

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

"ESCOLA SUPERIOR DE AGRICULTURA "LUIZ DE QUEIROZ"

DEPARTAMENTO DE AGROINDÚSTRIA, ALIMENTOS E NUTRIÇÃO

AULA: MONO E DISSACARÍDEOS - PROPRIEDADES DOS AÇUCARES

O LANC ONLINE

Profª Marília Oetterer

ESALQ/USP
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA AGROINDUSTRIAL
AULA: MONO E DISSACARÍDEOS - PROPRIEDADES DOS AÇÚCARES

Marília Oetterer

1. INTRODUÇÃO

Em alimentos, os carboidratos atuam basicamente como agentes de sabor (doçura) agentes de escurecimento (reações das carbonilas provenientes dos carboidratos) e agentes formadores de goma, influenciando na textura dos alimentos.

As propriedades dos açúcares estão diretamente relacionadas com a estrutura química deles e portanto é com base nelas que é possível escolher qual açúcar ou carboidrato será utilizado para a fabricação de um determinado alimento.

A indústria confeitaria e a indústria processadora de frutas utilizam as propriedades dos açúcares e as reações de escurecimento; a indústria de alimentos em geral emprega as propriedades do amido, sem as quais seria impossível a obtenção da textura desejada nos alimentos.

A bioquímica de carboidratos está bem desenvolvida, principalmente quanto à obtenção de amidos especiais que se destinam a fins industriais específicos.

Os carboidratos são os nutrientes mais largamente consumidos. Ou na forma de açucarados naturais como o mel e as frutas, de açucarados propriamente ditos como o açúcar comercial nas várias formas, de alimentos elaborados a base de açúcar, como geléias, doces, caramelos, balas, glacês; de alimentos elaborados com adição de açúcar como bombons, sorvetes, leite condensado, biscoitos, bolos, pudins e refrigerantes. Na forma de amiláceos são consumidos o arroz, o milho, a mandioca, a batata e ainda os amiláceos propriamente ditos como a maizena e as farinhas. Os alimentos elaborados com amido são as massas em geral, o pão, o macarrão, os biscoitos, a cerveja e os enlatados em geral.

Grupos de alimentos glucídicos - açucarados

a) Alimentos naturalmente açucarados:

Mel

Caldo de cana

Beterraba

Frutas

Batata doce

b) Alimentos açucarados propriamente ditos:

Açúcar cristal
Açúcar refinado
Açúcar "candy"
Açúcar demerara
Açúcar bruto
Melaço
Mel
Xarope de milho
Rapadura
Melado

c) Alimentos elaborados a base de açúcar:

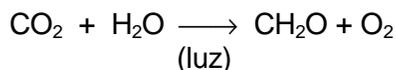
Caldas (xarope)
Geléias
Doces em massa
Caramelos
Balas
Glacês
"Fondant"
"Mashmallow"
Frutas cristalizadas

d) Alimentos elaborados com adição de açúcar:

Bombons
Sorvetes
Compotas
Leite condensado
Biscoitos doces
Bolos
Pudins
Refrigerantes
Licores
Gelatina
Roscas e pães doces

2. BIOGÊNESE DOS AÇÚCARES

A origem do nome carboidratos, ou seja, carbonos hidratados, se deve ao produto da reação de fotossíntese. Assim, as plantas se utilizam do CO_2 e da H_2O , na presença de luz para produzir "carbonos com água" ou carbonos hidratados. A reação clássica da fotossíntese,



pode ser definida como a redução do dióxido de carbono a carboidrato, uma vez que o hidrogênio da água é usado para reduzir o CO_2 e o oxigênio é desprendido como um gás.

Os produtos da fotossíntese são a D-glucose (6 carbonos) e os polímeros dela.

A equação de fotossíntese pode então ser escrita:



Sendo a energia estocada em 1 mol de glicose = 675 calorias. A taxa de conversão CO_2 : carboidratos é próxima à unidade, principalmente para plantas em crescimento.

A energia pode ser bioquimicamente revertida na respiração e na glicólise. O total de energia capturada pode ser acumulada na forma de polímeros de glicose, ou seja, amido.

3. DEFINIÇÃO DE CARBOIDRATOS

Carboidratos ou carbonos hidratados, ou glícides são substâncias formadas de C, H e O_2 na proporção de 1:1, C e H_2O , de fórmula geral $\text{C}_m (\text{H}_2\text{O})_n$.

A definição completa será feita ao final do item 4.7.

4. CLASSIFICAÇÃO DOS AÇÚCARES

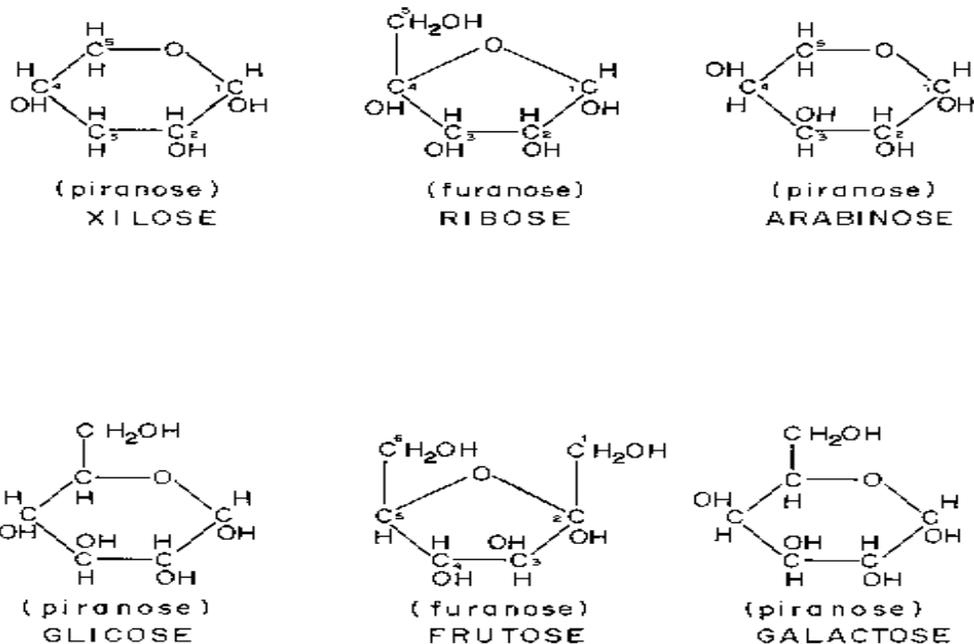
4.1. Monossacarídeos - $\text{C}_m(\text{H}_2\text{O})_n$ onde $m = n$.

Podem ter 3, 4, 5 ou 6 átomos de carbono. Se $m = 3$ são trioses como o gliceraldeído, o ácido acético e os metabólitos intermediários da glicólise como os componentes fosforilados e das vias "Embden - Meyerhof Parnas".

Se $m = 4$ são tetroses, $m = 5$, pentoses e $m = 6$, hexoses.

Pentoses: $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$. Exemplos: a xilose (presente na madeira e nas sementes de algodão), ribose e arabinose (unidade formadora das gomas). São isômeros, cuja fórmula

estrutural é tridimensional, mas podem ser escritos em um plano. São anéis de 5 (furanose) ou 6 (piranose) membros e com ligação hemiacetalica.



Hexoses: $C_6H_{12}O_6$ = glicose, frutose e galactose, que são isômeros também.

A **glicose** é o açúcar básico. Também chamado de "grape sugar", açúcar de amido, xarope de milho e Dextrose (nome comercial). É natural na uva, 6,87%; na cereja, 6,49%; na couve, 2%; no melão, 2,56% e no alho, 2%.

A frutose ou levulose é natural da uva, 7,84%; cereja, 7,38%; maçã, 6%; pera 6,77% e melão, 3,54%, etc.

A fórmula conformacional, ou conformação no espaço da glicose pode ser vista na figura em anexo. O traço fino está no plano do papel. As letras α e β indicam a posição do grupo hidroxila pertencente ao carbono anomérico da glucopiranose.

A configuração para a α -glicose é cis, e para a β é trans. A primeira reage instantaneamente com ácido bórico e a segunda após sofrer mutarrotação.

Um dos isômeros a α -D-glicopiranose é cristalino e se repetida a unidade dará o amido e o glicogênio. Outra forma a β -D-glicopiranose é o açúcar encontrado em pigmentos de plantas e a unidade formadora da celulose.

FISHER mediu por ressonância a configuração espacial da cadeia aberta. Resultou uma configuração em zig-zag devido aos ângulos de $109^{\circ}28'$ das ligações covalentes entre os carbonos contíguos.

Observando a fórmula aberta, na figura, pode-se definir mais facilmente os isômeros enantioméricos ou de espelho que são indicados pela letra D (se estiver à direita o grupamento hidroxila mais longe do carbono anomérico) e pela letra L, se à esquerda.

Uma glicose pode ser α -D ou α -L e β -D ou β -L.

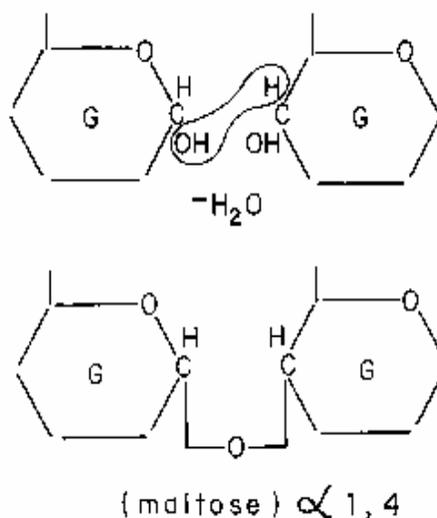
Essa conformação em espelho na forma cíclica pode ser vista na figura, para a β -D e β -L glucopirranose.

Outras formas isoméricas para a β -D-glucopirranose podem ser vistas nas figuras. Este é o açúcar mais distribuído na natureza.

4.2. Dissacarídeos

Fórmula geral: $C_m (H_2O)_n$ onde $n = m - 1$. Ao se unirem 2 monossacarídeos, perdem uma molécula de água. Então $m = 12$ e $n = 11$.

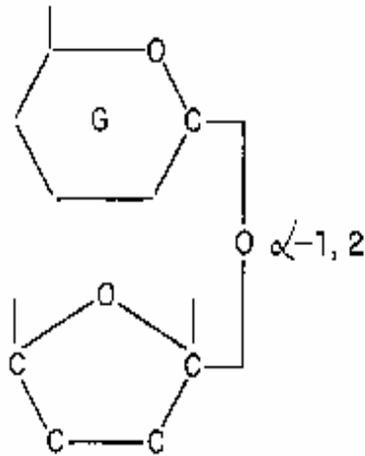
$C_{12} H_{22} O_{11}$. Exemplos: maltose (glicose + glicose)



A ligação hemiacetálica entre os Carbonos 1 e 4 é a ligação glicosídica α -1,4.

Lactose = glicose + galactose e ligação α -1,4.

Sacarose = glicose + frutose e ligação α -1,2.



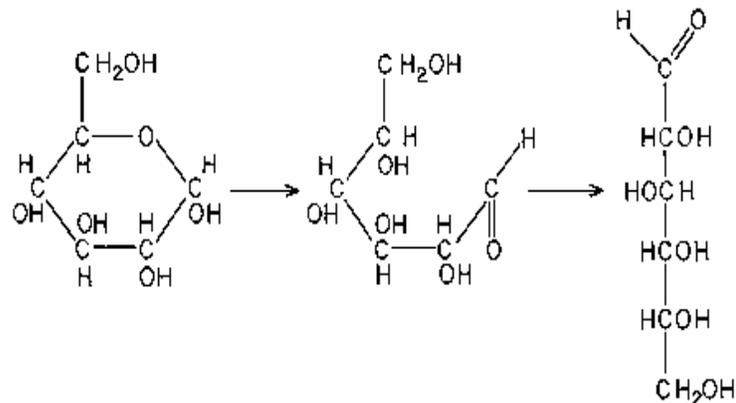
A maltose é obtida por hidrólise do amido de cereais e tubérculos e é natural na uva, 2,2%.

A única fonte de lactose é o leite, 5%.

A sacarose é natural em pêssego, 7%; abricó, 5,8%; beterraba, 6,11%; cenoura, 4,2% e melão, 5,7%. É extraída da cana de açúcar, que pode conter de 14 a 24% de sacarose.

4.3. Açúcar redutor

Na natureza os mono e dissacarídeos aparecem na forma estável que é a forma de anel, porém, são potencialmente ativos. Se rompermos a ligação hemiacetálica por efeito de um álcali, por exemplo, o anel se rompe e a molécula fica aberta e com um grupamento redutor. Partindo da glicose:



Assim a glicose é passível de reagir, ou capaz de ser oxidada.

A glicose aldeído tem as propriedades químicas e reações de um aldeído. Participa das reações de escurecimento não enzimático.

A glicose em alimentos alcalinos tem o anel rompido e reage.

Para produção de açúcar, a presença de glicose e frutose (redutores) no caldo não é desejada e sim, a sacarose.

Para produção de álcool é interessante a glicose porque a levedura ataca-a diretamente.

No caldo de cana o anel é fechado e é chamado de redutor (potencial). No caldo de frutas para geléia também.

A galactose também é redutora com 1 grupamento aldeídico e a frutose com 1 grupamento cetônico no C₂.

São também açúcares redutores a maltose e a lactose. Porém, a sacarose não tem caráter de açúcar redutor porque os grupamentos aldeídicos do C₁ da glicose e cetônico do C₂ da frutose estão bloqueados pela ligação glicosídica α -1,2 (ligação nos 2 carbonos anoméricos). Precisa ser hidrolisada antes.

As propriedades do açúcar na forma redutora são diferentes das do açúcar na forma não redutora o que fará com que a utilização destes açúcares nos alimentos seja feita em função dessas propriedades. Veremos a seguir.

Para se determinar açúcares redutores presentes num determinado alimento ou em caldo de cana se utiliza a reação com solução de Fehling (tartarado cúprico alcalino). Promove-se o rompimento da cadeia com um álcali. O açúcar redutor reduz o íon cúprico a óxido cuproso dando um precipitado vermelho. A solução de Fehling (ácido tartárico + cupritartarato + NaOH =

tartarato cúprico alcalino) é colocada em bureta e a solução de açúcar é titulada até descoloração, usando azul de metileno como indicador. E o método de "Lane & Eynon".

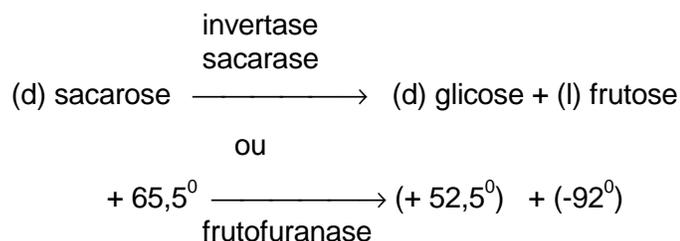
4.4. Açúcar invertido

A hidrólise da sacarose é feita pela enzima frutofuranase que rompe a sacarose liberando uma glicose e uma frutose. O açúcar não redutor passa a redutor.

O nome invertido se deve a uma propriedade física dos açúcares. Assim, conforme a capacidade desse açúcar de uma vez colocado em um polarímetro desviar a luz polarizada para a direita ou para a esquerda ele será dextrorrotatório ou (d) ou (+) ou será levulorrotatório ou (l) ou (-). Não confundir com formas isoméricas L e D. O plano de luz polarizada tem os lados direito e esquerdo girando num campo elétrico sobre um eixo de propagação de comprimento de onda.

A força de rotação ótica serve para a análise de açúcares. Uma solução de açúcar tem no polarímetro uma rotação específica, que depende da concentração do açúcar, da temperatura e do comprimento de onda da luz.

Na reação, a sacarose que é um açúcar dextrorrotatório, ou seja, capaz de desviar a luz polarizada para a direita, da ordem de $+65,5^{\circ}$, após a hidrólise dará, uma glicose, também dextrorrotatória na base de $+52,5^{\circ}$ e uma frutose, que é levulorrotatória (desvio para a esquerda) da ordem de -92° . A estrutura do anel da D-frutose favorece a rotação para a esquerda (l). A somatória é negativa, então se diz que o açúcar inverteu o ângulo de rotação. No polarímetro é possível, então, determinar se o açúcar foi invertido. A enzima recebe o nome de invertase.



A inversão da sacarose pode ser obtida por efeito químico. Na indústria, o uso de ácidos deixa mais barato o processo, mas o uso de enzimas permite mais rapidez. Normalmente, a obtenção industrial de glicose pode ser feita: a) por aquecimento de xarope (sacarose em solução) com adição de ácido; b) a frio, com adição de ácido forte; c) usando enzimas sem aquecimento elevado, até $80-90^{\circ}\text{C}$.

A velocidade da reação depende da condutividade elétrica e da afinidade química do ácido. Os ácidos mais usados são: hidrolórico, fosfórico, cítrico, málico e acético.

Para se produzir o açúcar invertido, toma-se como base a força de ionização do ácido, fixando o HCl = 100.

Inverting power of acids

| Acid | Inverting Power |
|--------------------------------|-----------------|
| Hbr | 111.4 |
| Hcl | 100.0 |
| HNO ₃ | 100.0 |
| H ₂ SO ₄ | 53.6 |
| Oxalic | 18.57 |
| H ₃ PO ₄ | 6.21 |
| Tartaric | 3.00 |
| Citric | 1.72 |
| Lactic | 1.07 |
| Acetic | 0.40 |

Source: California and Hawaiian Sugar Co.

Também é preciso conhecer o produto final onde será usado o açúcar invertido para mais compatibilidade deste com o produto. Assim, os ácidos cítrico e fosfórico são componentes de bebidas.

O hidrocloreto tem alta força de inversão e pode ser neutralizado com hidróxido de sódio produzindo H₂O + HCl, o que não afeta o sabor.

Método rápido: Açúcar (4,54 kg) + ácido tartárico (4,54 g) + água (1,9 l). Aquecer 30 min. a 100°C. Neutralizar com bicarbonato de sódio (5,10 g) dissolvido em água. Produção = 4,2 l com 74,15% de sólidos (glutex = nome comercial).

4.5. Outros açúcares

A maioria dos açúcares é classificada como aldoses e cetoses devido à presença destes grupamentos na forma hemiacetálica ou livre. Além dessas formas temos: aminoaçúcares, deoxiaçúcares, açúcar acetilado, açúcar metilado, açúcar ácido, glicosídeos, açúcar anidro (ágar) e açúcar álcool (sorbitol).

4.6. Oligossacarídeos

A partir de 2 ou 3 até 10 átomos de carbono. Exemplos: rafinose (∞ galactose + ∞ glicose + β frutose) e estaquiose (∞ galactose + ∞ galactose + ∞ glicose + β frutose).

Atualmente os químicos estão substituindo estes nomes por outros que revelem a estrutura.

4.7. Polissacarídeos

Carboidratos de fórmula geral $[C_6(H_2O)_5]^n$. Cada vez que 2 monossacarídeos se unem, há perda de uma molécula de água. Exemplos: amido, celulose (homopolissacarídeos). Pectinas e gomas (heteropolissacarídeos).

Pode-se completar a definição de carboidratos do item 3:

São polihidroxialdeídos e/ou polihidroxicetonas unidos por ligações hemiacetálicas ou ligações glicosídicas que possuem configuração tridimensional e quando ativos atuam como agentes redutores.

5. PROPRIEDADES DOS AÇÚCARES

5.1. Doçura relativa

Os açúcares conferem sabor doce aos alimentos, é uma propriedade intrínseca.

A sensação de doçura é sentida na região da extremidade da língua (sal e acidez laterais e amargo no fundo). Alguns açúcares como a β -D-manose são amargos. O sabor deles pode mascarar a doçura quando presentes em misturas. O mesmo pode ocorrer com o sal e a acidez de um alimento.

A doçura relativa é uma propriedade intrínseca e subjetiva. Em análise sensorial treina-se os degustadores segundo a capacidade de percepção e elabora-se uma escala.

Concentrações mínimas para serem detectados: sacarose 0,01 M (0,3%), glicose 0,037 M (0,07%) e frutose 0,012 M (0,2%).

A sacarose usada para adoçar os alimentos, recebe o grau 1 ou 100, nas escalas elaboradas subjetivamente, por análise sensorial.

Relative sweetness of various substances in solutions of moderate intensity

| Substance | Sweetness rating (citation numbers in parentheses) |
|--|--|
| Saccharin | 675(3), 306.0(6) |
| Dulcin | 265(3), 90.7(6) |
| Calcium cyclamate | 33.8(6) |
| Fructose | 1.16(1), 1.15(2.6) |
| Sucrose | 1.00 |
| Glycerol | 0.54(6), 0.77(1) |
| α -Glucose | 0.64(6) |
| α,β -Glucose(equilibrium mixture) | 0.79(2), 0.76 (5), 0.68(1), 0.65(4), 0.61(6) |
| Galactose | 0.67(1), 0.59(6) |
| D-mannose | 0.59(6) |
| Maltose | 0.47(2), 0.46(6) |
| Lactose | 0.38(1), 0.30(6) |

(1)Cameron (1947); (2) Dahlberg and Penczek (1941); (3) Gilman and Hewlett (1929); (4) Lichtenstein (1948); (5) MacLeod (1952) and (6) Schutz and Pilgrim (1957).

A Tabela acima alinha algumas substâncias em solução e o grau de doçura conforme alguns autores. Na escala de Schutz & Pilgrin, por exemplo, a frutose vale 1,15, a glicose 0,64, a lactose 0,30, os ciclamatos 33,8, a dulcina, 90,7 e a sacarina 306,0. Nestas escalas, a temperatura influi na doçura sendo o padrão 35-50°C.

O leite é levemente doce, possui 5% de lactose com poder adoçante de 30% (em relação à sacarose). Então, em cada 100 ml de leite temos 1,5 g de poder adoçante padrão (muito pouco perceptível).

O excesso de açúcar nos alimentos pode ser nauseante.

Os açúcares são aditivos alimentares (edulcorantes) usados indiscriminadamente, na maioria das vezes sem necessidade, mascarando o gosto natural dos alimentos, como ocorre com o leite e as frutas.

A ingestão de açúcar leva ao aumento do consumo de calorias e sacia a fome, porém, impede o consumo de outros nutrientes. O excesso de ingestão de açúcar acelera o metabolismo quanto à produção de insulina e provoca hipoglicemia aparente. (hiperglicemia verdadeira)

5.1.1. Fatores que afetam a doçura

Os alimentos são compostos de vários açúcares, e portanto, o grau de doçura é uma mistura deles.

Vários fatores afetam a doçura até mesmo a forma isomérica. Por exemplo, a mistura de α e β glicose, é levemente menos doce (0,61) do que a α glicose (0,64).

a) Sinergismo

Os açúcares quando misturados tem um efeito sinérgico na doçura do outro.

É o caso do mel, cujo poder adoçante é o resultante de: 34% de glicose, 41% de frutose e 2,4% de sacarose. O xarope de milho adoça o resultante do sinergismo entre (no caso de xarope de baixa D.E, equivalente em dextrose) 17% de glicose, 2% de frutose, 2,8% de sacarose, 8,7% de maltose. Ainda há na composição deste 29% de dextrinas que não são doces.

O mel é considerado mais doce do que o xarope de glicose comercial devido ao sinergismo dos açúcares do mel e da alteração química que este pode provocar nos alimentos.

Já o xarope de alta D.E, tem 70% de glicose; o mel tem aproximadamente 75% de açúcares redutores, sendo 41% de frutose que é mais doce do que a glicose.

O açúcar invertido, Gludex, possui cerca de 30% de glicose, 30% de frutose e 30% de sacarose. Só pela degustação é possível calcular o grau de doçura, pois este não é resultante só da soma na escala e sim do efeito sinérgico.

O efeito sinérgico também aparece quando se usa os realçadores de "flavor". O maltol é capaz de intensificar a doçura e dar a sensação de aveludado ao alimento.

O açúcar também é utilizado como melhorador de sabor na fabricação de maionese, catchup e molhos. Em alimentos ácidos minimiza a acidez, como pickles, doces e sucos.

b) Concentração

Doçura relativa de vários componentes comparativamente à sacarose (padrão). A doçura depende da concentração; é sempre uma propriedade relativa. Em relação à sacarose.

Por exemplo, há necessidade de solução a 15% de lactose para adoçar o mesmo que 5% de sacarose adoça.

E é necessário uma solução a 15% de galactose para adoçar o mesmo que 10% de sacarose. (ver figura em anexo)

c) Forma do açúcar

A variação da doçura também depende da forma, se o açúcar está em solução ou na forma cristalina. A a-D-glucose é bem mais doce, se cristalina.(ver quadro)

Os açúcares variam de sabor devido a sua propriedade intrínseca textural.

Efeitos de "corpo" nos alimentos. A sacarose tem forte efeito de encorpar. Em alimentos viscosos fica difícil detectar a doçura.

d) Temperatura

Quando aumenta a temperatura diminui a doçura relativa, mas pode aumentar a absoluta porque libera os sítios fornecedores do sabor doce da molécula.(ver figura)

5.2. Higroscopicidade

É a capacidade do açúcar na forma cristalina de absorver umidade da atmosfera e formar torrões, às vezes tão duros que prejudicam a sua utilização. Propriedade não desejável, ocorre com armazenamento mal feito. Empedramento.

Em atmosferas saturadas de umidade os açúcares se tornam facilmente hidratados, convém sempre secá-los em estufa antes de usá-los.

Os açúcares são mais higroscópicos quanto menor for o tamanho dos cristais devido à maior superfície de contato. O açúcar refinado é mais fácil de hidratar do que o açúcar cristal.

Açúcar exposto a uma determinada U.R. pode perder ou ganhar umidade em função dessa U.R. O mecanismo que governa o fenômeno é a pressão parcial de vapor da água no açúcar e a pressão parcial de vapor da água na atmosfera. A 2ª maior que a 1ª, o açúcar ganha umidade. Assim $P.P.V.A.Aç. > P.P.V.A.At.$ é o que deve ocorrer.

Pressões em equilíbrio = UE. Pode-se construir isotermas de umidade de equilíbrio.(ver figura)

A URE (umidade relativa de equilíbrio) está associada ao empedramento.

Não exceder 60% de U.R. à temperatura de até 38°C em sacarose armazenada. Embalagens de papel duplo foram substituídas pelas de polietileno na indústria, para evitar a hidratação.

A umidade de açúcar permitida é de 0,15, mas como este é higroscópico, pode se alterar com aumento da atividade de água, A_w e com o desenvolvimento microbiano.

Sendo,

$$A_w = \frac{E.R.H.}{100}$$

A_w = umidade relativa de equilíbrio, em porcentagem.

Estes conceitos são importantes para produtos armazenados por muito tempo.

5.3. Solubilidade

Conforme a maior ou menor solubilidade do açúcar em água, ele pode ser escolhido para um determinado tipo de alimento industrializado. Todos açúcares são solúveis em água. Há variação de 30 a 80% na solubilidade.

5.3.1. Fatores que influem na solubilidade

a) Temperatura: a solubilidade de mono e dissacarídeos em água aumenta com a temperatura.

A frutose é a mais solúvel e a lactose a menos. É uma propriedade física e às vezes um açúcar ao ambiente pode se tornar insolúvel a um dado momento. As curvas de solubilidade variam; assim o gradiente de temperatura afeta bastante a solubilidade da lactose, da glicose e da maltose e menos a da sacarose.

Na figura em anexo, observa-se pela inclinação da curva, que a temperatura afeta mais a lactose, a glicose, a maltose, a frutose e a sacarose.

À temperatura ambiente, pela posição das curvas, a maior solubilidade é da frutose, seguida de sacarose, glicose, maltose e lactose.

A solubilidade da sacarose pura em água varia conforme se vê na tabela seguinte.

É importante saber a solubilidade para armazenar um xarope de sacarose para a indústria de refrigerantes. A armazenagem é feita a 66,5 - 68^o Brix e com ajuste do pH ácido para bebidas e refrigerantes. Convém manter este Brix para evitar crescimento microbiano.

Uma variação brusca de temperatura pode supersaturar a solução de açúcar e então ocorrer a cristalização. Este fato pode levar a erros no preparo de doces, como as rapadurinhas ou doce de leite em barras, pois o açúcar é adicionado na mistura a quente (a solubilidade é maior) e ao esfriar cristaliza.

Solubility of pure sucrose in water calculated for unit increments of temperature

| 1, Temp. °C | S, % Sucrose by weight (in Air) | Sucrose per 100 ml of water | 1, Temp. °C | S,% Sucrose by weight (in Air) | Sucrose per 100 ml of water | 1, Temp. °C | S, % Sucrose by weight (in Air) | Sucrose per 100 ml of water |
|-------------------|---|--------------------------------------|-------------------|--|--------------------------------------|-------------------|---|--------------------------------------|
| 0 | 64.40 | 180.9 | 30 | 68.18 | 214.3 | 60 | 74.20 | 287.6 |
| 1 | 64.47 | 181.5 | 31 | 68.35 | 216.0 | 61 | 74.42 | 291.0 |
| 2 | 64.55 | 182.1 | 32 | 68.53 | 217.7 | 62 | 74.65 | 294.4 |
| 3 | 64.63 | 182.7 | 33 | 68.70 | 219.5 | 63 | 74.87 | 297.9 |
| 4 | 64.72 | 183.4 | 34 | 68.88 | 221.4 | 64 | 75.09 | 301.5 |
| 5 | 64.81 | 184.2 | 35 | 69.07 | 223.3 | 65 | 75.32 | 305.2 |
| 6 | 64.90 | 184.9 | 36 | 69.25 | 225.2 | 66 | 75.54 | 308.9 |
| 7 | 65.00 | 185.7 | 37 | 69.44 | 227.2 | 67 | 75.77 | 312.5 |
| 8 | 65.10 | 186.6 | 38 | 69.63 | 229.2 | 68 | 76.00 | 316.6 |
| 9 | 65.21 | 187.5 | 39 | 69.82 | 231.3 | 69 | 76.22 | 320.6 |
| 10 | 65.32 | 188.4 | 40 | 70.01 | 233.4 | 70 | 76.45 | 324.7 |
| 11 | 65.43 | 189.3 | 41 | 70.20 | 235.6 | 71 | 76.68 | 328.8 |
| 12 | 65.55 | 190.3 | 42 | 70.40 | 237.8 | 72 | 76.91 | 333.1 |
| 13 | 65.67 | 191.3 | 43 | 70.60 | 240.1 | 73 | 77.14 | 337.4 |
| 14 | 65.79 | 192.3 | 44 | 70.80 | 242.5 | 74 | 77.36 | 342.8 |
| 15 | 65.92 | 193.4 | 45 | 71.00 | 244.8 | 75 | 77.59 | 346.3 |
| 16 | 66.05 | 194.5 | 46 | 71.20 | 247.3 | 76 | 77.82 | 350.9 |
| 17 | 66.18 | 195.7 | 47 | 71.41 | 249.8 | 77 | 78.05 | 355.6 |
| 18 | 66.32 | 196.9 | 48 | 71.62 | 252.3 | 78 | 78.28 | 360.4 |
| 19 | 66.45 | 198.1 | 49 | 71.83 | 254.9 | 79 | 78.51 | 365.3 |
| 20 | 66.60 | 199.4 | 50 | 72.04 | 275.6 | 80 | 78.74 | 370.3 |
| 21 | 66.74 | 200.7 | 51 | 72.25 | 260.3 | 81 | 78.96 | 375.4 |
| 22 | 66.89 | 202.0 | 52 | 72.46 | 263.1 | 82 | 79.19 | 380.6 |
| 23 | 67.04 | 303.4 | 53 | 72.67 | 265.9 | 83 | 79.42 | 385.9 |
| 24 | 67.20 | 204.8 | 54 | 72.89 | 268.8 | 84 | 79.65 | 391.3 |
| 25 | 67.35 | 206.3 | 55 | 73.10 | 271.8 | 85 | 79.87 | 396.8 |
| 26 | 67.51 | 207.8 | 56 | 73.32 | 274.8 | 86 | 80.10 | 402.5 |
| 27 | 67.68 | 209.4 | 57 | 73.54 | 277.9 | 87 | 80.32 | 408.3 |
| 28 | 67.84 | 211.0 | 58 | 73.76 | 281.1 | 88 | 80.55 | 414.1 |
| 29 | 68.01 | 212.6 | 59 | 73.98 | 284.3 | 89 | 80.77 | 420.1 |
| | | | | | | 90 | 81.00 | 426.2 |

SOURCE: California and Hawaiian Sugar Co.

b) Forma: a forma cristalina hidratada é geralmente menos solúvel do que a forma cristalina anidra. A insolubilidade de hidratos cristalinos é um índice em controle de textura de alimentos.

Exemplos: a lactose monohidratada ou a anidra determinam o grau de solubilidade que se deseja no leite condensado.

Pode-se fazer o cálculo da quantidade de sacarose (por conter duas moléculas é mais pesada) e do açúcar invertido comercial a serem adicionados em determinado alimento. (ver figura). Pode ser que a mistura dos açúcares presentes no açúcar invertido funcione como impurezas que impedem a formação de cristais ou ainda a maior solubilidade, devida aos grupamentos mais reativos, mantenha o alimento livre da cristalização. É o recurso utilizado no preparo de glacês para não ficarem arenosos.

5.3.2. Solubilidade em álcool

Os açúcares simples são também solúveis em álcool, mas conforme aumenta o peso molecular, a solubilidade cai. A precipitação em solução álcool-água constitui um método comum para separação de oligossacarídeos de P.M. elevado de outros homólogos de P.M. mais baixo. Sabe-se em qual ponto está a hidrólise do amido porque os polímeros menores precipitam, mas a glicose não.(é solúvel)

5.4. Pressão osmótica e atividade de água

Propriedade relacionada com o açúcar em solução.

Se adicionarmos açúcar em grande quantidade, podemos aumentar o tempo de conservação de um alimento porque há aumento da pressão osmótica (P.O.) e não sobrar água disponível para crescimento microbiano. Exemplo: a geléia tem 30% de umidade e os cereais 15%, porém na geléia a A_w é menor.

O recurso de aumentar a P.O. é usado na fabricação de geléias, doces em massa e compotas. Se a quantidade de açúcar não for suficientemente alta, funciona como um preservativo apenas auxiliar e há necessidade de esterilização, como no caso de frutas em calda de baixa acidez, enlatadas. Em geléias e doces em calda temos 50 a 70% de sacarose e no leite condensado 54% de açúcares totais (sacarose + lactose).

Em geléias, a adição de açúcar depende do poder geleificante da pectina. O equilíbrio entre açúcar, pectina e ácido é importante para uma boa textura - se desequilibrados, o gel fica

borrachento ou ocorre sineresis na estocagem. O açúcar tem ação desidratante, para que a pectina possa coalescer (aglutinar) e geleificar.

Nestes exemplos, o açúcar em solução tem uma pressão osmótica intrínseca. P.O. é a pressão que pode ser aplicada a um sistema para prevenir a difusão de água. Quanto maior a P.O., menor a A_w e menor água disponível ao microrganismo.

Para uso como agente desidratante em frutas, pode-se verificar qual tipo de açúcar se deve utilizar.

O açúcar atuando como preservativo pode aumentar a P.O. a um nível de não reprodução microbiana por efeito de plasmólise das células.

Nas concentrações de 1 a 10% já influi no crescimento de microrganismos. A 50% inibe o crescimento da maioria das leveduras. A 65-80% inibe bactérias e fungos, respectivamente.

O efeito bactericida para *Staphylococcus*, por exemplo, ocorre ao se utilizar 35 a 45% de dextrose ou 50 a 60% de sacarose.

Estas concentrações levam a obtenção de diferentes A_w . Os microrganismos crescem em A_w diferentes. Assim *Clostridium* e *Escherichia* precisam alta A_w , 0,95. *Staphylococcus*, 0,86. Leveduras osmofílicas ou açúcar tolerantes, 0,62 a 0,65, portanto podem crescer mesmo em alta concentração de açúcar, como no mel, por exemplo. Microrganismos do gênero *Leuconostoc* são açúcar tolerantes.

Na indústria de bebidas carbonatadas, refrescos e refrigerantes, o uso de solução de sacarose deve ser feito após filtração para diminuir o grau de contaminantes. Deve-se evitar as leveduras e as bactérias (*Bacillus*) que poderão levar à formação do "rope" (goma) dos refrigerantes. A armazenagem é feita a 66,5 - 68,0^o Brix e ajuste de pH para acidez. Se mais concentrada a armazenagem tem menos perigo mas pode supersaturar e cristalizar (limite). O açúcar mascavo deve ser evitado, não só porque escurece, mas porque as películas de xarope não filtrados aderidos aos cristais contém contaminantes.

5.5. Cristalização

Principal propriedade para a indústria de alimentos. Pode ser provocada ou evitada.

É desejável obter **açúcar industrial** ou refinado na forma cristalina. Assim, cristalização repetida significa menos impurezas. Um cristal tem forte ligação dos hidrogênios e o ponto de fusão é alto. O processo de cristalização da sacarose na indústria é exatamente o de purificação dela.

a) Provocada: o **açúcar candy** é a cristalização forçada da sacarose em torno de um fio estendido para formar cristais ao acaso de tamanho grande constituídos de sacarose pura. É o caso do **algodão doce**, onde a cristalização é conduzida e imediatamente revolvida, levando à formação de diminutos cristais. Outro exemplo é a **rapadura**: leva-se o caldo de cana, sob aquecimento a uma concentração de 70^o Brix; com o resfriamento posterior a massa se solidifica devido a grande quantidade de cristais formados.

O "**fondant**" consta de uma fase líquida, solução saturada de açúcar com diminutos cristais dispersos que dão a textura característica aveludada. Normalmente se prepara com sacarose saturada, resfriamento e batimento por 20 min. Forma pequenos cristais por efeito do batimento intenso. O produto final tem milhões de cristais de alguns microns de tamanho e textura cremosa. Normalmente se adiciona xarope de milho, ou no preparo coloca-se cremor tártaro (agente de hidrólise) para provocar aparecimento de açúcar invertido não cristalizável para manutenção da textura, e dos cristais pequenos (pois pode frear novas cristalizações dos mesmos).

No **leite condensado** são adicionados intencionalmente os **núcleos de cristalização** para que a lactose se cristalice em forma de pequenos cristais e não grandes ao acaso, assim mantém-se a textura porque são imperceptíveis para o consumidor.

Os **núcleos de cristalização** aparecem normalmente em sorvetes, sobremesas geladas preparadas com leite e leite condensado. São devidos à insolubilidade da lactose. A presença de lactose contribui para aumentar o número de sólidos quando o alimento já gelado é mais viscoso e portanto cristaliza, ou quando já está saturado em sacarose como o leite condensado. Por isso em sorvetes há um mínimo de açúcar a adicionar: até 15% nos de baunilha e de chocolate.

b) Evitada:

Todos os açúcares cristalizam. Porém os açúcares redutores tem grande dificuldade quando em solução, devido a se constituírem em um conjunto de isômeros em equilíbrio o que funciona como uma barreira à cristalização, são intrinsecamente impuros.

Isto não é desvantagem porque às vezes não se pretende cristalizar. Aí os açúcares redutores são preferidos. Para armazenagem do xarope e do mel também, a solução de glicose, resiste às variações bruscas de temperatura, ou super saturação a longo prazo e cristalização, por manipulação. Um xarope de sacarose ou o próprio mel podem ficar armazenados por longo tempo sem formar cristais, mas se um dos açúcares, por exemplo, no caso do mel, ficar supersaturado, formará cristal.

Tem-se utilizado o mel cristalizado para garantia do consumidor. Ao aquecer liquefaz e ao voltar ao ambiente permanece com a textura do mel. Já o xarope de sacarose cristaliza ao esfriar. Para qualquer xarope ou no caso do mel, ao se abaixar a temperatura (geladeira) há aumento da viscosidade e provoca-se a cristalização. Com o tempo, soluções de glicose também cristalizam.

Assim em preparo de glacês, de "marshmallow", balas duras vítreas, pirulitos, balas brancas de aniversário, balas puxa-puxa, toffee e caramelos, não se pretende formar cristais porque dâo textura arenosa aos glacês e "marshmallows", além de tornar as balas quebradiças. Utiliza-se parte do açúcar na forma de xarope de milho (açúcar redutor) ou açúcar invertido (açúcar redutor).

Há diminuição da velocidade de cristalização da sacarose com adição de açúcar invertido. A bala dura ou pirulito é preparada com aquecimento de sacarose + ácido + xarope de glicose + corante + flavorizante + água. Ao esfriar forma uma massa amorfa e vítrea não cristalina, porque além do açúcar invertido tem também as impurezas dos produtos de decomposição da sacarose no aquecimento (dextrosano e levulosano).

5.6. Capacidade de retenção de umidade (maciez)

A presença do açúcar deixa o bolo armazenado por mais tempo porque retém a água e este demora a endurecer, fica mais úmido e palatável. É a capacidade de retenção de umidade que aumenta. No preparo de bolos pode-se utilizar até 30% a mais de açúcar em relação a farinha (a relação em volume deve ser menor para o açúcar devido à maior densidade deste). O bolo terá textura fina e poucas escavações. O açúcar rouba a água ligada, por isso ao se adicionar açúcar no bolo convém aumentar o teor em líquidos (leite e ovos).

No entanto, com excesso de açúcar no bolo, ele "encolhe" no assamento por estrangulamento das células desidratadas já antes de aquecer. A textura é de goma e não mais maciez. O recurso é a batidura para incorporar ar ou o uso de agentes emulsificantes como as gorduras.

Em pudins, o excesso de açúcar é prejudicial porque a sacarose adicionada compete com o amido pela água e não gomifica ficando amolecido. Às vezes adiciona-se muito açúcar porque o amido presente impede a boa detecção do açúcar, sensorialmente falando.

5.7. Aumento da velocidade de fermentação (panificação)

Na panificação o açúcar pode ser utilizado para aumentar a velocidade de fermentação, à base de 6 a 8% do total dos demais componentes. Isso ocorre no preparo de pães de forma. No pão comum o fermento se utiliza do açúcar proveniente da hidrólise do amido da farinha por ação da amilase presente nesta. No entanto, o excesso de açúcar no pão (até 22%) pode retardar a fermentação por efeito de osmose. Aí é necessário adicionar mais fermento.

5.8. Aumento da viscosidade

O açúcar pode propiciar espessura e corpo aos alimentos. Ex.: leite condensado, doce de leite, doces em massa, mel, melado, xarope e caramelo. Essa viscosidade depende da temperatura e concentração.

Abaixando a temperatura aumenta a viscosidade. Aumentando a concentração aumenta a viscosidade. Acima de 40% de concentração, a viscosidade aumenta mais rapidamente.(ver figura)

6. ADOÇANTES

6.1. Os adoçantes artificiais ou sintéticos são:

- a) **sacarina**, com poder adoçante 306 vezes maior que a sacarose,
- b) os **ciclamatos** com poder adoçante 33,8 vezes maior que a sacarose.

Tanto a sacarina quanto o ciclamato, suscitam dúvidas quanto à permissão para uso pelos órgãos competentes, devido à presença de nitrogênio na molécula. Pesquisas vêm sendo feitas para se encontrar substitutos com posição mais próxima dos carboidratos, livres de nitrogênio.

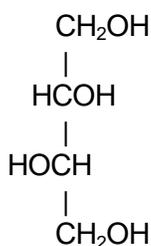
- c) **Aspartame**. No comércio, há o açúcar sintético produzido a partir de aminoácidos, o aspartame, metabolizado como as proteínas; 200 vezes mais doce que a sacarose. Nome comercial é o "Equal".

6.2. Os adoçantes naturais são:

- a) A stevia que fornece açúcar natural, 300 vezes mais doce do que o açúcar comum. É um glicosídeo com peso molecular semelhante, mas com poder adoçante maior.

- b) O sorbitol que é um álcool derivado do açúcar, natural em maçãs, cerejas, ervilhas, etc., é usado como adoçante em produtos dietéticos e em refrigerantes como edulcorante.

- c) O xilitol é outro exemplo; gomas de madeira hidrolisada com doçura semelhante à sacarose. O peso molecular do xilitol é menor que o da sacarose = 140 em relação a 342, portanto fornece menos calorias.

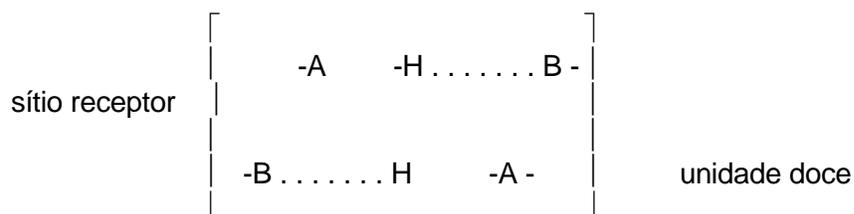


O uso de açúcar como adoçante vai depender também da possibilidade de mistura como ingrediente no alimento. Os adoçantes artificiais podem ter também sabor amargo.

Quando a sacarina ou um adoçante natural é misturado como adoçante artificial em formulação de bebidas, há perda de viscosidade que deve ser compensada com adição de um agente engrossante como uma goma comestível ou emulsificantes e estabilizantes sintéticos.

7. POR QUE OS AÇÚCARES SÃO DOCES?

Hipótese de Shallenberger diz que o sabor doce ocorre devido ao fenômeno de uma ligação intermolecular entre o componente de sabor doce e o sítio receptor do sabor na molécula. Sistema AH-B, onde A e B são átomos eletronegativos que guardam uma disposição geométrica particular. A contém um proton ativo e atua como uma função ácida enquanto B atua como uma função base.



A molécula contendo um sistema AH-B é doce devido à ligação do hidrogênio no receptor de sabor com um outro sistema AH,B semelhante. O complexo é estável devido a duas ligações de hidrogênio. Nos açúcares este complexo existe devido aos grupos a-glicol.

Há várias hipóteses: presença de grupos a glicolíticos e sua disposição relativa - conforme a medida da ligação de hidrogênio. Certos grupos a glicolíticos apresentaram uma ligação de hidrogênio intermolecular. A região mais doce se encontra na faixa de 2,5 a 4,0 Å. Necessidade de um anel ciclohexano intacto e um sistema polar de distância entre orbitais.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUIAR, E.; MORAES, I.R. de; LIMA, M.F.V. de. Estudos sobre o steviosídeo. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.21, n.2, p.121-33. 1987.
- ALMEIDA-MURADIAN, L.B. de;.PENTEADO, M.D.V.C. Edulcorantes em alimentos - uma revisão. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.24, n.1/2, p.1-11. 1990.
- BIRCH, G.G. Structural relationships of sugar to taste. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v.8, n.1, p.57-95. 1976.
- BIRCH, G.G.; GREEN, L.F. **Molecular structure and function of food carbohydrate**. New York: John Wiley, 1973. 308p.
- GAVA, A.J. Os dietéticos, na bebidas de baixa caloria e o açúcar : o que fazer? Ponto de vista do fabricante de refrigerantes. **Alimentação**, n.83, p.10-4. 1986.
- GOLDONI, J. S. et al. Microbiologia de açúcar cristal distribuída no comércio. **Brasil Açucareiro**, v.99, n.5, p.49-53. 1982.
- GRISWOLD, R. Cristalização nas balas e sobremesas geladas. In: GRISWOLD, R. **Estudo experimental dos alimentos**. São Paulo: Ed. USP, 1972. p. 371-98.
- JUNK, W.R.; PANCOAST, H.M. **Handbook of sugars for processors chemists and technologists**. Westport: AVI Publ., 1973. 327p.
- KRACHER, F. **Xylitol**: importance, action, application. S.1.p., Roche Information Service , 1975. 24p.
- LOPES, C.H. Influência da umidade atmosférica na umidade do açúcar. **Brasil Açucareiro**, v.98, n.6, p.17-20. 1981.

- MARESCHI, J.P.; MAGRIOLA, C.; FRANK, A. The nutritional justification for the use of sweeteners in food. **Belgian Journal of Food Chemistry and Biotechnonology**, v.42, n.2, p.47-53. 1987.
- MELO, R.C. de. Determinação de açúcar redutor em presença de sacarose. **Brasil Açucareiro**. Rio de Janeiro, v.99, n.3, p.26-31. 1982.
- MOSQUIM, M.C.A. **Fabricando sorvetes com qualidade**. Fonte Comunicação e Editora. São Paulo, 120p. 1999.
- PESSINE, F.T.B.; YOKOTA, F. Variação sazonal na contaminação microbiana do açúcar cristal e sobrevivência dos microrganismos durante o seu armazenamento. **Revista Brasileira de Tecnologia**, v.3, p.1-7. 1972.
- QUAST, D.G. Açúcar e saúde. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.24, n.1/2, p.39-47. 1990.
- QUAST, D.G. Características de qualidade e usos do açúcar cristal. **Alimentos e Tecnologia**. v.2, n.12, p.50-3. 1986.
- SCHALLENBERGER, R.S.; BIRCH, G.G. **Sugar chemistry**. Westport: AVI Pub., 1975. 221p.
- SPORNS, P.; PLHAK, L.; FRIEDRICH, J. Alberta honey composition. **Food Research International**, v.25, p.93-100. 1992.
- STRINGUETTO, K. Dietético ou não, o importante é ser doce. **Alimentação e Nutrição**, v.11, n.48, p.24-30. 1991.
- VETORAZZI, G.; MACDONALD, I. **Sacarose**: aspectos nutricionais e de segurança no uso de açúcar. São Paulo: Hucitec, 1989. 226p.
- WEISER, H.H.;et al. Sugar and salt in food preservation. In: WEISER, H.H. **Practical food microbiology and technology**. Westport: AVI Pub., 1971. p.250-53.