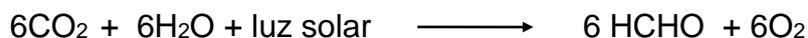

Química de carboidratos, propriedades e classificação

Josiane Freitas Chim

O termo carboidrato deriva da terminologia “hidratos de carbono”, determinados pela fórmula $C_x(H_2O)_y$, que contém C (carbono), H (hidrogênio) e O (oxigênio), estes últimos na mesma proporção que na água.

Os carboidratos são sintetizados na natureza, principalmente pelas plantas e cianobactérias, através do processo de fotossíntese a partir do dióxido de carbono e da água. Nos vegetais verdes a clorofila absorve a luz solar favorecendo a reação entre o anidrido carbônico da atmosfera e a água do solo, produzindo carboidratos através da seguinte reação:



Os carboidratos constituem a principal fonte de energia da dieta, contribuindo também para que os alimentos sejam mais apetecíveis e de aspecto mais agradável, já que atuam sobre o poder adoçante e também sobre a textura dos alimentos. Pertencem a este grupo substâncias como glicose, frutose e sacarose, responsáveis pelo gosto doce de vários alimentos.

1.1. Carboidratos nos alimentos

Os carboidratos constituem 75% do peso seco de todas as plantas terrestres e marinhas e estão presentes nos grãos, hortaliças, frutas e diversas partes de vegetais consumidos pelo homem. O amido e a sacarose são os carboidratos mais relevantes por isso as plantas que os produzem são as mais cultivadas.

Os cereais contêm pequena quantidade de açúcares simples, pois a maior parte é convertida em amido, carboidratos mais comumente utilizado pelos vegetais como reserva energética. Assim, o homem e os animais desenvolveram sistemas enzimáticos para utilizá-lo como fonte de energia.

As frutas maduras são doces devido à transformação do amido (reserva) em açúcares mais simples como a sacarose, a frutose e a glicose.

1.2. Definição

São definidos como carboidratos os polihidroxiáldeídos, as polihidroxicetonas, os polihidroxiálcoois, os polihidroxiácidos, seus derivados e os polímeros destes compostos unidos por pontes hemiacetálicas (grupo carbonila adicionado de água ou álcoois simples para formar hemiacetais).

1.3. Funções

- São fáceis combustíveis energéticos de que os animais necessitam para desenvolver seus movimentos. Representam 80% do total calórico utilizado pela humanidade (75-80% deste valor são representados pelo amido). Carboidratos complexos devem ser hidrolisados a carboidratos simples para serem absorvidos pelo organismo.
- Além de fornecedor de energia para o organismo, como referenciado acima, também fornece calor para regular a temperatura corporal.
- Carboidratos são essenciais para a completa oxidação das gorduras do corpo. Se ausentes há acúmulo de ácidos (acidose) provenientes do metabolismo intermediário das gorduras, sendo, portanto, antiácidos.
- São economizadores de proteínas. Se os carboidratos estão disponíveis, o corpo não utiliza as proteínas como fonte de energia e elas serão aproveitadas para suas funções específicas.
- São utilizados como alimentos (substrato) da flora microbiana sintetizadora de diversas vitaminas.
- São responsáveis pelas reações de escurecimento em muitos alimentos.
- Atribui propriedades reológicas na maioria dos alimentos de origem vegetal (polissacarídeos).
- Podem ser utilizados como adoçantes naturais.
- São utilizados como matéria-prima para alimentos fermentados.

1.4. Propriedades

- Geralmente sólidos cristalinos, incolores e de gosto doce. São compostos naturais bastantes comuns e a sacarose é talvez o adoçante mais antigo que se conhece.
- São facilmente solúveis em água.
- Reduzem facilmente soluções alcalinas de Cu^{2+} a Cu^+ .
- Reagem com oxidantes brandos formando ácidos glicônicos e ácidos glicóricos.
- Cetonas reagem com oxidantes mais enérgicos, formando dois ácidos dicarboxílicos.
- Quando aquecidos em soluções ácidas sofrem desidratação, por um mecanismo que tem como produto final um furaldeído.
- Alguns carboidratos formam estruturas rígidas em plantas (celulose, lignina, hemicelulose), com função de sustentação.

1.5. Classificação

Os carboidratos são classificados de acordo com o número de carbonos que contenham em: monossacarídeos, oligossacarídeos (dissacarídeos e trissacarídeos) e polissacarídeos. Os carboidratos têm um ou vários grupos alcoólicos (-OH) e um grupo aldeído (-CHO) ou cetônico (-CO-).

1.5.1. Monossacarídeos

São as unidades menores e mais simples dos carboidratos. Possuem um dos seguintes grupos funcionais: polihidroialdeído (aldose), polihidroicetona (cetose), polihidroxiálcool e polihidroxiácido. Na natureza os monossacarídeos mais abundantes são as hexoses (6 carbonos), embora também estejam presentes nas plantas aqueles constituídos por outro número de carbonos (3 carbonos, trioses; 4 carbonos, tetoses; 5 carbonos pentoses), assim como compostos derivados. São moléculas de baixo peso molecular de fórmula $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_n$.

Os monossacarídeos não podem ser hidrolisados a moléculas menores, de menor peso molecular. Na natureza encontra-se com mais facilidade as

aldo-hexoses (glicose, galactose), seguidas das aldo-pentoses (arabinose, xilose). Entre as cetoses, a mais difundida é a frutose (ceto-hexose).

O monossacarídeo existente em maior quantidade na natureza é a D-glicose. Tem suave poder edulcorante, é solúvel em água e álcool, desvia a luz polarizada para a direita e encontra-se no mel e nas frutas. A frutose é o açúcar característico das frutas, encontra-se em pequenas quantidades no reino animal.

A galactose é um monossacarídeo resultante do desdobramento da lactose. Não se encontra livre na natureza, embora faça parte do cérebro como glicídio estrutural e daí sua importância. Também faz parte de alguns compostos pectínicos utilizados na formação dos ácidos galacturônicos.

Os monossacarídeos apresentam isomeria óptica. Os mais simples de todos e de menor peso molecular é o gliceraldeído, que possui apenas carbono assimétrico.

O D-gliceraldeído é assim chamado por desviar para o sentido horário (rotação positiva) a luz polarizada em um polarímetro, sendo, portanto, destrógiro. Seu isômero óptico, o L-gliceraldeído, apresenta uma rotação da luz polarizada à esquerda, sendo, portanto, levógiro. Em função da configuração absoluta dos isômeros do gliceraldeído, atribuiu-se como sendo um D-monossacarídeo aquele que apresente a mesma configuração do D-gliceraldeído em seu último carbono assimétrico.

Os monossacarídeos apresentam estruturas nas quais seus grupos funcionais se organizam na forma mais estável possível. Quando na forma piranosídica ocorre uma maior estabilidade e maior possibilidade de interconversão entre diferentes conformações. A principal conformação é a de cadeira, por ser a mais estável. Nos anéis furanosídicos as conformações mais estáveis são chamadas de envelope.

1.5.2. Dissacarídeos

Polímeros compostos de resíduos de monossacarídeos unidos por ligação hemiacetalica (glicosídica), em número de 2. São solúveis em água e muito abundantes na natureza. A fórmula geral é:



1.5.2.1. Classificação

Os dissacarídeos classificam-se em redutores e não redutores. Os redutores são aqueles que possuem apenas um grupo hidroxílico envolvido na ligação de monossacarídeos e reduzem soluções alcalinas como a de Fehling (reagente utilizado na determinação química de açúcares redutores). Os não-redutores possuem os dois grupos hidroxílicos envolvidos na ligação glicosídica de monossacarídeos, não reduzindo a solução de Fehling. Entre os dissacarídeos de maior importância tem-se a sacarose, a maltose e a lactose, sendo que a sacarose é um açúcar não redutor enquanto a lactose e a maltose são redutores.

Sacarose

É obtida principalmente da cana-de-açúcar e da beterraba, mas se encontra em todas as plantas que fotossintetizam. Resultante da união da glicose com a frutose (Figura 1), é o dissacarídeo mais importante, tanto pela frequência como pela importância na alimentação humana.

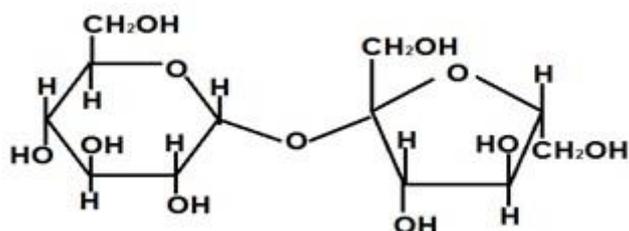


Figura 1. Estrutura química da sacarose.

É facilmente hidrolisada por soluções diluídas de ácidos minerais ou enzimas (invertases) com formação de D-glicose e D-frutose, como demonstrado a seguir:



No processo de hidrólise química ou enzimática ocorre a inversão da rotação ótica da solução inicial, motivo pelo qual o processo de hidrólise da sacarose é também conhecido por inversão da sacarose e o produto final é conhecido como açúcar invertido.

Maltose

A maltose (Figura 2) é o açúcar do malte (maltobiose) e é o elemento básico da estrutura do amido. Pode ser produzido por hidrólise ácida e ou enzimática, como ocorre na fermentação para produção de cerveja. É bastante solúvel em água e pela ação da enzima alfa-glicosidase (maltase) é hidrolisado em 2 D-glicose. É encontrado na cevada malteada e em outros grãos germinados, e também nos animais durante a digestão pela hidrólise do amido.

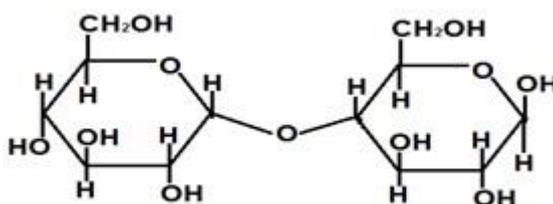


Figura 2. Estrutura química da maltose.

Lactose

A lactose (Figura 3) é o açúcar que ocorre exclusivamente no leite (4-5%), desdobrando-se através de hidrólise enzimática (lactase) em D-Glicose + D-Galactose.

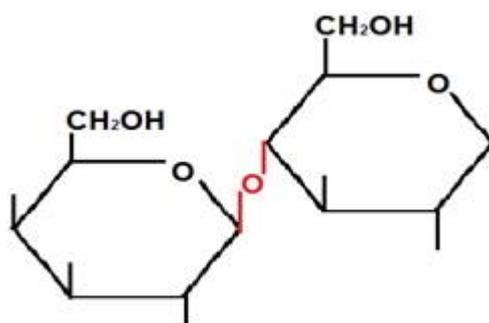


Figura 3. Estrutura química da lactose.

1.5.3. Polissacarídeos

São macromoléculas naturais, ocorrendo em quase todos os organismos vivos. São formados pela condensação de monossacarídeos, unidos entre si por ligações glicosídicas. Possuem alto peso molecular e podem ter cadeias lineares, ramificadas e cíclicas (exemplo: dextrinas).

Os polissacarídeos de menor peso molecular são solúveis em água e esta solubilidade diminui com o peso da molécula e com associações entre moléculas. Aqueles mais insolúveis são os encontrados nas paredes celulares e sua função nos vegetais é a de reforçar a estrutura física, por isso são denominados polissacarídeos estruturais.

Na nomenclatura geral são designados pelo sufixo “ana”, assim, glicose dá origem a glucanas, arabinose dá origem a arabinana ou arabanas. Também são denominados por nomes já consagrados pelo uso como amido, celulose e pectinas.

1.5.3.1. Classificação e funções

Os polissacarídeos são classificados em homoglicanas e heteroglicanas, quando formados por um único tipo ou diferentes tipos de monossacarídeos.

Na natureza estes polímeros têm diversas funções:

- Fazem parte de estruturas da parede celular de vegetais (celulose, pectina, hemicelulose), ou de animais (quitina).
- Servem de reservas metabólicas de plantas (amido, frutanas, dextranas) e de animais (glicogênio).
- São substâncias protetoras de plantas, pois retém água e com isso os processos enzimáticos não são interrompidos, mesmo em condições de desidratação.
- Retém umidade, formando soluções e reduzindo a atividade de água do sistema.
- Importantes na textura, aparência e *flavor* dos alimentos.

Entre os polissacarídeos mais importantes tem-se o amido, a celulose e as pectinas.

Amido

É a mais importante reserva de nutrição das plantas superiores, armazenado nos amiloplastos das células das angiospermas e das gimnospermas. É facilmente digerido e por isso é importante na alimentação humana. Quando aquecido na presença de água os amidos formam géis estáveis, propriedade de importância tecnológica relevante.

O amido (Figura 4) é constituído de dois polissacarídeos, amilose e amilopectina, em proporção que varia de acordo com o tipo de fonte vegetal e do estágio de maturação. As proporções destes influem na viscosidade e poder de geleificação do amido.

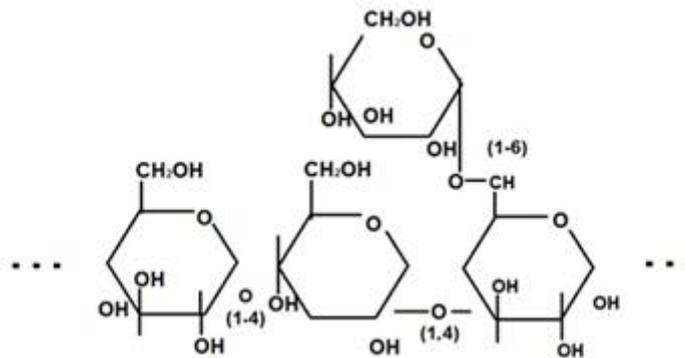


Figura 4. Estrutura química do amido.

Amilose: Polissacarídeo linear formado por unidades de D-glicopiranosose, unidas por ligações glicosídicas alfa (1-4) em número que varia de 200 - 10.000. A amilose possui estrutura helicoidal dentro da qual podem acomodar-se moléculas de iodo, formando um composto de cor azul. Esta reação é indicativa da presença de amido e é usada para identificar ponto de maturação de frutos, por exemplo. Os lipídios podem ser envolvidos pelas hélices da amilose, que poderá ter influência na digestibilidade do amido.

Amilopectina: Fração ramificada do amido. É formada por várias cadeias de 20 a 25 unidades de alfa-D-glicopiranosose, unidas por ligações alfa (1-4) e estas cadeias unidas entre si por ligações alfa (1-6).

Grãos de amido em suspensão com água e em temperatura alta formam géis. Esta gelatinização está relacionada com a quantidade de água presente sendo que a 120°C todos os grãos estarão dissolvidos. Soluções de amido a temperaturas baixas gelatinizam ou formam precipitados cristalinos, os quais só ocorrem com a forma linear (amilose). Este fenômeno é conhecido como retrogradação do amido.

Celulose

A celulose (Figura 5) é o principal componente da parede celular dos vegetais e é o composto orgânico encontrado com maior frequência na natureza. Apresenta as seguintes características gerais:

- Não é digerida pelo homem e compõem a fração fibra alimentar dos alimentos.
- É constituída de cadeias não ramificadas de D-glicopiranosose em número que varia de 100 a 200.
- É insolúvel em água, ácidos ou álcalis, e de difícil hidrólise, a não ser por enzimas.

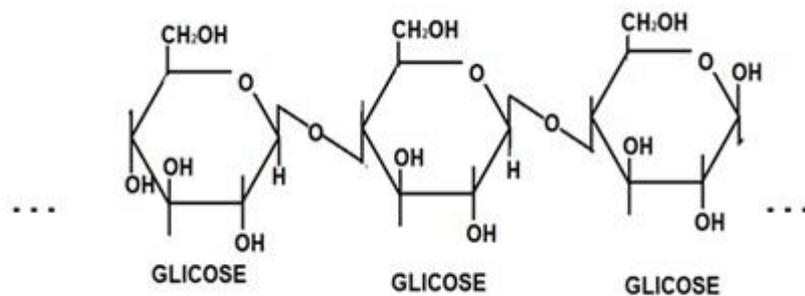


Figura 5. Estrutura química da celulose.

Pectina

Constitui-se por cadeias de ácido D-galacturônico, cujos grupos carboxílicos podem estar parcialmente metoxilados ou neutralizados por bases. Geralmente divide-se em outros grupos menores, quais sejam:

Protopectinas: Insolúveis em água e por aquecimento em meio ácido formam os ácidos pécticos e ácidos pectínicos. Estão presentes em maior grau nas frutas verdes e à medida que a maturação avança vão sendo degradadas a ácidos pectínicos e pécticos. Podem estar associadas a íons cálcio, os quais conferem rigidez à estrutura celular.

Ácidos pectínicos: Possuem grupos metoxílicos esterificados e, dependendo do grau de metoxilação, podem formar géis na presença de açúcar em meio ácido.

Ácidos pécticos: Estes compostos não possuem metoxilações, esterificando os grupamentos carboxílicos e formando géis na presença de íons metálicos bi ou trivalentes, como o íon cálcio por exemplo.

A pectina (Figura 6) é o polissacarídeo mais importante na indústria de alimentos. Pode ser de baixo teor de metoxilação (BTM), quando apresenta menos de 7% de grupos carboxílicos esterificados por grupamentos metílicos. Geleifica na presença de íons como o cálcio e o teor de metoxilas ideal para este fim é de 3,5%. São importantes para a tecnologia de produtos dietéticos (com teor de açúcares reduzido). Também são chamadas pectinas lentas.

As pectinas de alto teor de metoxilação (ATM) são denominadas de pectinas rápidas e formam géis estáveis na presença de açúcar em meio ácido.

Algumas das enzimas que degradam a pectina são as pectinesterases (PE) que catalisam a reação de desmetoxilação, e as poligalacturonases (PG) que catalisam a reação de despolimerização da molécula de pectina.

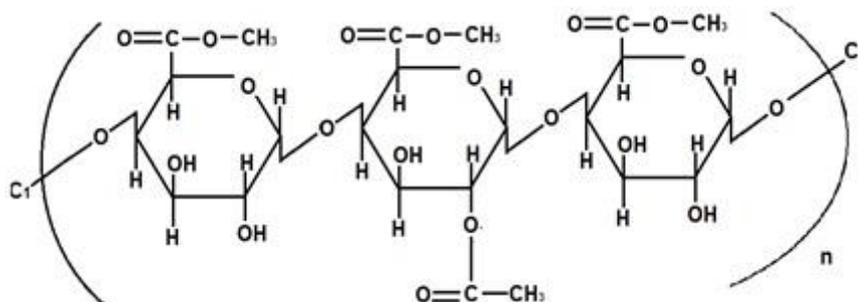


Figura 6. Estrutura química da pectina.

1.6. Escurecimento não enzimático

Os açúcares sob determinadas condições de aquecimento, tempo, pH próximo de 6,0, natureza dos açúcares redutores e natureza dos compostos amino, produzem pigmentos marrons que são desejáveis ou indesejáveis dependendo da característica do produto. Estas reações são conhecidas como escurecimento não enzimático e são representadas por dois tipos: reação de Maillard e caramelização.

A reação de Maillard caracteriza-se por uma série de reações químicas que envolvem inicialmente açúcares redutores, principalmente D-glicose, e um grupo amina primário (livre ou grupo aminoacídico da cadeia de uma proteína), sob aquecimento. A partir desta reação uma série de outras reações ocorre, produzindo aromas, sabores e compostos poliméricos escuros.

Os açúcares redutores reagem com grupamentos amina formando as bases de Schiff, e a partir dela uma glicosilamina. Esta base de Schiff é submetida ao rearranjo de Amadori, gerando compostos intermediários nas reações de escurecimento.

Os compostos de Amadori passam por transformações, envolvendo entre outras reações, ciclização e desidratação, até formação do hidroximetilfurfural (HMF) que juntamente com compostos que contêm grupos amina se polimerizam, originando pigmentos escuros, chamados de melanoidinas. Outros produtos gerados são proteínas modificadas, resultantes de reações com açúcares redutores, furfural, HMF e derivados pirrólicos.

A reação de caramelização é caracterizada por um complexo de reações decorrentes do aquecimento de açúcares, principalmente sacarose e açúcares redutores, na ausência de compostos nitrogenados. Esta reação causada pelo aquecimento envolve principalmente reações de desidratação das moléculas dos açúcares, com introdução de ligações duplas e ou formação de anéis anidros, gerando como produto final o caramelo, que é uma mistura complexa de compostos poliméricos.

Assim como na reação de Maillard, na caramelização há a formação de produtos intermediários como furanos e desoxiosonas, e os anéis insaturados podem condensar formando polímeros de coloração marrom.