

## Κεφάλαιο 6 – Υδατάνθρακες

### Σύνοψη

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται όλοι οι βασικοί υδατάνθρακες, που χρησιμοποιούνται ως πηγές χημικών προϊόντων. Αυτοί είναι τα σάκχαρα, π.χ. γλυκόζη, το άμυλο, η κυτταρίνη, τα υδατανθρακικά κόμματα πρωτίστως και δευτερευόντως τα διάφορα παράγωγα υδατανθράκων, π.χ. πεντοζάνες που υπάρχουν σε διάφορα γεωργικά προϊόντα. Το άμυλο είναι από τα σημαντικότερα συστατικά του φυτικού βασιλείου και βρίσκεται σε διάφορους φυτικούς ιστούς. Αποτελείται από δύο διακριτά πολυμερή, την αμυλόζη και την αμυλοπηκτίνη με δομικές μονάδες γλυκόζης. Η κυτταρίνη είναι κύριο συστατικό των τοιχωμάτων των φυτικών κυττάρων και βρίσκεται σε όλα τα φυτά με δομικές μονάδες γλυκόζης αλλά με διαφορετικό τρόπο σύνδεσης των μονάδων της γλυκόζης. Υδατοδιαλυτά παράγωγα της κυτταρίνης είναι οι αιθέρες της και μη υδατοδιαλυτά παράγωγα διάφοροι εστέρες της, όπως οξική κυτταρίνη.

### Προαπαιτούμενη γνώση

Για να γίνει κατανοητό το κεφάλαιο αυτό χρειάζονται γνώσεις από την οργανική χημεία σχετικές με τους υδατάνθρακες, καθώς και στοιχεία χημικών διεργασιών.

Οι κυριότεροι υδατάνθρακες που χρησιμεύουν ως πηγές χημικών προϊόντων είναι οι εξής: τα σάκχαρα, π.χ. γλυκόζη, το άμυλο, η κυτταρίνη, τα υδατανθρακικά κόμματα πρωτίστως και δευτερευόντως διάφορα παράγωγα υδατανθράκων, π.χ. πεντοζάνες από τις οποίες προκύπτει η φουρφοουράλη.

### 6.1. Σάκχαρα

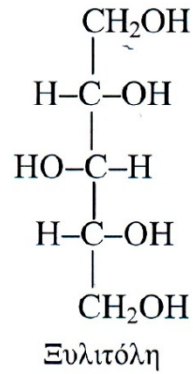
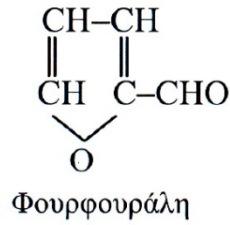
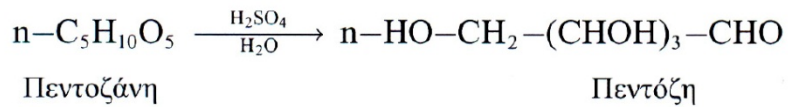
#### 6.1.1. Γλυκόζη

Η γλυκόζη μετατρέπεται με οξείδωση σε γλυκονικό οξύ με αναγωγή σε σορβιτόλη και με εστεροποίηση σε α-μεθυλογλυκοζίτη (σχήμα 6.1).

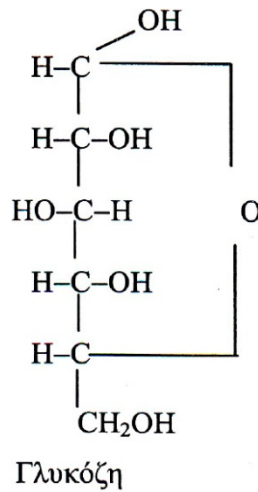
Το γλυκονικό οξύ χρησιμοποιείται ως πρόσθετο τροφίμων ενώ ο μεθυλογλυκοζίτης στις αλκυδικές ρητίνες. Η σορβιτόλη είναι η πρώτη ύλη για τη σύνθεση της βιταμίνης C και των αλκυδικών ρητινών.

#### 6.1.2. Πεντόζες - φουρφοουράλη

Σε διάφορα γεωργικά υποπροϊόντα, π.χ. στάχυα, πίτυρα, ρόκες καλαμπόκια, κ.λ.π., υπάρχουν οι πεντοζάνες, που είναι ανυδρτικά παράγωγα των πεντοζών, από τις οποίες με αφυδάτωση με υδροχλωρικό ή θειικό οξύ προκύπτει η φουρφοουράλη. Αυτή χρησιμοποιείται ως εκλεκτικός διαλύτης στο διαχωρισμό βουταδιενίου-βουτενίων-βουτανίου, ανάγεται σε φουρφοουρυλική αλκοόλη και μετατρέπεται με αποκαρβονυλίωση και υδρογόνωση σε τετραϋδροφουράνιο-διαλύτης κ.λ.π.



(6.1.1)

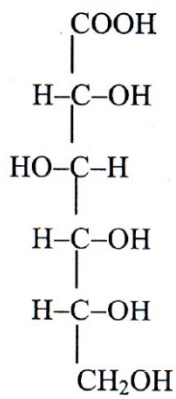


[O] ↓

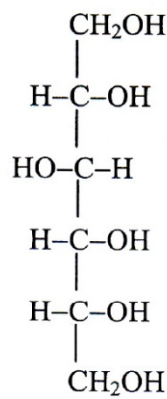
↓ [H]

↓ CH<sub>3</sub>OH

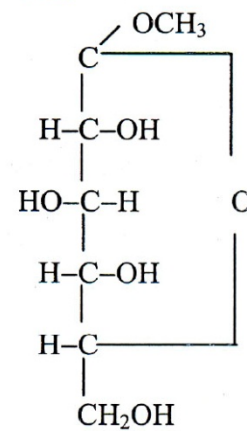
HCl



Γλυκονικό οξύ



Σορβιτόλη



α-μεθυλο-γλυκοζίτης

### **Σχήμα 6.1** Αντιδράσεις της γλυκόζης.

Επίσης, από τις πεντοζάνες, με υδρόλυση με βρασμό με αραιό θειικό οξύ, προκύπτει η πεντόζη ξυλιτόλη, η οποία χρησιμοποιείται ως γλυκαντική ύλη για διαβητικούς σε διάφορα διαιτητικά προϊόντα.

## **6.2. Άμυλο**

Το άμυλο είναι από τα σημαντικότερα συστατικά του φυτικού βασιλείου και βρίσκεται σε όλους τους φυτικούς ιστούς. Αποτελείται από δύο διακριτά πολυμερή, την αμυλόζη και την αμυλοπηκτίνη με δομικές μονάδες γλυκόζης.

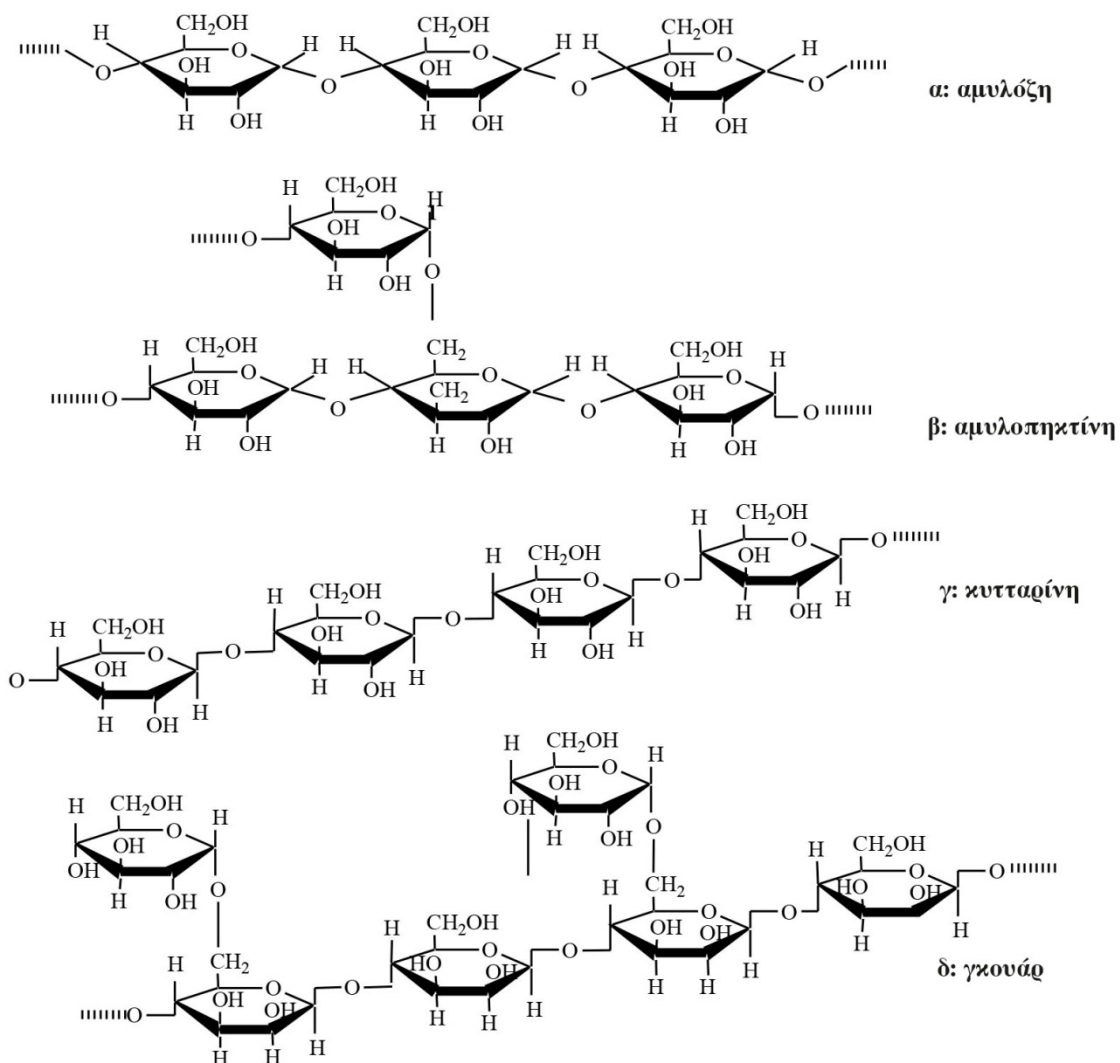
Η αμυλόζη έχει μοριακό βάρος  $10^4 - 10^6$  και  $\alpha$ -1,4-γλυκοζιτικούς δεσμούς ενώ η διακλαδισμένη αλυσίδα αμυλοπηκτίνη (75%) έχει πολύ μεγαλύτερο μοριακό βάρος ( $10^5 - 10^7$ ) και  $\alpha$ -1 6-γλυκοζιτικούς δεσμούς (σχήμα 6.2).

Το άμυλο χρησιμοποιείται για κόλλες και κολλάρισμα υφασμάτων και χάρτου. Μπορεί, επίσης, να τροποποιηθεί χημικά. Με όξινη υδρόλυση μετατρέπεται σε γλυκόζη ή αμυλοσάκχαρο και με αντίδραση με αιθυλενοξειδίο μετατρέπεται σε υδροξυαιθυλάμυλο, το οποίο χρησιμοποιείται για επικάλυψη χάρτου. Με αντίδραση με κατιονικές ενώσεις μετατρέπεται σε «κατιονικό άμυλο», το οποίο προσδίδει μεγαλύτερη αντοχή στα προϊόντα χάρτου.

## **6.3. Κυτταρίνη**

Η κυτταρίνη είναι κύριο συστατικό των τοιχωμάτων των φυτικών κυττάρων. Βρίσκεται σε όλα τα φυτά, το ξύλο και τις φυτικές ίνες μαζί με άλλες ουσίες, όπως λιγνίνη, ημικυτταρίνες, πηκτίνη, λιπαρά οξέα κ.λ.π. Αποτελεί το 30% περίπου της φυτικής ύλης και είναι ένα γραμμικό πολυμερές με δομική μονάδα τη γλυκόζη αλλά με  $\beta$ -1,4-γλυκοζιτικούς δεσμούς (σχήμα 6.2). Αυτοί κάνουν το μόριο της κυτταρίνης πολύ δύσκαμπτο και σκληρό σε σχέση με την αμυλόζη, που διαθέτει  $\alpha$ -1,4-γλυκοζιτικούς δεσμούς, και την υδρόλυσή της πιο δύσκολη από το άμυλο.

Η κυτταρίνη παράγεται, κυρίως, από το ξύλο στη χαρτοποιία ή από υπολείμματα βαμβακιού στη λίντερ που είναι υψηλής καθαρότητας κυτταρίνη για τη χημική βιομηχανία. Η κύρια χρήση της είναι για την παραγωγή χάρτου και ινών ενώ τα παράγωγά της διακρίνονται σε υδατοδιαλυτά και μη-υδατοδιαλυτά (πίνακας 6.1).



Σχήμα 6.2 Δομές αμόλου κυτταρίνης και γκουάρ.

α: αμυλόζη, β: αμυλοπηκτίνη, γ: κυτταρίνη, δ: γκουάρ.

<i>ΥΔΑΤΟΔΙΑΛΥΤΑ</i>	
Cell-O-CH <sub>3</sub>	Μεθυλοκυτταρίνη
Cell-O-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	Υδροξυαιθυλοκυτταρίνη
Cell-O-CH <sub>2</sub> -COONa	Καρβοξυμεθυλοκυτταρίνη (άλας Na)
Cell-O-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N	Διαιθυλαμιναιθυλοκυτταρίνη
<div style="display: inline-block; vertical-align: middle;"> <math>\begin{array}{l} \nearrow \text{C}_2\text{H}_5 \\ \searrow \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}</math> </div>	
<i>ΜΗ ΥΔΑΤΟΔΙΑΛΥΤΑ</i>	
Cell-O-COCH <sub>3</sub>	Οξική κυτταρίνη
Cell-O-NO <sub>2</sub>	Νιτρική κυτταρίνη
Cell-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Αιθυλοκυτταρίνη
Cell-O-COC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Προπιονική κυτταρίνη

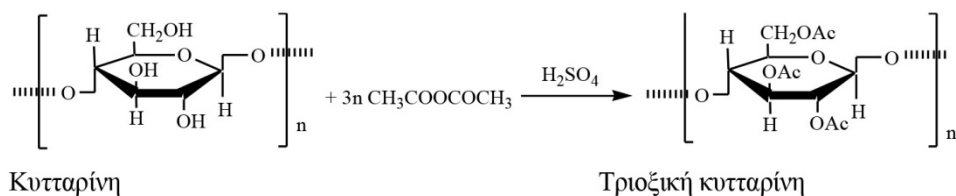
**Πίνακας 6.1** Παράγωγα της κυτταρίνης (Cell-OH).

Υδατοδιαλυτά παράγωγα της κυτταρίνης είναι οι αιθέρες της μεθυλο-, υδροξυαιθυλο-, το άλας με νάτριο της καρβοξυμεθυλοκυτταρίνης και η διαιθυλαμινοαιθυλο-κυτταρίνη. Η τελευταία χρησιμοποιείται σε κατιονικά μέσα για μαλάκωμα βαμβακερών ειδών (softener) και οι τρεις πρώτες ως μέσα αύξησης του ιξώδους (thickening agents) και κολλοειδή (σταθεροποιητές γαλακτωμάτων). Έτσι, χρησιμοποιούνται σε υδατικά πλαστικά χρώματα, όπως διασπορά πιγμέντων, αδιάλυτα χρώματα, μελάνες, κόλλες, τρόφιμα, όπως παγωτά κλπ. το άλας νατρίου της καρβοξυμεθυλοκυτταρίνης (CMC) χρησιμοποιείται στα ανιονικά απορρυπαντικά για συγκράτηση του ρύπου σε αιώρημα και παρεμπόδιση της επαναπόθεσής του στην ίνα, στο φινίρισμα υφασμάτων και χάρτου (προστατευτική επικάλυψη) κ.ά.

Τα σημαντικότερα μη-υδατοδιαλυτά παράγωγα της κυτταρίνης είναι οι εστέρες της νιτρικής και τριοξικής κυτταρίνης.

Η νιτρική κυτταρίνη λαμβάνεται με εστεροποίηση της κυτταρίνης με οξύ νιτρώσεως σε χαμηλή θερμοκρασία (30°C) και μικρό χρόνο (25min). Χρησιμοποιείται ως άκαπνη πυρίτιδα και αναλόγως του βαθμού νιτρώσεως χαρακτηρίζεται ως στρατιωτική πυρίτιδα (N=13,5%, guncotton) ή βαμβακοπυρίτιδα (N=12,6%). Με μικρότερο βαθμό νιτρώσεως (2-NO<sub>2</sub>/γλυκόζη, N=11, 8-12,3%) χρησιμοποιείται σε βερνίκια επίπλων ή ως κολλοδιοβάμβακας (N=10,7-11,2%) για κινηματογραφικές ταινίες και φωτογραφικά φιλμ. Η τρινιτροκυτταρίνη, πλαστικοποιημένη με καμφορά, δίνει ένα θερμοπλαστικό υλικό, τον «κελλουοΐτη», που χρησιμοποιείται σε σκελετούς γυαλιών, κουμπιά κ.ά.

Η τριοξική κυτταρίνη παράγεται με ακετυλίωση της κυτταρίνης, με μίγμα οξικού οξέος-οξικού ανυδρίτη (1:1). Με μερική υδρόλυση προκύπτει η οξική κυτταρίνη (~2.5 ακετυλοομάδες/δομική μονάδα γλυκόζης), διαλυτή σε ακετόνη που χρησιμοποιείται ως μορφοποιημένο πλαστικό ή νηματοποιείται και χρησιμοποιείται ως υφάνσιμη ίνα.



(6.3.1)

Η προπιονική κυτταρίνη χρησιμοποιείται για την κατασκευή φιλμ και ως πρόσθετο σε βερνίκια ενώ η αιθυλοκυτταρίνη σε επιστρώματα και πλαστικά.

Με κατεργασία κυτταρίνης με διθειάνθρακα σε ισχυρά αλκαλικό περιβάλλον προκύπτει η ξανθογονική κυτταρίνη με 0.5-0.6 ξανθογονικές ομάδες / δομική μονάδα γλυκόζης. Το διάλυμα αυτό είναι γνωστό ως «βισκόζη». Με εξώθησή του σε λουτρό θειικού οξέος, αναγεννιέται η κυτταρίνη είτε ως ίνα (ραιγιόν βιοκόζης) είτε ως φιλμ (σελλοφάν).

Αναγεννημένη κυτταρίνη μπορεί, επίσης, να προκύψει με διάλυση κυτταρίνης από ξυλοπολτό ή ινίδια βαμβακιού (λίντερ) σε αμμωνιακό διάλυμα οξειδίου του χαλκού και υγρή νηματοποίησή του σε λουτρό θειικού οξέος, όπως και η βισκόζη (ραιγιόν χαλκοαμμωνιάς) [1].

## 6.4. Κόμμεα

Αυτά είναι υδατανθρακικά πολυμερή, όπως το άμυλο και η κυτταρίνη, με τη διαφορά ότι η δομική μονάδα τους είναι σάκχαρο διαφορετικό της γλυκόζης. Το μοριακό βάρος των κόμμεων κυμαίνεται μεταξύ 200.000 – 300.000. Το γκουάρ (σχήμα 6.2. δ), είναι ένα τυπικό κόμμι με δομική μονάδα τη μαννόζη, 1,4-γλυκοζιτικούς δεσμούς και μία μονάδα γαλακτόζης ως υποκατάστατη σε κάθε δεύτερη μονάδα μαννόζης.

Άλλα συνήθη κόμμεα είναι: η καραγενάνη, αγάρ, πηκτίνη, ζελατίνη κλπ. Όλα έχουν χαρακτηριστικές ιδιότητες με μικρές διαφορές μεταξύ τους. Συνήθως, οι εμπορικά σημαντικές διαφορές τους αφορούν τις διαφορετικές ρεολογικές ιδιότητες των υδατικών διασπορών τους. Είναι προέλευσης είτε φυτικής είτε ζωικής, όπως η ζελατίνη, ή είναι προϊόντα ζύμωσης, όπως η ξανθάνη.

Τα κόμμεα μπορούν να τροποποιηθούν χημικά με σημαντικότερα τα καρβοξυμεθυλο, -υδροξυπροπυλο- και διαιθυλαμινοαιθυλο- παράγωγα, όπως η κυτταρίνη.

Τα κόμμεα έχουν ευρύτατες χρήσεις, π.χ. το γκουάρ χρησιμοποιείται στην επεξεργασία του χαρτιού ως πυκνωτικό υλικό, πολύ ισχυρότερο του αμύλου. Το καρβοξυμεθυλο-γκουάρ (ανιονικό) χρησιμοποιείται ως βοηθητικό (binder) σε πάστες τυποβαφής κ.λ.π. [2-4].

## Βιβλιογραφία/Αναφορές

1. Lewin, S.B. & Menachen, S. (1984). *Handbook of Fiber Science and Technology*. New York: Marcel Dekker
2. Wittcoff, H.A. & Reuben, B.G. (1980). *Industrial Organic Chemicals in Perspective*. New York: Wiley & Sons.
3. Κεχαγιόγλου, Α.Χ. (1984). *Βιομηχανική Οργανική Χημεία: I Αρωματικές Ενώσεις*. Θεσσαλονίκη: ΑΠΘ.
4. Κεχαγιόγλου, Α.Χ. (1995). *Βιομηχανική Οργανική Χημεία*. Θεσσαλονίκη: ΑΠΘ.