

# **Aula de bioquímica**

## **Tema**

# **Estrutura de Carboidratos**

**Dra. Adriane M. F. Milagres**

*adriane@debiq.eel.usp.br*

# Sumário

1. Conceitos gerais
2. Monossacarídeos
3. Estrutura cíclica dos carboidratos
4. Dissacarídeos e polissacarídeos
5. Importância nutricional e funcional

# Propriedades dos açúcares

## Importância Nutricional

Energia → 4 kcal/g

### Solubilidade

Áçúcar	g/100g H <sub>2</sub> O
Sacarose	204
Frutose	375
Glicose	107
Maltose	83
Lactose	20

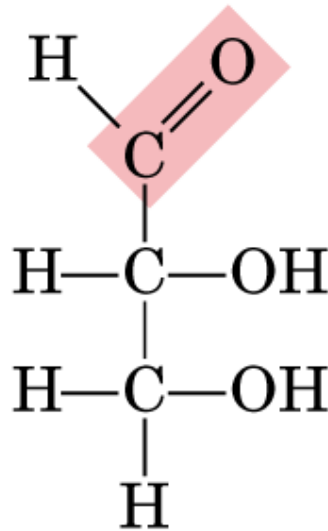
### Poder adoçante

Áçúcar	Poder adoçante
Sacarose	100
Frutose	173
glicose	74
maltose	32
lactose	16

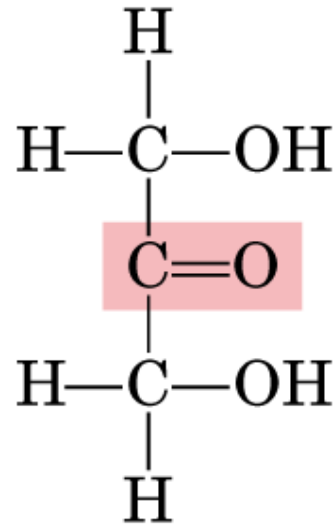
# Classificação dos carboidratos

## 1. Quanto ao grupo funcional - aldoses ou cetoses

Há duas trioses: o gliceraldeído, uma aldotriose, e a dihidroxiacetona, uma cetotriose .



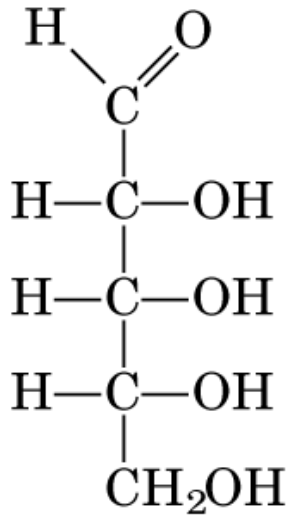
Glyceraldehyde,  
an aldotriose



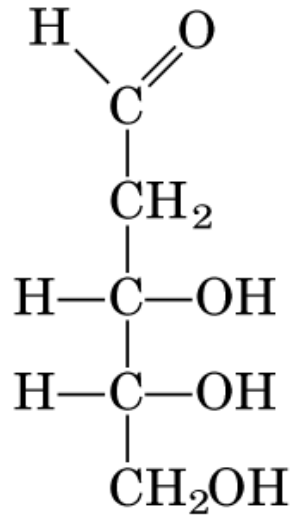
Dihydroxyacetone,  
a ketotriose

(a)

2. Quanto ao número de átomos de carbono - é indicado pelos prefixos tri, tetra, penta, hexa, etc

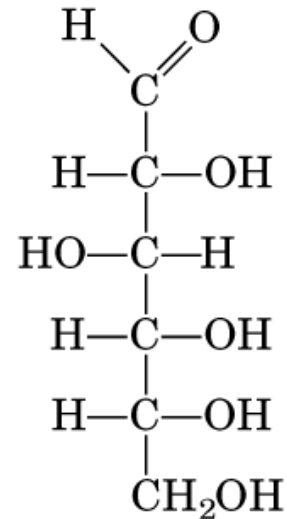


D-Ribose,  
an aldopentose

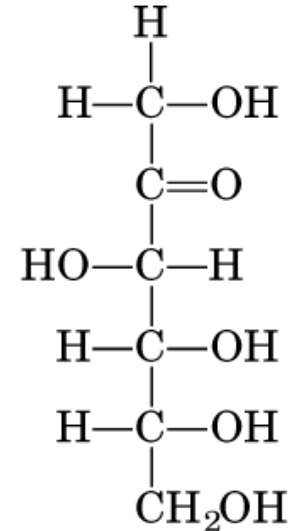


2-Deoxy-D-ribose,  
an aldopentose

(c)



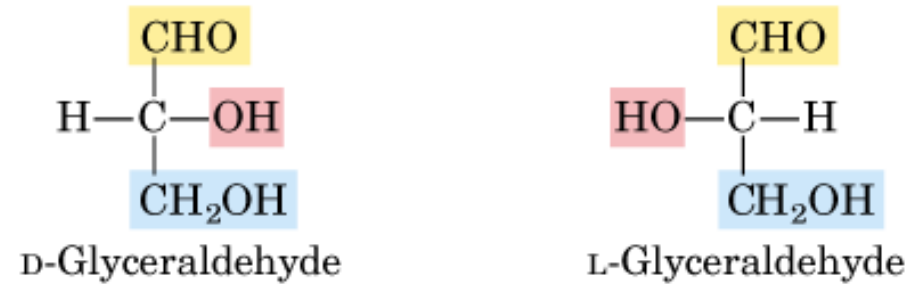
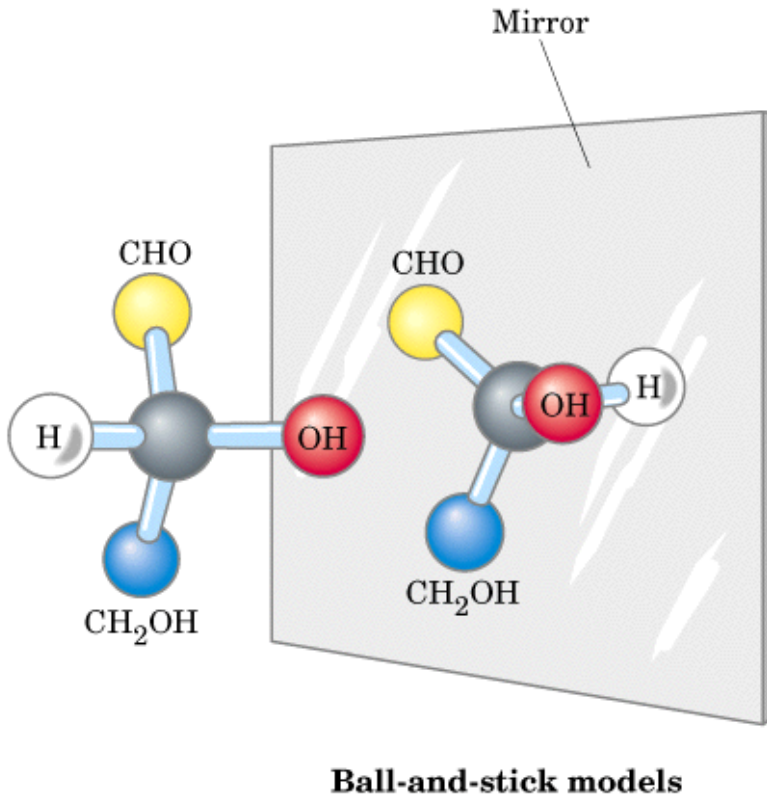
D-Glucose,  
an aldohexose



D-Fructose,  
a ketohexose

(b)

# Isomeria ótica



## Fischer projection formulas



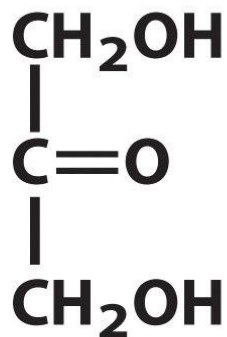
## Perspective formulas

O gliceraldeído apresenta um carbono (C2) assimétrico, dando origem a dois isômeros óticos, as formas D e L

A diidroxiacetona não possui C assimétrico e, por isso, não mostra esse tipo de isomeria. Os outros monossacarídeos podem ser derivados pelo crescimento da cadeia destas duas trioses.

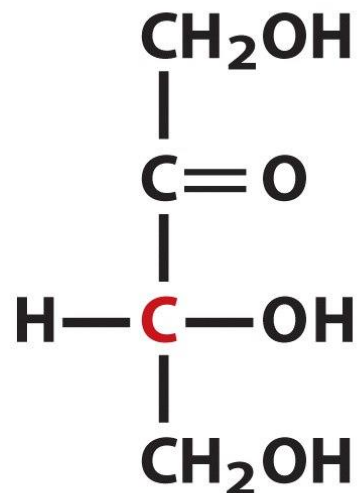
## D-Ketoses

### Three carbons



Dihydroxyacetone

### Four carbons

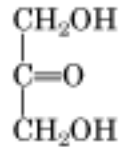


D-Erythrulose



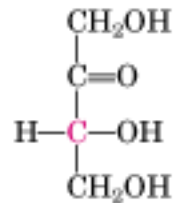
# Grupo das cetoses

## Three carbons



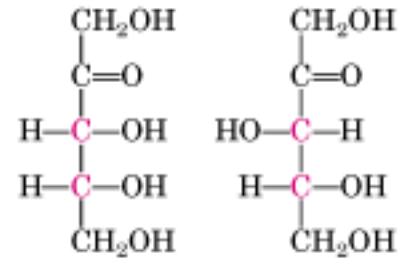
Dihydroxyacetone

## Four carbons



D-Erythrulose

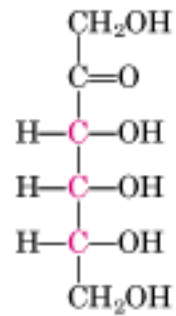
## Five carbons



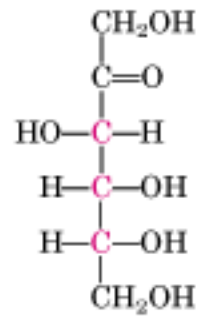
D-Ribulose

D-Xylulose

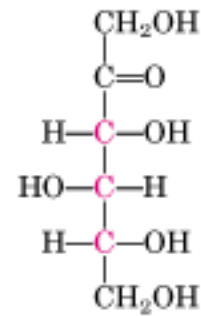
## Six carbons



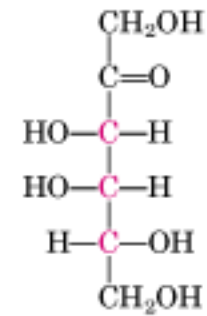
D- Psicose



D-Fructose



D-Sorbose

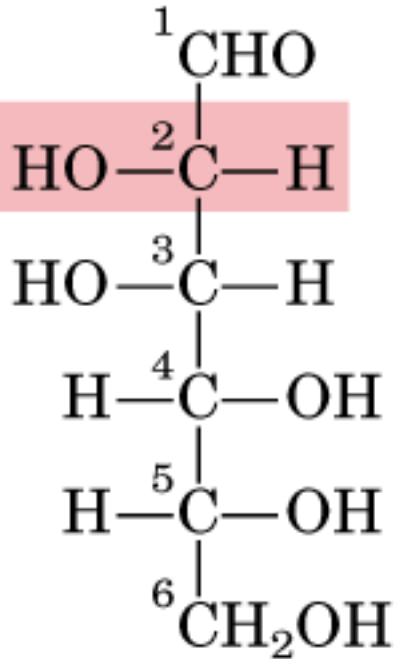


D-Tagatose

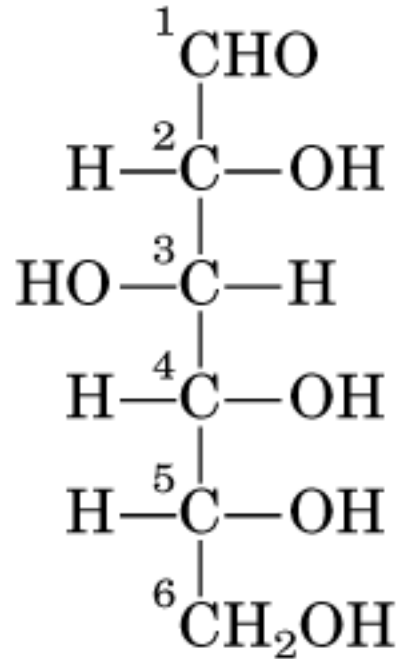
## D-Ketoses

(b)

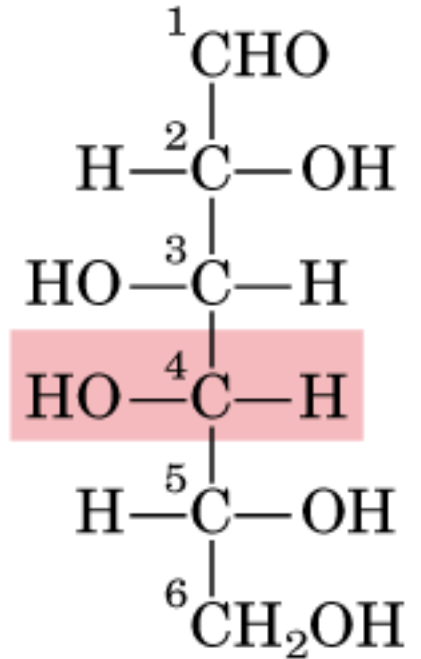
# Epímeros



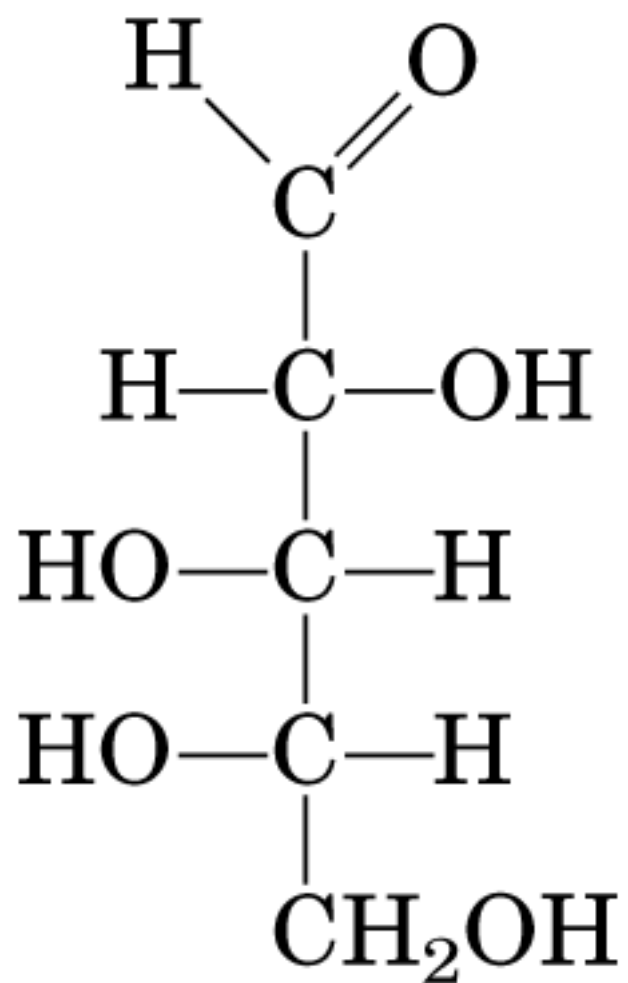
D-Mannose  
(epimer at C-2)



D-Glucose



D-Galactose  
(epimer at C-4)



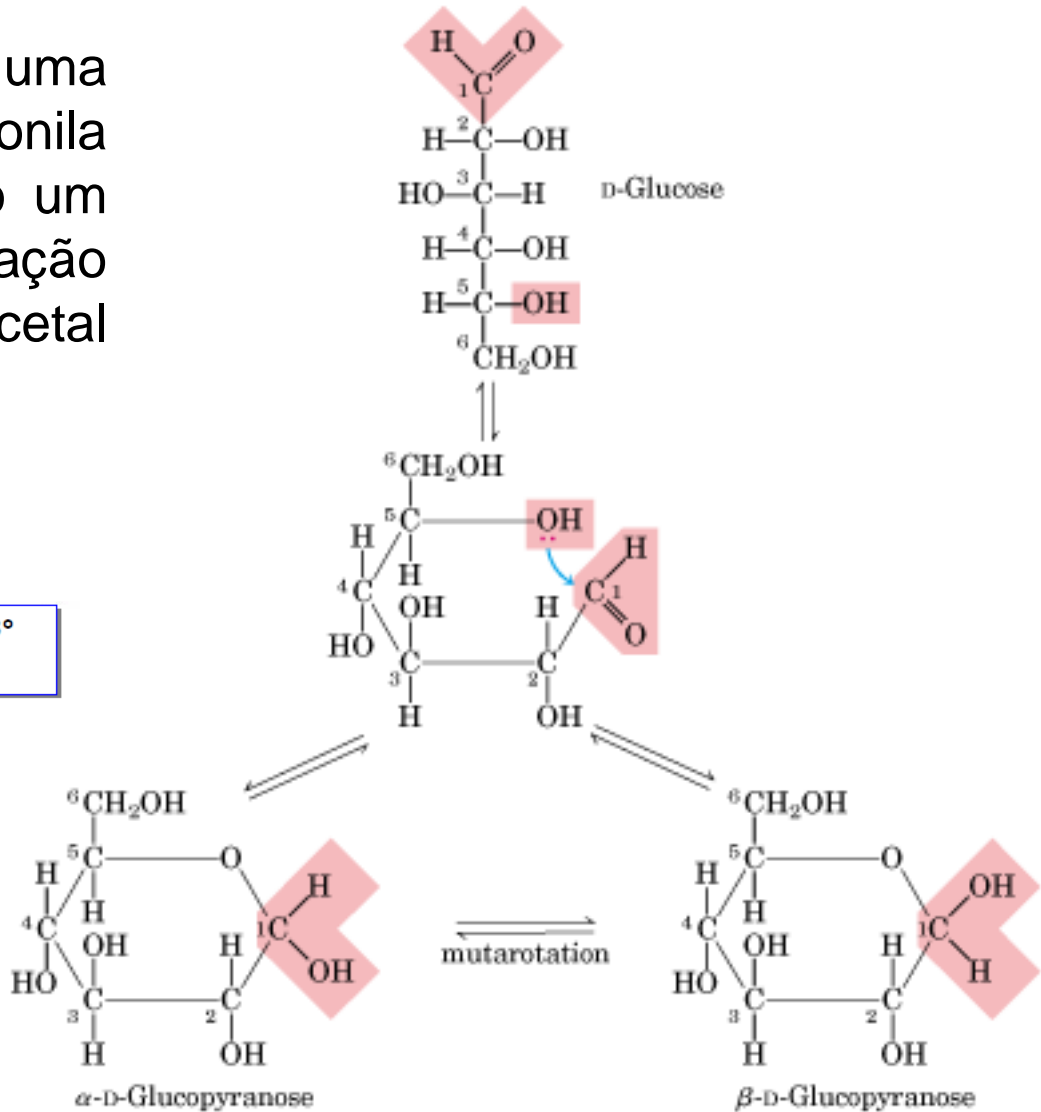
L-Arabinose

# Ciclização e mutarrotação

Um álcool (OH) faz uma adição nucleofílica à carbonila de um aldeído, formando um composto de condensação conhecido como hemiacetal (hemicetal)

$\frac{1}{3}$  →  $\alpha$ -D-glicose  
 $\frac{2}{3}$  →  $\beta$ -D-glicose  
traços → linear

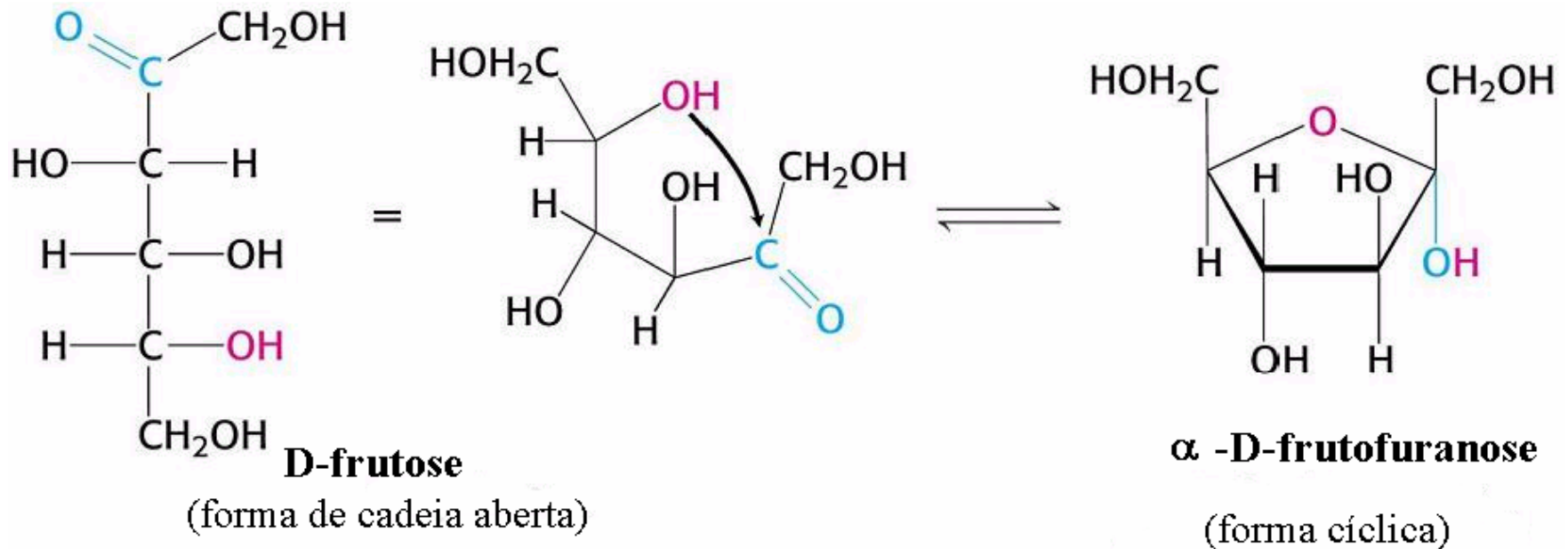
Solução aquosa  $\approx + 53^\circ$   
( $25^\circ\text{C}$ )



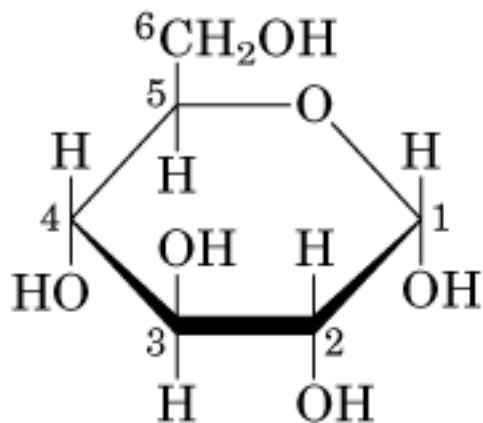
Rotação específica -  $112,2^\circ$

$18,7^\circ$

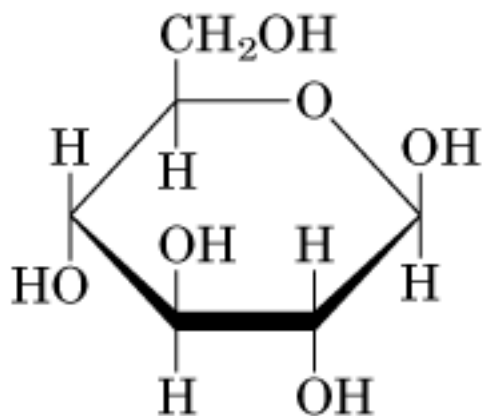
# Ciclização da D-frutose



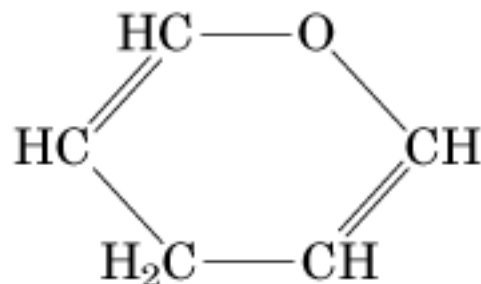
**C Anomérico** → é aquele que passa a ser assimétrico em decorrência da ciclização da molécula.



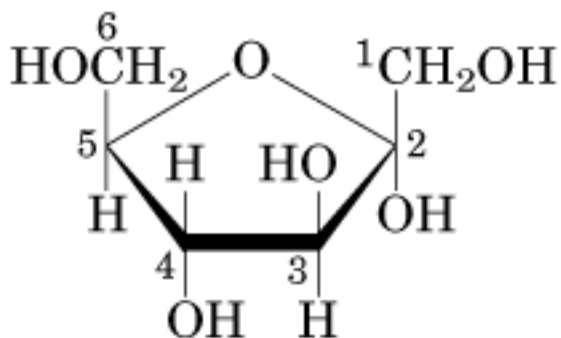
$\alpha$ -D-Glucopyranose



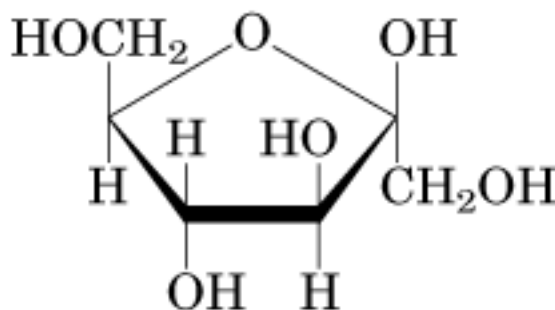
$\beta$ -D-Glucopyranose



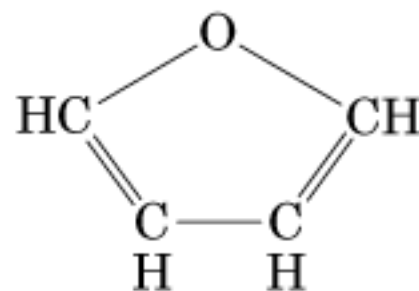
Pyran



$\alpha$ -D-Fructofuranose



$\beta$ -D-Fructofuranose

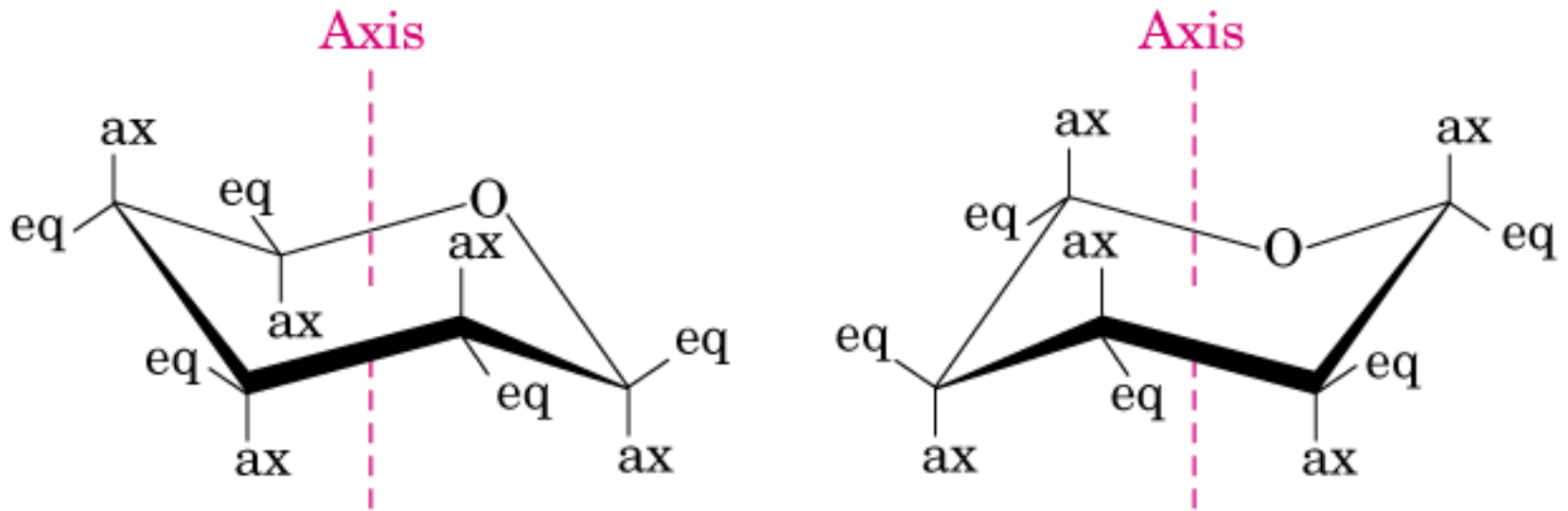


Furan

**Nomenclatura** →

- \*  $\alpha$  ou  $\beta$
- \* D ou L
- \* posição das OH e n° de C (ID da ose)
- \* sufixo piranose ou furanose

# Conformação espacial (tridimensional)

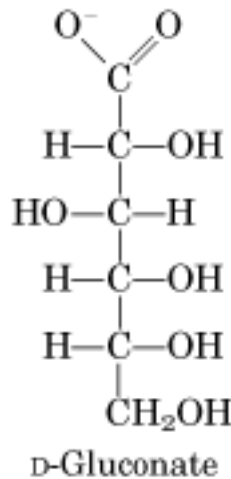
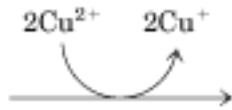
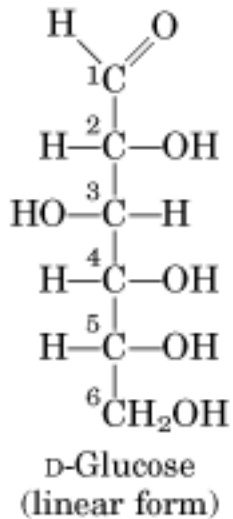
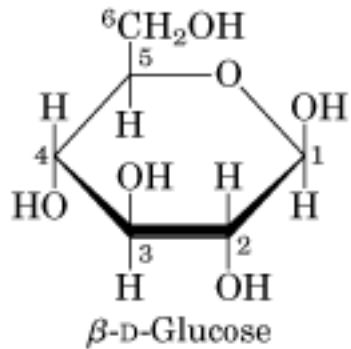


Two possible chair forms

**(a)**

Extremidades em diferentes lados do plano – mais estável

# Poder redutor dos açúcares



(a)

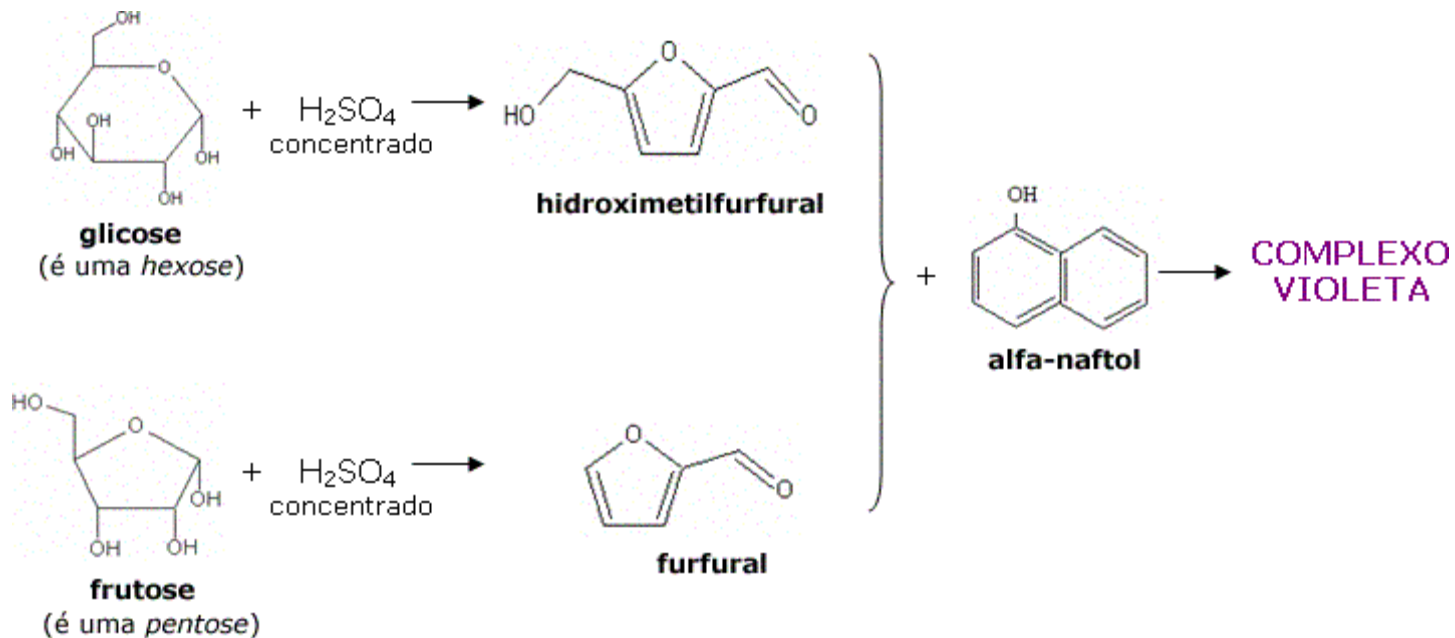
OH do C<sub>1</sub> não é quimicamente equivalente aos demais OHs que são alcoólicos, sendo por isso chamado de OH glicosídico. A existência do OH glicosídico permite que todos os monossarídeos sejam oxidados em condições brandas pelo reagente de Fehling, uma reação de oxido-redução na qual os OHs alcoólicos não participam.

Monossacarídeos são redutores (o grupo aldeído pode ser oxidado por Cu<sup>2+</sup> ou Ag<sup>+</sup> a um ácido carboxílico)

# Ação de ácidos em monossacarídeos

- Estáveis a ação de ácidos minerais diluídos a quente
- Ácidos concentrados – causam desidratação produzindo furfurais

Glicose --→ 5-hidroximetil furfural

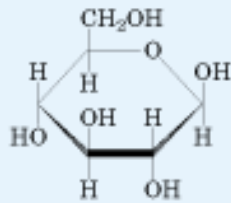


# Análise de açúcares por cromatografia em camada delgada

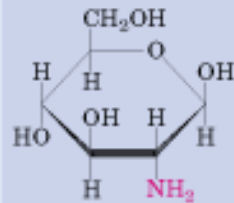


# Derivados de açúcares

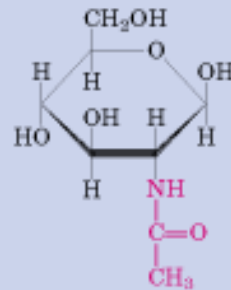
## Glucose family



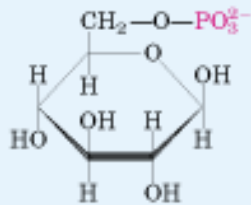
$\beta$ -D-Glucose



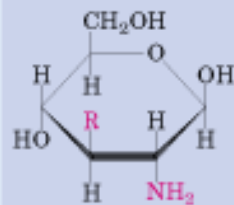
$\beta$ -D-Glucosamine



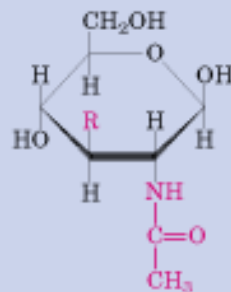
*N*-Acetyl- $\beta$ -D-glucosamine



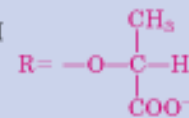
$\beta$ -D-Glucose 6-phosphate



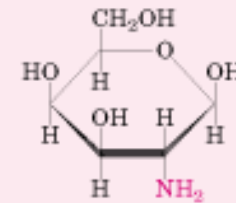
Muramic acid



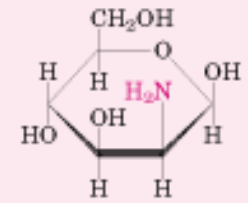
*N*-Acetylmuramic acid



## Amino sugars

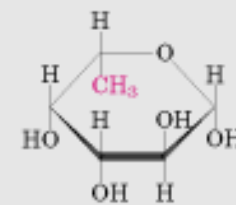


$\beta$ -D-Galactosamine

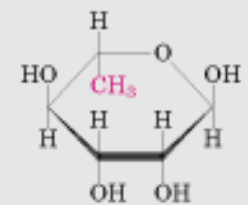


$\beta$ -D-Mannosamine

## Deoxy sugars

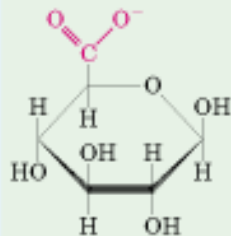


$\beta$ -L-Fucose

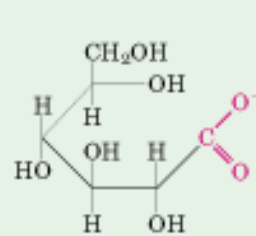


$\alpha$ -L-Rhamnose

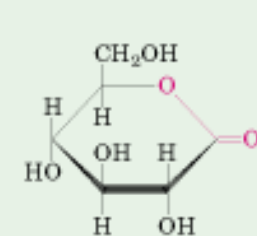
## Acidic sugars



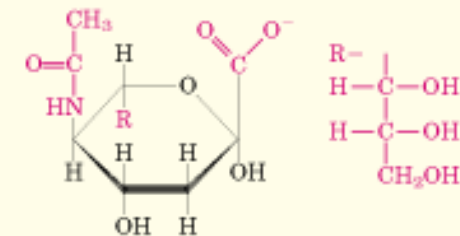
$\beta$ -D-Glucuronate



D-Gluconate

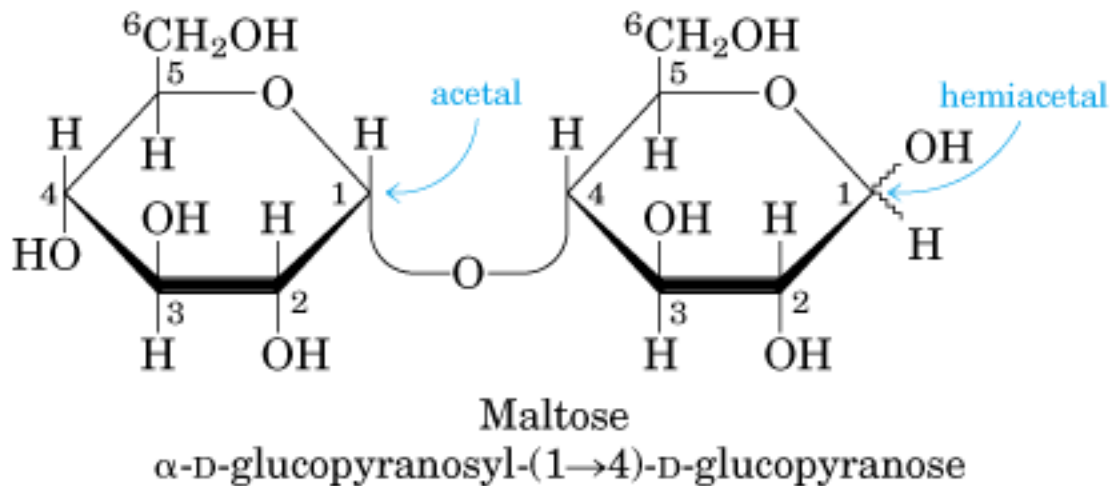
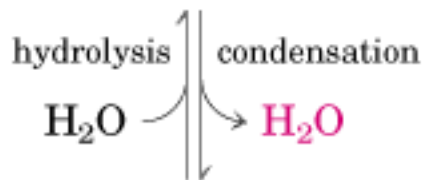
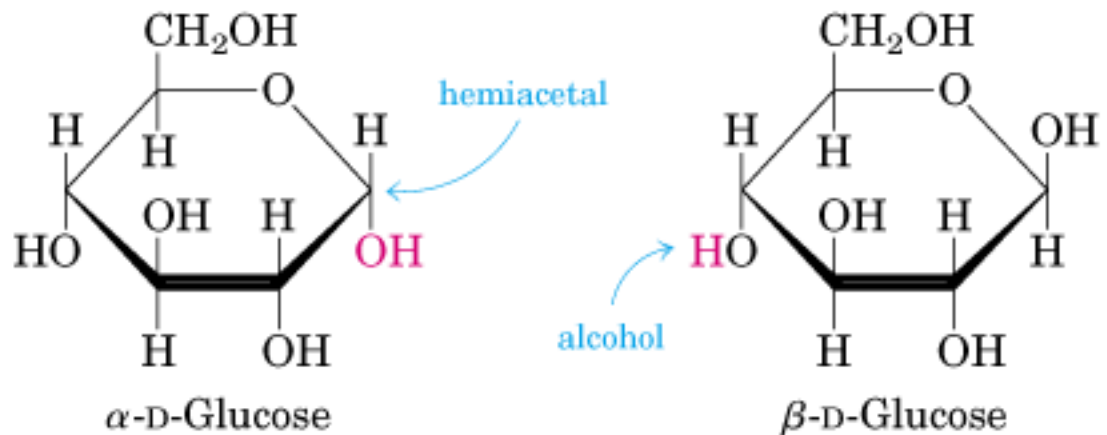


D-Glucono- $\delta$ -lactone

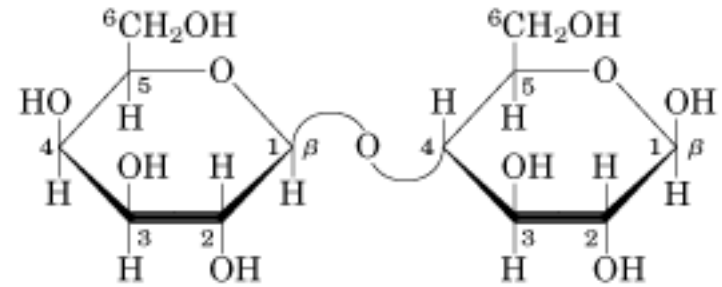


*N*-Acetylneuraminic acid  
(sialic acid)

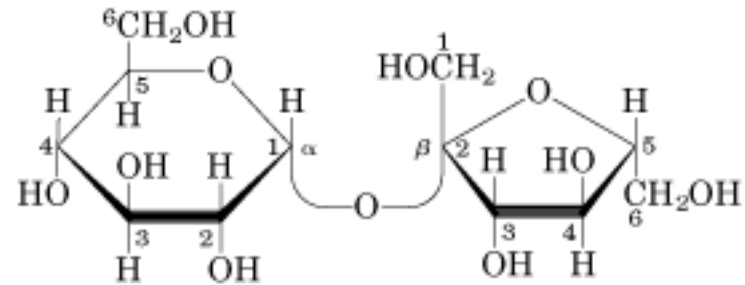
# Dissacarídeos



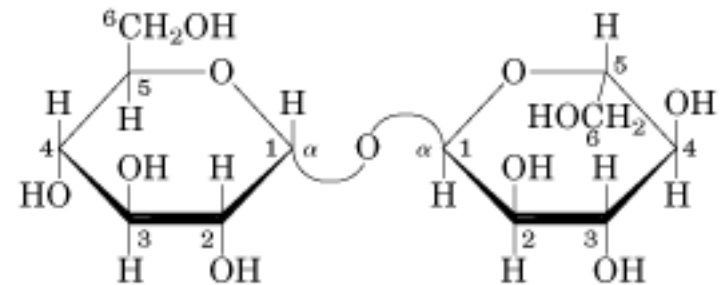
Caso a ligação glicosídica envolva a condensação dos dois OHs glicosídicos como é o caso da trealose, uma  $\alpha$ 1-1-D-glicose, o dissacarídeo não pode ser oxidado pelo reagente de Fehling (dissacarídeo não redutor). Já a maltose, que possui um OH glicosídico livre é um dissacarídeo redutor, sendo oxidado pelo reagente de Fehling.



Lactose ( $\beta$  form)  
 $\beta$ -D-galactopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)- $\beta$ -D-glucopyranose  
 Gal( $\beta$ 1 $\rightarrow$ 4)Glc



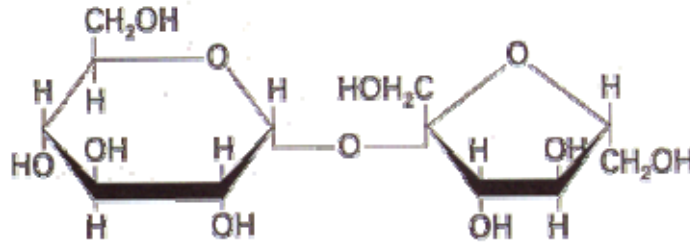
Sucrose  
 $\beta$ -D-fructofuranosyl  $\alpha$ -D-glucopyranoside  
 Fru( $\beta$ 2 $\leftrightarrow$ 1 $\alpha$ )Glc



Trehalose  
 $\alpha$ -D-glucopyranosyl  $\alpha$ -D-glucopyranoside  
 Glc( $\alpha$ 1 $\leftrightarrow$ 1 $\alpha$ )Glc

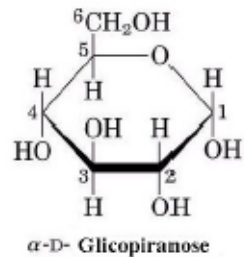
# Açúcar Invertido

- Conceito
- Exemplo

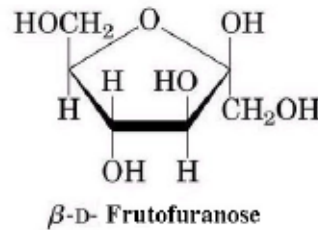
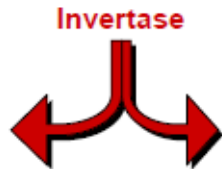


Sacarose

(+ 66°)



Glicose (+ 53°)



Frutose (- 92°)

Sacarose + 66°  
(solução aquosa)



Hidrólise  
(invertase)



Inversão do poder  
rotatório

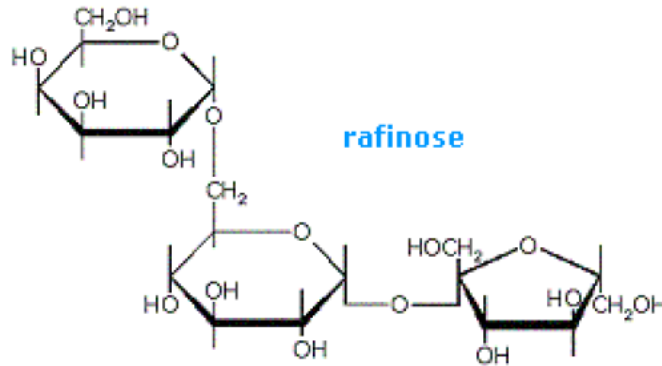


Indústria alimentícia

# Oligossacarídeos

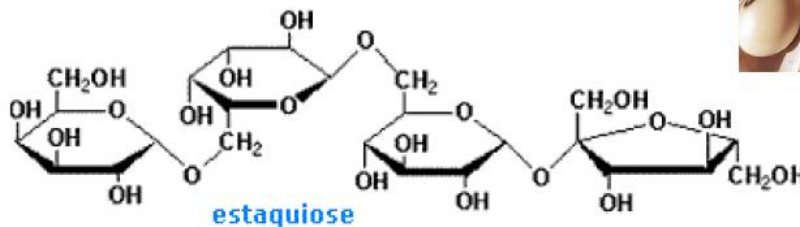
## a) Rafinose

$\alpha$  galactose (1 $\rightarrow$ 6)  $\alpha$  glicose (1 $\rightarrow$ 2)  $\beta$  frutose

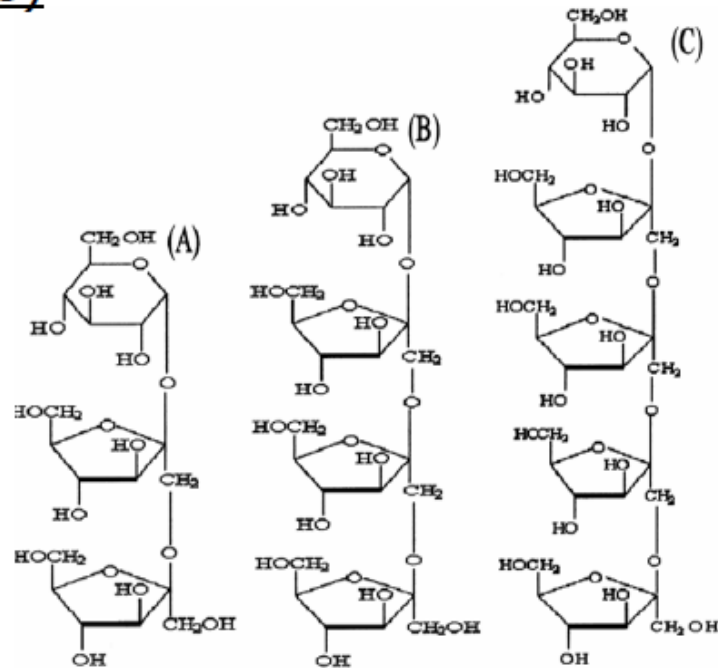


## b) Estaquiase

$\alpha$  galactose (1 $\rightarrow$ 6)  $\alpha$  galactose (1 $\rightarrow$ 6)  $\alpha$  glicose (1 $\rightarrow$ 2)  $\beta$  frutose



## c) Frutooligosacarídios (FOS)



(a) 1-cellobiose (b) nistose (c) fructofuranosil nistose

## d) Galactooligosacarídios (GOS)

- Próbioticos x prébioticos

# CONCEITOS

**PROBIÓTICO:** suplemento alimentar com microrganismos vivos que afetam benéficamente o indivíduo através da melhora de seu balanço microbiano intestinal.

**PREBIÓTICO:** ingrediente alimentício não digerível que afeta benéficamente o indivíduo pela estimulação seletiva de crescimento e/ou atividade de uma ou mais espécies de bactérias já residentes no intestino grosso.

**SIMBIÓTICO:** produto alimentar que contém ingredientes pró e prebiótico.

# EFEITO BIFIDOGENICO

- Dos microrganismos benéficos capazes de utilizar os ingredientes prebióticos como substrato, os mais significativos são as *Bifidobactérias*.
- As *Bifidobactérias* é o maior grupo de bactérias sacarolíticas no intestino grosso e constitui acima de 25% do total da flora microbiana nos adultos e 95% nos recém-nascidos.

## $\beta$ -frutofuranosidade com atividade de frutossiltransferase.



- A transfrutossilação induz a formação de ligações glicosídicas  $\beta$ -2,1 entre as moléculas frutose.
- A atividade de frutossiltransferase vai depender de condições específicas do meio de reação.

# Frutooligossacarídeos (FOS)

- FOS é o nome comum dado apenas a oligômeros de frutose;
- Principais: 1-kestose, nistose e frutofuranosil nistose, em que as unidades de frutossil são ligadas na posição  $\beta$ -2,1 da sacarose, o que os distingue de outros oligômeros;
- O grau de polimerização desses FOS varia entre 1 e 7 unidades de frutossil.

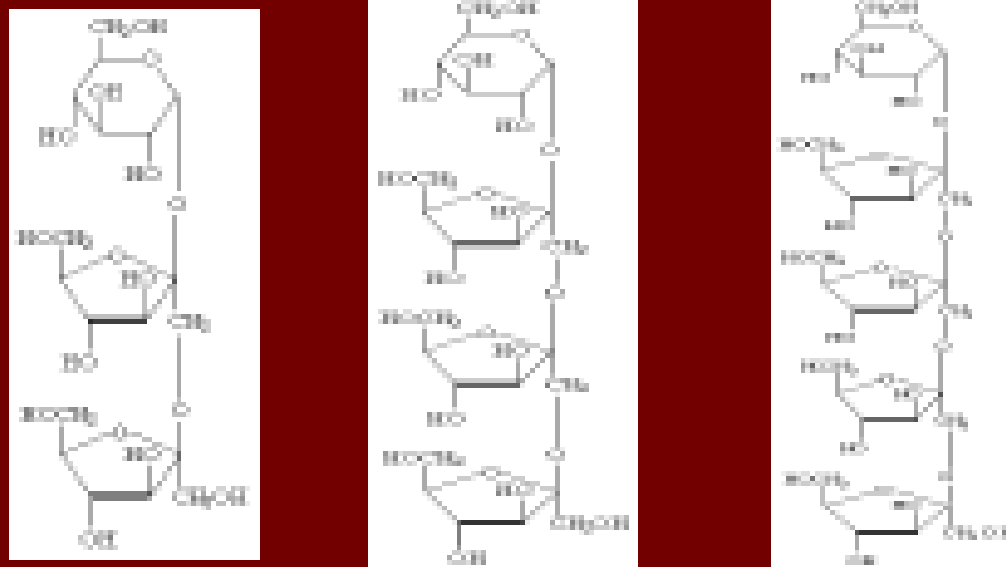


Figura 1. Estrutura química dos principais frutooligossacarídeos: (A) 1-kestose (GF<sub>2</sub>), (B) nistose (GF<sub>3</sub>) e (C) frutofuranosil nistose (GF<sub>4</sub>).

1-Kestose (GF2)

Nistose (GF3)

Frutofuranosil nistose (GF4)

# FOS

## FOS – Características Físicas Importantes

- **Propriedades físicas que os tornam aplicáveis em produtos alimentícios:**
  - ausência de cor e de odor;
  - estabilidade em pH neutro e em temperaturas superiores a 140°C.

## FOS – Características Intestinais Importantes

- **Não são digeridos: passam através do intestino delgado sem serem absorvidos;**
- **Quando atingem o intestino grosso são utilizados seletivamente por bifidobactérias intestinais.**

**Essas duas características são a chave para sua utilização tendo em vista a saúde animal: alívio da constipação, melhora da composição de lipídeos na corrente sanguínea e supressão da produção de substâncias putrefativas no intestino.**

# FOS

## ■ FOS- Características Gerais Importantes

- Edulcorantes de baixo valor calórico (218 kcal/100g);
- Possui sabor doce muito agradável (dulçor de + ou - 60% do da sacarose);
- Não apresenta "after taste";
- Não cariogênicos;
- Previnem o câncer do cólon;
- Diminuem o nível de colesterol, fosfolipídeos e triglicerídeos no sangue;
- Estimulam a absorção de cálcio, magnésio, ferro;
- Inibição de infecções causadas por *Salmonella* em frangos recém-nascidos.

São mais importantes pelas propriedades funcionais do que pela sua doçura = **ALIMENTOS FUNCIONAIS**

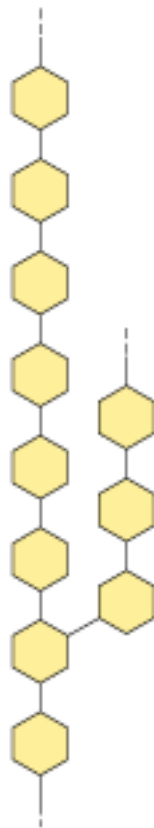
# Polissacarídeos

## Homopolysaccharides

Unbranched



Branched



## Heteropolysaccharides

Two monomer types, unbranched

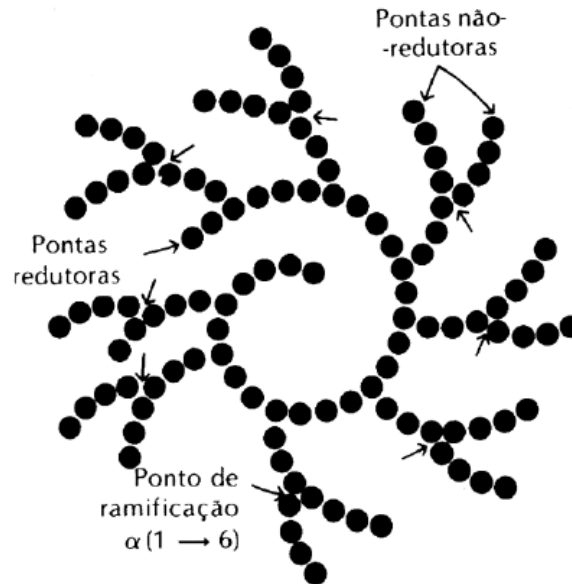
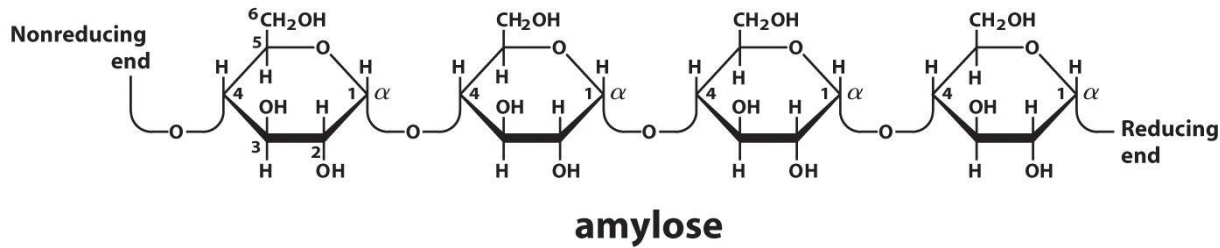


Multiple monomer types, branched



# Polissacarídeos de Reserva

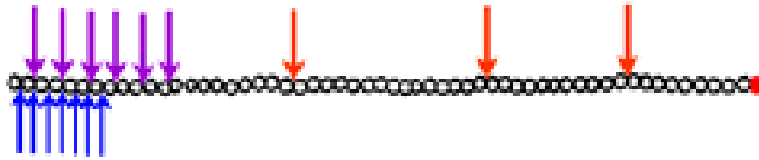
## Amido



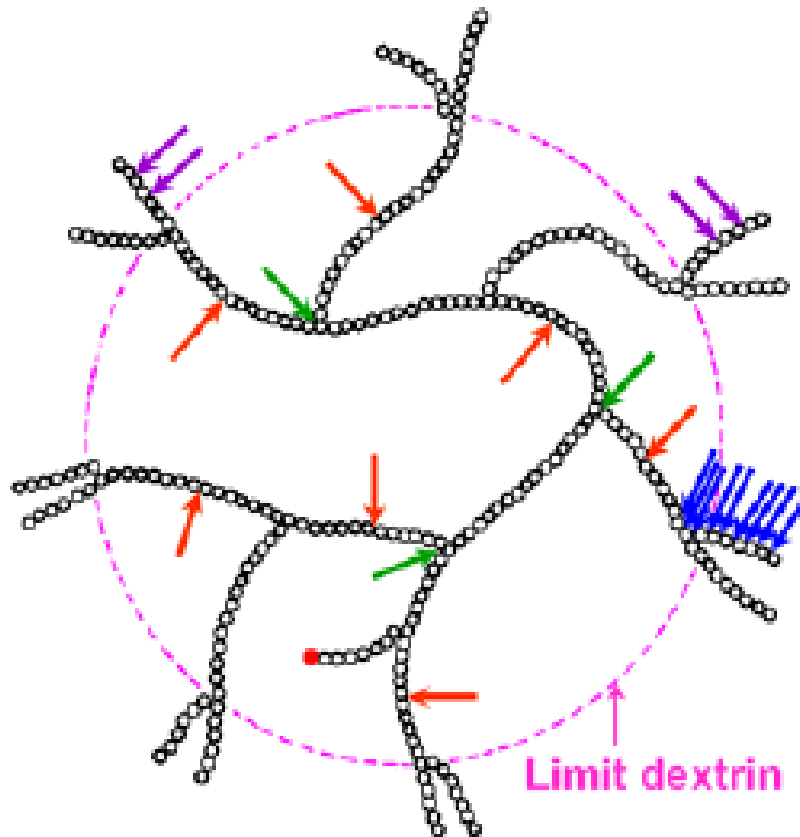
## Amilopectina

Amido	Amilose (%)
Milho	25
Arroz	16
Batata	18
Trigo	24





# DEGRADAÇÃO ENZIMÁTICA - Amilases



Amylose



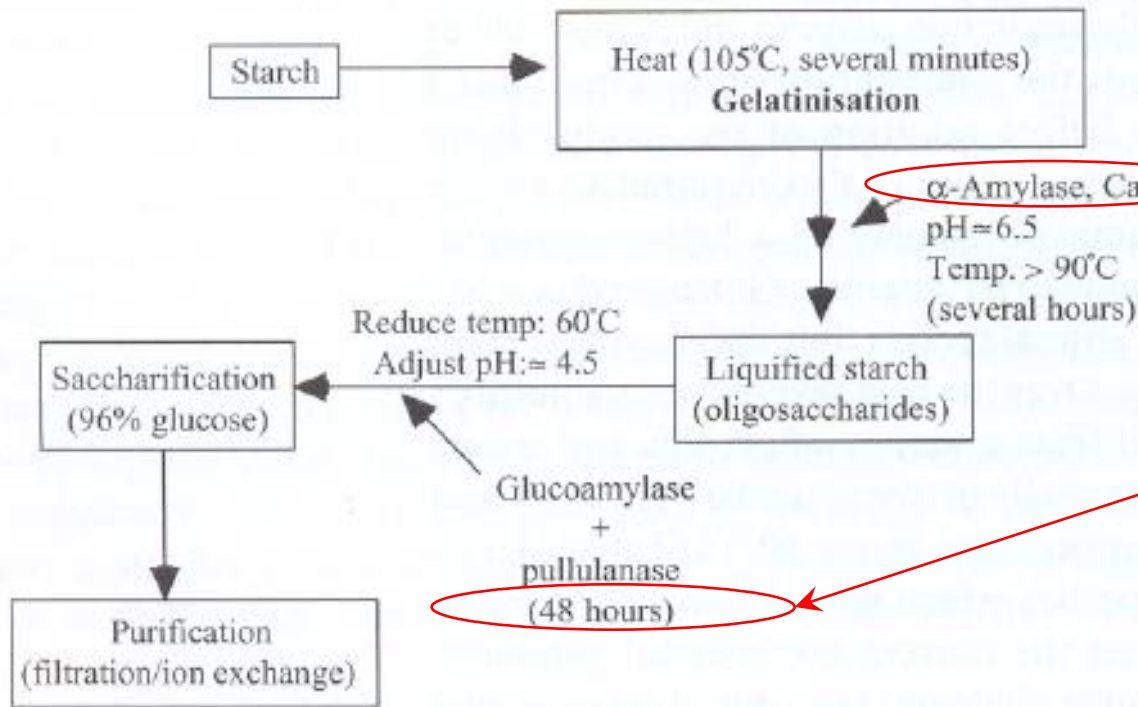
Amylopectin

-   $\alpha$  - Amylase
-  Glucoamylase
-   $\beta$  - Amylase
-  Isoamylase



# Hidrólise do amido

- Hvdrolvsis of starch



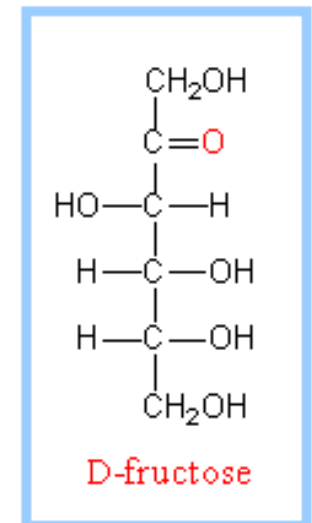
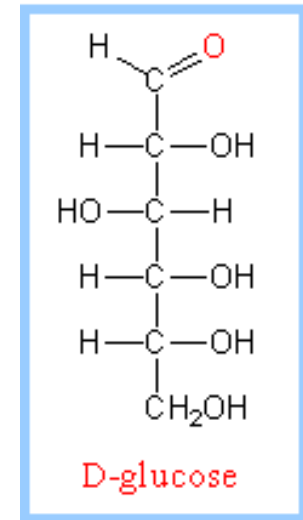
*Glicosilada*

*Xarope rico em maltos  
(Dextrinização)*

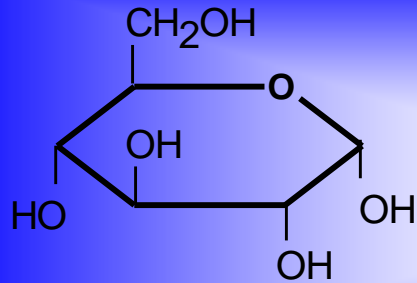
## *Produção de HFCS (Xarope de frutose)*

*• Em base mássica, a glicose apresenta poder de edulcoração 30 % inferior à sacarose. Soluções concentradas cristalizam à temperatura ambiente, enquanto soluções diluídas favorecem o crescimento de microrganismos.*

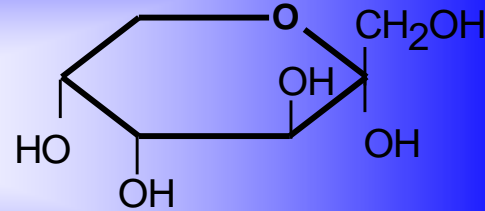
*• A frutose é 30% mais doce que a sacarose. É muito solúvel em água (até 2 vezes mais solúvel que a glicose). Soluções concentradas não cristalizam à temperatura ambiente*



# Produção de HFCS



glicoisomerase



$\alpha$ -D-glicopirranose

$\beta$ -D-frutopirranose



- Após refino, clarificação e concentração, o xarope é passado através de um reator tipo coluna contendo a enzima glicose isomerase imobilizada.
- O xarope que deixa a coluna é composto por cerca de 42-45 % de frutose e 55-58 % de glicose (ponto de equilíbrio da reação).

# *Produção de HFCS*

*Poder edulcorante da sacarose: 1.0*

*Poder edulcorante da glicose: 0.7*

*Poder edulcorante da frutose: 1.3*

**Qual o poder edulcorante de um xarope constituído por 42% de frutose e 58% de glicose?**

$$E_1 T_1 + E_2 T_2 = E$$

$$1.3 \times 0.42 + 0.7 \times 0.58 = E$$

$$0.546 + 0.406 = E$$

$$E = 0,952$$

*Em base mássica, o xarope apresenta poder adoçante inferior ao da sacarose!*

# *Produção de HFCS*

**HFCS - 42**

**HFCS - 90**

**HFCS - 55**

**Qual o poder edulcorante de um xarope constituído por  
55% de frutose e 45% de glicose?**

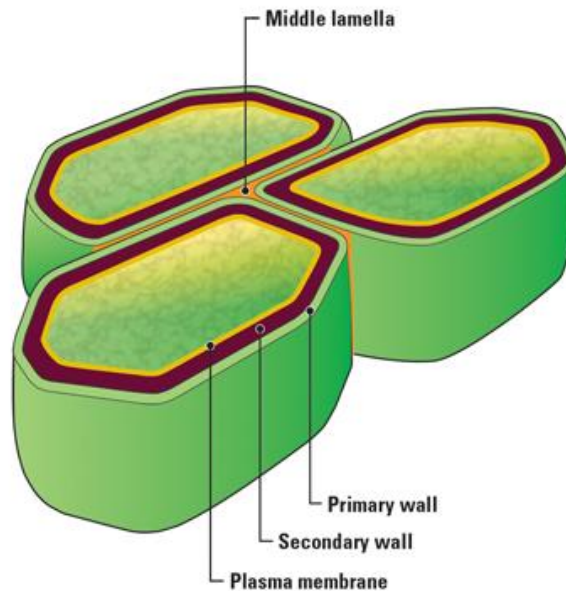
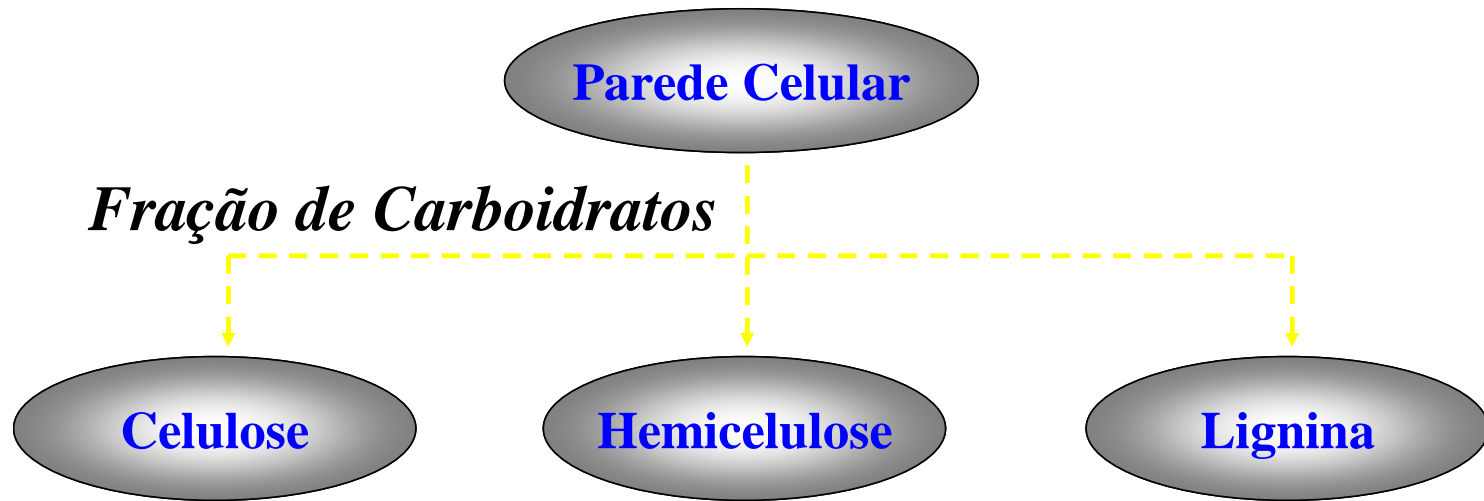
$$E_1 T_1 + E_2 T_2 = E$$

$$1.3 \times 0.55 + 0.7 \times 0.45 = E$$

$$0.7 + 0.3 = E$$

$$E = 1,0$$

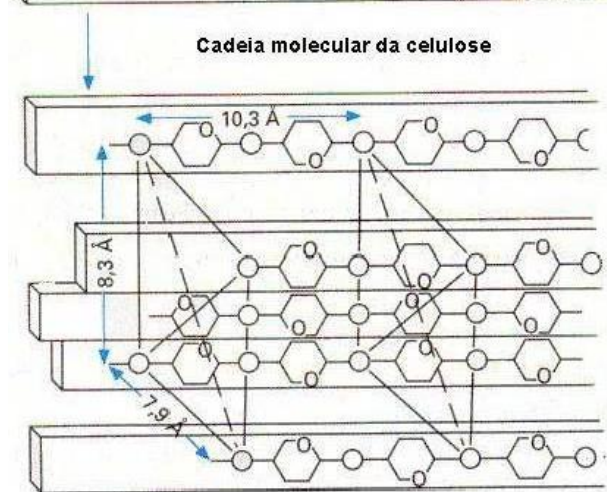
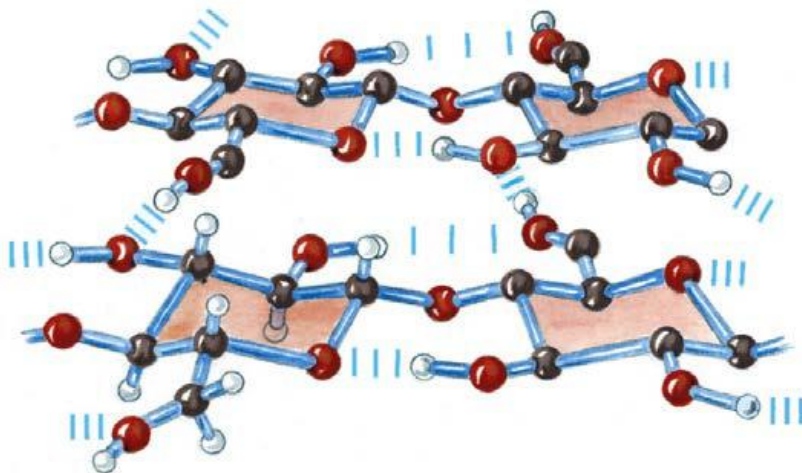
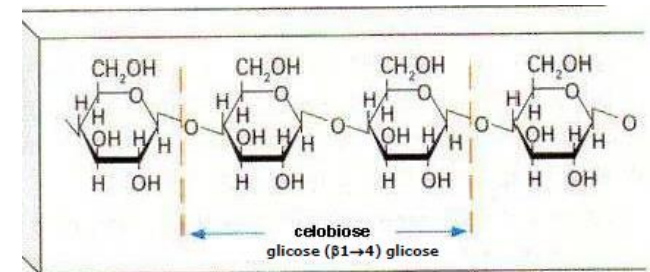
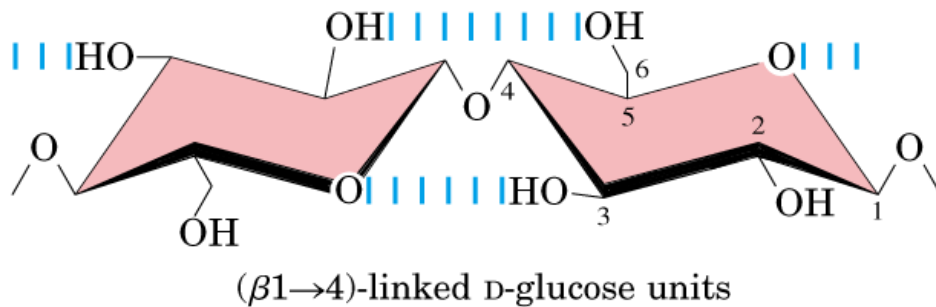
*Em base mássica, o xarope apresenta poder adoçante igual ao da sacarose,  
entretanto é mais solúvel e mais barato que a sacarose!*



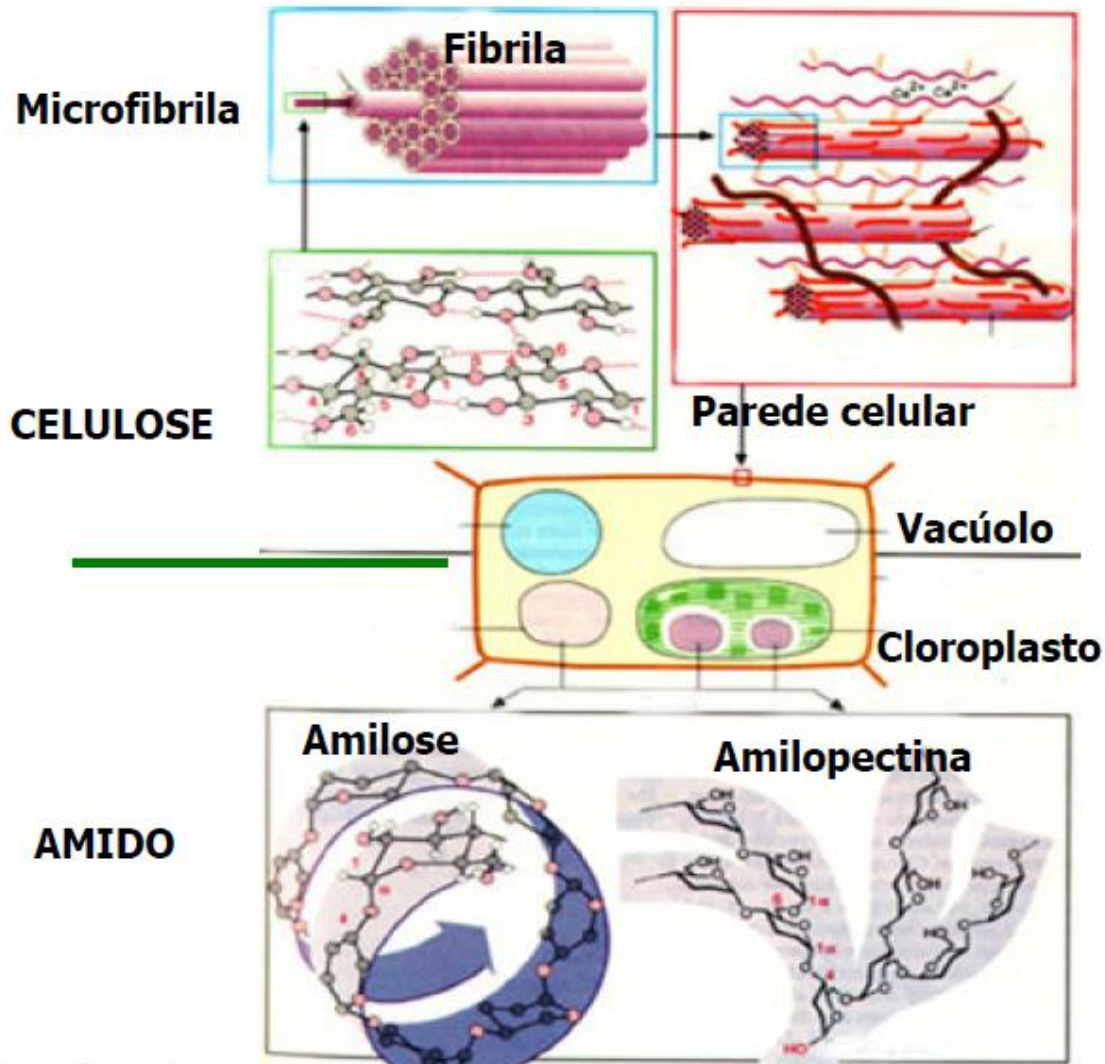
# Polissacarídeos estruturais:

## Celulose:

Ligações em celulose (polímero linear, não ramificado)



# • Amido x Celulose



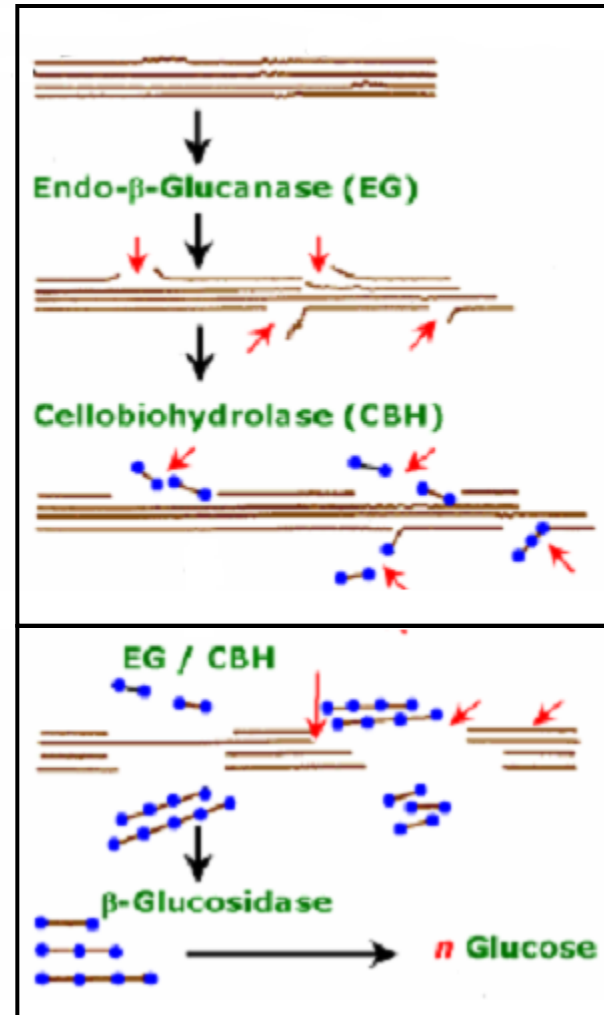
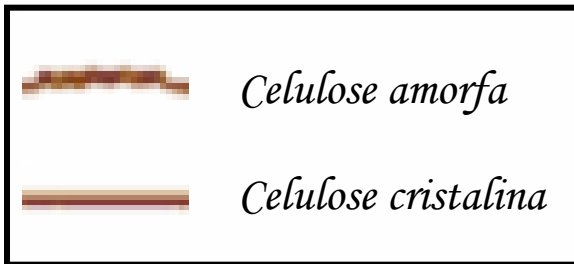
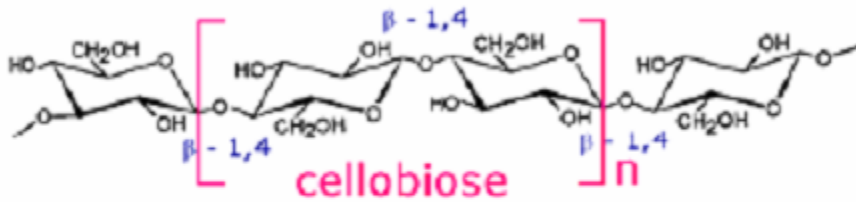
- arranjo espacial retilíneo, moléculas justapostas

- função estrutural

- arranjo espacial helicoidal

- função reserva energética

# Celulases



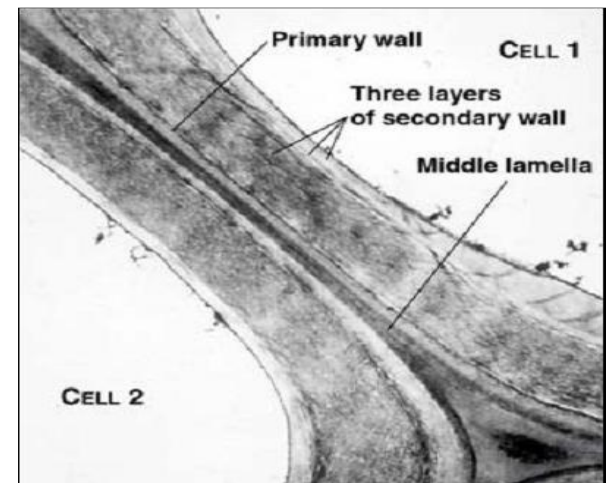
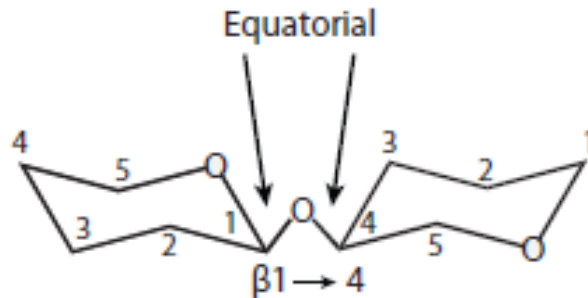
LPMO ( enzima oxidativa) + celulases

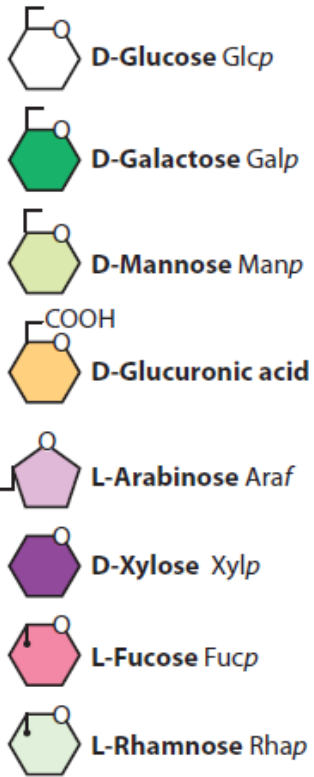
# Hemiceluloses -

• Polissacarídeos de alta massa molar que juntamente com a pectina formam uma matriz amorfa em torno das fibras de celulose por isso são muito mais solúveis e hidrolisáveis que a celulose.

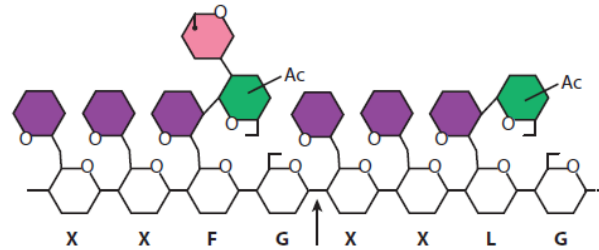
• Constituídas principalmente por unidades de D-xilose, D-galactose, D-manose e L-arabinose.

Hemiceluloses (%m/m)	Dicotiledônea		Gramínea		Conífera	
	1 <sup>aria</sup>	2 <sup>aria</sup>	1 <sup>aria</sup>	2 <sup>aria</sup>	1 <sup>aria</sup>	2 <sup>aria</sup>
xiloglucana	20-25	< 2	2-5	< 1	10	-
glucuronoxilana	-	20-30	-	-	-	-
glucuronoarabinoxilana	5	-	20-40	25-50	2	5-15
glucomanana	3-5	2-5	2	0-5	-	-
Galactoglucomanana	-	0-3	-	-		10-30
glucanas mistas	ausente	ausente	2-15	< 1	ausente	ausente

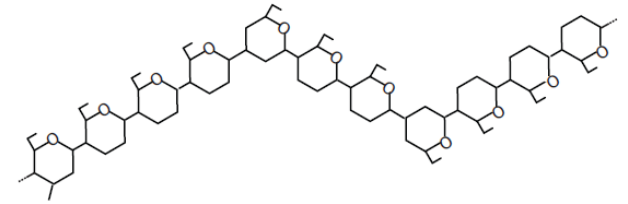




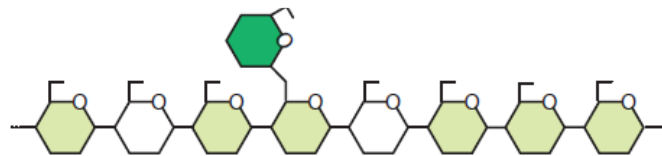
## Xiloglucana



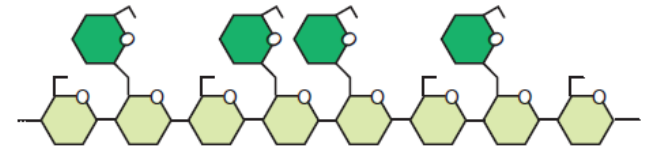
## Glucanas mistas



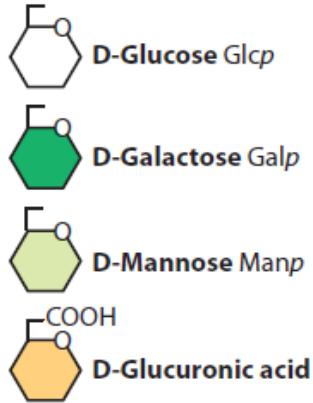
## Galactoglucomanana



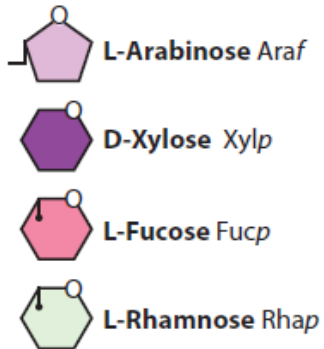
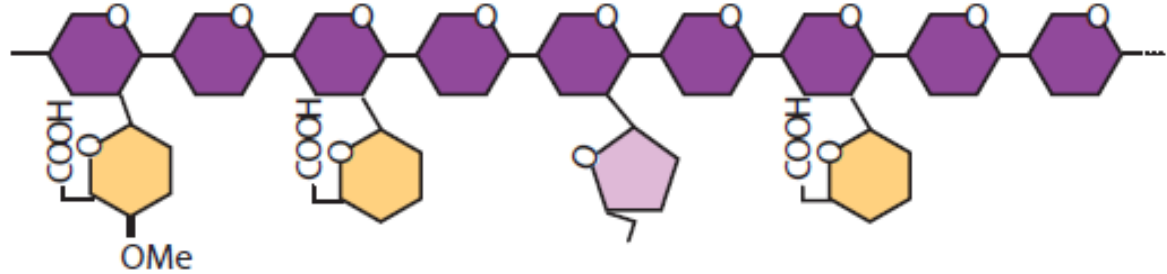
## Glucomanana



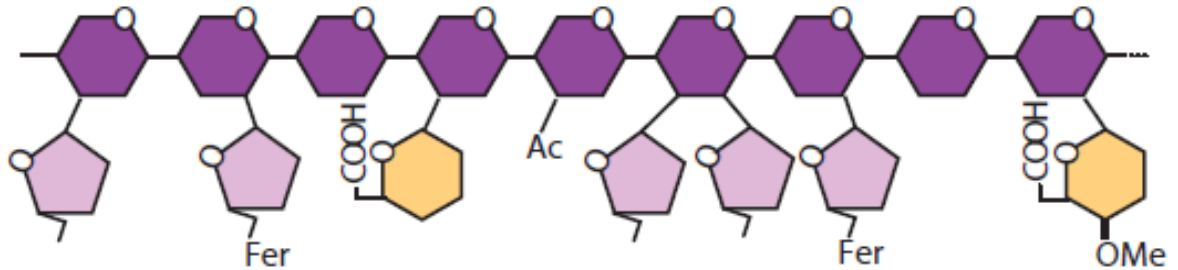
# Xilanas



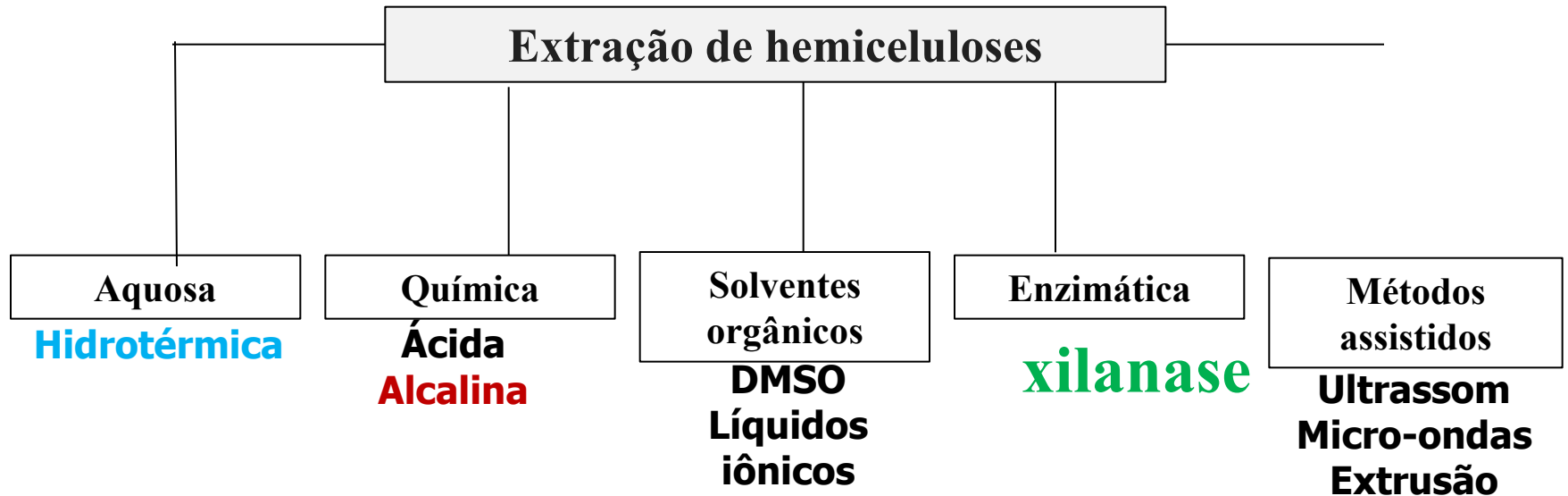
## Glucuronoxilana



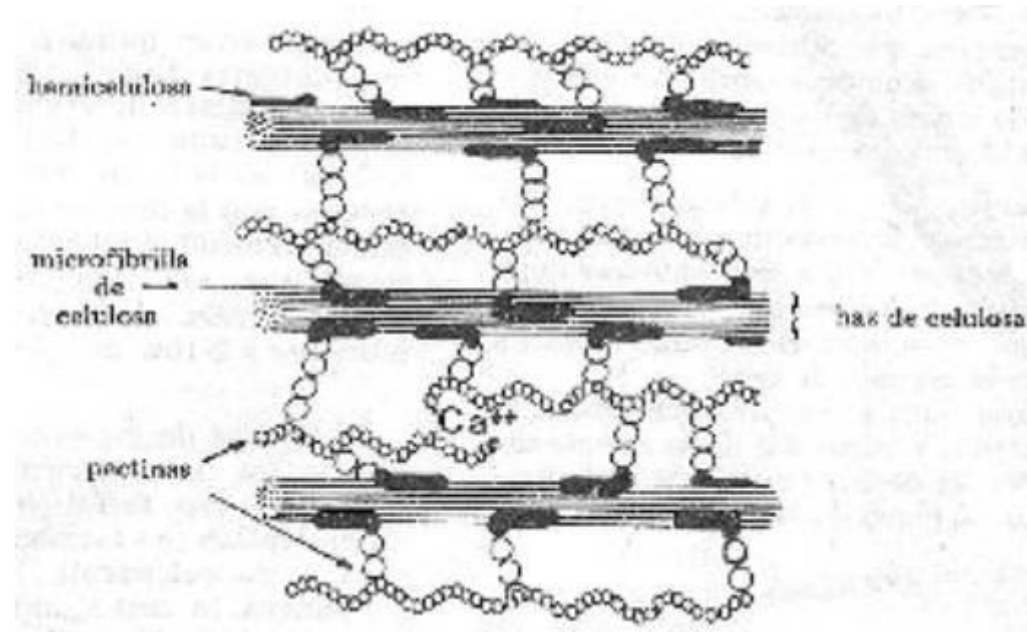
## Glucuronoarabinoxilana



# Métodos de extração de hemiceluloses



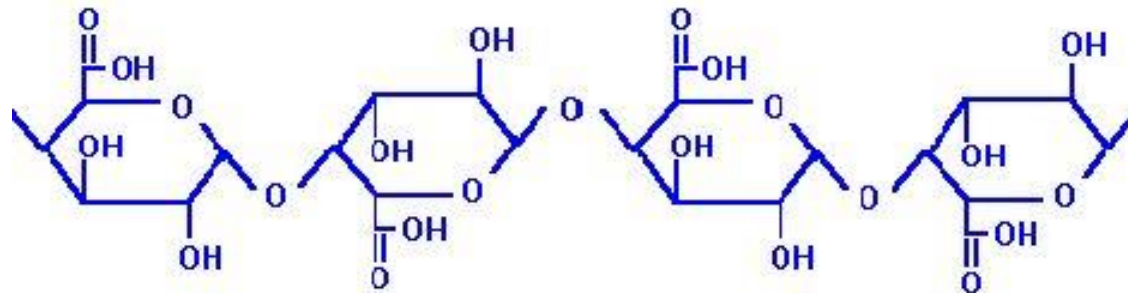
# PECTINA



- Heteropolissacarídeo ácido, coloidal, viscoso, de alta massa molar (25 a 360 kDa)
- Mantém a integridade da lamela média, da parede celular e espaço intercelular de plantas superiores

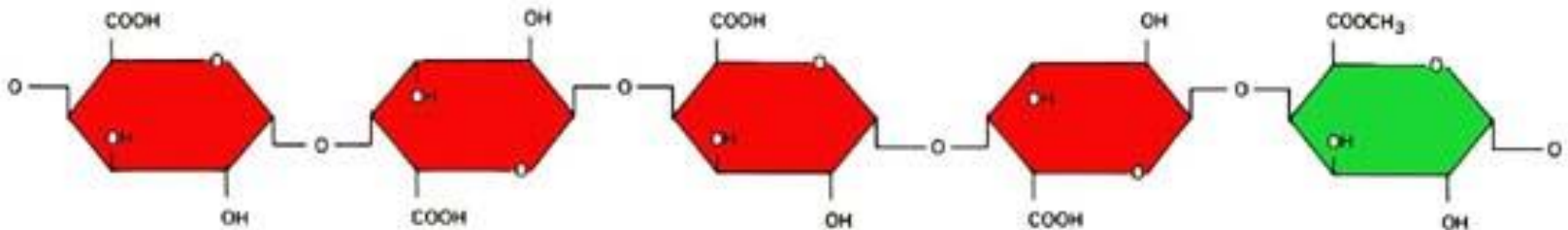
# PECTINA

**Ácido Pécico** - ácidos poligalacturônicos que não apresentam metoxilação

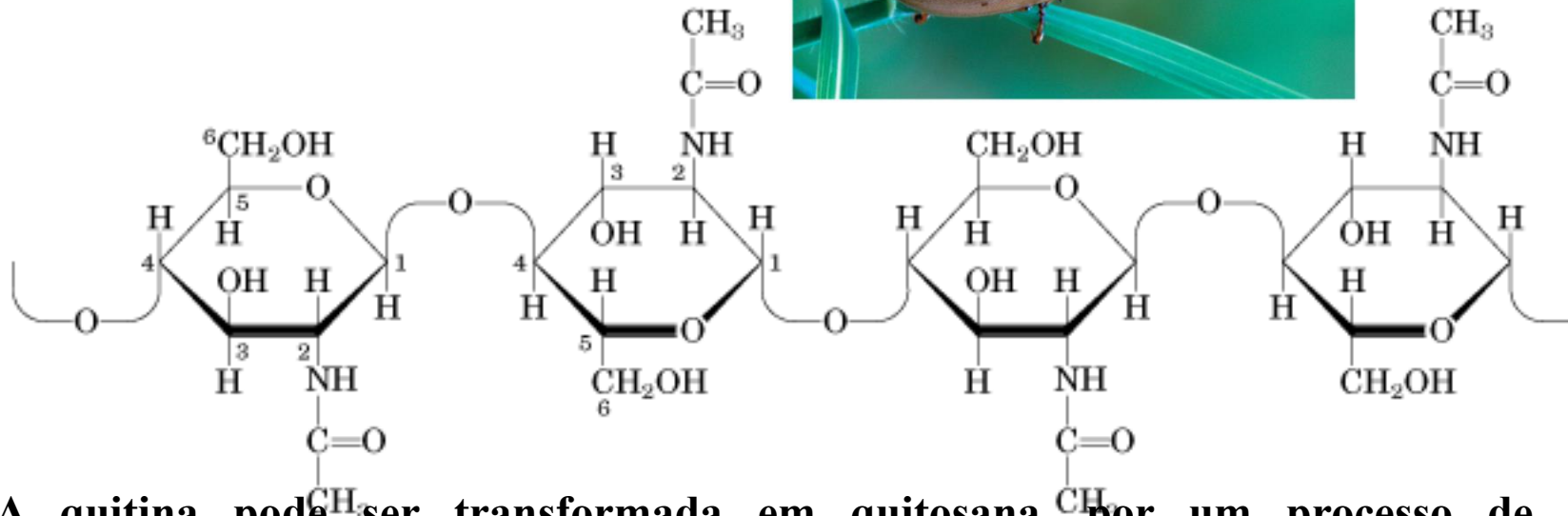


Pectin (polygalacturonic acid)

**Ácido Pectínico** – ácidos poligalacturônicos que contém quantidades variáveis de grupos metoxílicos (> 50% - alta metoxilação)



# Quitina: polímero de N-acetil-glicosamina

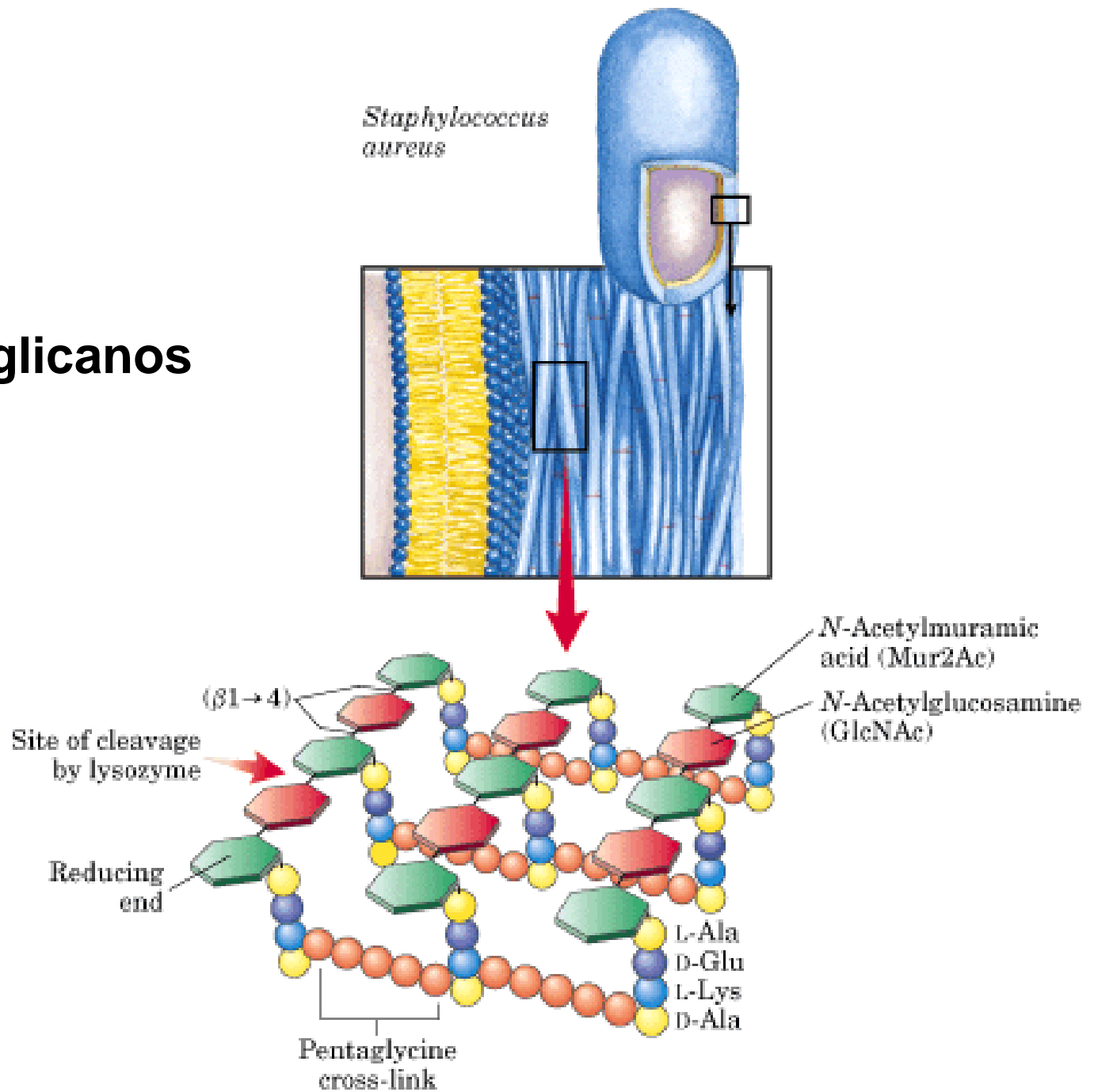


A quitina pode ser transformada em quitosana, por um processo de desacetilação por hidróxido de sódio em temperaturas elevadas

Quitosana possui propriedades antibacterianas, antioxidantes e biocompatíveis. A quitosana é amplamente utilizada em setores médicos, farmacêuticos, cosméticos, alimentos.

**Indústria alimentícia:** É usada para fabricar biofilmes comestíveis para conservação de alimentos, prolongando a vida útil e evitando a contaminação microbiana.

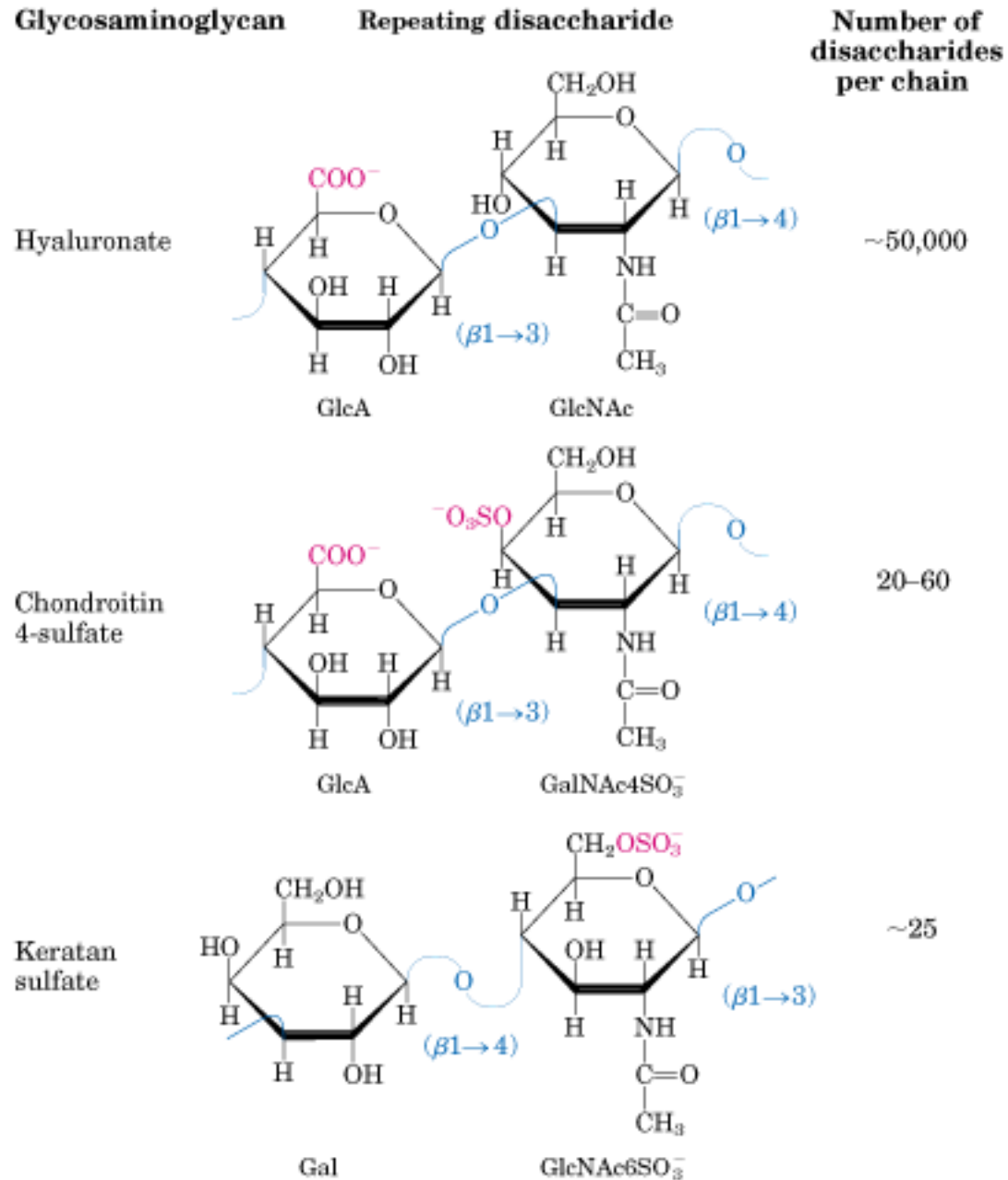
# Peptideoglicanos



# Glicosaminoglicanos

- Componentes da matriz extracelular
- ácido urônico e de hexosamina

Córnea  
localizados  
nas fibrilas  
do colàgeno



**Ácido hialurônico** – encontrado na pele , articulações e olhos

**Retém grandes quantidades de água**

Extração animal – cristas de galinha

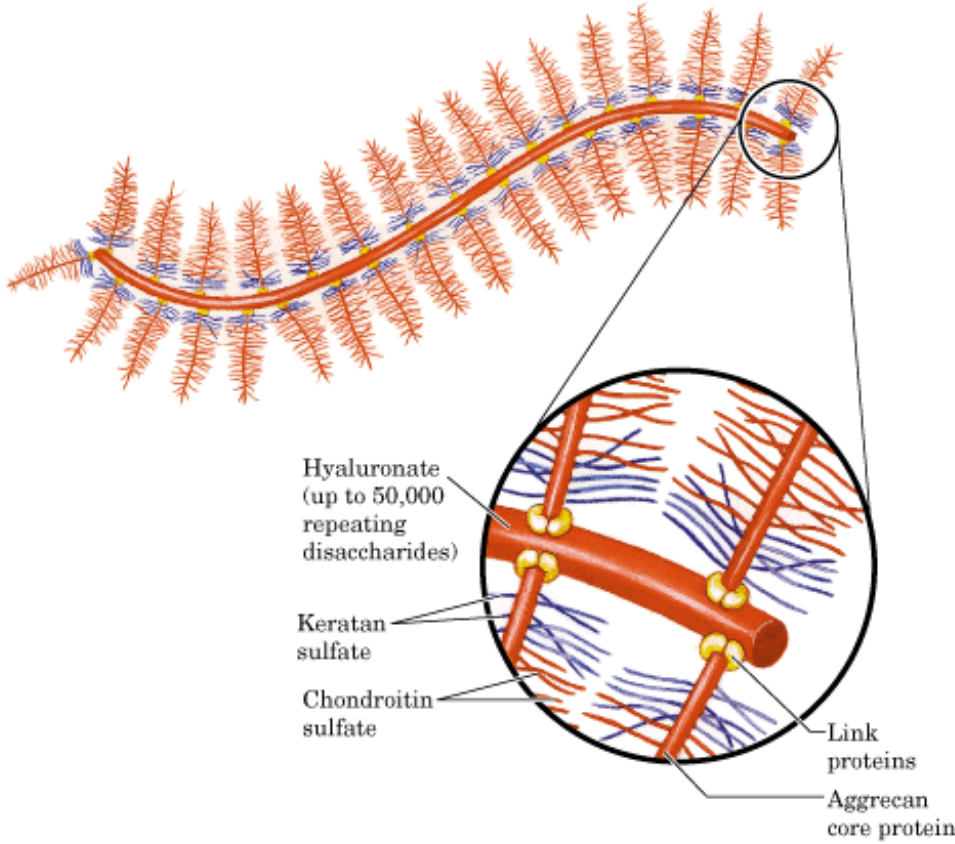
Fermentação – *Streptococcus zooepidemicus*

- **Baixa Massa Molar (BMM):** Aproximadamente entre 5 e 20 kDa.
- **Massa Molar Média (MMM):** Entre 20 e 500 kDa.
- **Alta Massa Molar (AMM):** Acima de 500 kDa, podendo chegar a 2.000 kDa ou mais.

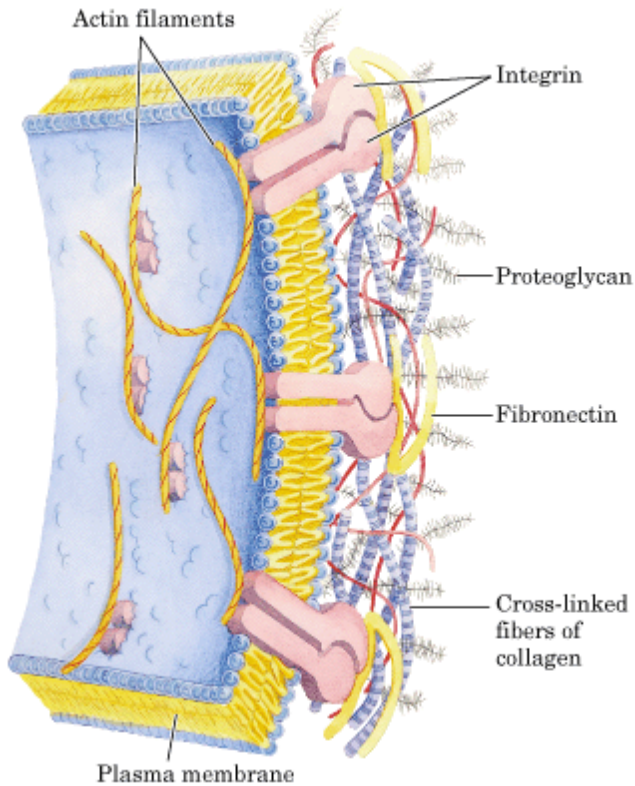
**Usos:**

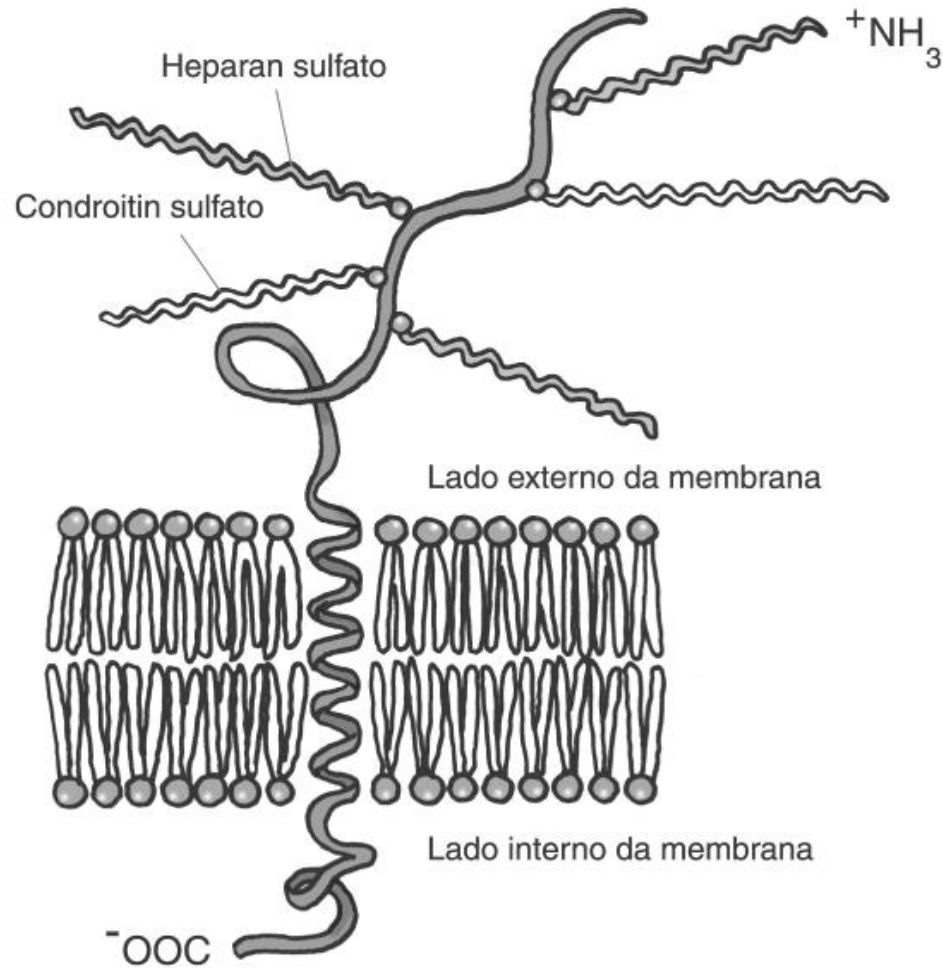
- 1- Dermatologia e estética - alta e baixa massa molar
- 2- Medicina ortopédica - alta massa molar
- 3 – oftalmologia (colírios ) - baixa massa molar
- 4- cicatrização de feridas – baixa e media massa molar

# Proteoglicanos



## Agregados proteoglicanos na matriz extracelular



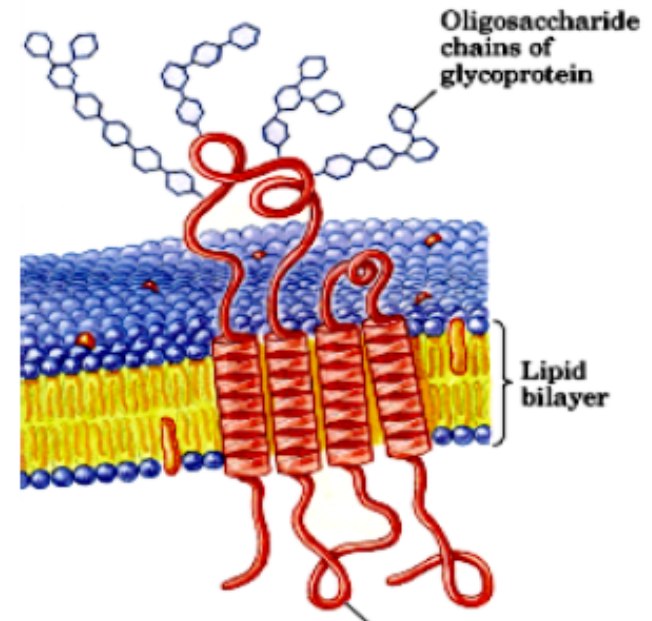
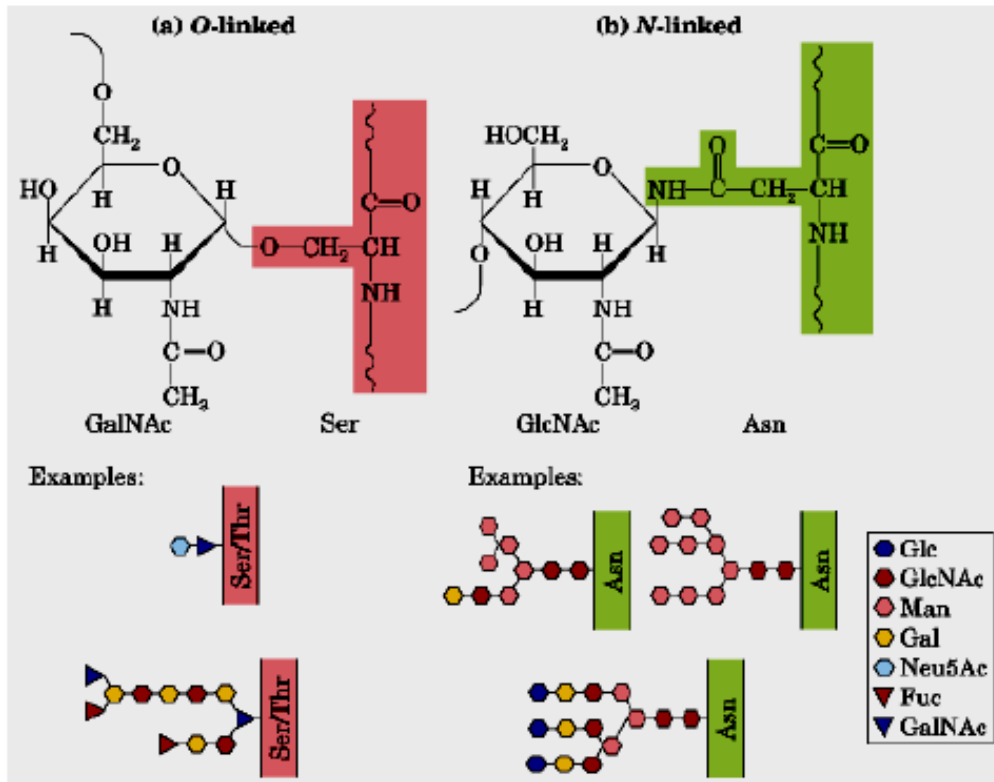


**Figura 32.3:** Estrutura de um proteoglicano de uma proteína integral de membrana. Este diagrama esquemático mostra uma região protéica atravessando a membrana plasmática e o domínio amino-terminal no lado extracelular da membrana. As cadeias de heparan sulfato e condroitin sulfato se associam covalentemente à proteína

# Glicoconjugados

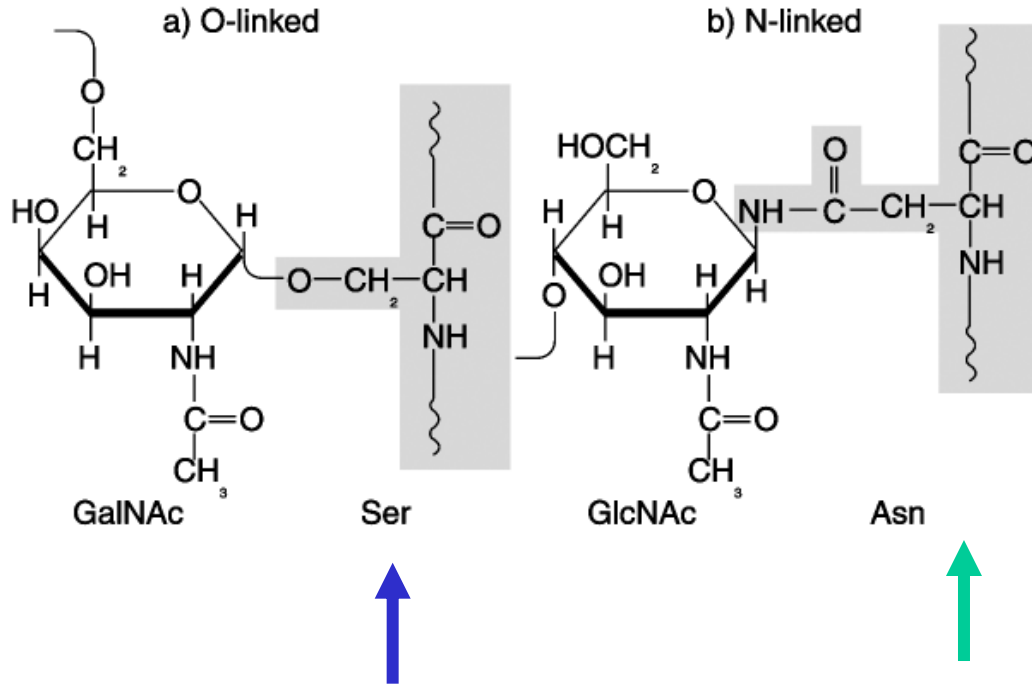
## 1) Glicoproteínas (menores que os proteoglicanos)

- Ligação covalente entre proteína e carboidrato = glicoproteína/proteoglicana
- Comum em proteínas secretadas e de superfície



# Glicoconjugados

## 1) Glicoproteínas (menores que os proteoglicanos)



# Glicoforinas das hemácias

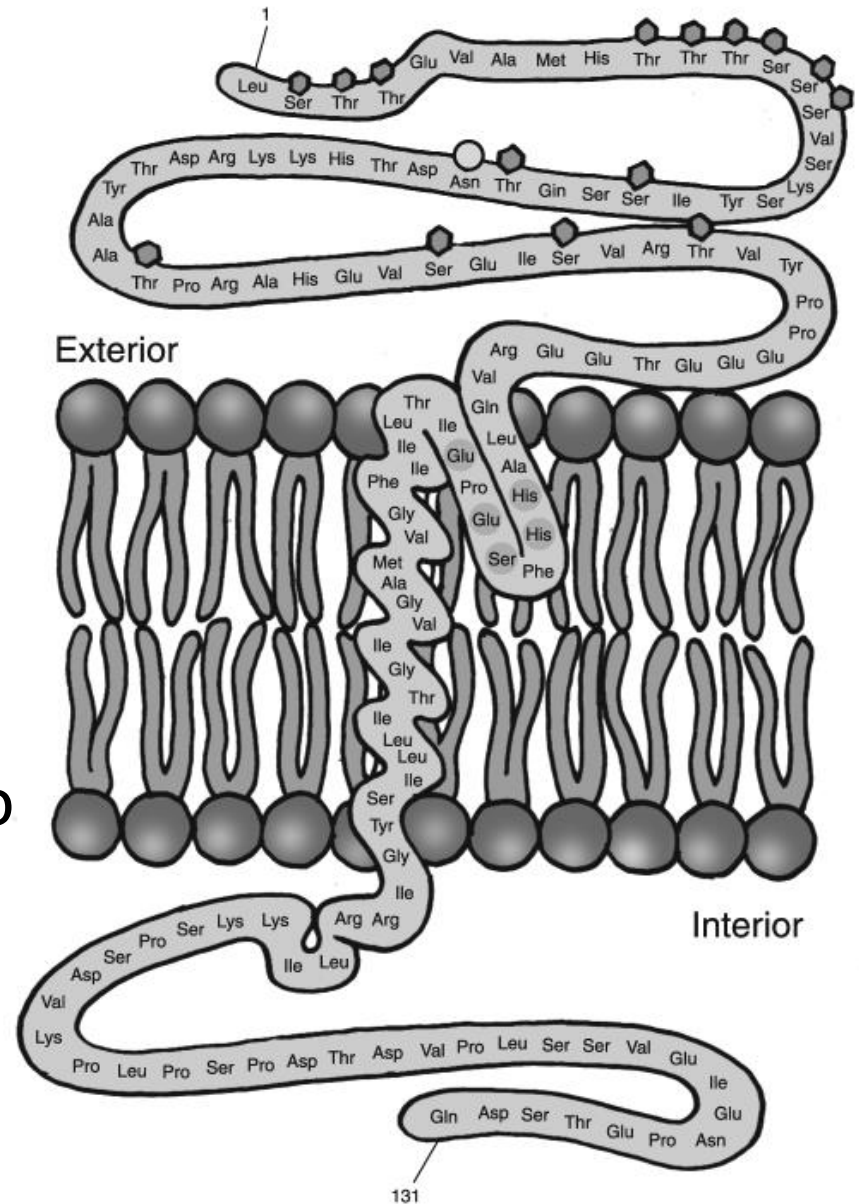
Exemplos:

1-as imunoglobulinas  
(anticorpos);

2-certos hormônios  
(hormônio estimulador da  
tireóide).

3 -Algumas proteínas  
presentes no leite, como  
a lactalbumina

4- proteínas secretadas pelo  
pâncreas, como a  
ribonuclease



# LECTINAS

As **lectinas** – sinalizadoras

- a) Defesa imunológica - identifica patógenos e sinaliza a destruição
- b) Diagnósticos oncológicos - usadas em testes de imagem
- c) Terapias antivirais - Inibição de HIV

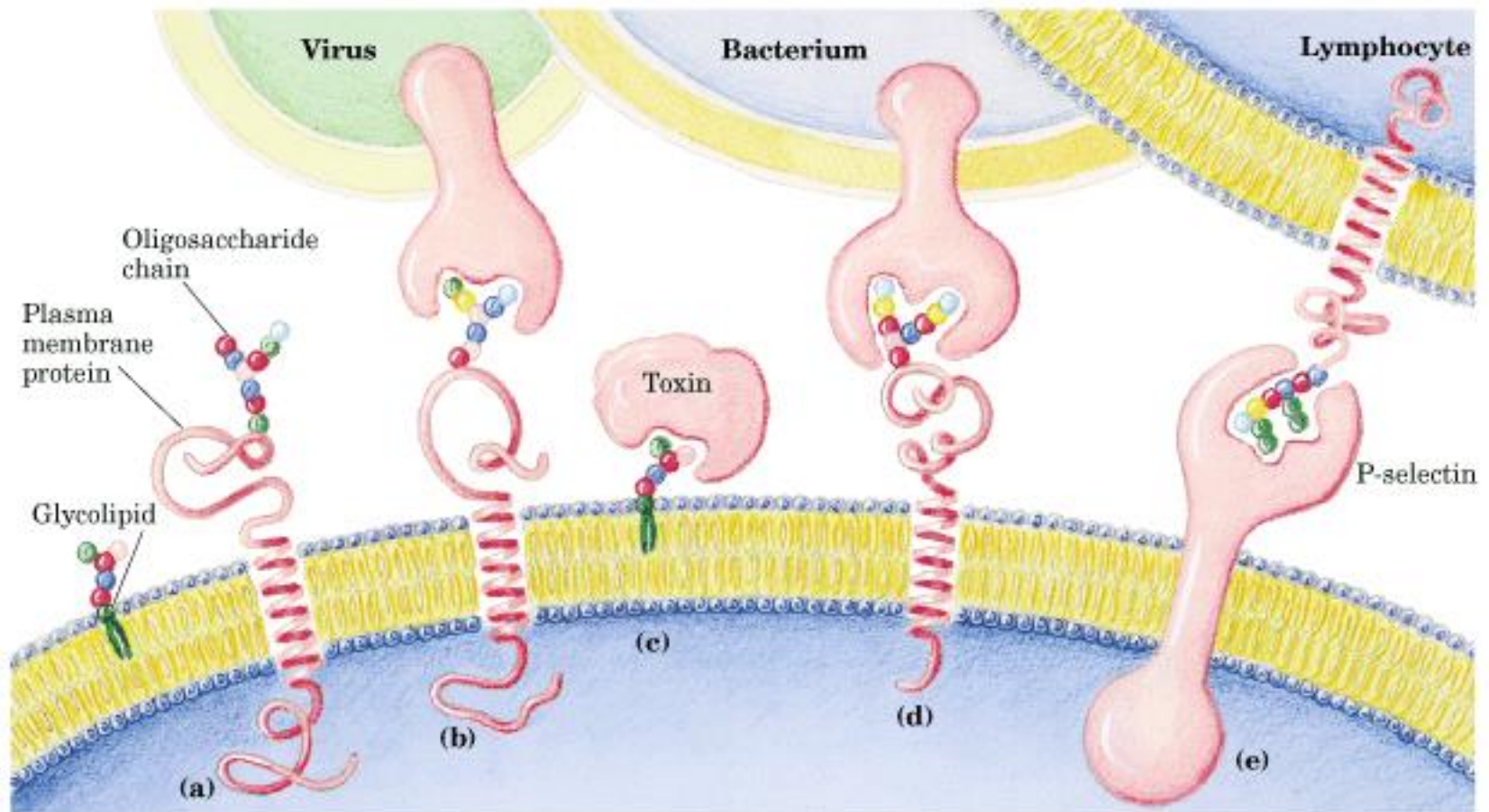
**SELECTINAS** participam, por exemplo, da remoção dos eritrócitos (células vermelhas ou hemácias) velhos do sangue.

A adesão celular é mediada pelas *selectinas*.

*Helicobacter pylori* – ulcera

Influenza (proteínas do vírus aderem a glicoproteínas presentes nas membranas das células hospedeiras)

# PAPEIS DE OLIGOSACCARÍDEOS EM RECONHECIMENTO E ADESÃO NO SUPERFÍCIE CELULAR



## Lista de Exercícios:

- 1) Desenhe as projeções de Haworth e de Fisher da D-galactose e D-Alose.
- 2) Desenhe uma projeção de Haworth para o dissacarídeo gentibiose considerando as seguintes informações:
  - a) É um dímero de glicose, a ligação glicosídica é Beta (1-6) e o carbono anomérico envolvido na ligação glicosídica está na configuração alfa.
- 3) Como a parede celular de bactérias difere da de vegetais?
- 4) Nenhum animal pode digerir celulose. Combine essa informação com o fato de vários animais serem herbívoros dependerem muito da celulose como fonte de alimento.

# Resumo

1. Definir carboidratos
2. Funções dos carboidratos
3. Classificação dos carboidratos quanto ao tamanho das cadeias
4. Monossacarídeos
  - a) classificação
  - b) isomeria
  - c) reações
5. Oligossacarídeos e dissacarídeos (lactose, sacarose, trealose, matose)
  - a) importância
  - b) estrutura
  - c) tipos de ligações
  - d) monossacarídeos constituintes
  - e) poder redutor
6. Polissacarídeos (glicogênio, amido, celulose, quitina)
  - a) importância
  - b) estrutura
  - c) tipos de ligações
  - d) monossacarídeos constituintes
  - e) poder redutor
  - f) Diferenças entre polissacarídeos