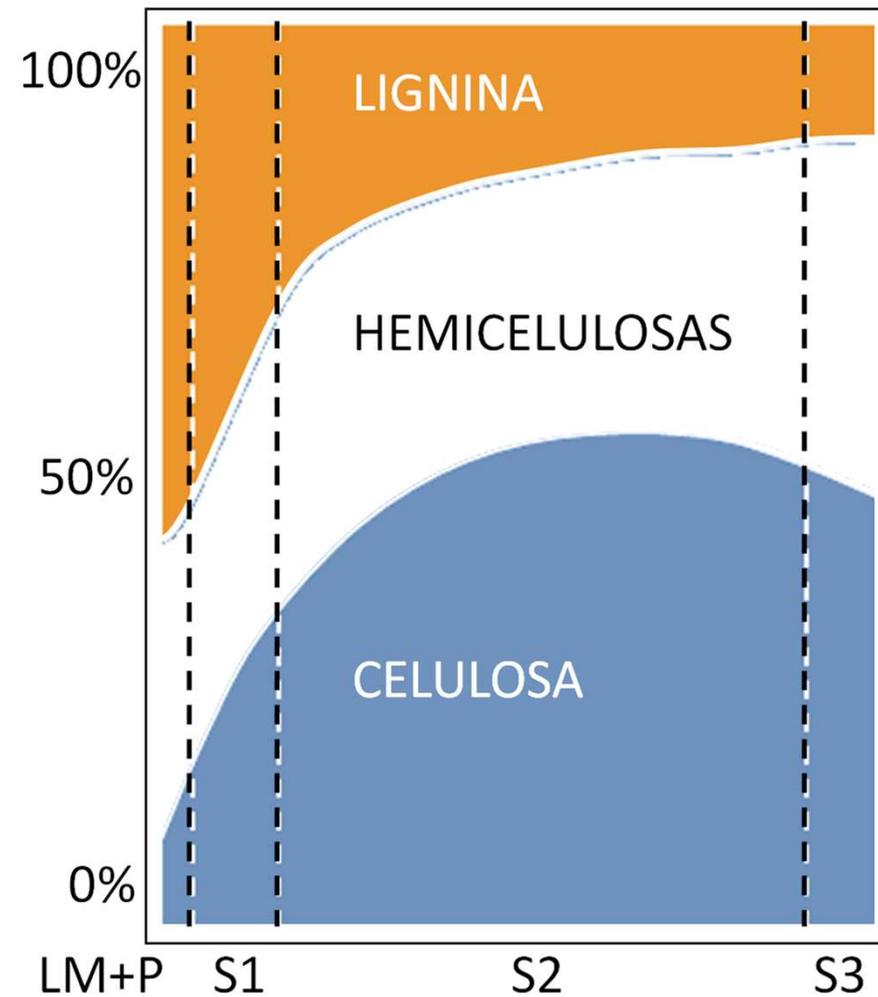
- Capas de la pared celular.
- Angulo y orientación helicoidal de las macrofibrilas.
- Representación de la estructura en capas de la pared fibrosa

Macrofibrilas de celulosa en la pared de la fibra en una pulpa termomecánica

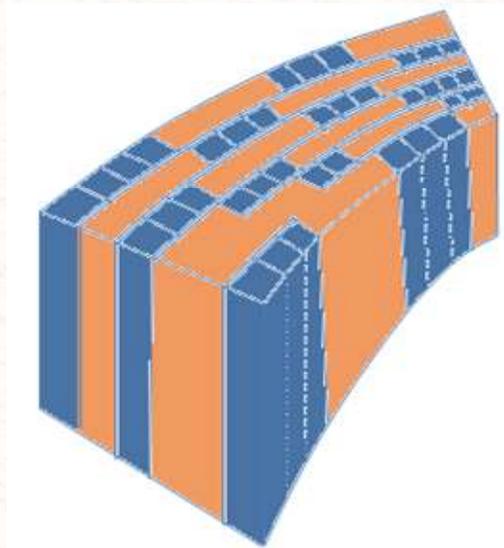


Distribución de los principales constituyentes químicos dentro de las capas de la pared celular de coníferas

% aproximado en base seca

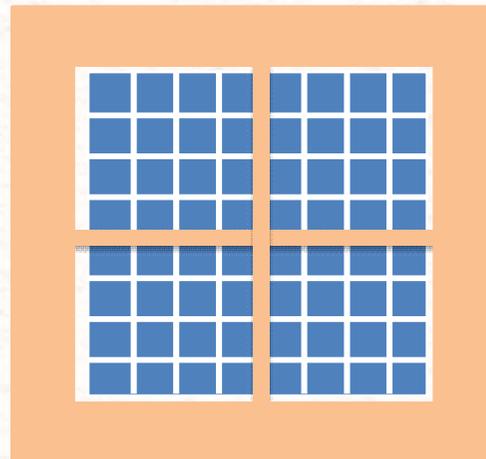


Modelos del arreglo ultraestructural de la pared celular



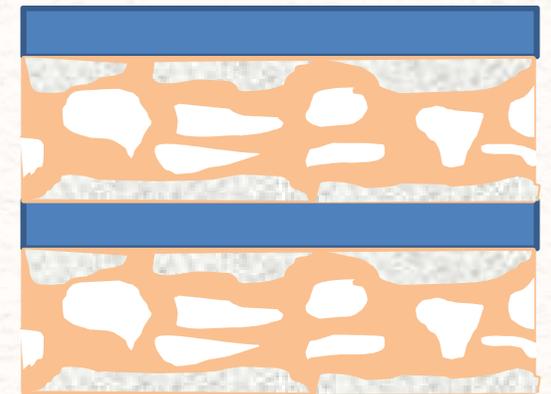
- Protofibrilas de celulosa
- Hemicelulosas
- Matriz hemicelulosas-lignina

a.



- Fibrila elemental
- Hemicelulosas
- Lignina

b.



- Celulosa
- Glucomananos
- Xilanos
- Lignina

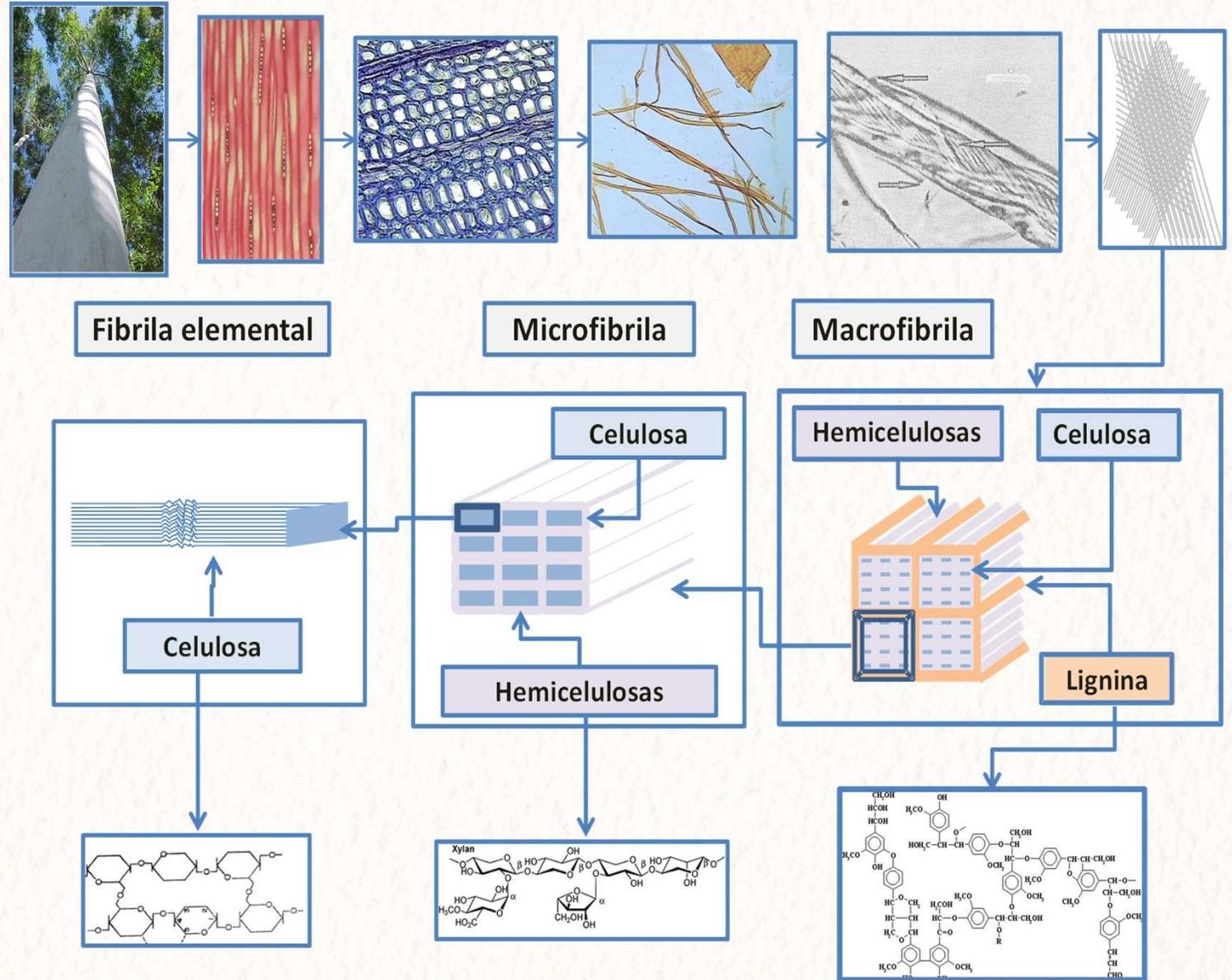
c.

a. Kerr y Goring (1975). b. Fengel y Wegener (1984). c. Salmén y Olsson (1998)

Componentes estructurales de la pared

- La celulosa está compuesta de cadenas de glucosa formando haces de **fibrilas elementales** de 36 moléculas de celulosa alineadas en paralelo de **3-10 nm** de ancho, **1,5-5 nm** de espesor y **1.5-5.0 micras** largo
- Las fibrilas se agregan en **microfibrilas** de 5-50 nm de diámetro, visibles con microscopio electrónico
- Las microfibrilas pueden agregarse en **macrofibrilas** organizadas concéntricamente en las capas de la pared celular de la madera, , visibles con microscopio óptico
- Las hemicelulosas son amorfas y están asociadas a la celulosa y orientadas a lo largo
- La lignina es amorfa e isotrópica e incrusta a las hemicelulosas y a la celulosa

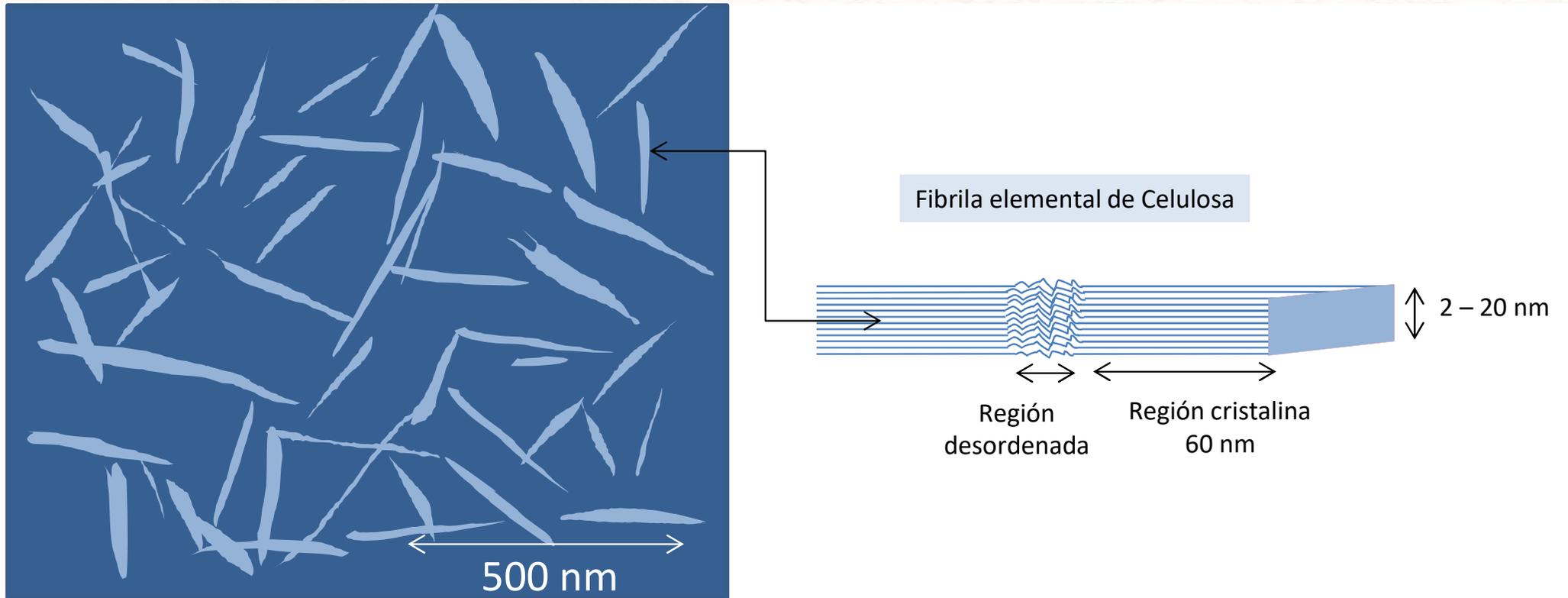
Síntesis de la ultraestructura y topoquímica de las fibras



Fibrilas elementales? Wiskers!

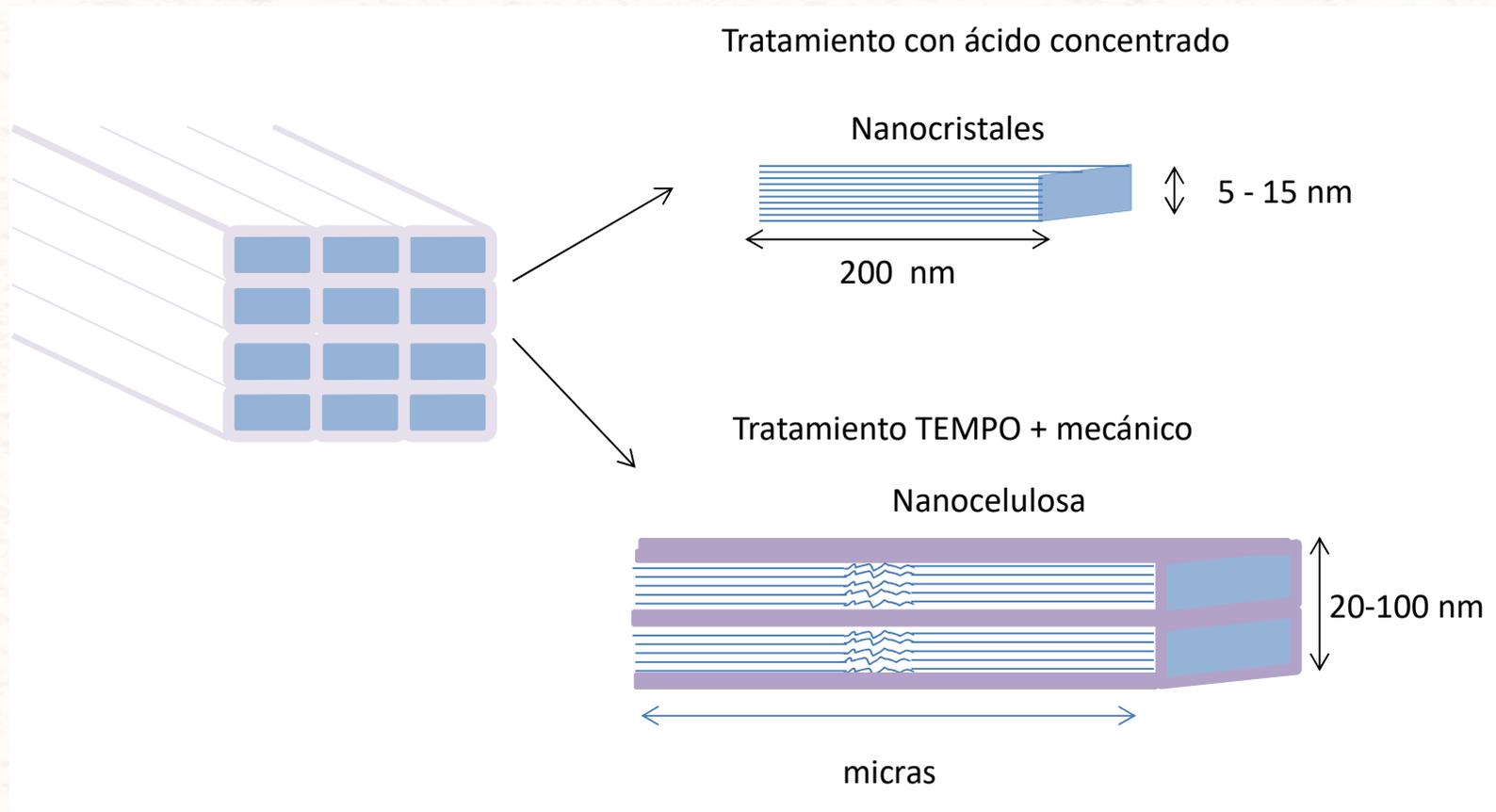
- La celulosa alterna regiones cristalinas y amorfas
- Las fibrilas elementales constituyen las regiones cristalinas
- Wiskers (bigotes): cristalitos con "defecto cero"
- Es decir que **fibrilas elementales** y **wiskers** son la misma unidad estructural con diferente nomenclatura

Wiskers de celulosa (cristales de celulosa)



Wiskers de celulosa de 5-15 nm de ancho por 75-195 nm de largo y fibrilas elementales de celulosa

Obtención de nanocristales de celulosa y de celulosa nanofibrilada



Microfibrila? Celulosa nanofibrada!

- La definición de microfibrila es anterior al concepto de estructuras de tamaño nanométrico
- Por eso se denominan microfibrilas en vez de **nanofibrilas** a estructuras de 5-50 nm de ancho
- Actualmente las estructuras con dimensiones < 100 nm se consideran **nanomateriales**

Macrofibrilas? Celulosa microfibrilada!



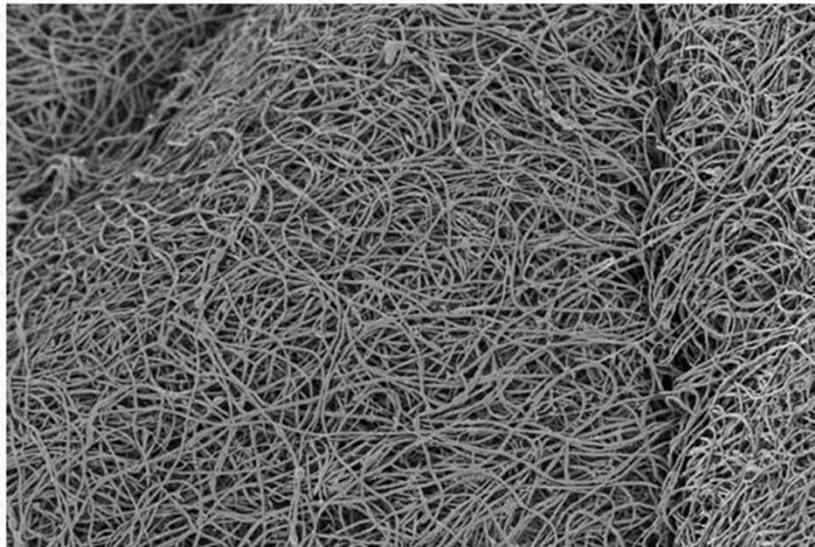
(40x)



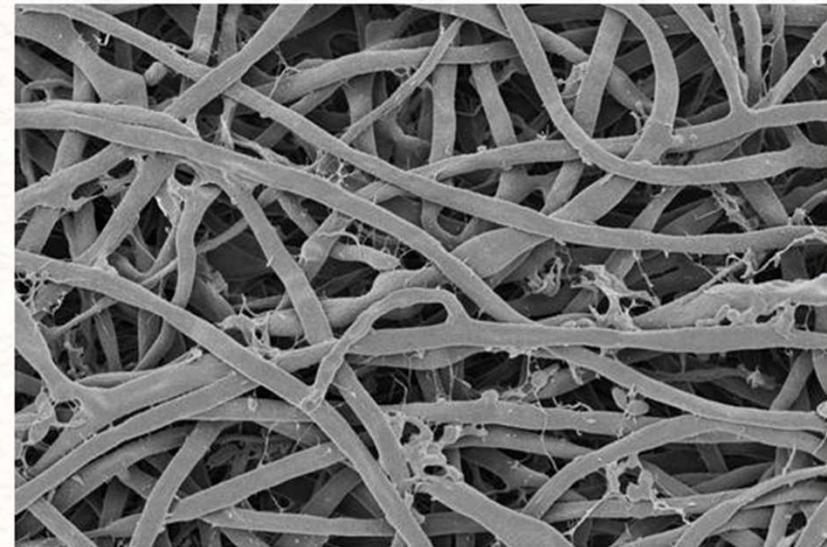
(40x)

a. Traqueida de pino, ancho: 60 μm . b. Celulosa microfibrilada de pulpa blanqueada de pino con tratamiento mecánico, partículas más anchas: 300-600 nm

Macrofibrilas? Celulosa microfibrilada!



a. 20 μm EHT = 4.00 kV Signal A = InLens File Name = muestra2_1.tif
WD = 2.6 mm Signal B = InLens Width = 381.1 μm
Mag = 300 X Scan Speed = 3 Aperture Size = 30.00 μm LAMARX FUMAF - UNIC

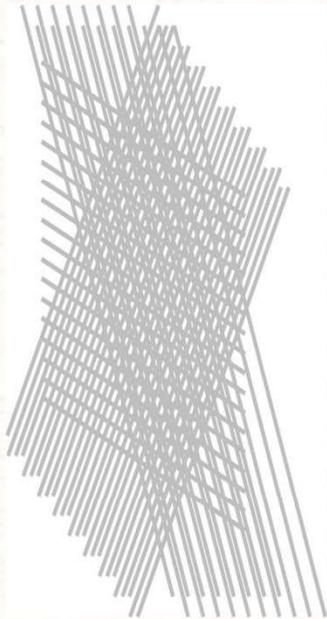


b. 10 μm EHT = 4.00 kV Signal A = InLens File Name = muestra2_2.tif
WD = 2.7 mm Signal B = InLens Width = 57.16 μm
Mag = 2.00 K X Scan Speed = 3 Aperture Size = 30.00 μm LAMARX FUMAF - UNIC

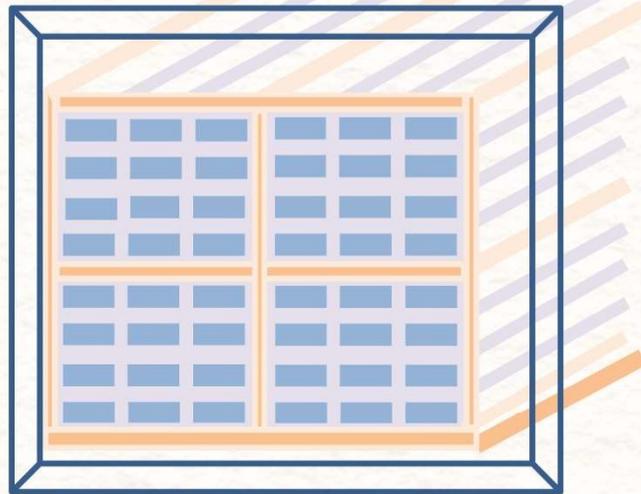
Celulosa microfibrilada obtenida por tratamiento mecánico de una pulpa a la soda de *Moringa oleífera*

Resumen de las estructuras y nomenclatura de la celulosa

Macrofibrilas en la pared

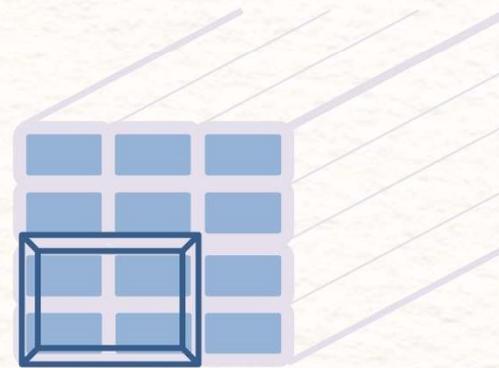


Macrofibrila



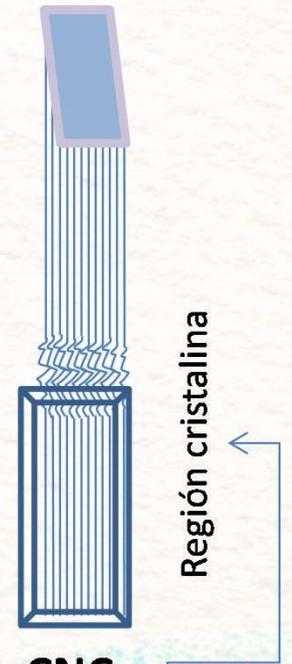
CMF

Microfibrila



CNF

Fibrila elemental



CNC

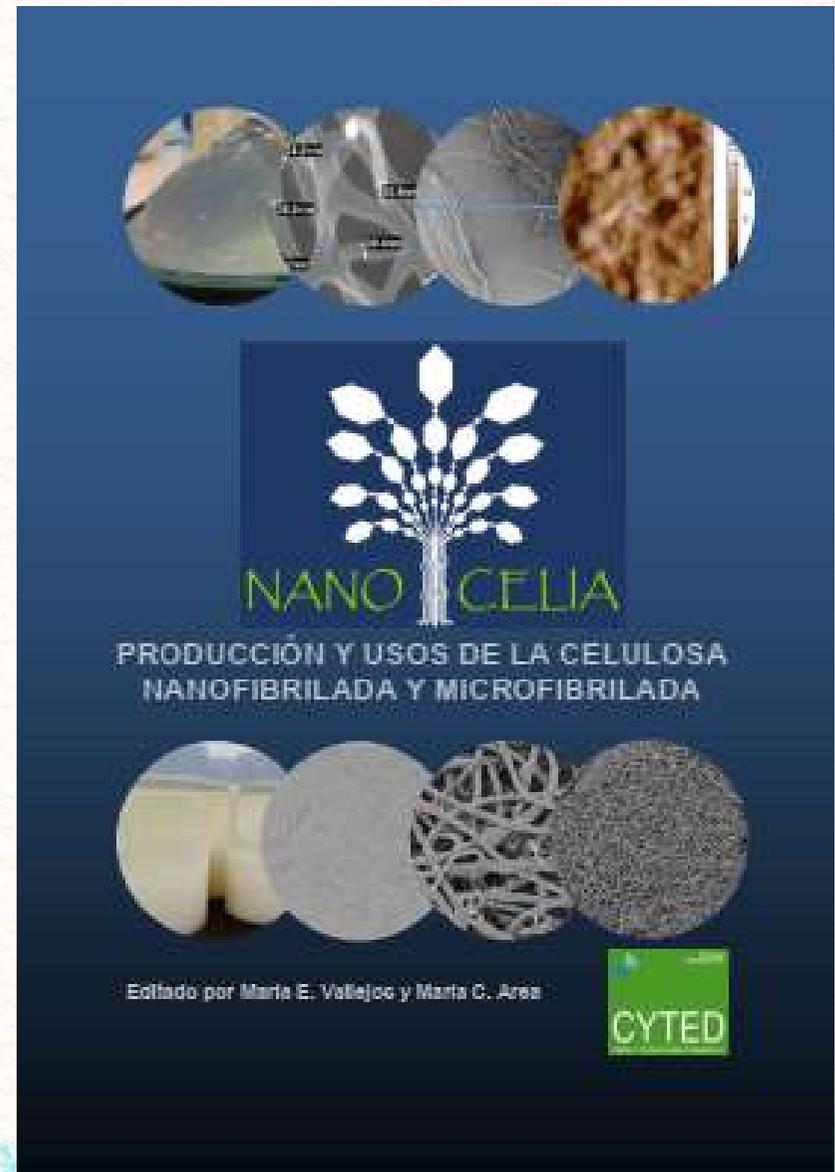
Región cristalina

PRODUCCIÓN Y USOS DE LA CELULOSA NANOFIBRILADA Y MICROFIBRILADA

Editado por:

María Evangelina Vallejos

María Cristina Area

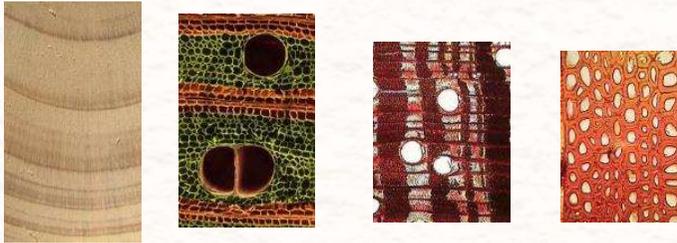




<http://www.imam-conicet.gob.ar/>
<http://procyp.unam.edu.ar/>

Programa de Celulosa y Papel (PROCYP)

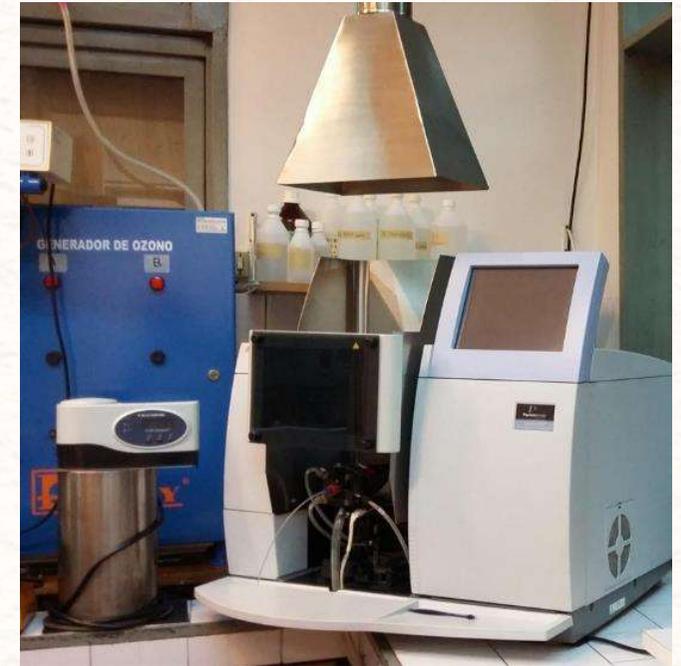
LABORATORIO DE MICROSCOPIA



LABORATORIO DE ANALISIS QUIMICO



LABORATORIO DE ANALISIS INSTRUMENTAL



LABORATORIO DE BIOTECNOLOGIA



LABORATORIO DE NANOTECNOLOGIA



LABORATORIO DE PREPARACIÓN DE PULPA



LABORATORIO DE ENSAYOS FÍSICOS



PROCYP

- **Investigación:** Biorrefinería. Materias primas fibrosas. Tecnologías limpias de pulpado y blanqueo. Química de la madera. Compuestos de madera y plástico. Reciclado de papel.
- **Enseñanza:** Cursos de doctorado. Maestría en Ciencia y Tecnología de Materiales Fibrosos. Cursos de pulpa y papel en Ingeniería Química y Tecnicatura Universitaria en Celulosa y Papel. Cursos virtuales para la industria.
- **Trabajos para la industria:** Trabajos de investigación y desarrollo. Servicios técnicos.

Contacto

- Directora PROCYP :
 - Dra. Maria Cristina Area
- Dirección:
 - Felix de Azara 1552 - 3300 – Posadas - Misiones - Argentina
- TE/Fax:
 - +54-376-4422198
- Email:
 - cristinaarea@gmail.com

Integrantes Línea Biorrefinería

Directora

Ph.D. María
C. Area



Investigadores



Dr. Fernando
Felissia



Dra. María E.
Vallejos



M.Sc. Dora
Bengoechea

Becarios posdoctorales



Dra. Laura
Covinich



Dra. Nanci
Ehman



Dr. Nicolás
Clauser



Dra. Julia
Kruyenisk
i

Estudiantes doctorado



Ing. Rocío
Cardozo



Ing. Carolina
Mendieta



Ing. Giselle
González



Ing. Camila
Imlauer



M.Sc. Julieta
Benítez



Ing. Juan
Dominguez



Misiones ARGENTINA



<http://sevensnaturalwonders.org/iguassu-falls-pictures/>



GRACIAS POR SU
ATENCIÓN!