



unesp

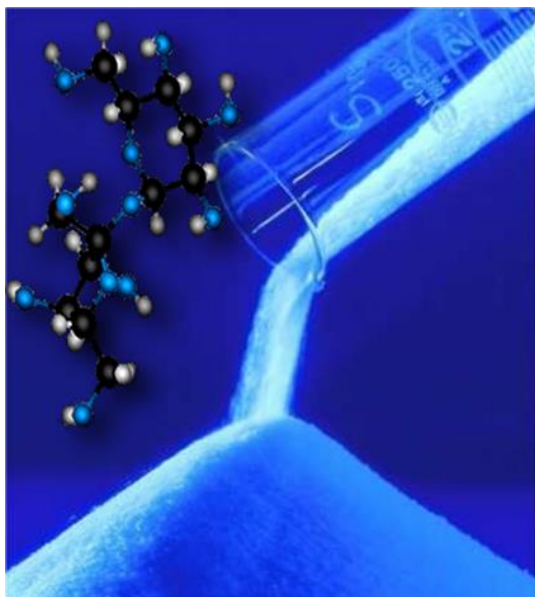
UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E VETERINÁRIAS  
CÂMPUS DE JABOTICABAL

DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA  
*Laboratório de Bioquímica de Microrganismos e Plantas*



# CARBOIDRATOS

## *Estrutura e Funções*



**Tereza Cristina Luque Castellane**  
**Eng. Agrônoma**

Jaboticabal, São Paulo, Brasil  
Maio de 2014

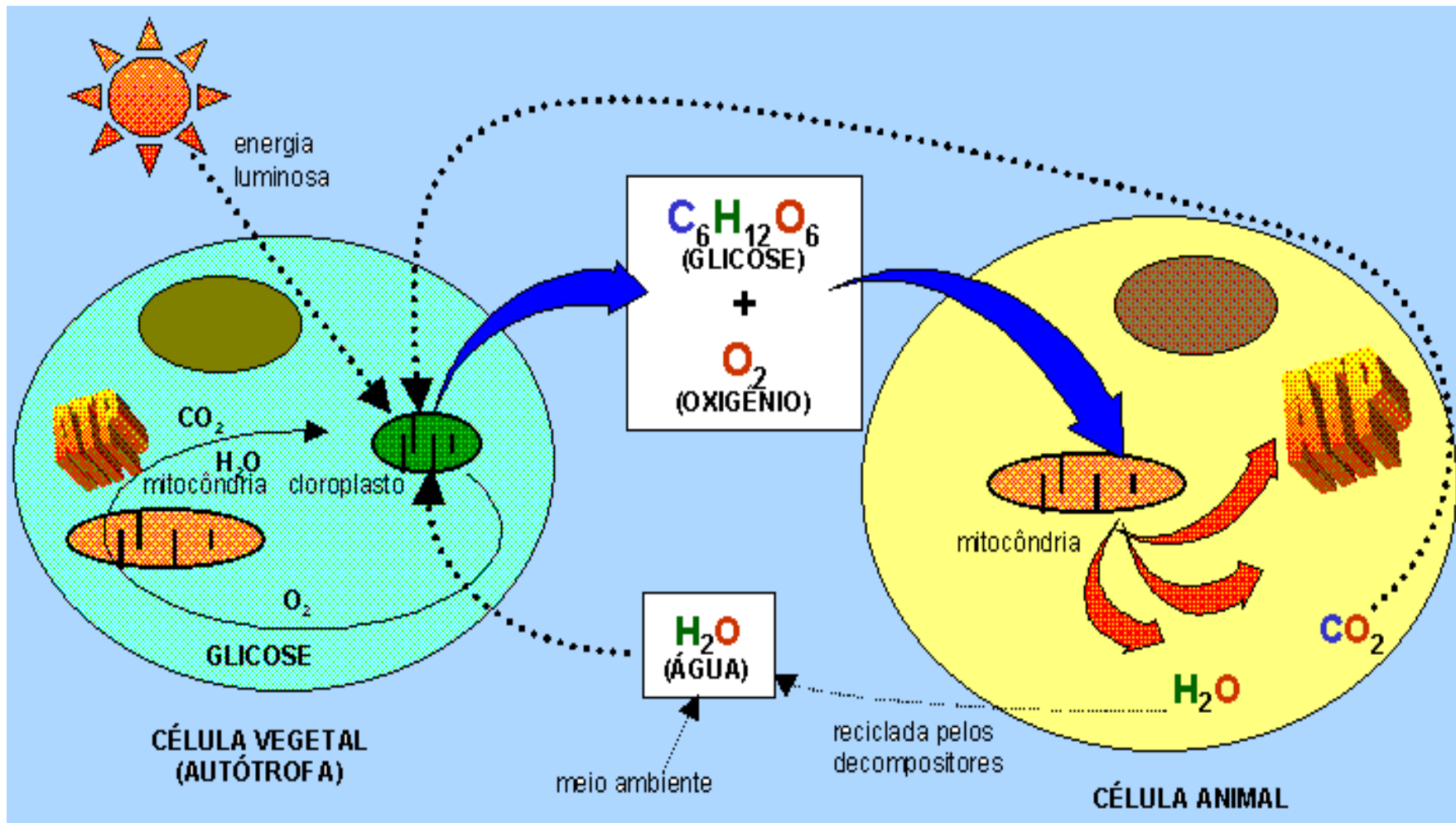


# Introdução:

## Biomoléculas mais abundantes Terra

A cada ano mais de 100 bilhões de toneladas de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  são transformados em carboidratos pelo processo fotossintético



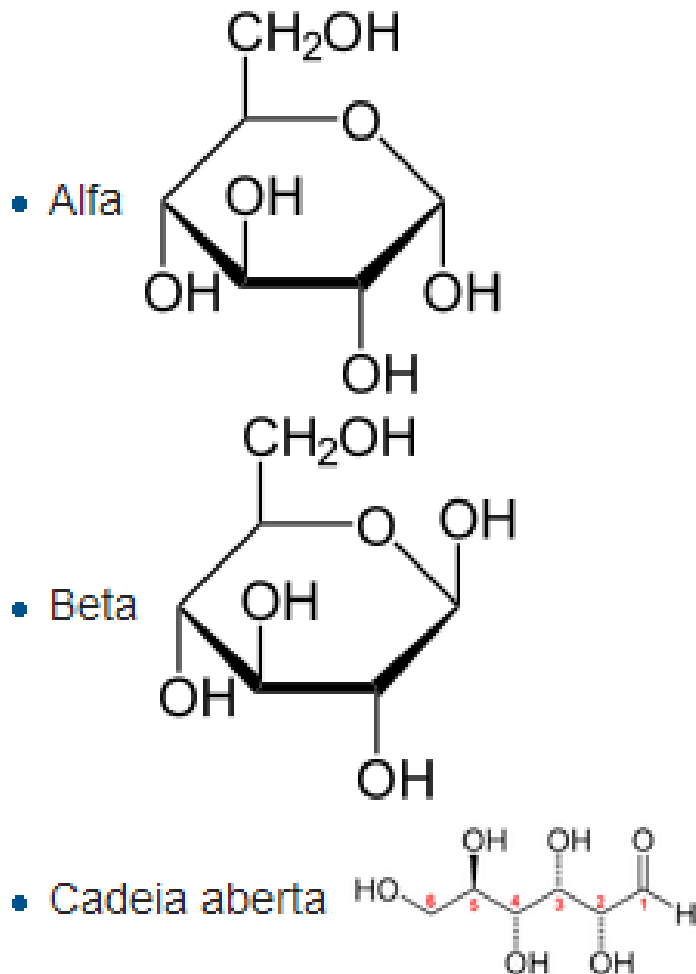


Moléculas com fórmula geral  $(CH_2O)_n$



# Introdução:

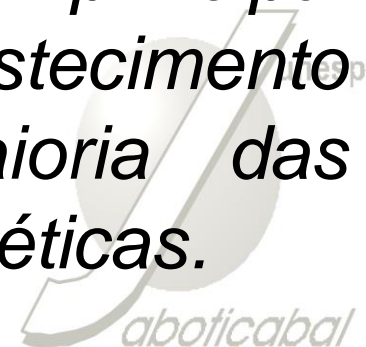
## Glicose



A glicose, oxidada em  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , é nossa fonte primária de energia.

Inicia a respiração celular em procariontes e eucariontes

*Sua oxidação é o principal meio de abastecimento energético da maioria das células não fotossintéticas.*



# Conceito de CARBOIDRATOS:

- Quimicamente podem ser definidos como **aldeídos ou cetonas poli-hidroxilados** ou substâncias que mediante hidrólise liberem tais compostos.
- **Carboidratos**, são as biomoléculas mais abundantes na natureza, constituídas principalmente por carbono, hidrogênio e oxigênio, podendo apresentar nitrogênio, fósforo ou enxofre na sua composição.

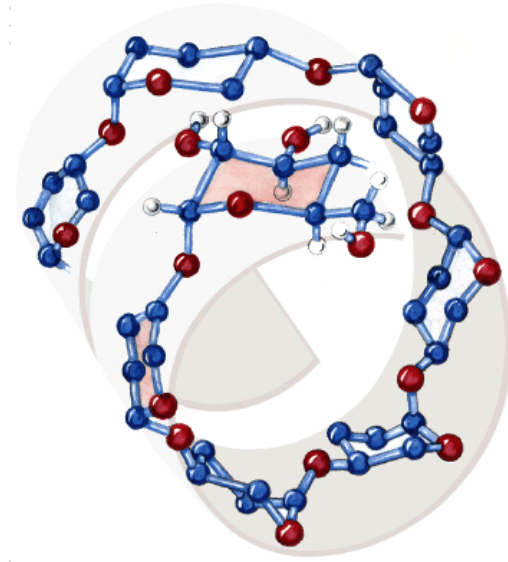


# Funções dos Carboidratos

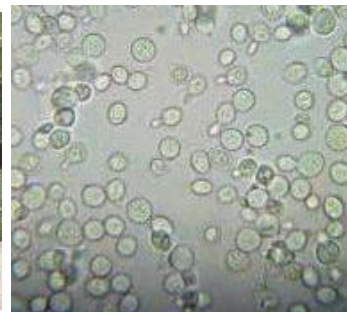
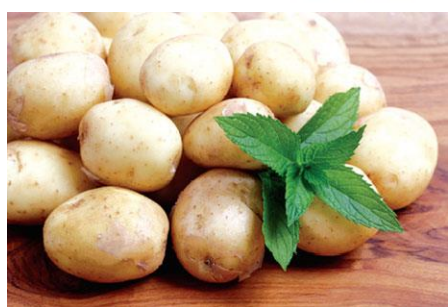
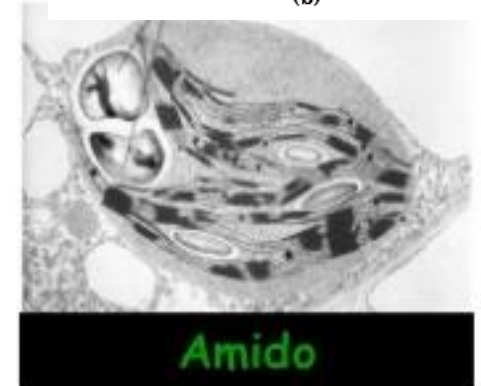
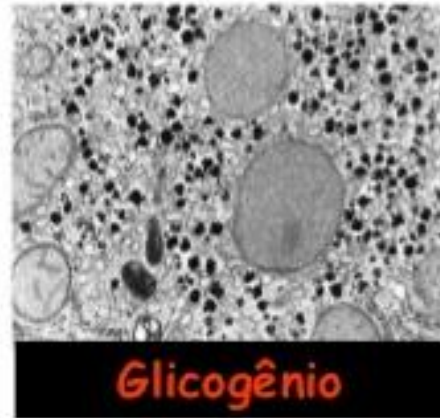
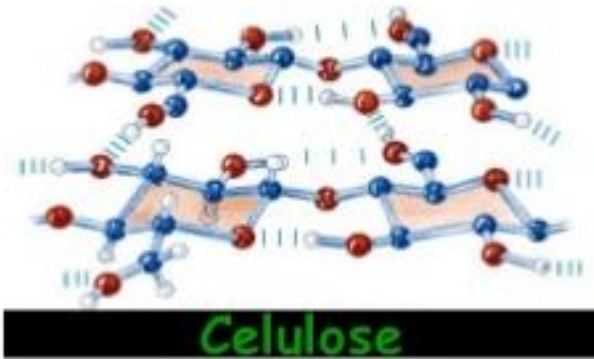




■ Fonte de energia (amido e açúcar comum) base da dieta na maior parte dos organismos do mundo, a oxidação dos carboidratos é uma das principais vias fornecedora de energia nas células não-fotossintéticas

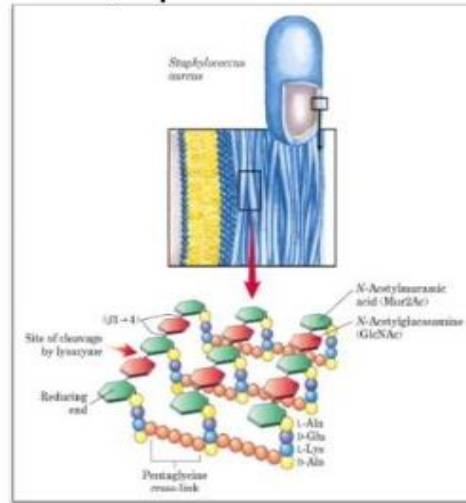
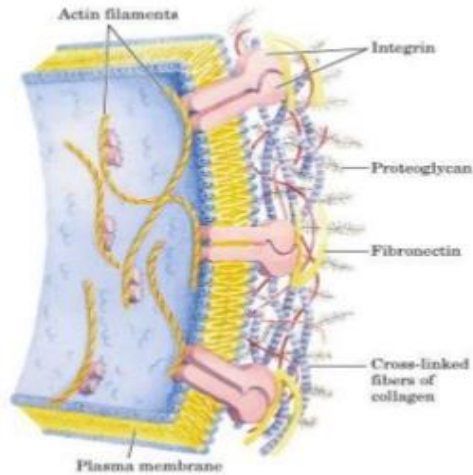


(b)



■ **Estrutural** – polímeros insolúveis de carboidratos participam como elementos estruturais e de proteção da parede celular de bactérias, fungos e vegetais, exoesqueleto insetos e do material de coesão entre as células animais.

- ▶ Estruturação celular:  
Peptideoglicanos, proteoglicanos, quitina e celulose;

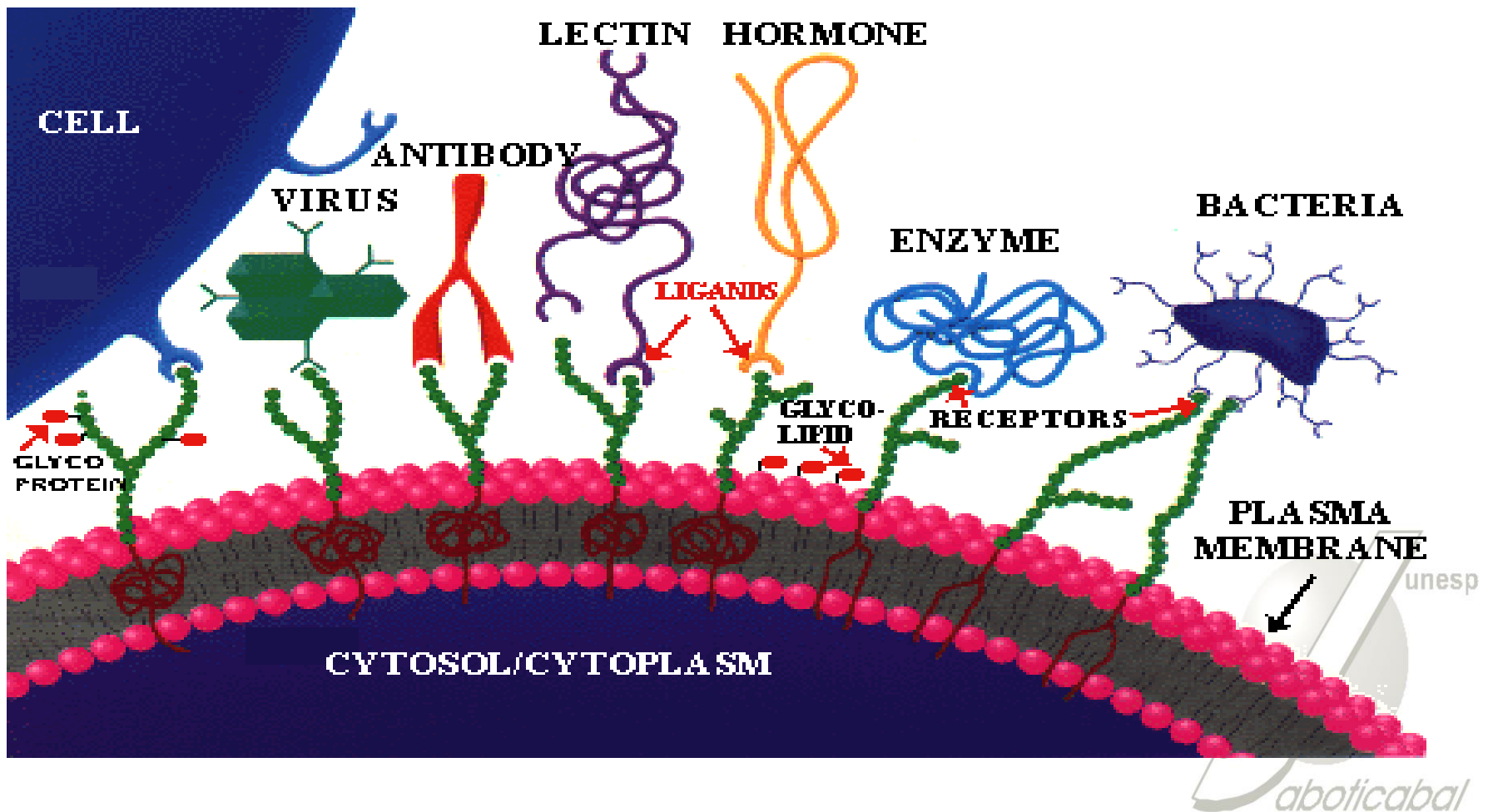


A **celulose**, o componente principal das paredes celulares (células vegetais) e de algodão e madeira.





■ Sinais – conjugados a proteínas e lipídeos podem funcionar como sinais que determinam a localização ou destino metabólico de muitas moléculas



# Sinais: polissacarídeo extracelular

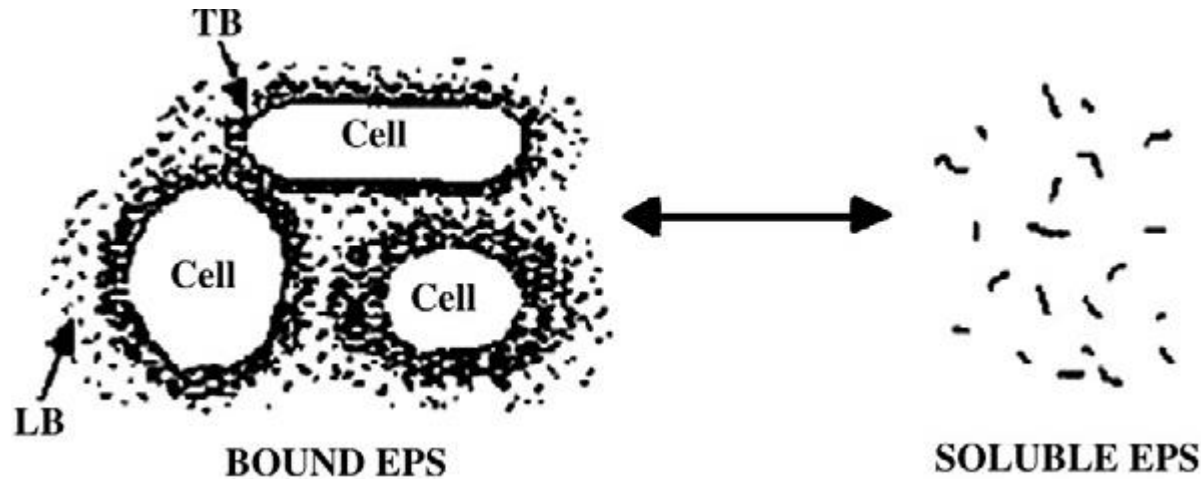


Fig. 1. Esboço da estrutura de EPS (adapted from Nielsen and Jahn, 1999).

Além, de ser um agente gelificante -  
interesse industrial

## **Funções na FBN**

> *Formação nodular*

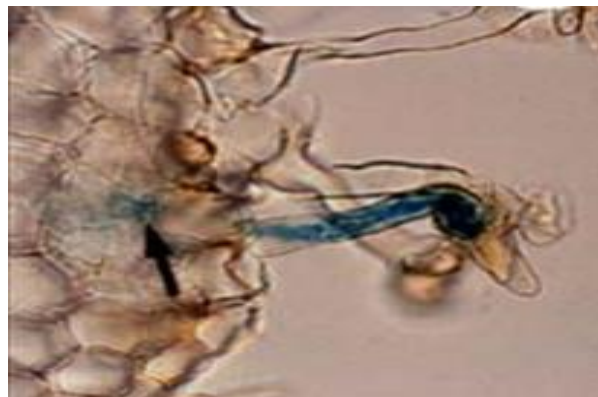
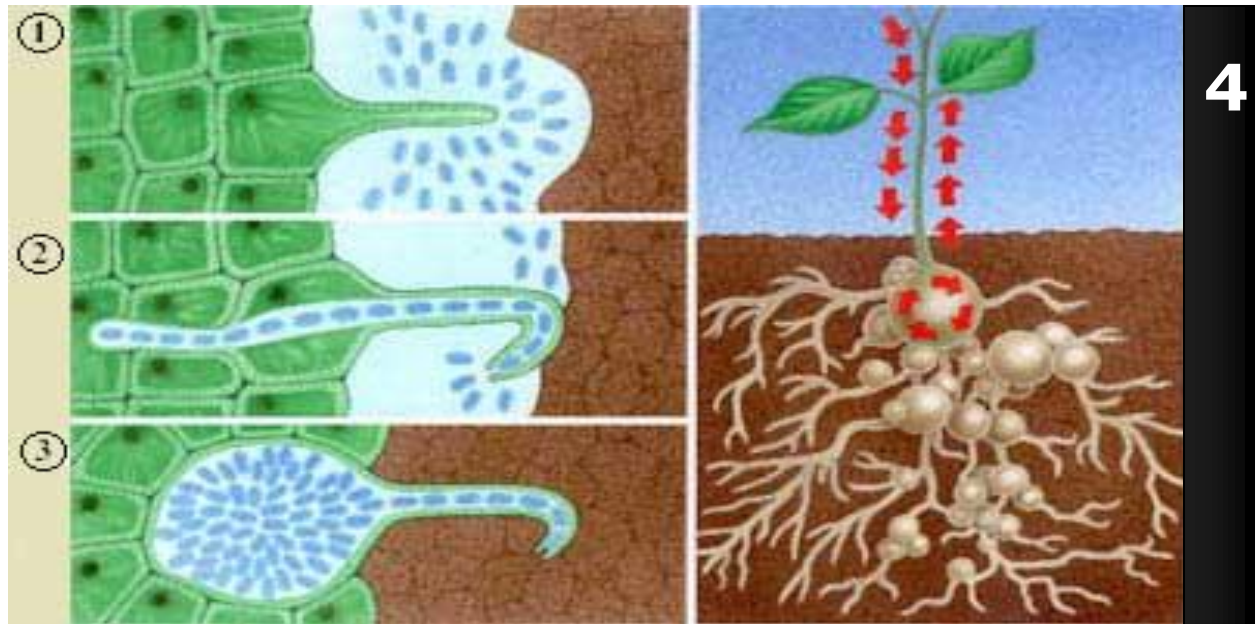


# EPS: importância na Formação de Nódulos

Efeito rizosfera

Encurvamento do pelo radicular

Formação do nódulo



# Classificação de acordo com o número de unidades

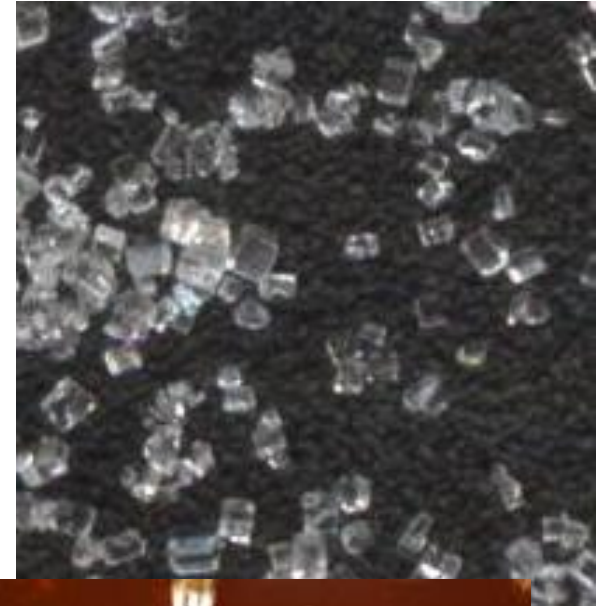
- ▶ Monossacarídeos – unidades mais simples (glicose, frutose, ribose ...)
- ▶ Oligossacarídeos – cadeias pequenas de monossacarídeos (2 a 20 unidades) unidos por ligação glicosídica - (di, tri, tetrassacarídeo)
- ▶ Polissacarídeos – polímero com mais que 20 unidades ligadas por ligações glicosídicas formando cadeias lineares ou ramificadas





# Monossacarídeos

- Carboidratos mais simples (unidades)
- Compostos incolores, sólidos cristalinos, solúveis em água e insolúveis em solventes não polares, maioria tem sabor adocicado

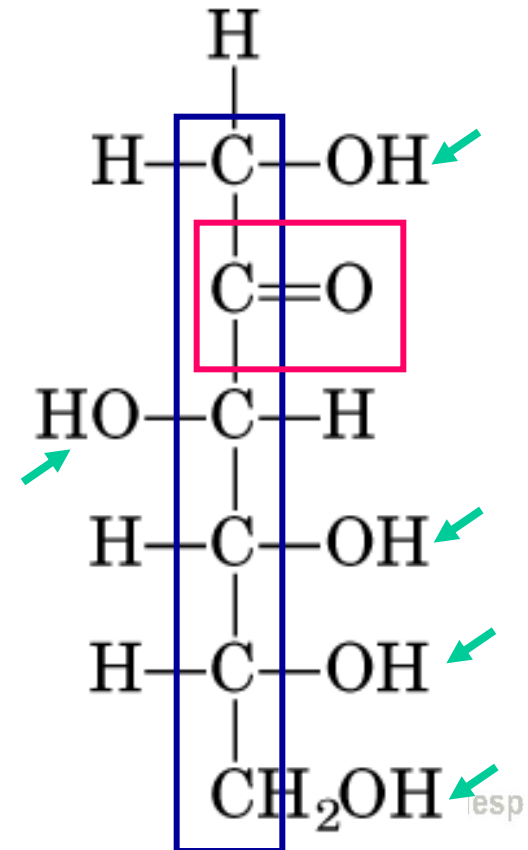
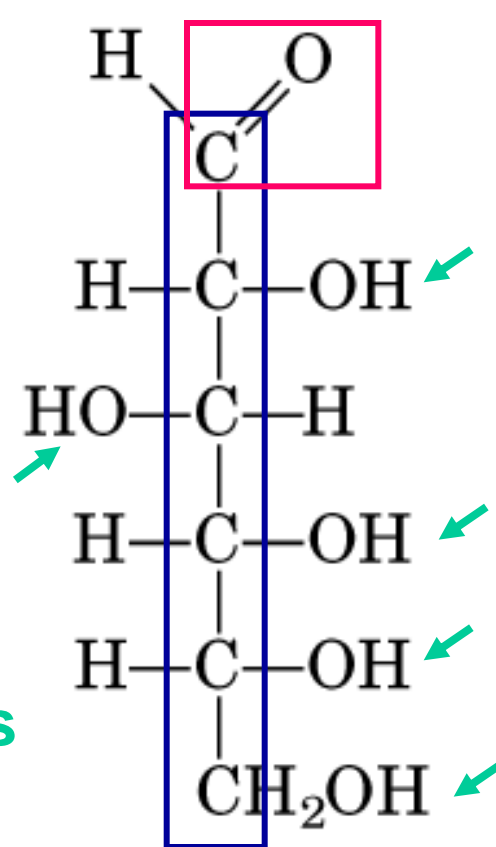


Como é a sua estrutura química????

□ Cadeia carbônica não ramificada, com os átomos de carbono unidos por ligações covalentes simples

□ Um dos carbonos é ligado por dupla ligação a um oxigênio (carbonila) formando um aldeído ou uma cetona

□ Cada um dos outros carbonos possuem uma hidroxila

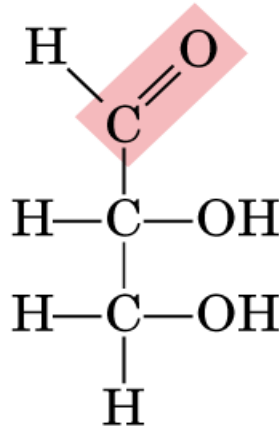


Duas famílias de monossacarídeos - Aldoses e Cetoses

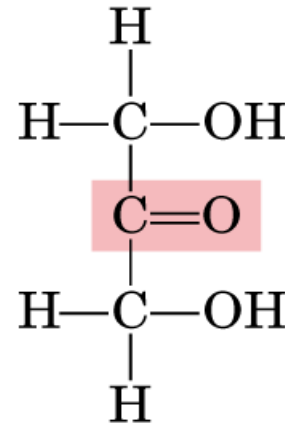


# Principais características dos carboidratos

## Carbonila



Glyceraldehyde,  
an aldotriose



Dihydroxyacetone,  
a ketotriose

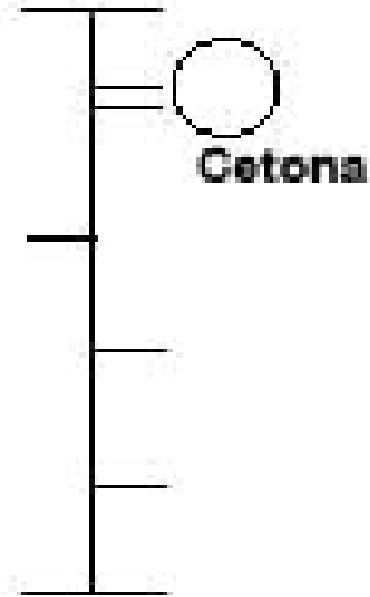
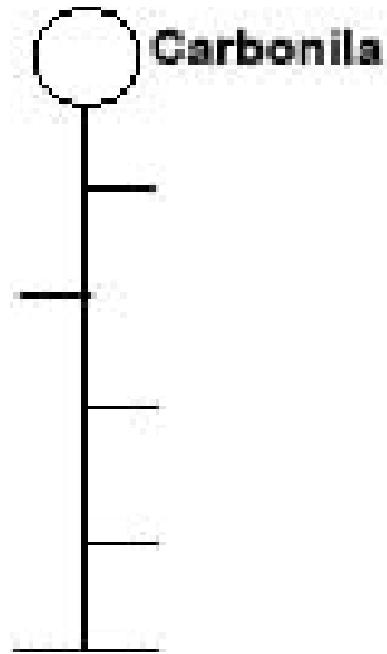
(a)

**ALDOSE**: São monossacarídeos que têm como base um grupo **ALDEÍDO** ( H-C=O) e **ÁLCOOL** (-C-OH);

**Na extremidade: aldeído;**

**• Outra posição: cetona**





**Projeção de Fischer para uma  
aldose e para uma cetose**



**Monossacarídeos são caracterizados pelo número de átomos de carbono de sua cadeia**

**Denominação – quantidade de C + ose**

**Mais simples – 3 C - trioses**

**4C – tetroses**

**5C – pentoses**

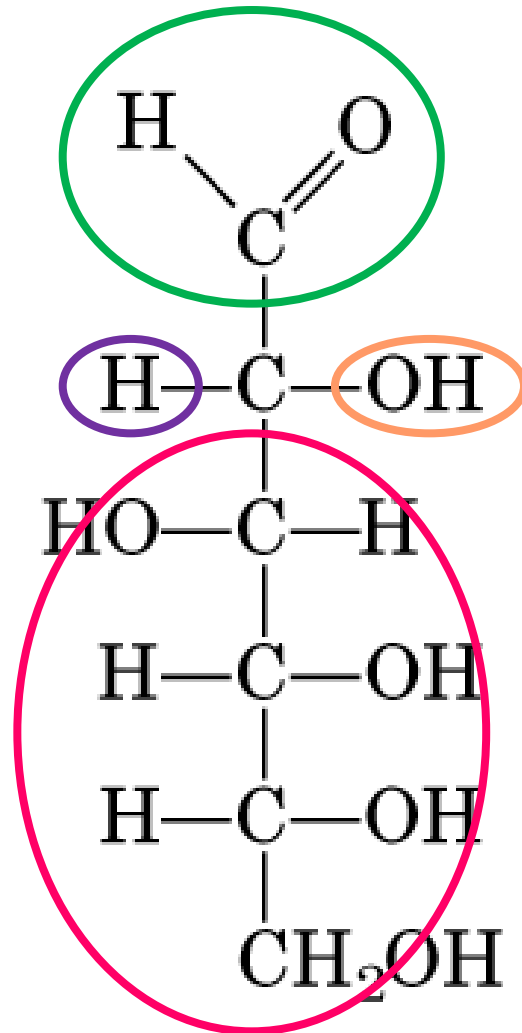
**6C – hexoses**

**7C – heptoses**

**Além disso,.....**



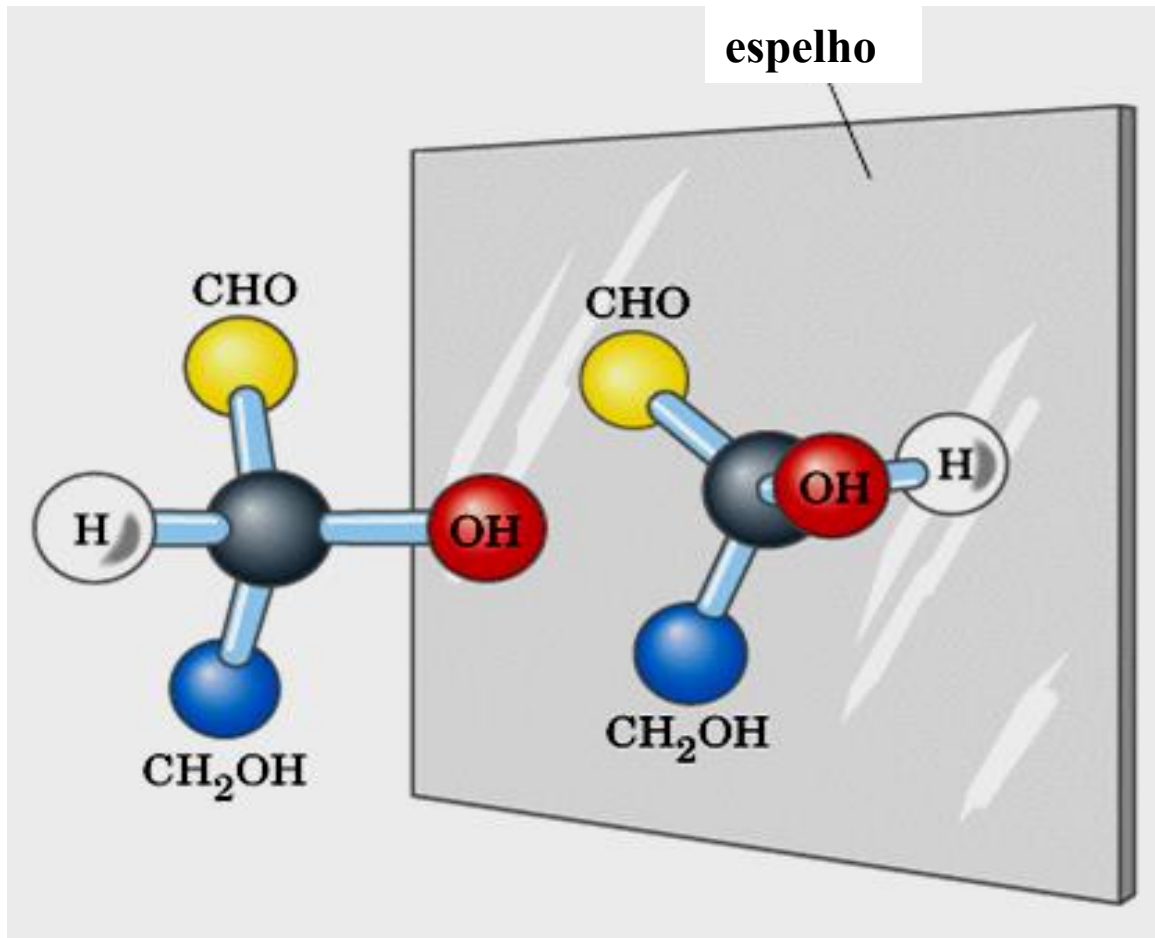
O que se observa nos átomos de C onde as hidroxilas estão ligadas????



**Centro QUIRAL**

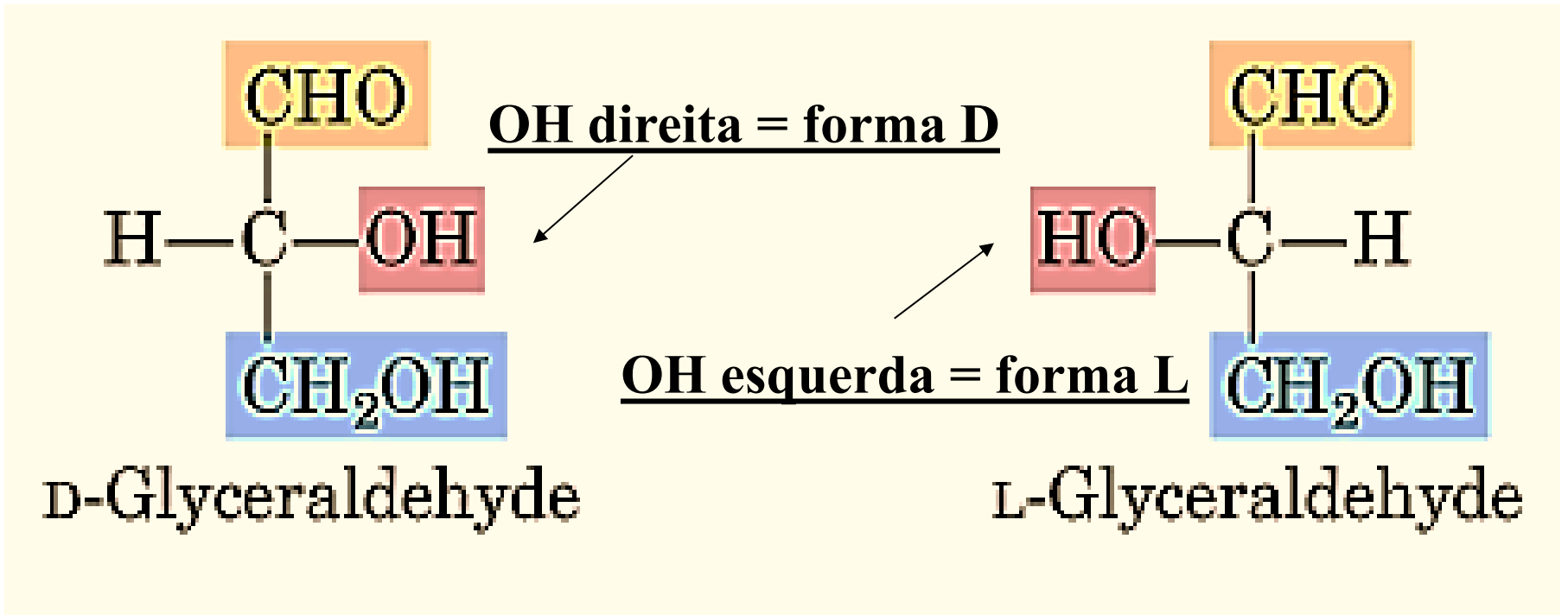


**Os átomos de carbono onde as hidroxilas estão ligadas são centros quirais – possuem 4 ligantes diferentes**



**Imagem especular não pode ser sobreposta à molécula ∴ os monossacarídeos tem isômeros**

# Monossacarídeos podem existir com duas formas isoméricas opticamente ativas – D e L



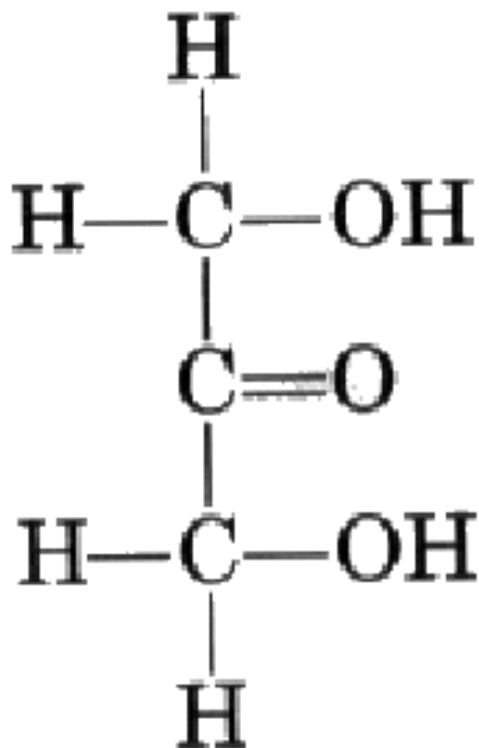
D-Glyceraldehyde

L-Glyceraldehyde

Nos seres vivos a forma dos principais açúcares é a D



## Que forma da dihidroxicetona é essa?



Cetose com 3 carbonos

Ela tem carbono quiral?

É chamado de **carbono quiral** ou carbono assimétrico o átomo de carbono que se liga à **quatro ligantes diferentes**.

Então a dihidroxiacetona **não apresenta isomeria óptica.**

*Curiosidade:* Utilizada na indústria para a fabricação de bronzeadores artificiais.

## Aldohexose

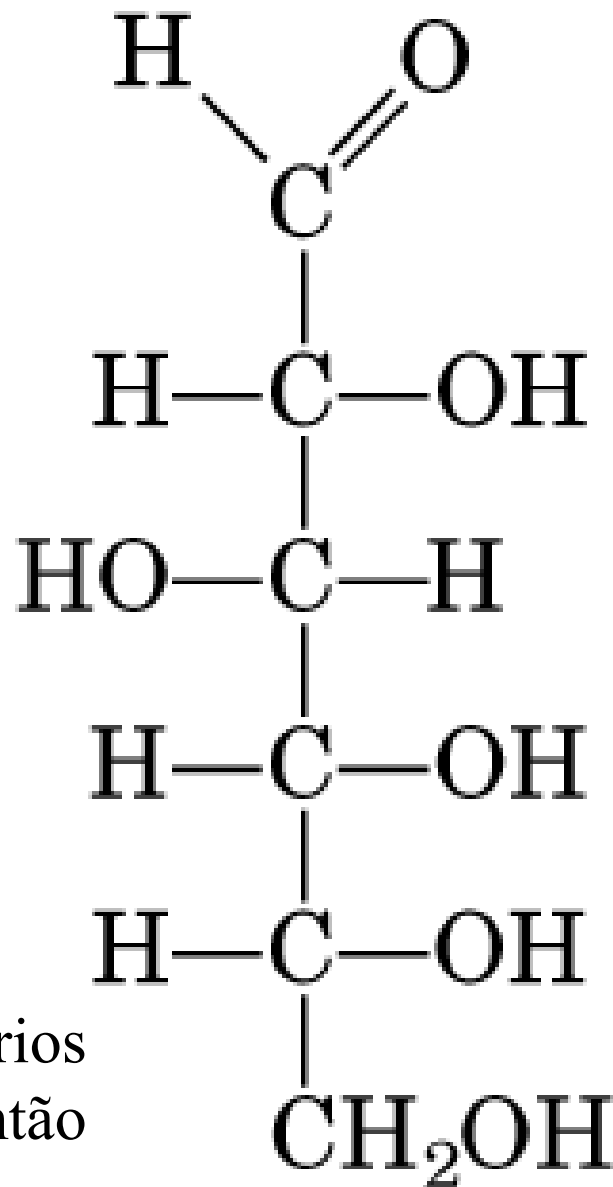
Que isômero é esse?

D ou L ?

## D- Aldohexose

Ela tem carbono quiral?

Os quatro carbonos intermediários (carbonos 2 a 5) são quirais, então existem  $2^4$  isômeros óticos.



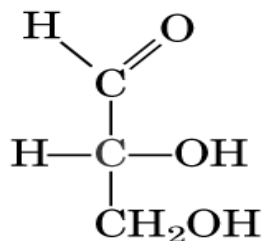
**Cada monossacarídeo pode ter mais que um isômero quando tem mais que um centro quiral**

**$n$  centros quirais  $\Rightarrow 2^n$  isômeros**

**D ou L determinado pela posição da OH do átomo de carbono mais distante da carbonila ( aldeído ou cetona)**

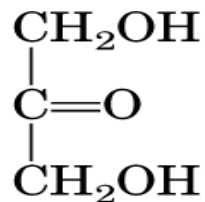


**Three carbons  
Aldose**



D-Glyceraldehyde

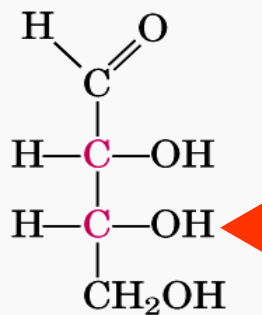
**Three carbons  
Cetose**



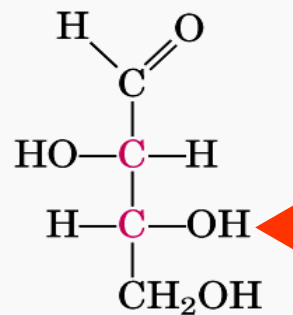
Dihydroxyacetone

**Aldose e  
Cetose ?????**

**Four carbons**

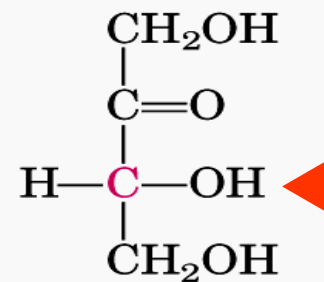


D-Erythrose



D-Threose

**Four carbons**



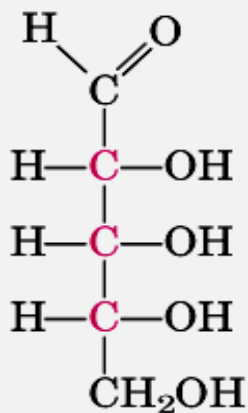
D-Erythrulose

sp

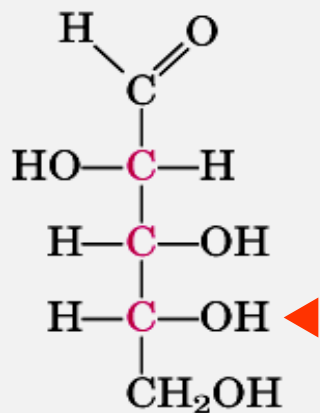
7/



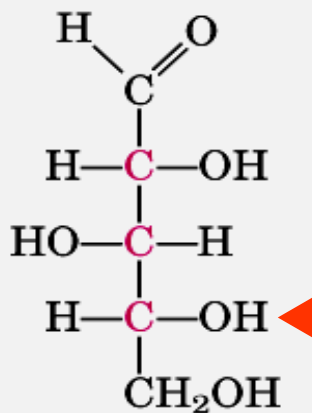
## Five carbons



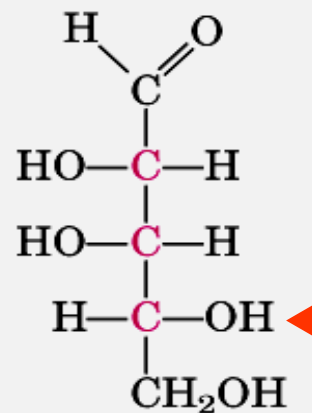
D-Ribose



D-Arabinose



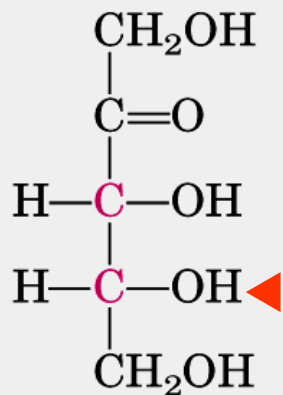
D-Xylose



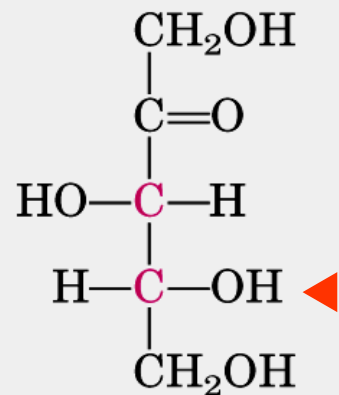
D-Lyxose

## Aldose

## Five carbons



D-Ribulose

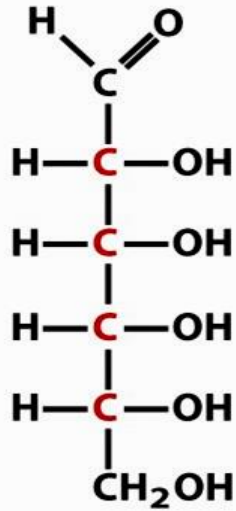


D-Xylulose

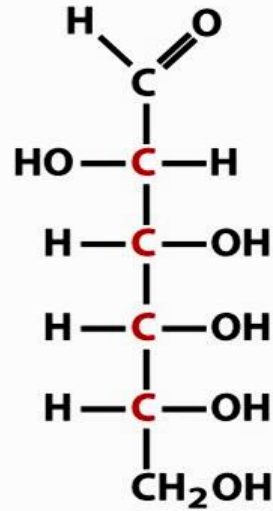
## Cetose



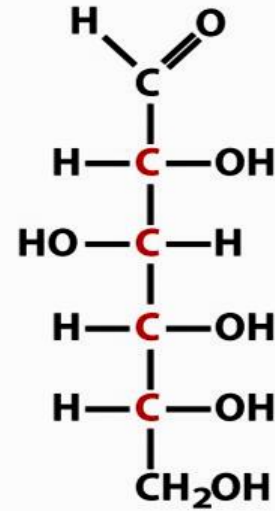
# Six carbons Aldose



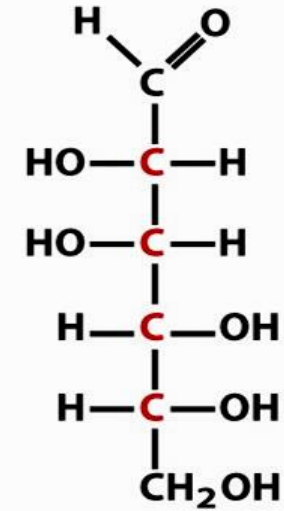
D-Allose



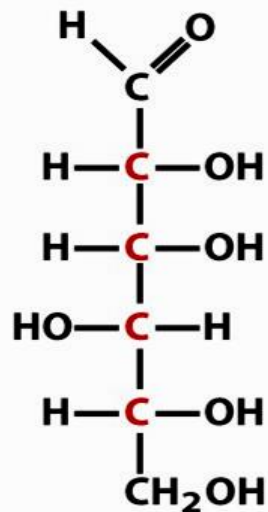
D-Altrose



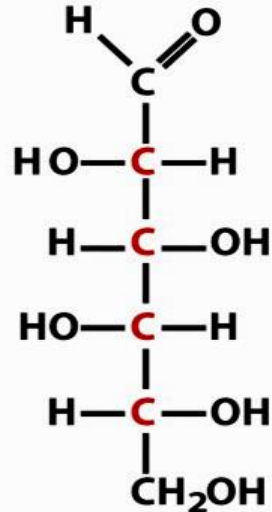
D-Glucose



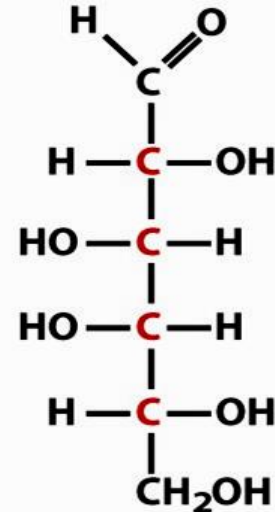
D-Mannose



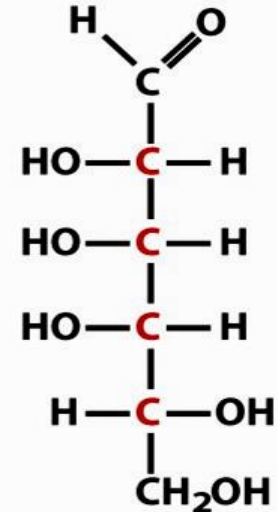
D-Gulose



D-Idose

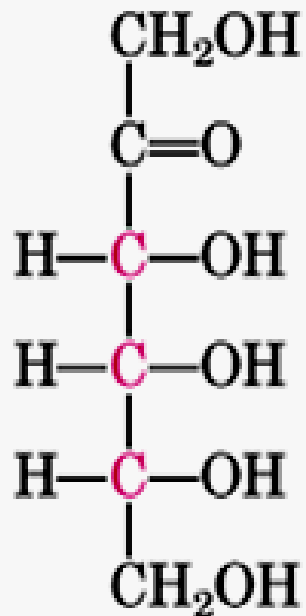


D-Galactose

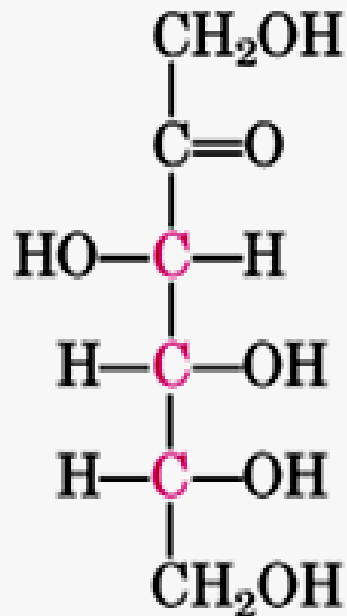


D-Talose

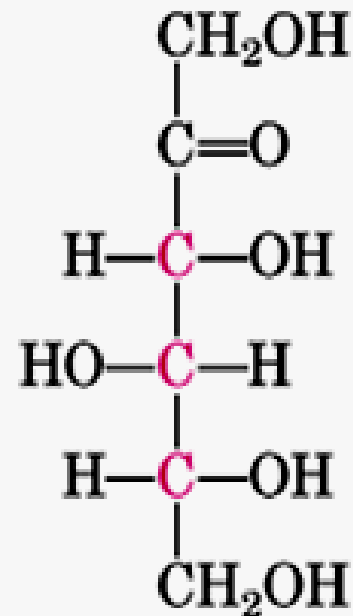
**Six carbons    Cetose**



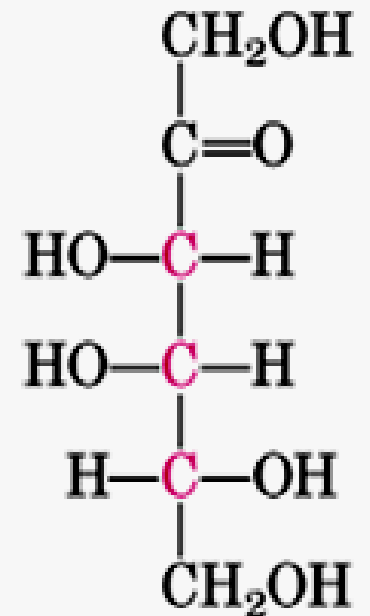
D-**Psicose**



D-**Fructose**

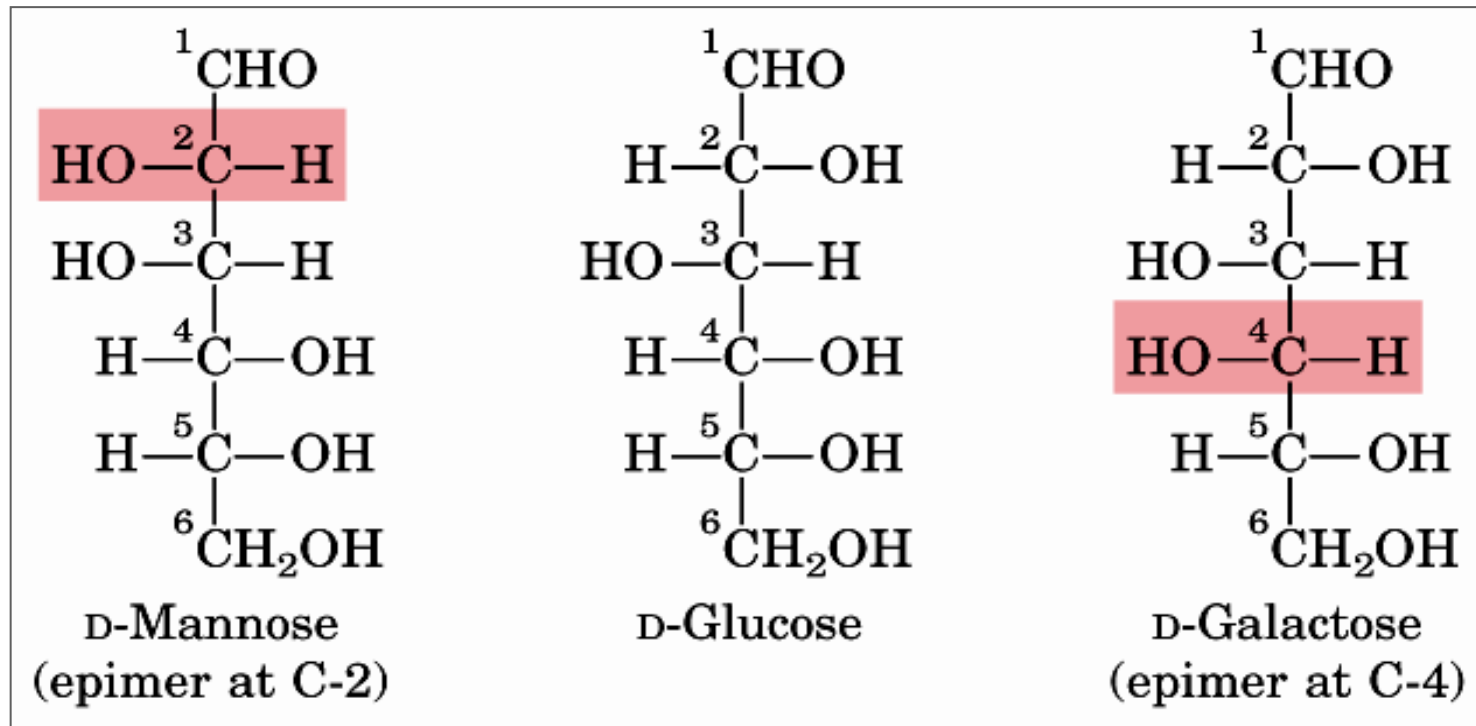


D-**Sorbose**



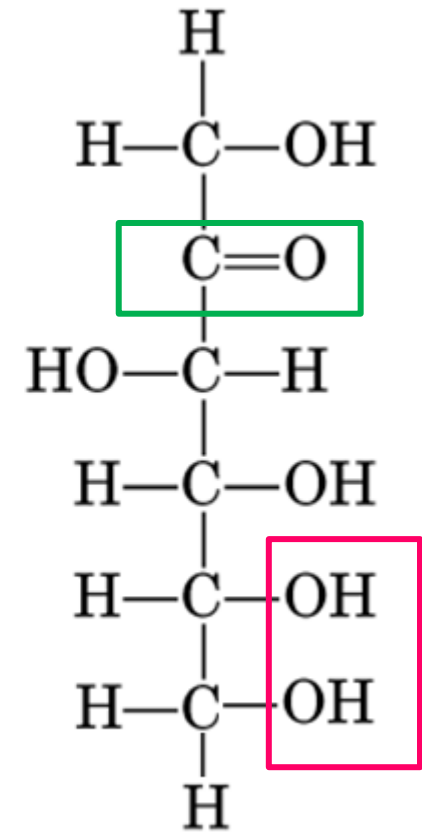
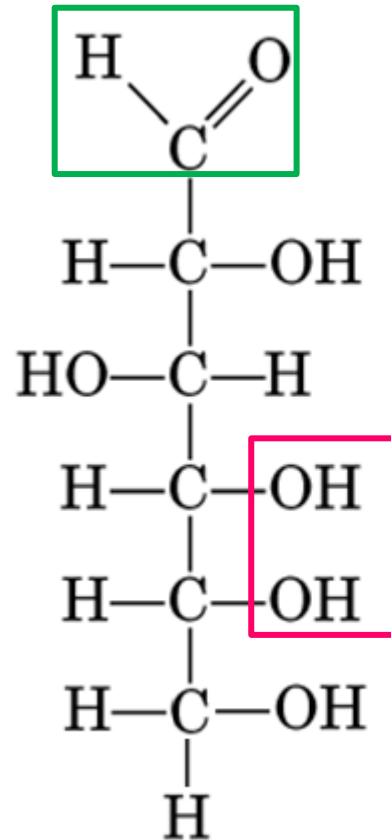
D-**Tagatose**

# Dentre os diferentes isômeros existem moléculas com apenas 1 carbono com configuração diferente



Alguns monossacarídeos são muito semelhantes, diferindo apenas na conformação quiral de um carbono; tais pares de monossacarídeos são chamados **EPÍMEROS**. A D-glucose e a D-galactose são um exemplo.

Monossacarídeos possuem grupos **cetona / aldeído** e **hidroxilas**, esses grupos podem reagir dentro da molécula

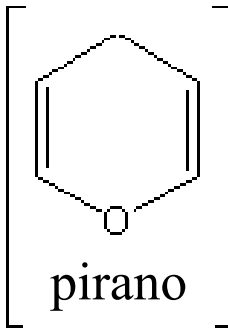
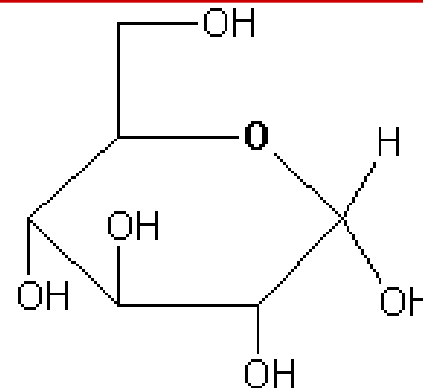
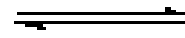
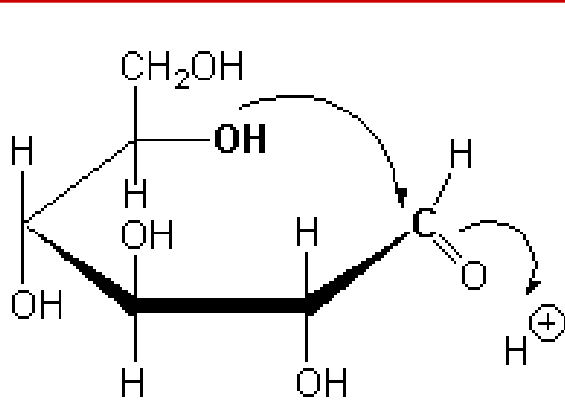


Aldotetroses e os carboidratos com cinco ou mais carbonos em solução aquosa existem em uma forma cíclica decorrente da reação entre

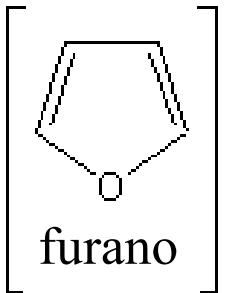
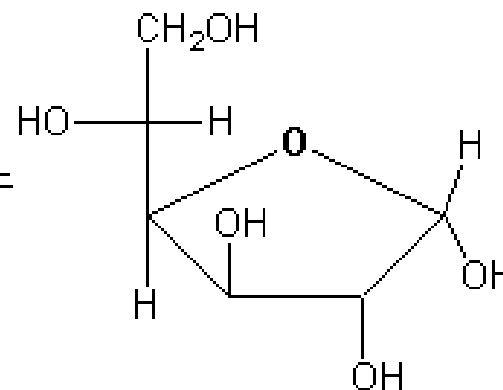
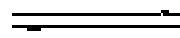
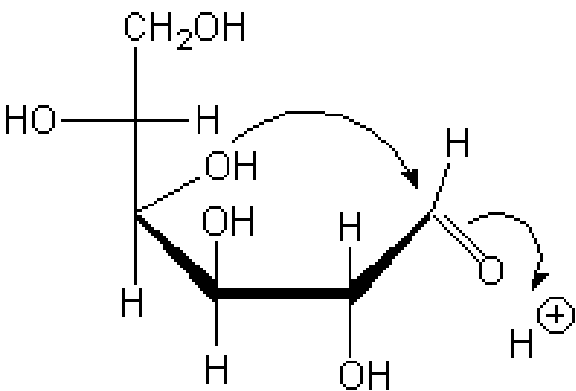
**C1 (Aldeído) ou C2(cetona) reagem com a hidroxila do C4, C5 ou C6**



– origina formas cíclicas diferentes de moléculas –  
anéis com 5 ou 6 vértices (furano ou pirano)



Hexágono  
Pentágono



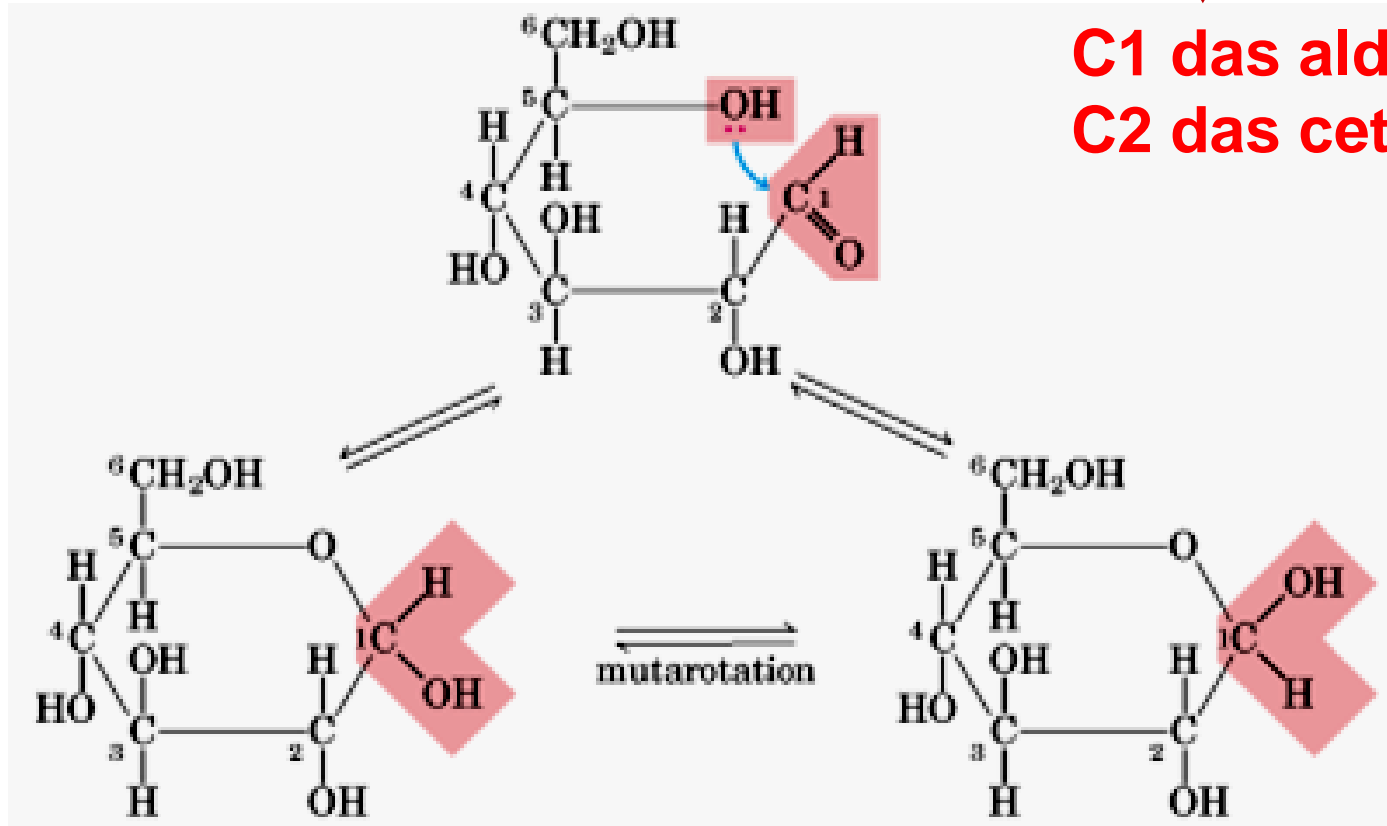
**Nomeadas de piranose ou furanose**



Após a formação da estrutura cíclica aparece na molécula um novo C assimétrico (C da carbonila ou C anomérico)

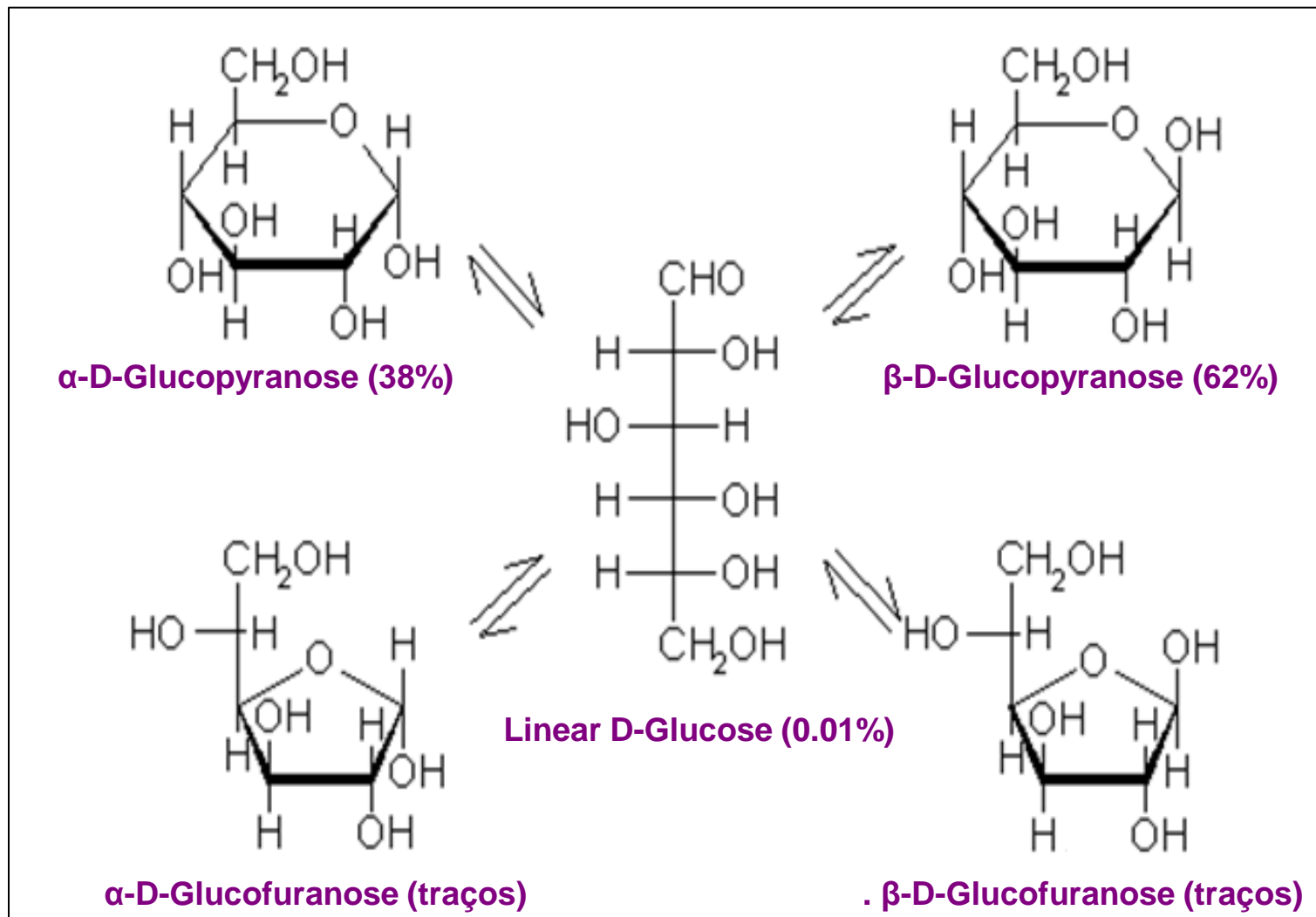


C1 das aldoses  
C2 das cetoses

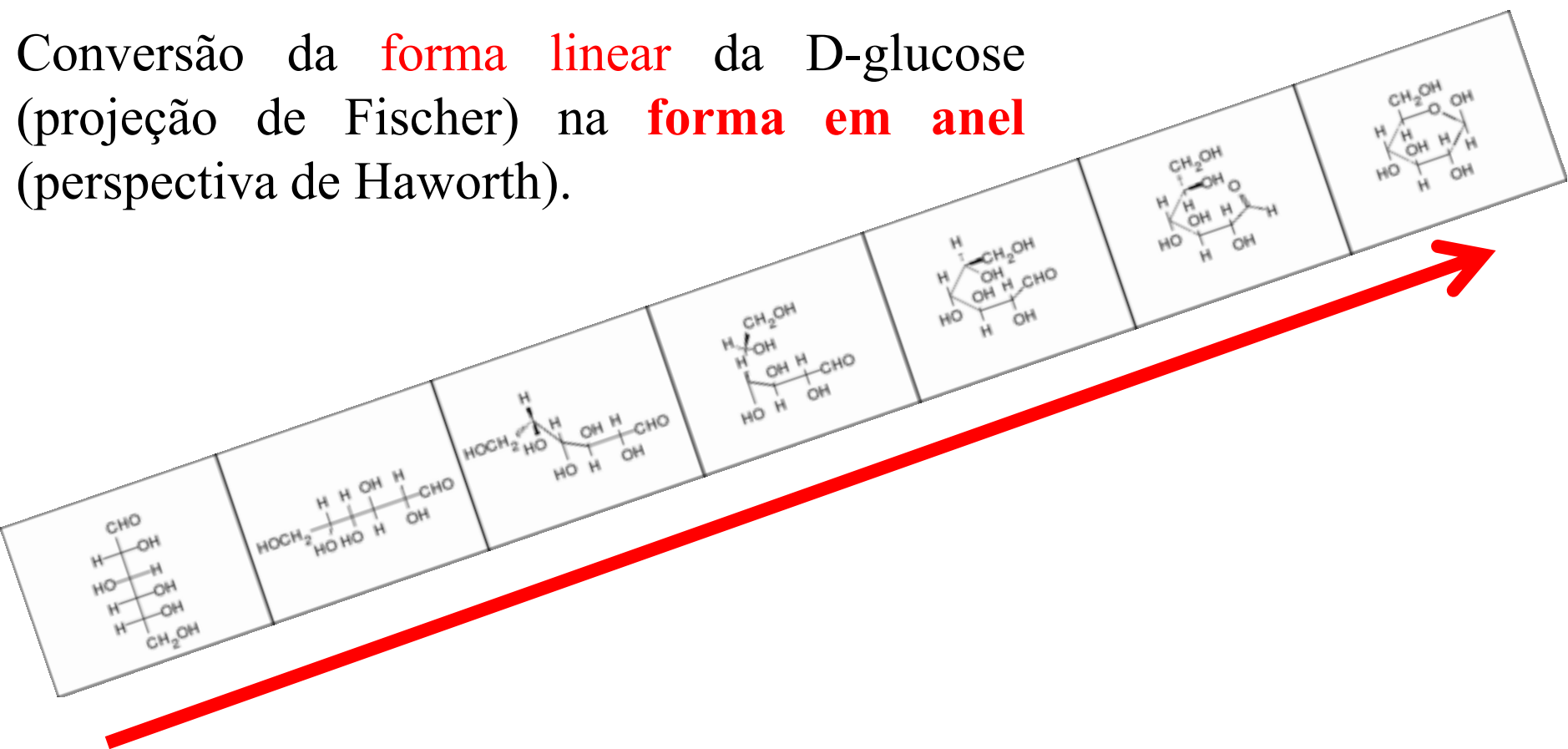


Formação de dois isômeros que diferem apenas na configuração do C envolvido na reação - formas  $\alpha$  e  $\beta$  - formas anoméricas

Após a reação que forma o hemiacetal ou o hemiacetal, podem existir diferentes posições do grupo -OH formado nesta reação pela redução do carbonilo. Estes diferentes isômeros são denominados **anômeros**.



Conversão da **forma linear** da D-glucose (projeção de Fischer) na **forma em anel** (perspectiva de Haworth).



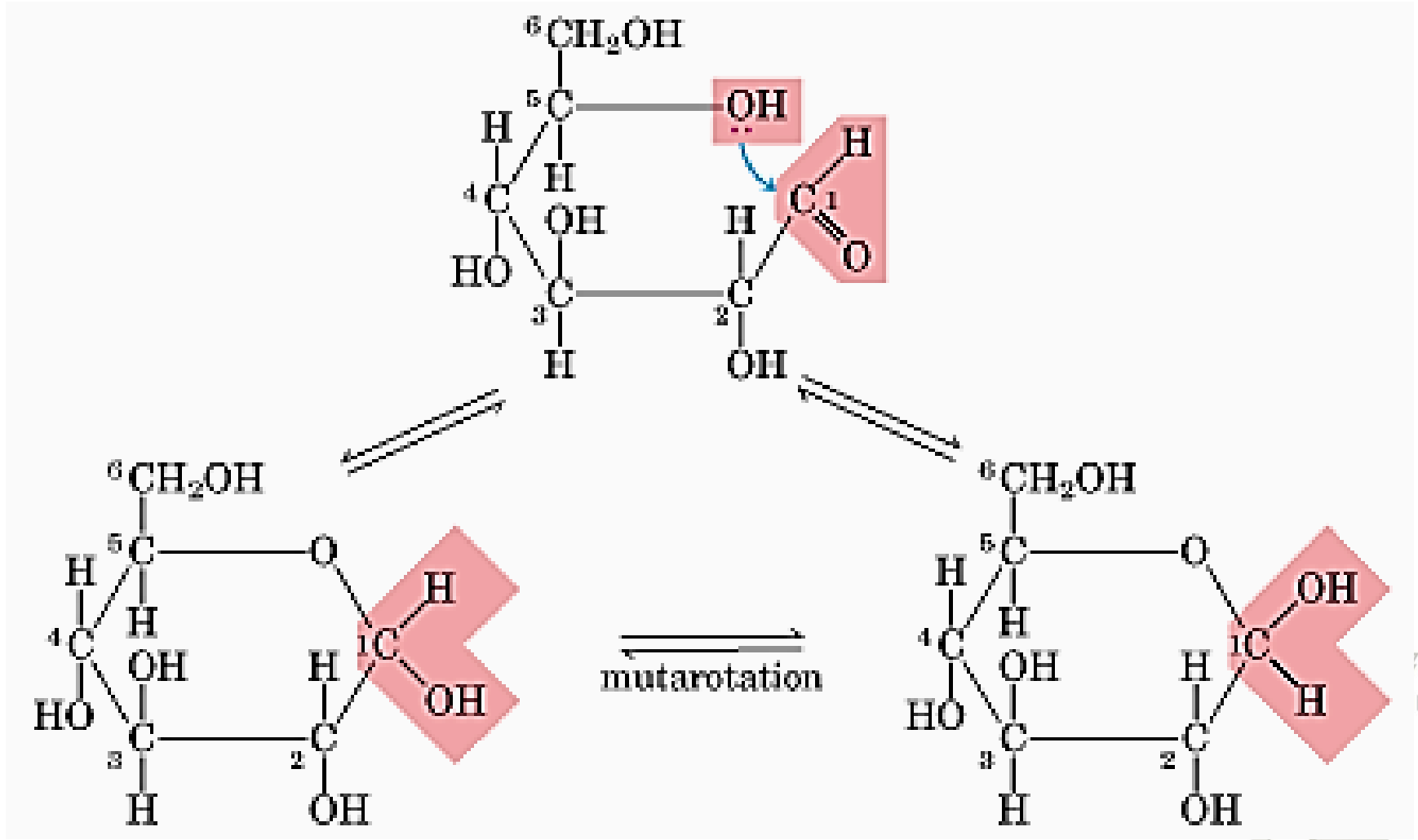
**Duas reações são importantes  
com relação aos monossacarídeos**

**Reação de redução - quali e quantitativa**

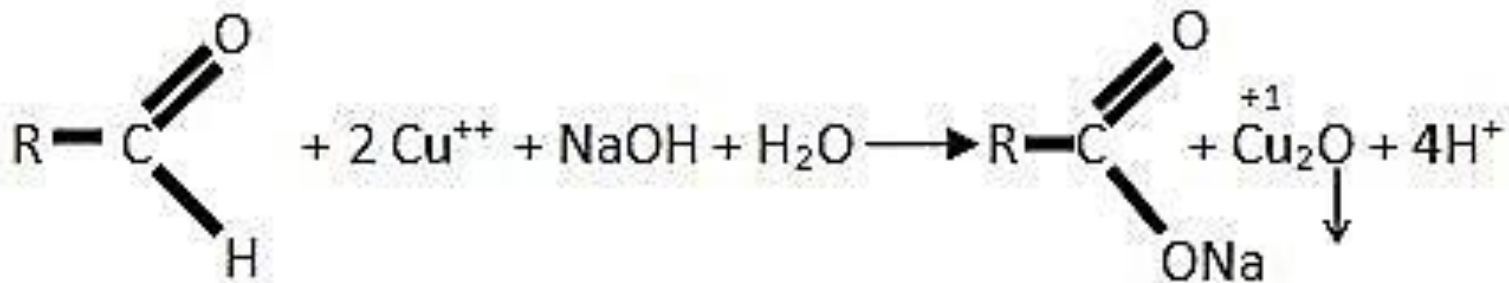
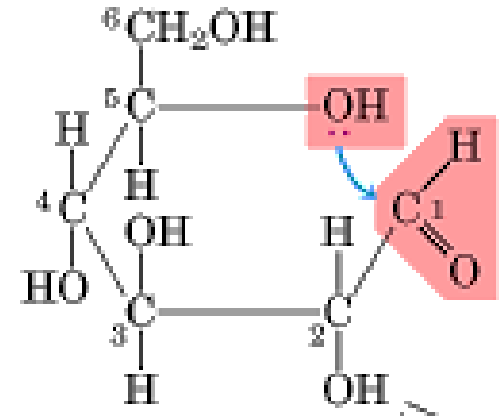
**Reação glicosídica - polimerização**



Os monossacarídeos em solução ficam alternando suas formas anoméricas (mutarrotação).



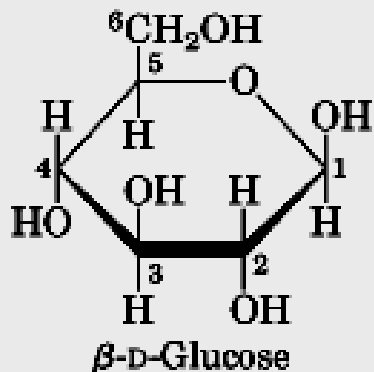
Moléculas com o carbono anomérico livre (forma aberta) apresentam poder redutor (em meio alcalino a quente) sobre o íons de cobre, a prata, o ferro e/ou outras substâncias, produzindo complexos coloridos, ou precipitados que podem ser quantificados



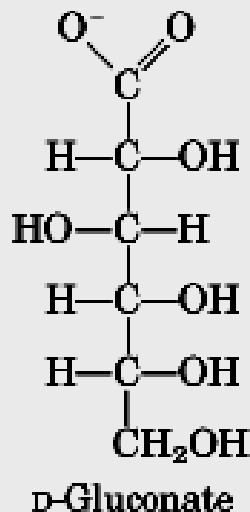
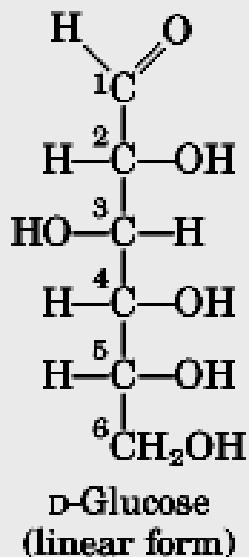
Alguns açúcares são agentes redutores



# Alguns açúcares são agentes redutores



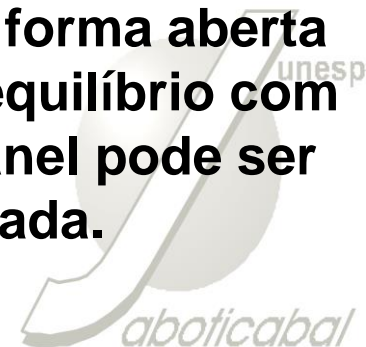
Solução aquosa  
e básica



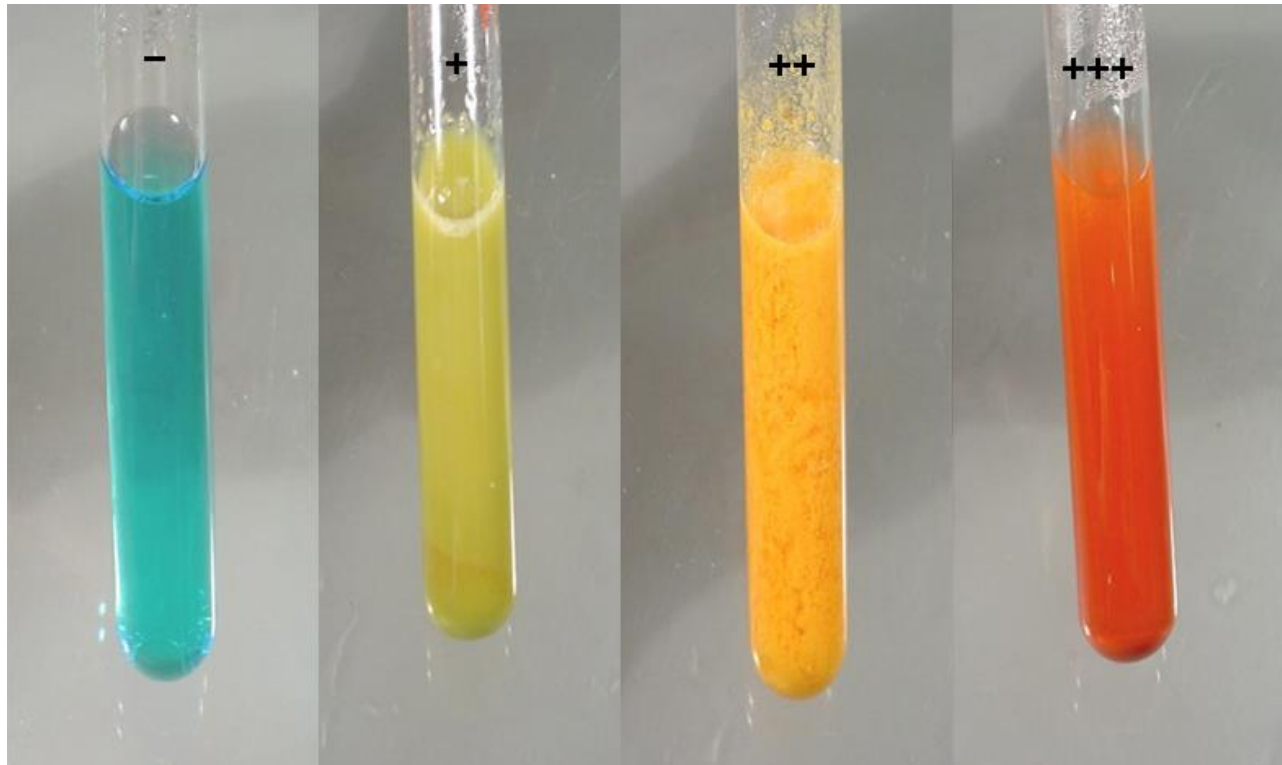
A oxidação do C anomérico da glicose é a base da reação de Fehling e Benedict: o íon cuproso ( $\text{Cu}^+$ ) produzido em condições alcalinas forma o óxido cuproso que é um ppt vermelho.

Na forma cíclica o C-1 da glicose não pode ser oxidado pelo  $\text{Cu}^{2+}$ .

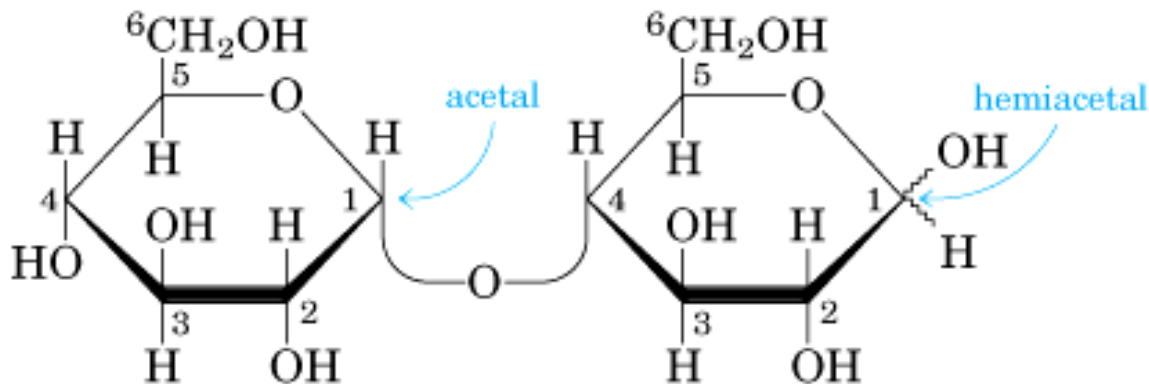
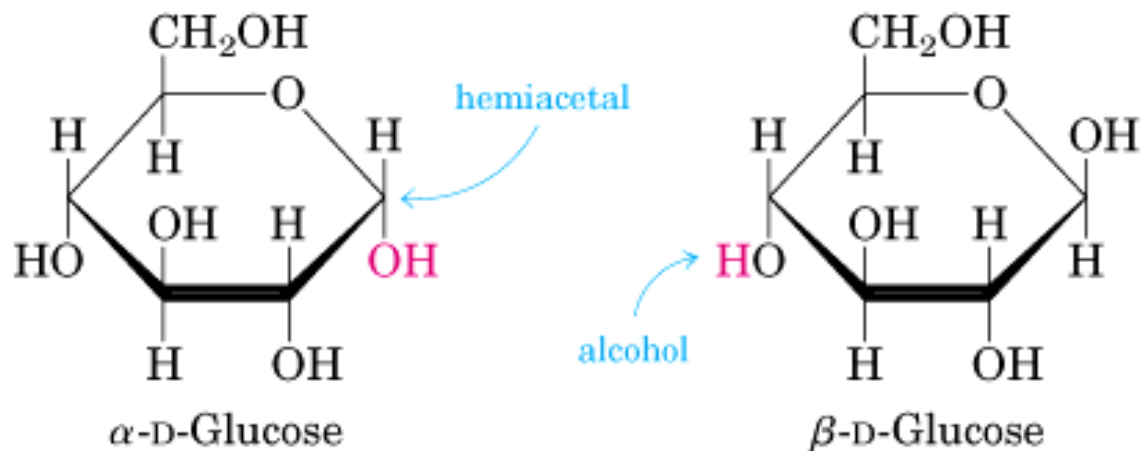
Entretanto, a forma aberta que está em equilíbrio com a forma em anel pode ser oxidada.



Diferentes concentrações de açúcar redutor podem dar colorações diferentes (mistura de cores)



# Reação glicosídica



Grupo hidroxila de um monossacarídeo reage por condensação com o OH do carbono anomérico de outro monossacarídeo



Dissacarídeo  
Trissacarídeo  
Oligossacarídeo  
Polissacarídeo

## Dissacarídeos

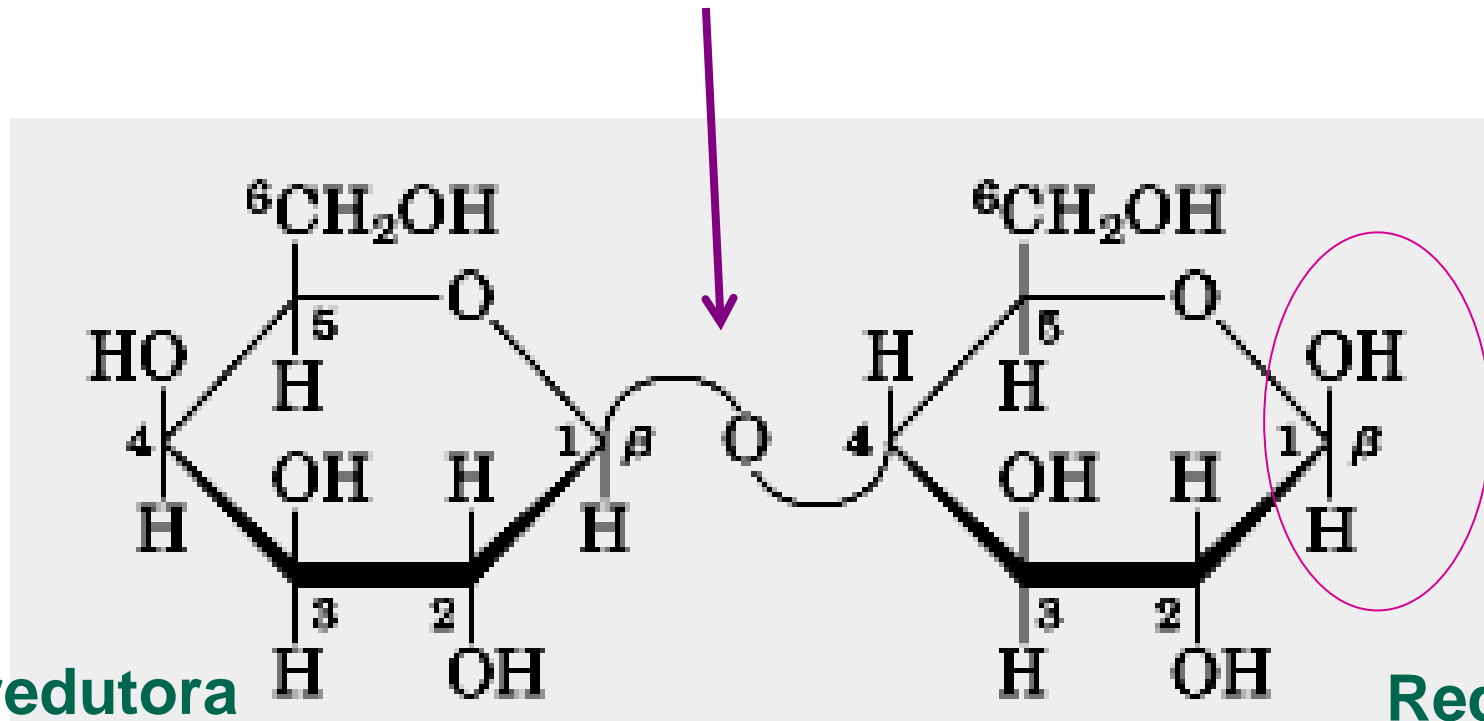
**Moléculas com dois monossacarídeos ligados por uma ligação glicosídica e facilmente hidrolisáveis liberando seus componentes (transporte de açúcar)**

**Características podem ser aplicadas a outros oligossacarídeos/polissacarídeos (3, 4, 5 ou n monossacarídeos)**

**Dissacarídeos tem nomes comuns e sistemáticos (principal fonte / descrição da molécula)**

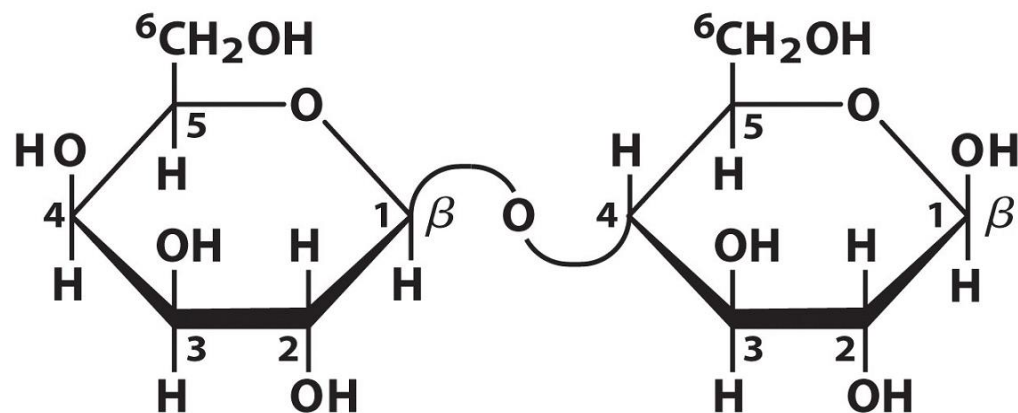


O carbono anomérico que participa de uma ligação glicosídica perde a capacidade de existir na forma linear e portanto não tem mais capacidade redutora.



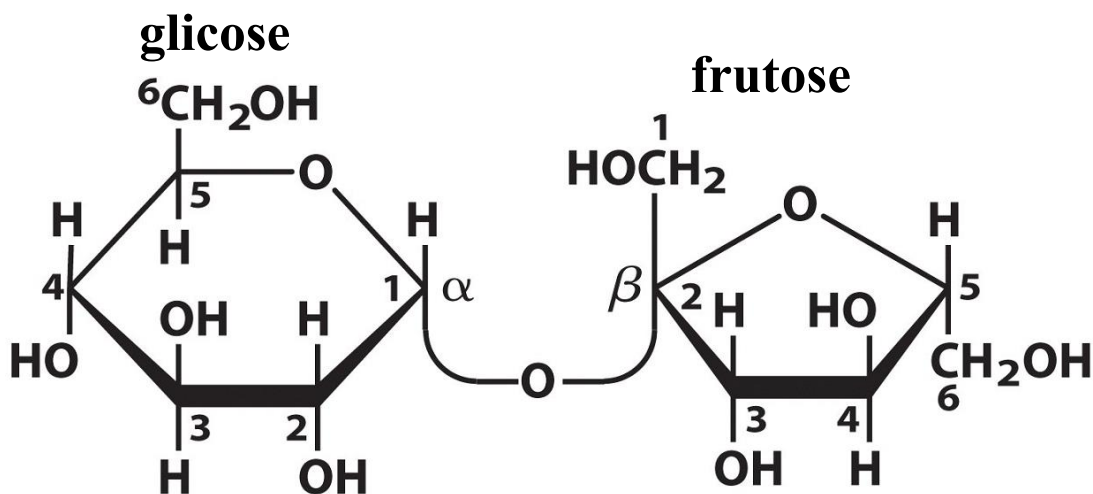
Mas a extremidade que tem o carbono anomérico livre continua sendo redutora, portanto nessas moléculas existe um terminal redutor e um não redutor.

**Lactose** - é o principal açúcar encontrado no leite. Não existe em vegetais e está limitada quase exclusivamente às glândulas mamárias de animais



Lactose

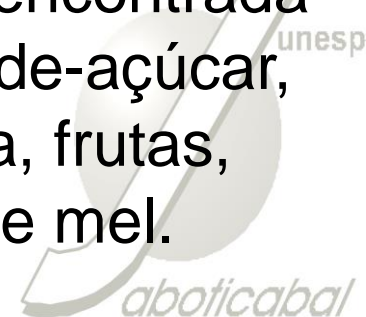
$\beta$ -D-galactopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)- $\beta$ -D-glucopyranose  
Gal( $\beta$ 1 $\rightarrow$ 4)Glc



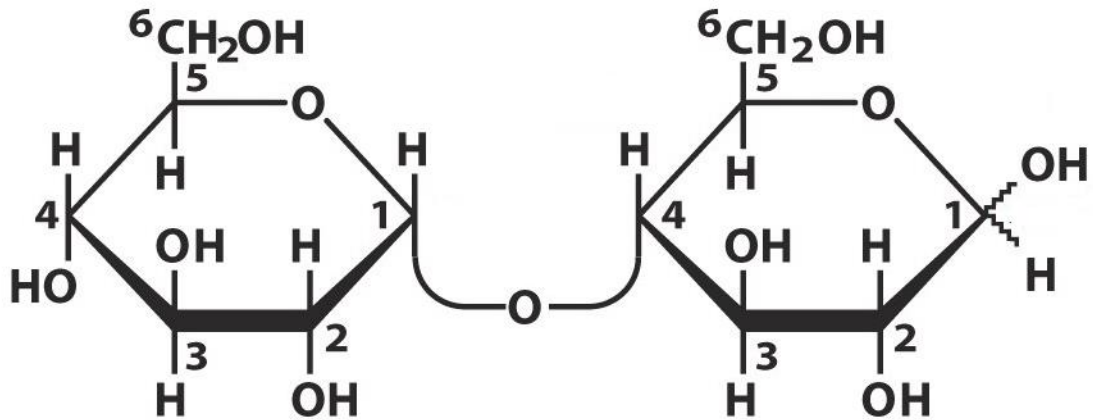
Sucrose

$\alpha$ -D-glucopyranosyl  $\beta$ -D-fructofuranoside  
Glc( $\alpha$ 1 $\leftrightarrow$ 2 $\beta$ )Fru

**Sacarose** - é o açúcar de uso comum, encontrada na cana-de-açúcar, beterraba, frutas, vegetais e mel.







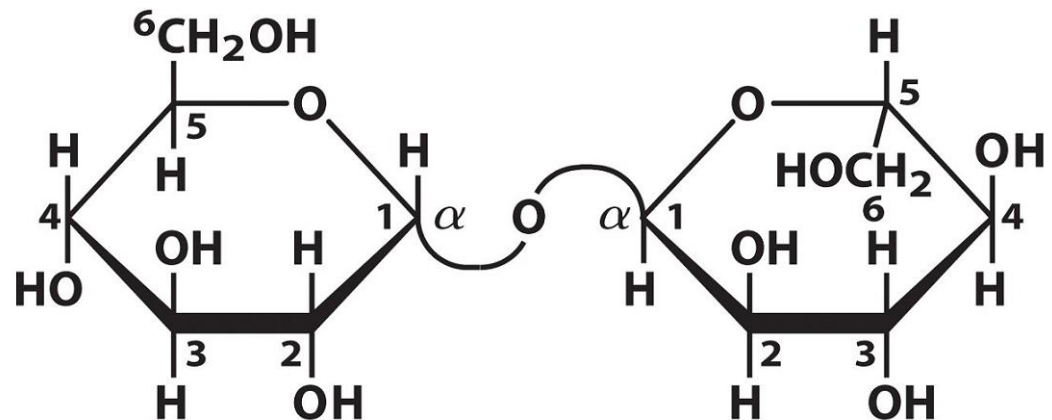
**Maltose**

$\alpha$ -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)-D-glucopyranose

Glc( $\alpha$ 1 $\rightarrow$ 4)Glc

**Maltose** - Produto da degradação do amido e reserva energética dos vegetais (germinação = malte)

**Trehalose** - principal constituinte da hemolinfa (fluido circulante dos insetos) energético

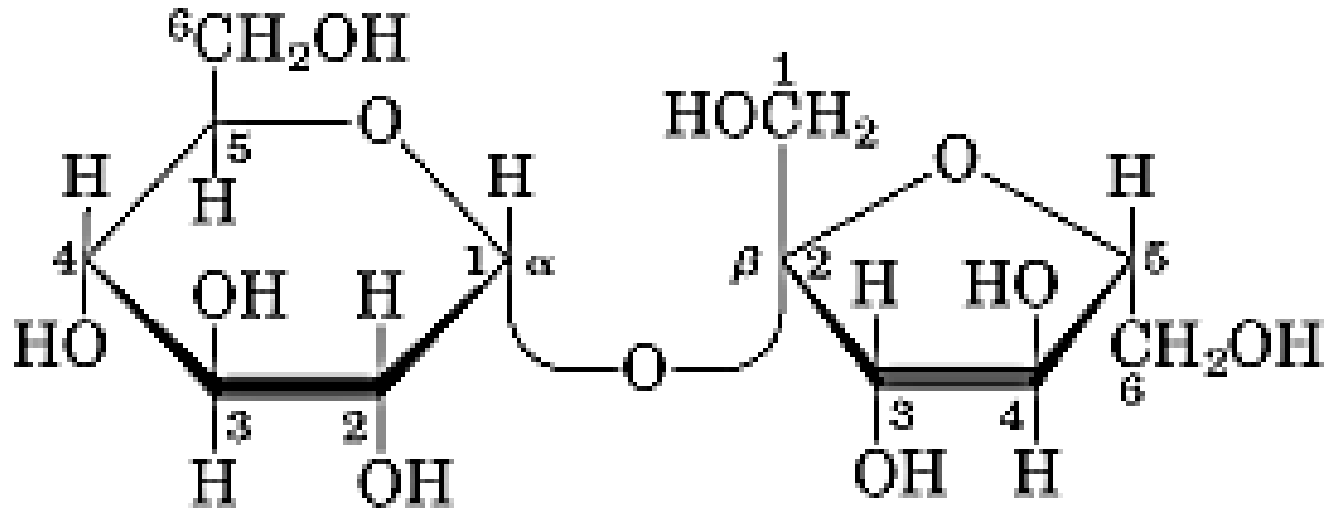


**Trehalose**

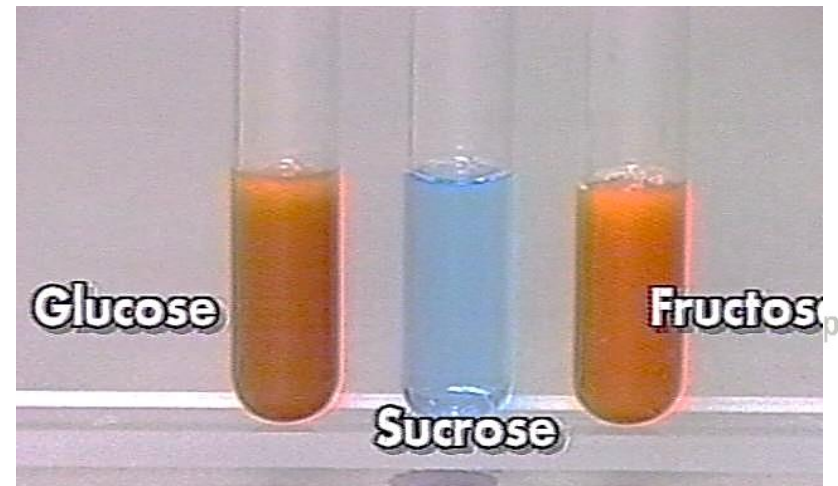
$\alpha$ -D-glucopyranosyl  $\alpha$ -D-glucopyranoside

Glc( $\alpha$ 1 $\leftrightarrow$ 1 $\alpha$ )Glc





**Sacarose** – constituída de uma glicose unida pelo C anomérico ao C anomérico de uma frutose  $\therefore$  **a sacarose não é um açúcar redutor** (importante na seiva dos vegetais)



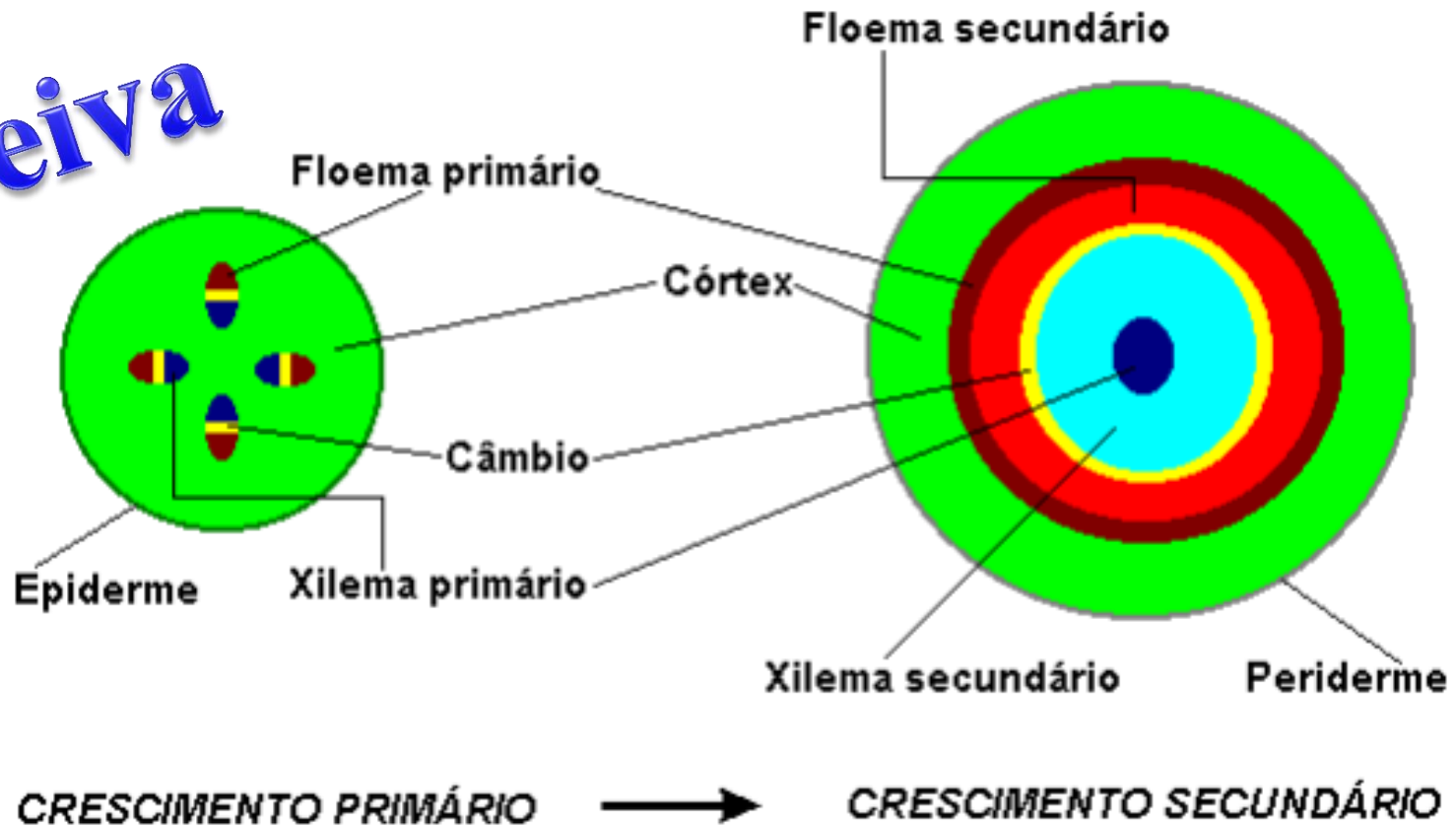
# SACAROSE

- No Brasil, obtém-se o açúcar principalmente através da cana-de-açúcar, que é moída, obtendo-se a garapa, com alto teor de sacarose. Posteriormente, essa garapa é aquecida, formando um melaço, que contém aproximadamente 40% de sacarose em massa; e parte dessa sacarose se cristaliza, formando o açúcar comum.



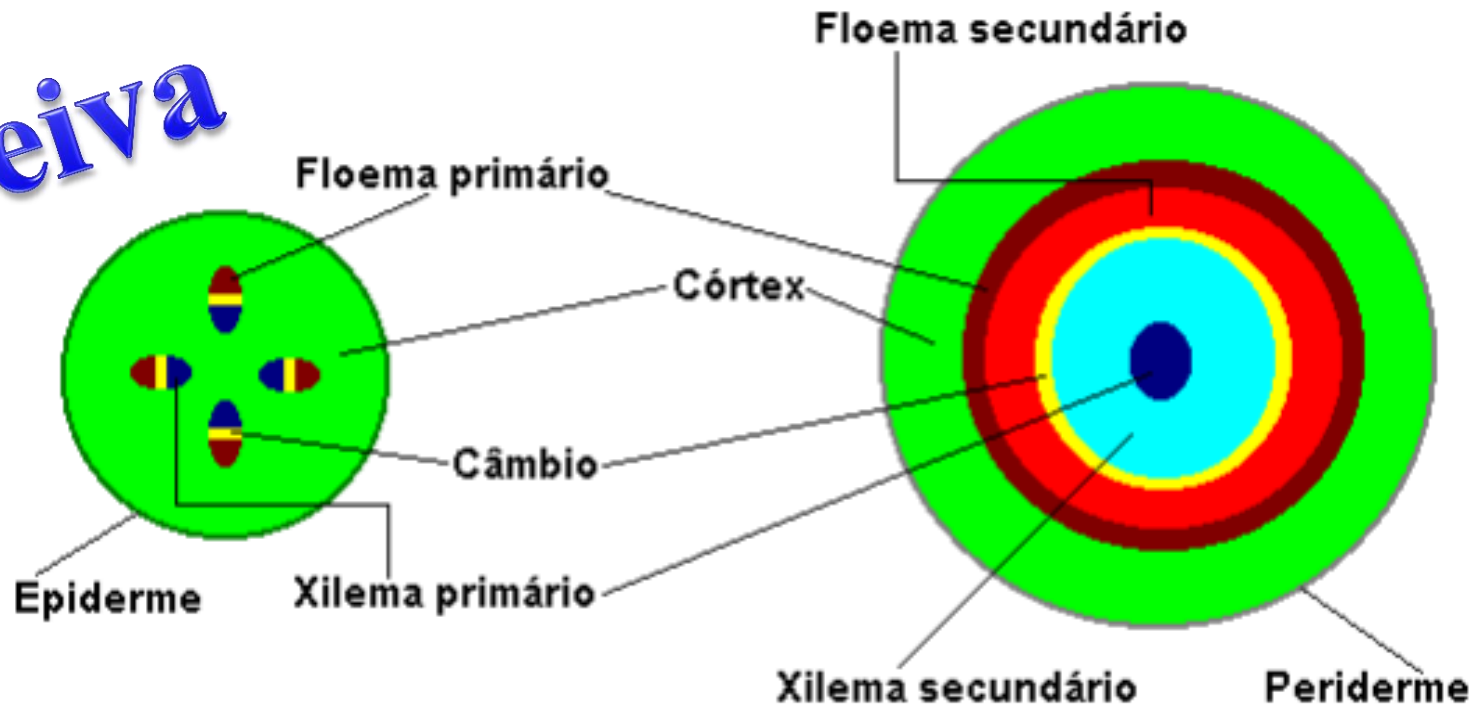
Cristais de açúcar vistos ao microscópio.

# Seiva



**O floema promove a distribuição de nutrientes nas diversas partes das plantas**

# Seiva



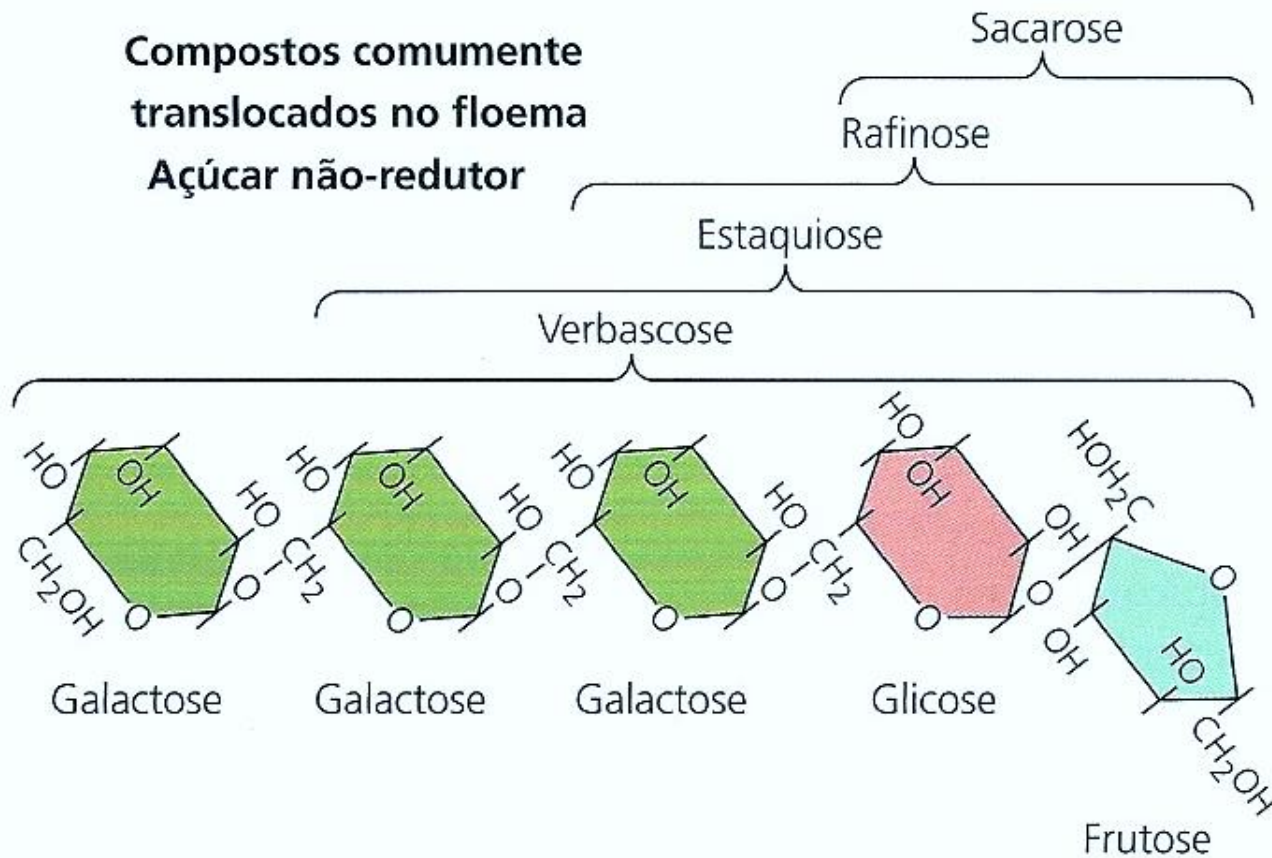
CRESCIMENTO PRIMÁRIO



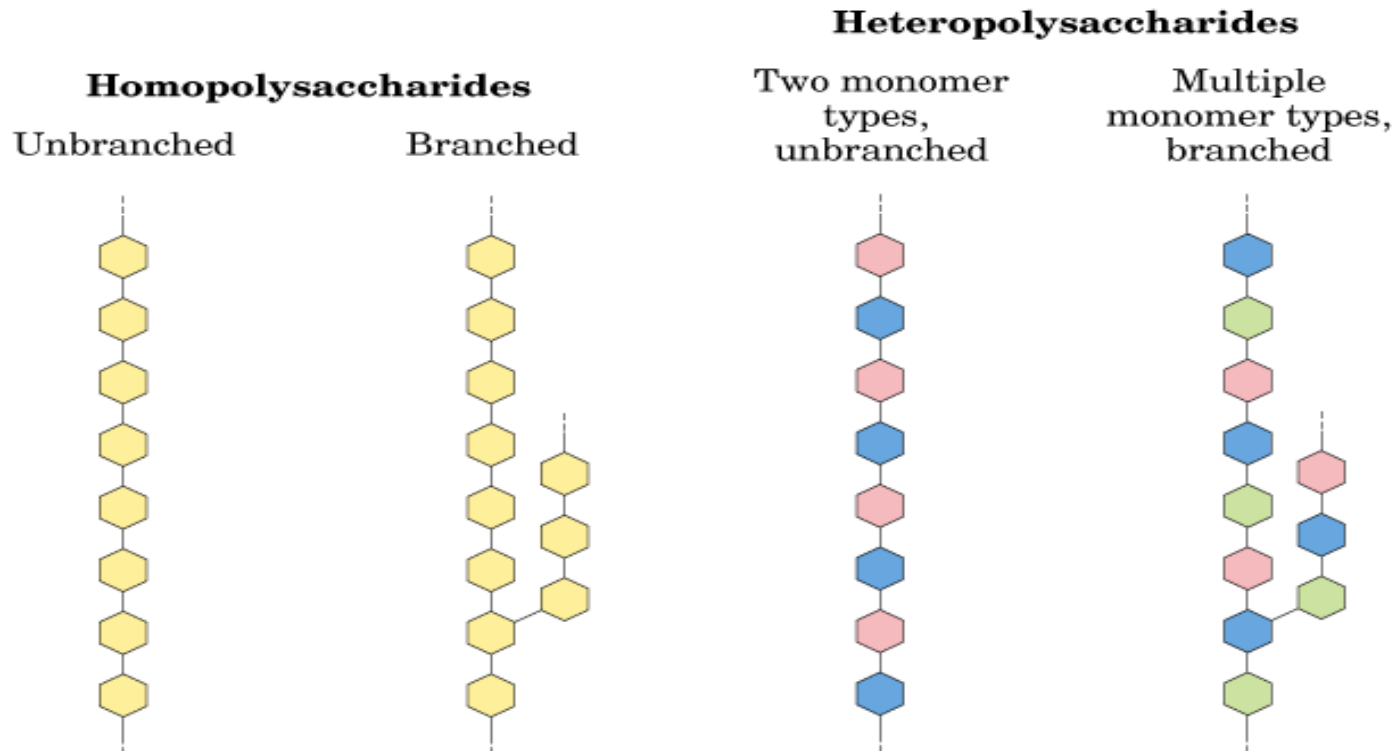
CRESCIMENTO SECUNDÁRIO

- O principal soluto transportado no floema é a **SACAROSE**;
- transloca outros açúcares não redutores (pois são menos reativos), tais como: rafinose (sacarose + galactose), estaquiase (sacarose + 2 galactoses) e verbascose (sacarose + 3 galactoses).
- Açúcares cujos grupos aldeído e cetonas foram reduzidos a álcool (manitol, sorbitol) também são translocados.

**Sacarose é o principal açúcar não-redutor transportado pelas plantas, além disso outros carboidratos móveis contêm a sacarose ligada a um número variado de moléculas de galactose e que podem ser translocados pelos vegetais.**



# Estrutura dos carboidratos: Polissacarídeos ou glicanos



**Homopolissacarídeos:** forma de armazenamento de energia (amido e glicogênio) e componente estrutural de parede celular de vegetais e exoesqueleto (celulose e quitina)

**Heteropolissacarídeos:** suporte extracelular em muitas formas de vida e componente estrutural de parede celular de bactérias





## Pesquisa – responder e entregar na próxima aula

1 - A cana-de-açúcar é paga aos produtores a partir do teor de açúcar redutor que ela tem. O principal açúcar da cana é a sacarose que não é um açúcar redutor. Procure e descreva resumidamente qual metodologia de dosagem de açúcar redutor é usada no pagamento da cana e como isso indica o teor de sacarose da mesma.

2 – Explique o que é um açúcar invertido e como ele pode ser conseguido.

