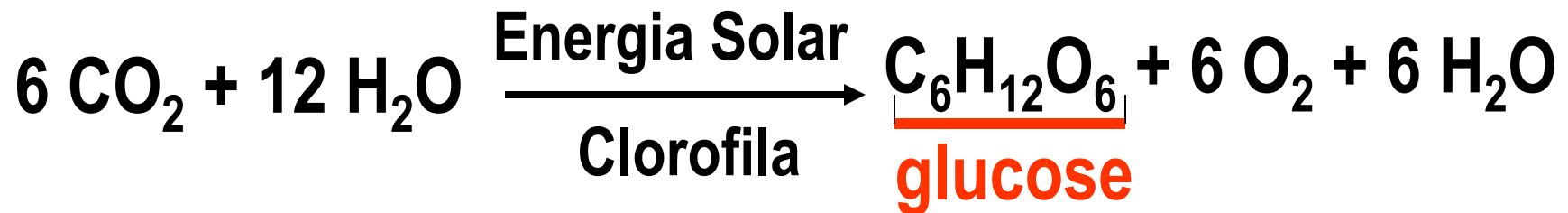
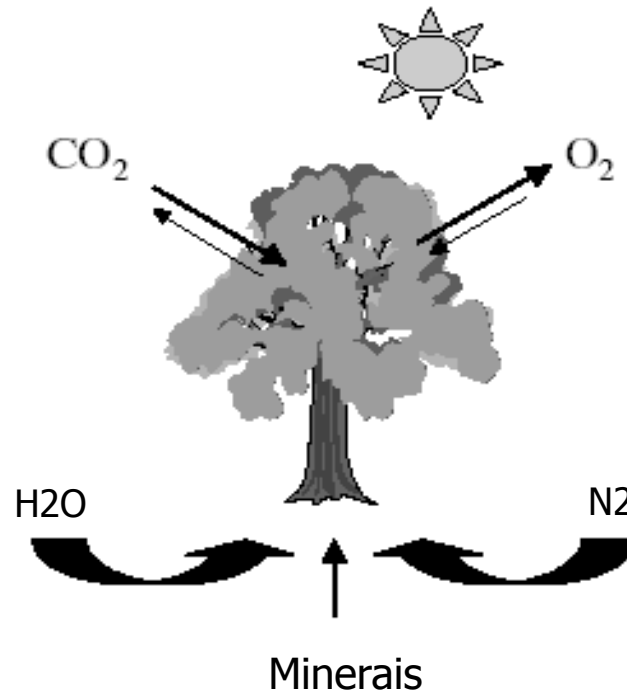


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Setor de Ciências Agrárias
Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal

CARBOIDRATOS *(uma rápida revisão)*

Disciplina: Química da Madeira
Engenharias: Florestal/Industrial Madeireira
Prof. Dr. Umberto Klock



Biogênese dos Carboidratos da Madeira

Definição

- ✓ No ano de 1858 cientistas franceses determinaram que a fórmula empírica da glucose é $C_6H_{12}O_6$ de forma que originalmente pensou-se tratar de um hidrato de carbono.
- ✓ A fórmula empírica pode ser representada como $(C.H_2O)_6$ de certa forma similar aos compostos com moléculas de cristalização.
- ✓ Assim, os compostos que contem hidrogênio e oxigênio nas mesmas quantidades de água e carbono, ou seja $(C.H_2O)_n$ receberam o nome *carboidratos*.

O estudo da química da celulose iniciou em 1838 com Payen, químico agrícola francês, que mostrou por análise elementar que o tecido de plantas contém um componente majoritário com:

**44,4% de carbono;
6,2% de hidrogênio e,
49,3% de oxigênio**



Payen

Portanto carboidratos são compostos de C, H, e O.

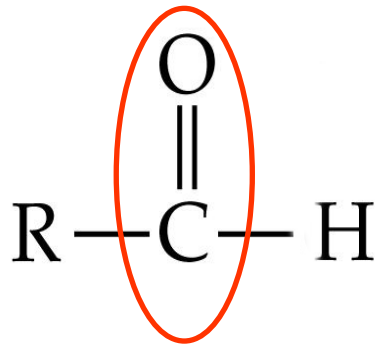
Definição

- **(C.H₂O)_n ?**
- **É correta esta definição?**
- **Sabe-se hoje que os carboidratos possuem grupos funcionais carbonilas C=O e vários grupos hidroxilas –OH...**
- **Portanto não podem ser considerados como carbono hidratado.**

- **Os carboidratos formam parte importante na dieta humana e provêm alta proporção das calorias consumidas (50-60%).**
- **Atualmente sabe-se que todos os carboidratos têm grupos funcionais C=O (carbonila), e sabe-se desde 1860 que apresentam grupos –OH (hidroxila).**
- **Dividem-se em dois grupos: ALDOSES E CETOSES**

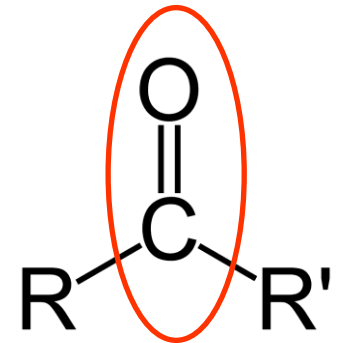
Definição

São polihidroxialdeídos e polihidroxicetonas e seus derivados, ou substâncias que, por hidrólise fornecem esses compostos.



Grupo
funcional
aldeído
(**aldose**)

O grupo C=O pode ter a forma de um aldeído (R-C=O-H) ou uma cetona (R-C=O-R).



Grupo
funcional
cetona
(**cetose**)

IMPORTÂNCIA

- ✓ Cada ano a terra recebe cerca de 5×10^{21} kcal de energia Solar.
- ✓ As plantas, mediante a fotossíntese são capazes de converter essa energia do Sol em energia Química:
- ✓ Enquanto os fótons de luz são capturados pela clorofila, a planta dispõe da energia em forma química que pode usar para reduzir o CO_2 e transformar a água em oxigênio.

Energia luminosa do Sol



IMPORTÂNCIA

- ✓ São as biomoléculas mais abundantes da Terra;
- ✓ Fotossíntese: > 100 bilhões de toneladas de CO₂ e H₂O → celulose + substâncias derivadas;
- ✓ Oxidação de carboidratos é a via central de obtenção de energia dos organismos não-fotossintetizantes;
- ✓ Funções diversas (determinam os grupos sanguíneos (A,B,O), tecido conectivo de animais, lubrificação das junções esqueléticas, etc.);
- ✓ Também apresentam função estrutural (celulose em plantas)

IMPORTÂNCIA

- ✓ O composto gerado é a **glucose** (glicose), um carboidrato, que pode se polimerizar a amido (como fonte de energia) e celulose (como tecido de sustentação).
- ✓ Apenas **0,05%** da energia luminosa que é recepcionada é usada para a fotossíntese.
- ✓ Assim, são as moléculas orgânicas mais abundantes na Terra, dentre elas as mais importantes são: **pentoses e hexoses.**

- ✓ **Os animais não podem converter a energia solar em energia química, o que evidencia a importância das plantas.**
- ✓ **Nós armazenamos a energia em forma de glucogênio ou seja o amido animal ou gordura.**
- ✓ **A energia dos carboidratos se libera quando os animais ou outros organismos os metabolizam, formando CO₂ e água.**



▪ FUNÇÕES

1. Energética:



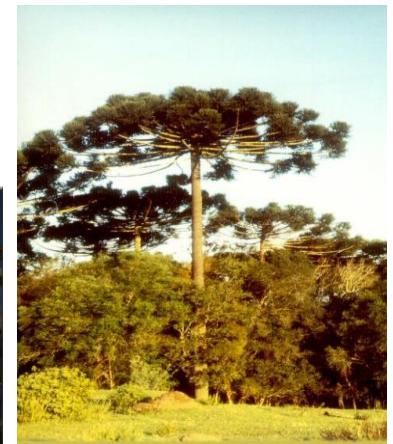
Constituem a primeira e principal substância a ser convertida em energia calorífica nas células, sob a forma de ATP.

Nos animais, é armazenado no fígado e nos músculos como glicogênio.

Nas plantas, o carboidrato é armazenado como amido nos amiloplastos;

FUNÇÕES

2. Estrutural

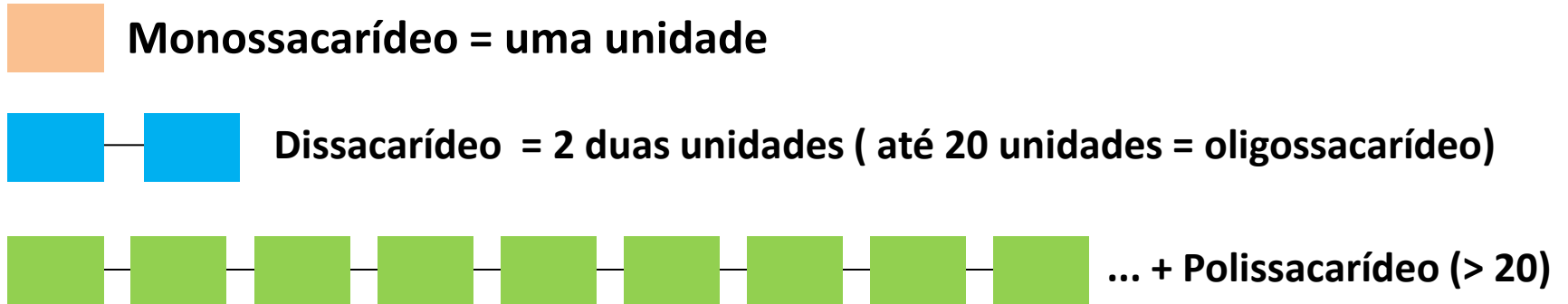


Determinados carboidratos proporcionam rigidez, consistência e elasticidade a algumas células.

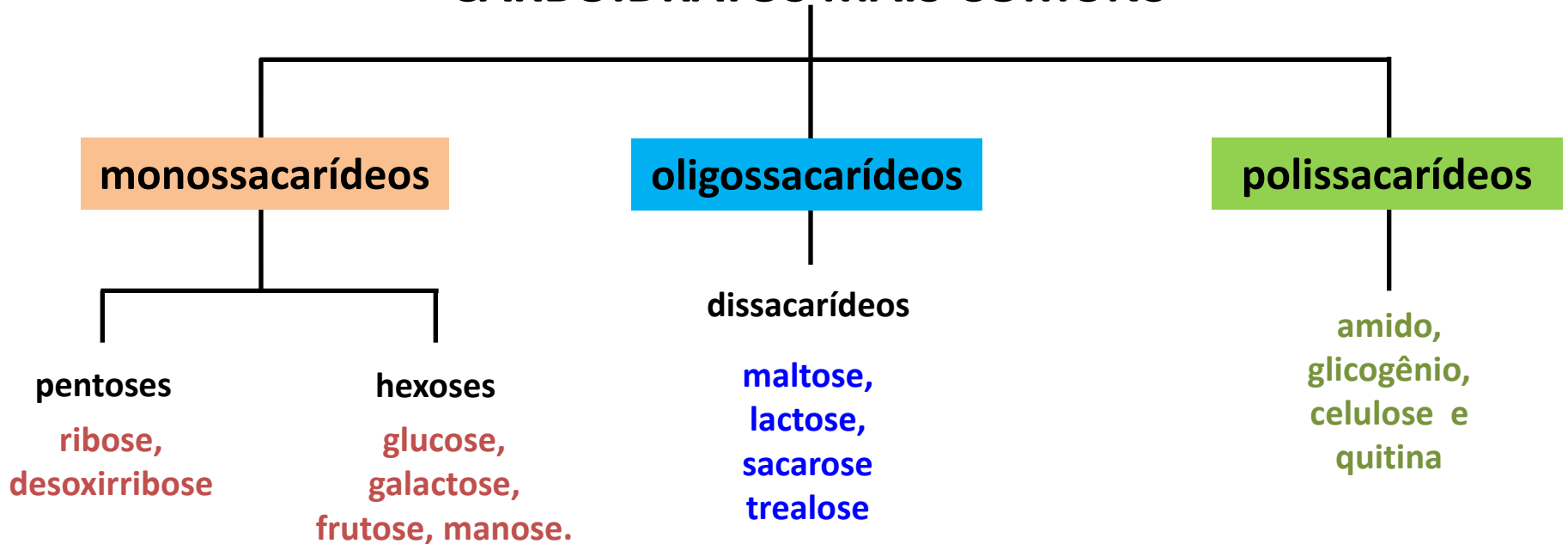
A pectina, as hemiceluloses e a celulose compõem a parede celular dos vegetais.

A quitina forma o exoesqueleto dos artrópodes. Os ácidos nucléicos apresentam carboidratos, como a ribose e a desoxirribose, em sua estrutura.

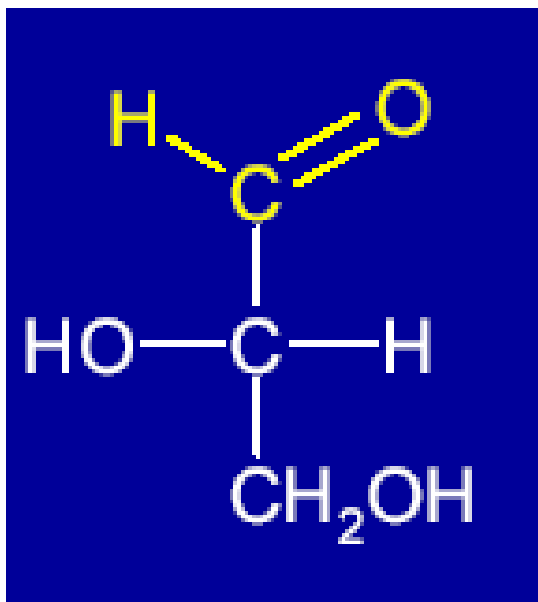
Carboidratos



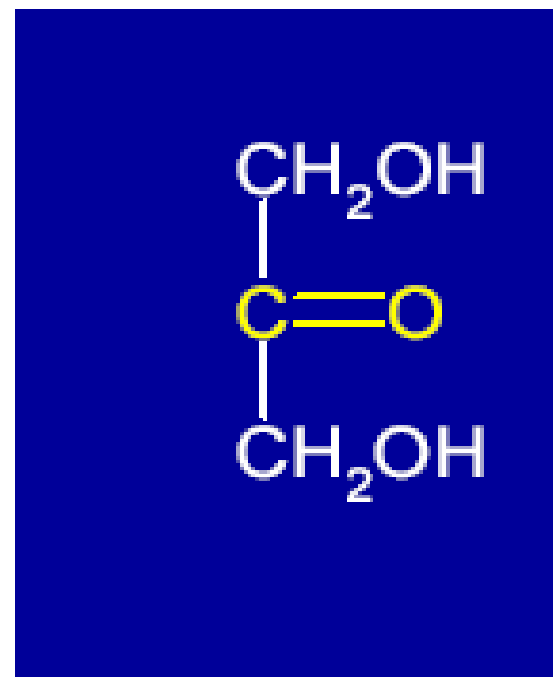
CARBOIDRATOS MAIS COMUNS



Os carboidratos mais simples são de três carbonos:



Gliceraldeído

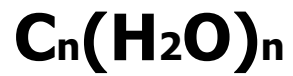


Dihidroxiacetona

Nomenclatura

- ✓ Os carboidratos simples são nomeados como açúcares ou sacarídeos (do latim *Saccharum*, açúcar), e a terminação do nome –ose.
- ✓ Assim, o nome da sacarose para o açúcar comum, glucose ou glicose para o principal açúcar no sangue e maltose para o açúcar da malta.
- ✓ Os açúcares com um grupo funcional aldeído são chamados **aldoses** e os que contêm um grupo cetona são chamados **cetoses**.

Classificação dos carboidratos



n	tipo
3	Triose
4	Tetrose
5	Pentose
6	Hexose

Classificação dos carboidratos

1.- Monosacarídeos (açucares simples)

Carboidratos que não podem hidrolisar-se em compostos mais simples.

São conhecidos como açucares ou sacarídeos e a terminação **-ose**.

A nomenclatura muda segundo o número de átomos de carbono na sua estrutura

(trioses, tetroses, pentoses, hexoses).

São chamados segundo a forma do grupo carbonila:

aldoses ou cetoses.

Classificação dos carboidratos

2.- Oligossarídeos

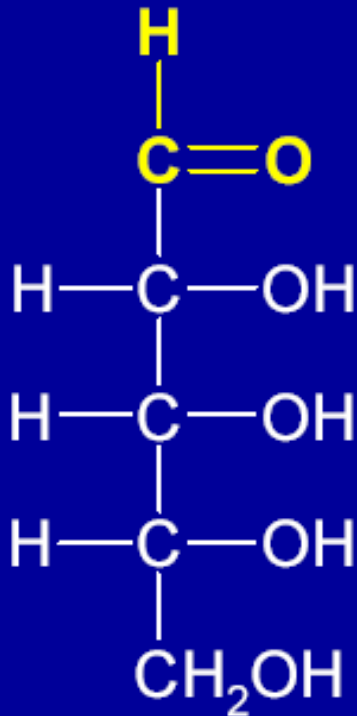
Carboidratos que se hidrolisam para formar 2 ou até vinte moléculas de um monossacarídeo.

São nomeados segundo o número de moléculas de dissacarídeos, trissacarídeos, etc.

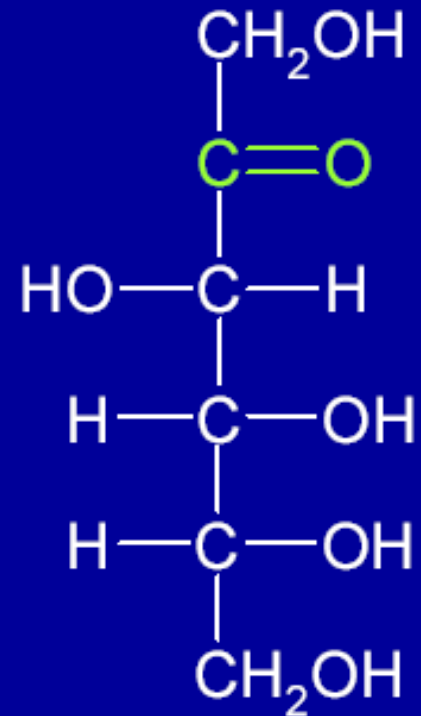
3.- Polissacarídeos

Carboidratos que podem hidrolisar para formar mais de vinte unidades de monossacarídeos.

Exemplos:

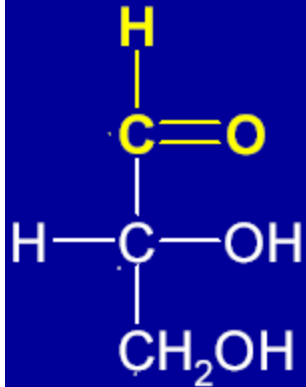


Aldose

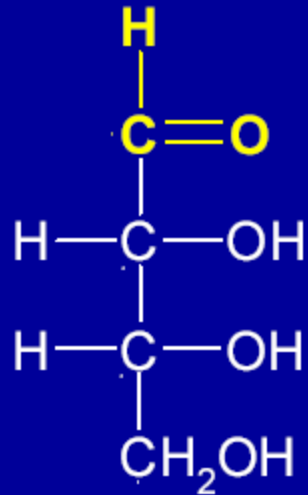


Cetose

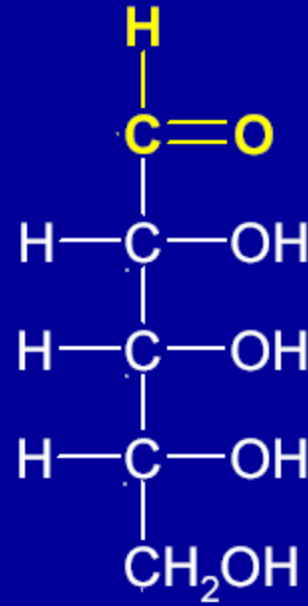
Exemplos:



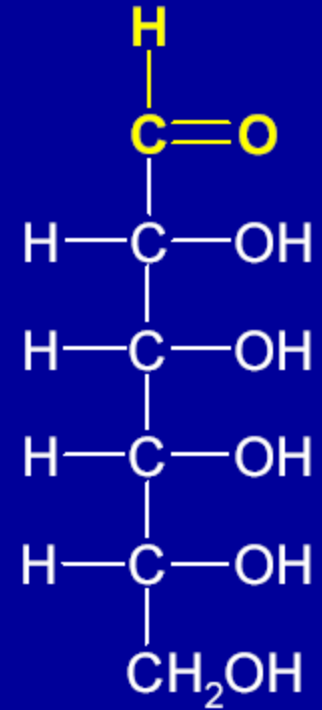
Triose



Tetrose



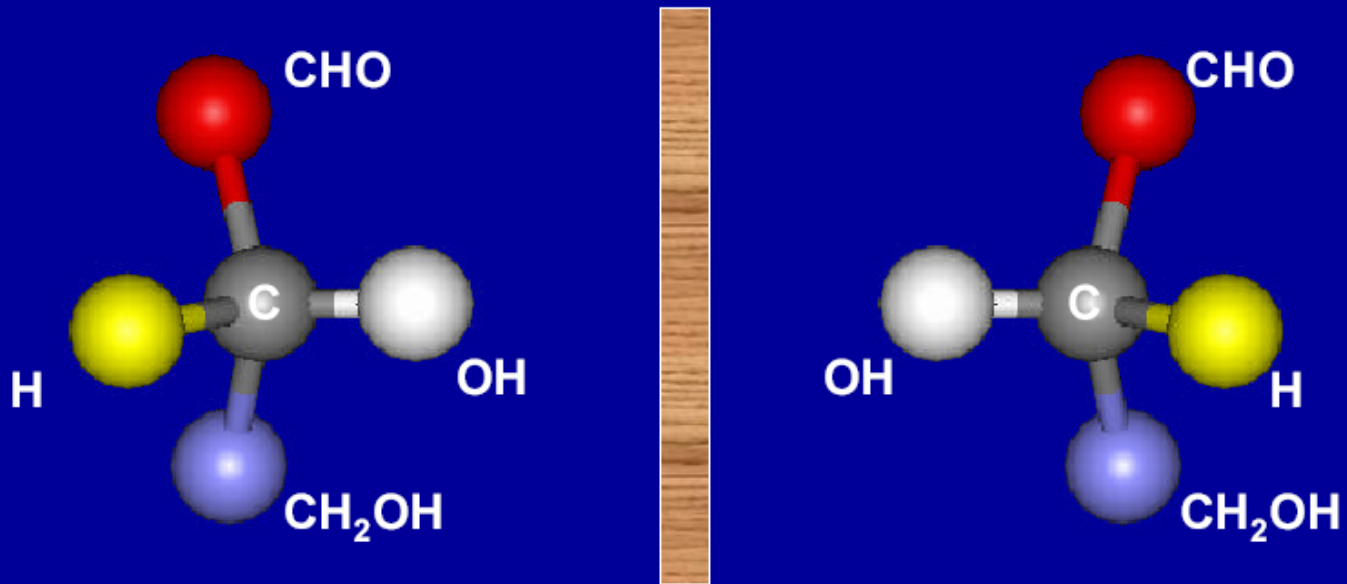
Pentose



Hexose

ESTEREOISOMERIA: todos os monossacarídeos, exceto a diidroxicetona, contém um ou mais átomos de C assimétrico (quiral) e, assim, ocorrem em formas opticamente ativa

Configuração dos carboidratos



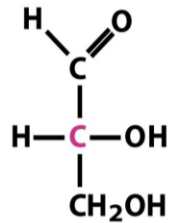
Espelho

quiralidade: imagem especular não sobreponível.

Monossacarídeos

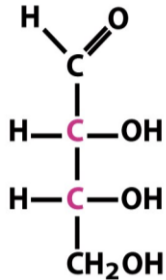
Configuração das D-aldoses

3 carbonos

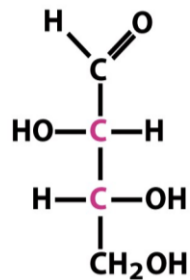


D-Gliceraldeído

4 carbonos

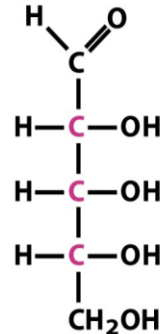


D-Erythrose

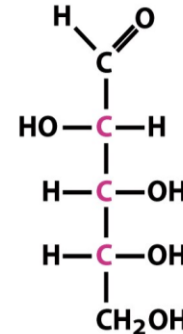


D-Threose

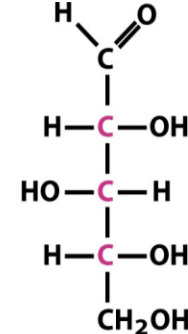
5 carbonos



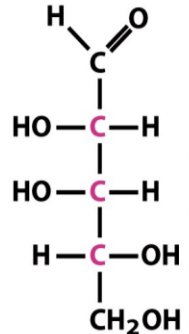
D-Ribose



D-Arabinose

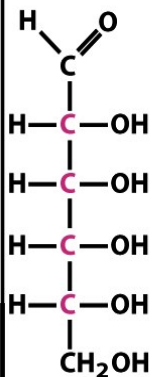


D-Xylose

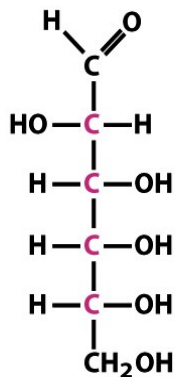


D-Lyxose

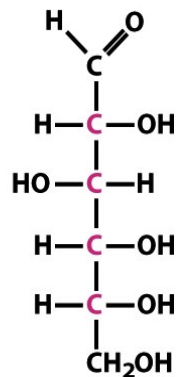
6 carbonos



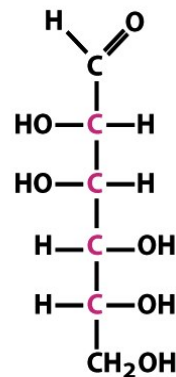
D-Allose



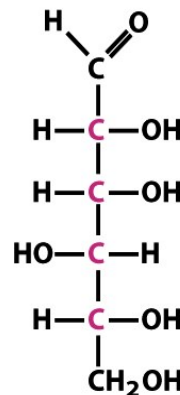
D-Altrose



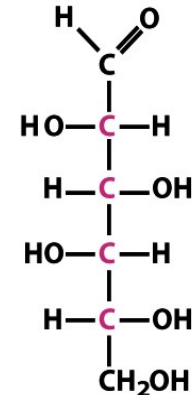
D-Glucose



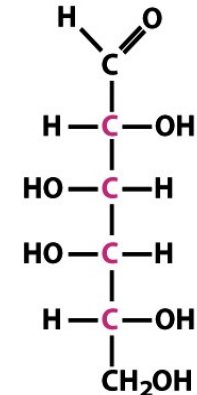
D-Mannose



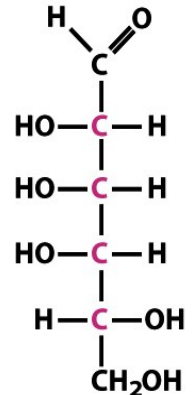
D-Gulose



D-Idose



D-Galactose

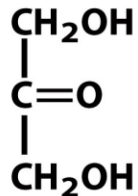


D-Talose

Monossacarídeos

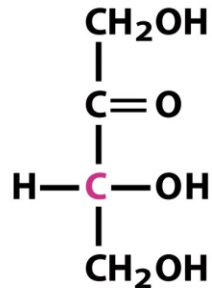
Configuração das D-cetoses

3 carbonos



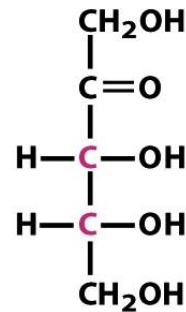
D-Dihidroxiacetona

4 carbonos

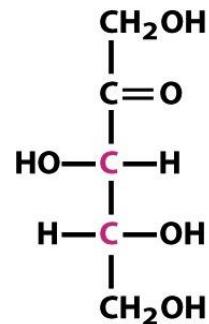


D-Erythrulose

5 carbonos

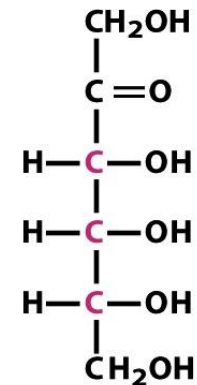


D-Ribulose

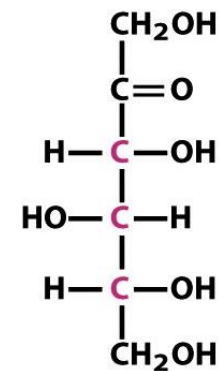


D-Xylulose

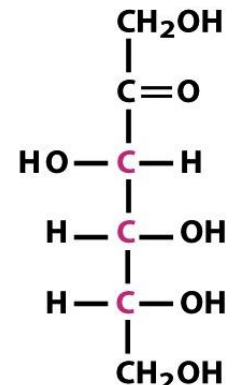
6 carbonos



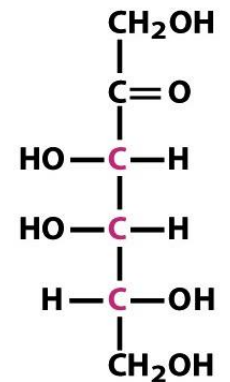
D-Psicose



D-Sorbose



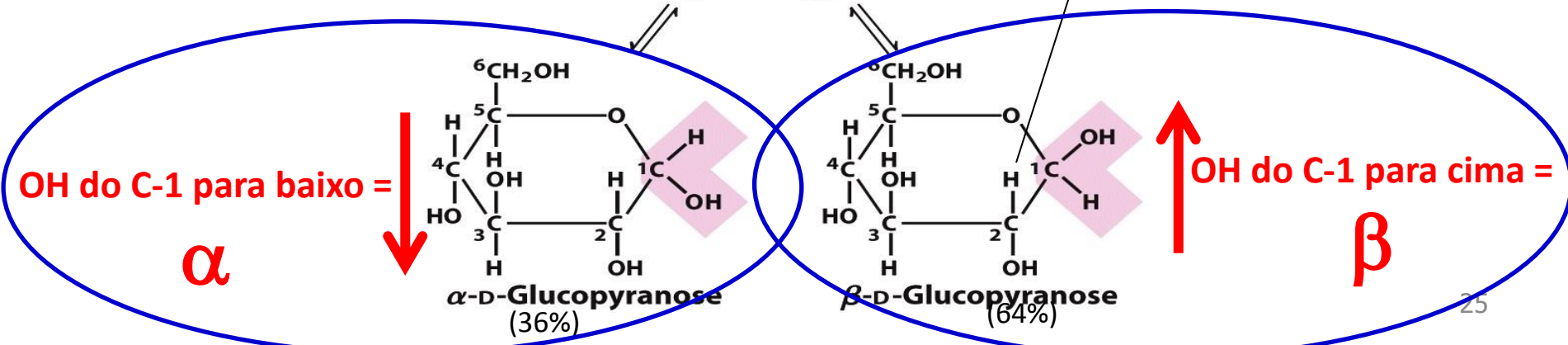
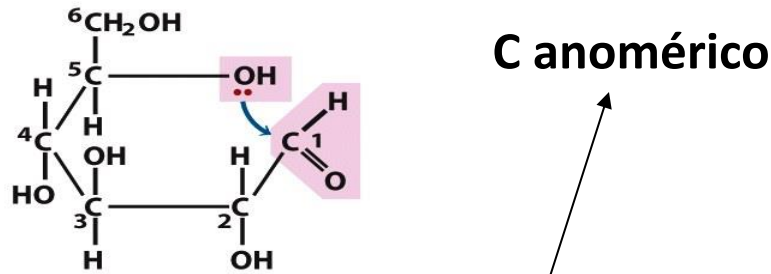
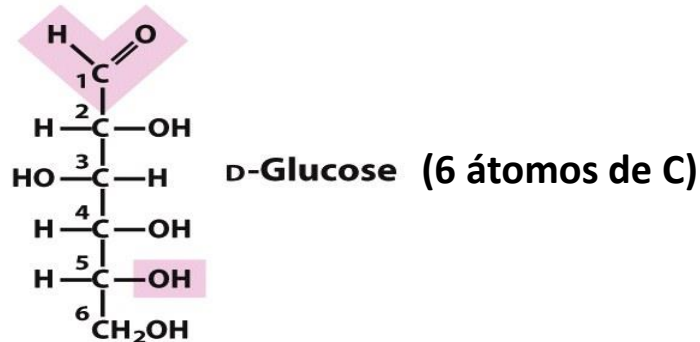
D-Fructose



D-Tagatose

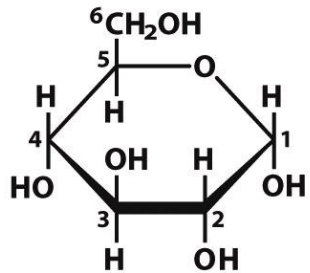
Ciclização de monossacarídeos

Monossacarídeos com 5 ou mais átomos de C ocorrem, em geral, na forma cíclica (em anel). A formação do anel ocorre em solução aquosa

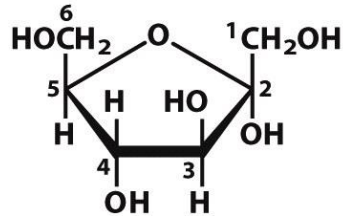


Ciclização de monossacarídeos

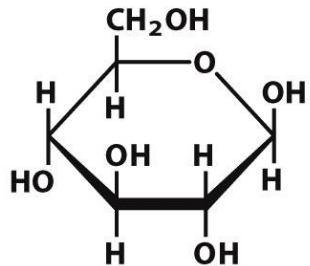
Conformação do anel - exemplo



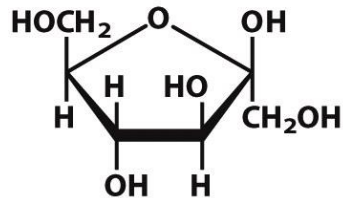
α -D-Glucopyranose



α -D-Fructofuranose



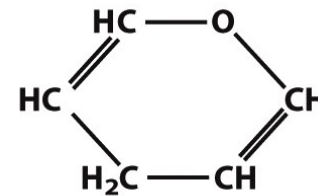
β -D-Glucopyranose



β -D-Fructofuranose

Anel piranose

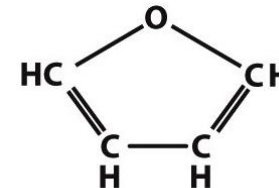
6 átomos (5C + 1O) → Aldoses



pirano

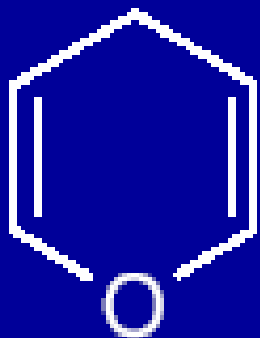
Anel furanose

5 átomos (4C + 1O) → Cetoses

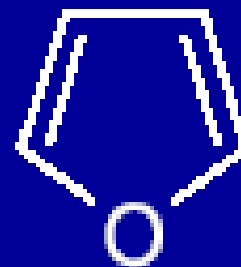


furano

- ✓ Os anéis mais estáveis são de cinco ou seis membros.
- ✓ É por isso que os carboidratos cíclicos são formados por cinco ou seis átomos.
- ✓ Esses anéis são nomeados de acordo com o número de átomos que os formam, tais compostos são o pirano para seis membros e furano para cinco membros.

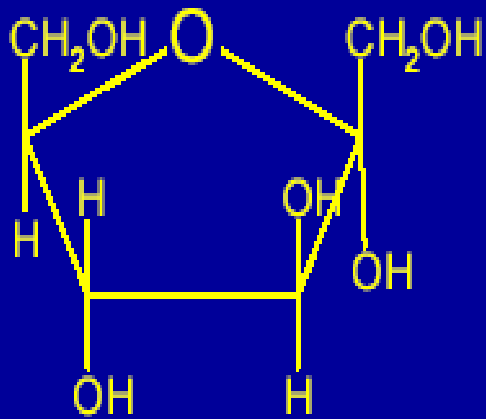


Pirano

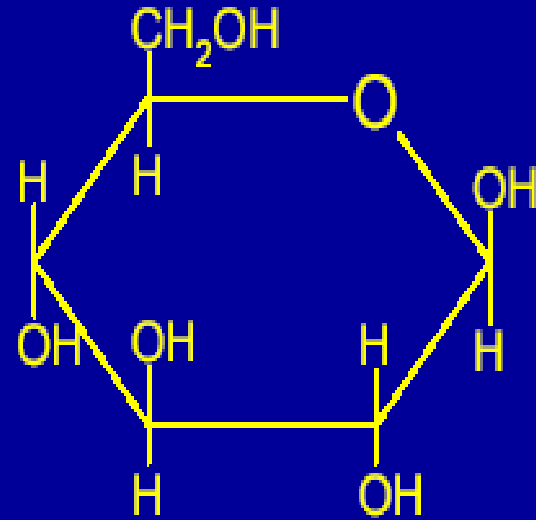


Furano

Exemplo:



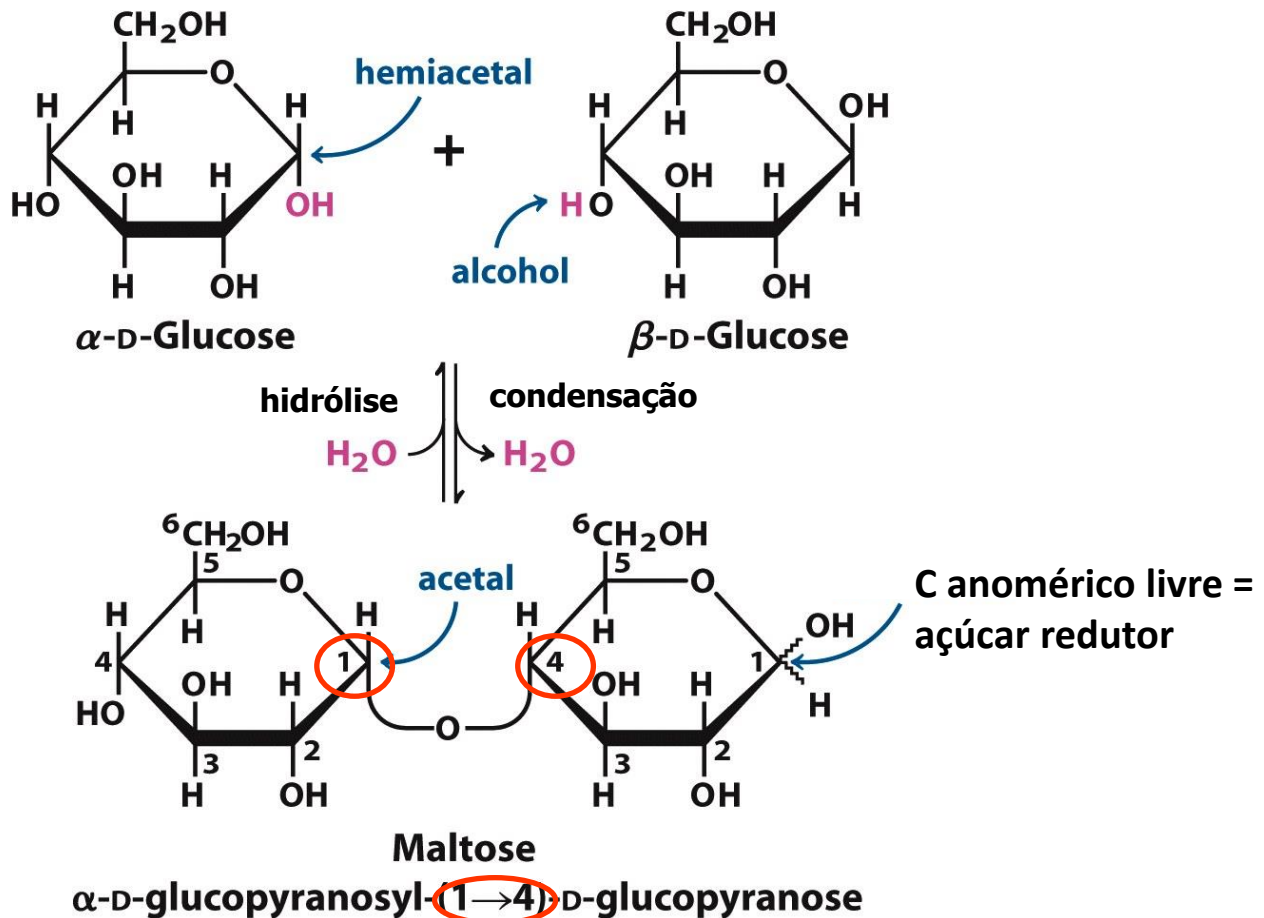
α D - frutofuranose



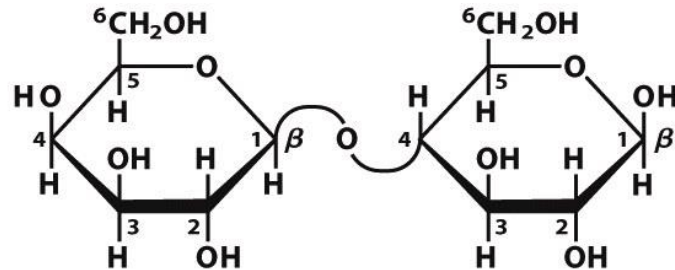
β D - glucopiranoose

Ligação glicosídica

É a ligação entre a hidroxila (OH) do C anomérico de um monossacarídeo e um grupo OH qualquer de outro monossacarídeo:

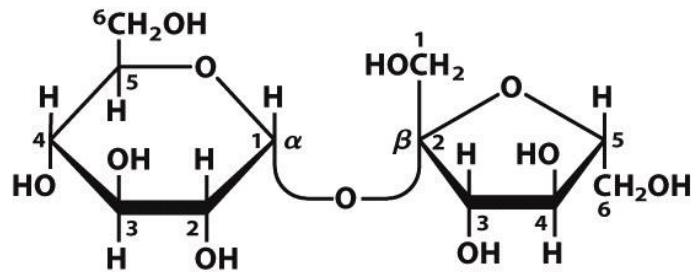


Exemplos de dissacarídeos



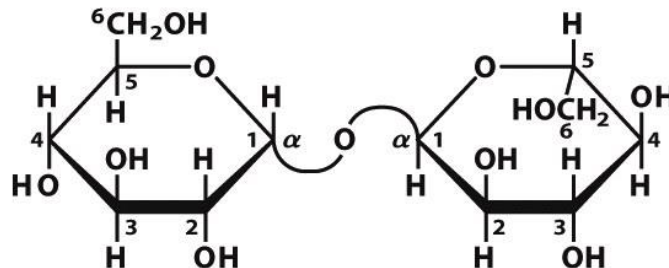
Lactose (β form)

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



Sucrose

β -D-fructofuranosyl α -D-glucopyranoside
Fru(2 β \leftrightarrow α 1)Glc \equiv Glc(α 1 \leftrightarrow 2 β)Fru



Trehalose

α -D-glucopyranosyl α -D-glucopyranoside
Glc(α 1 \leftrightarrow 1 α)Glc

Quebra da ligação glicosídica - HIDRÓLISE

1- Química: ácida – exemplo: H_2SO_4 0,5 mol/L / 5 horas / 100°C , o

2- Enzimática: glicosidases

Amido = amilase

Celulose = celulase

Lactose = lactase



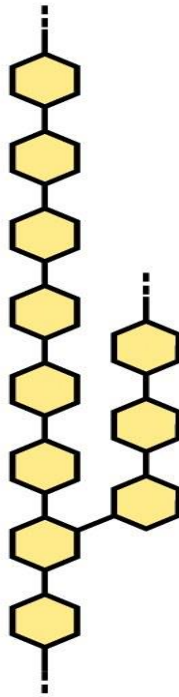
Polissacarídeos

HOMOPOLISSACARÍDEOS

Linear



Ramificado



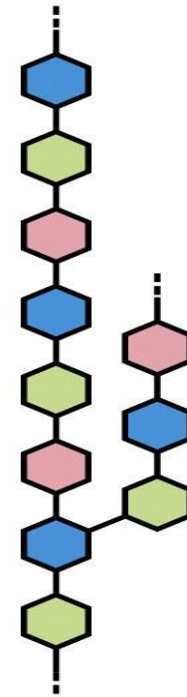
1 único tipo de monossacarídeo

HETEROPOLISSACARÍDEOS

Linear



Ramificado



2 ou mais tipos de monossacarídeos

Homopolissacarídeos

1- Polissacarídeos energéticos

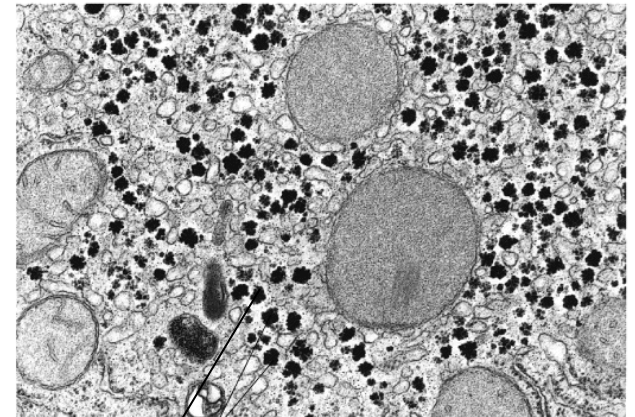
- ✓ Amido (células de plantas)
- ✓ Glicogênio (células de animais)

2- Polissacarídeos estruturais

- ✓ Celulose (paredes celulares de vegetais)
- ✓ Quitina (exoesqueleto)



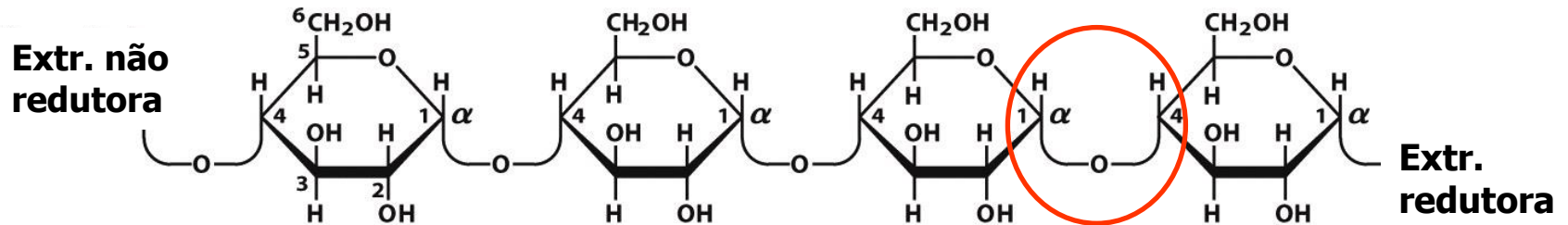
Grânulos de amido em um cloroplasto



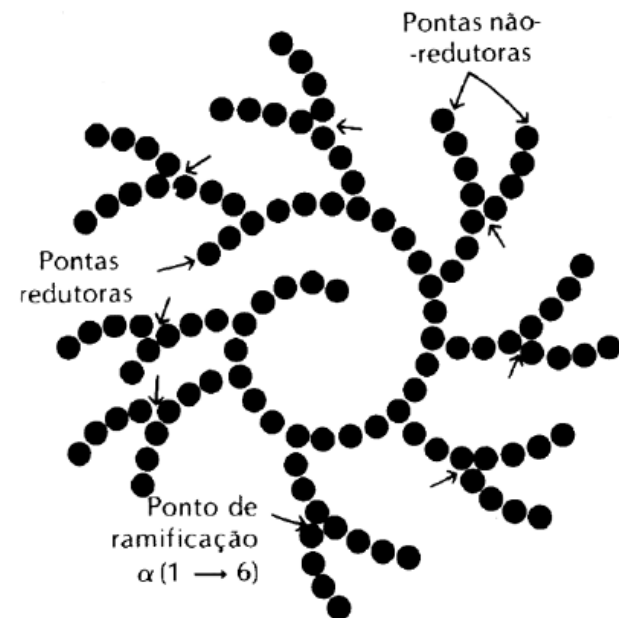
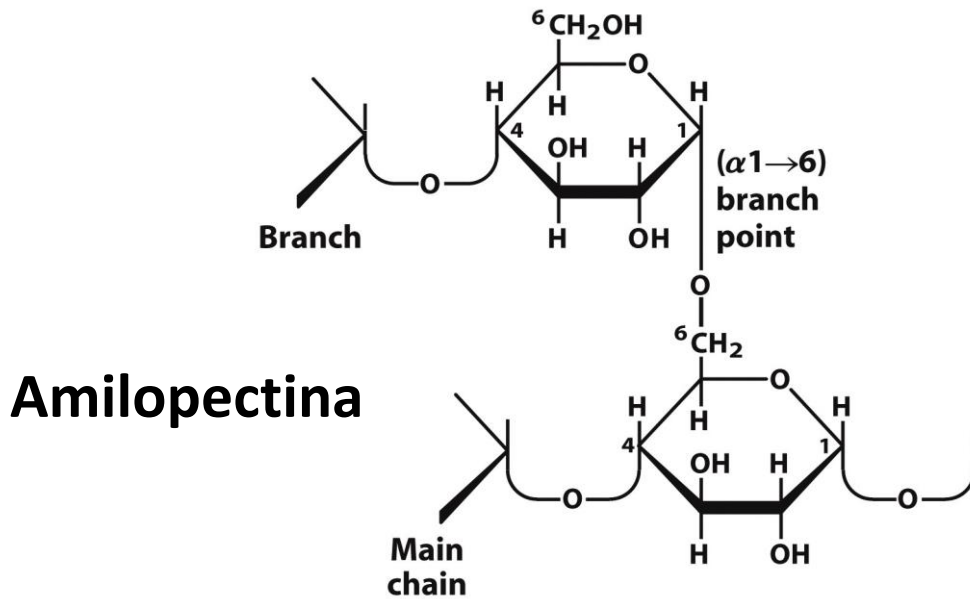
Grânulos de glicogênio em um hepatócito

Amido

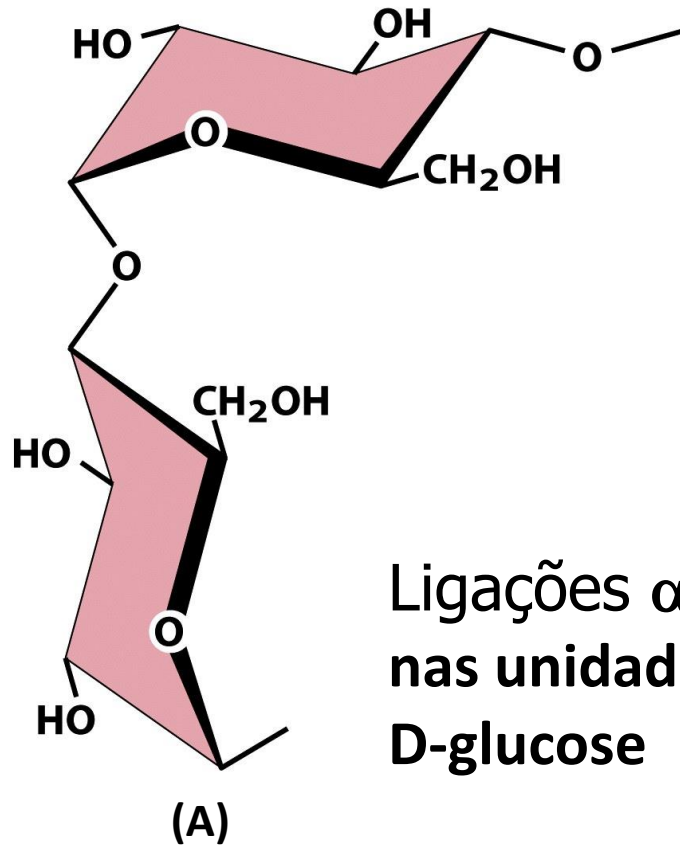
Amido = amilose + amilopectina



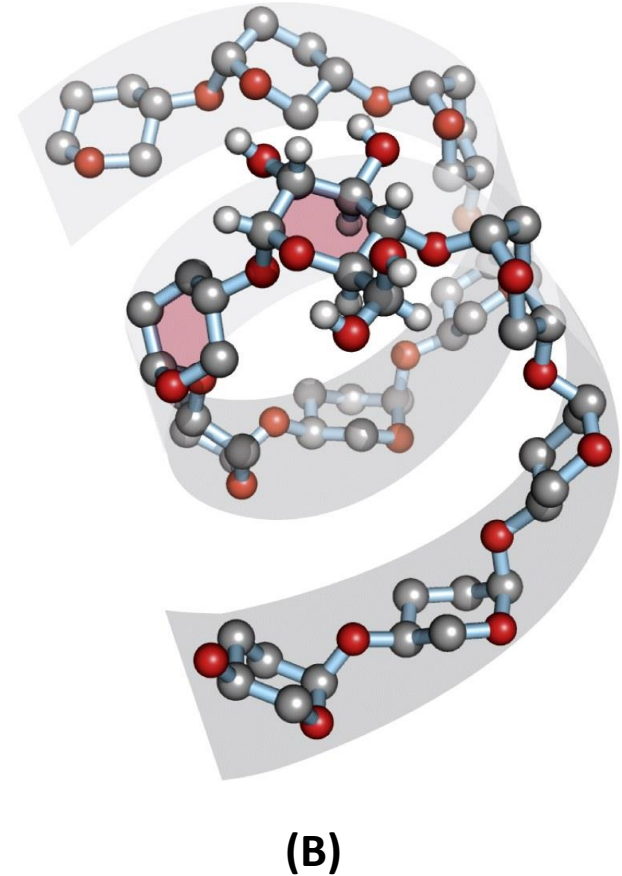
Amilose = (D-glicose ($\alpha 1 \rightarrow 4$) D-glicose) $_n$



Amido



Ligações $\alpha 1 \rightarrow 4$
nas unidades de
D-glucose



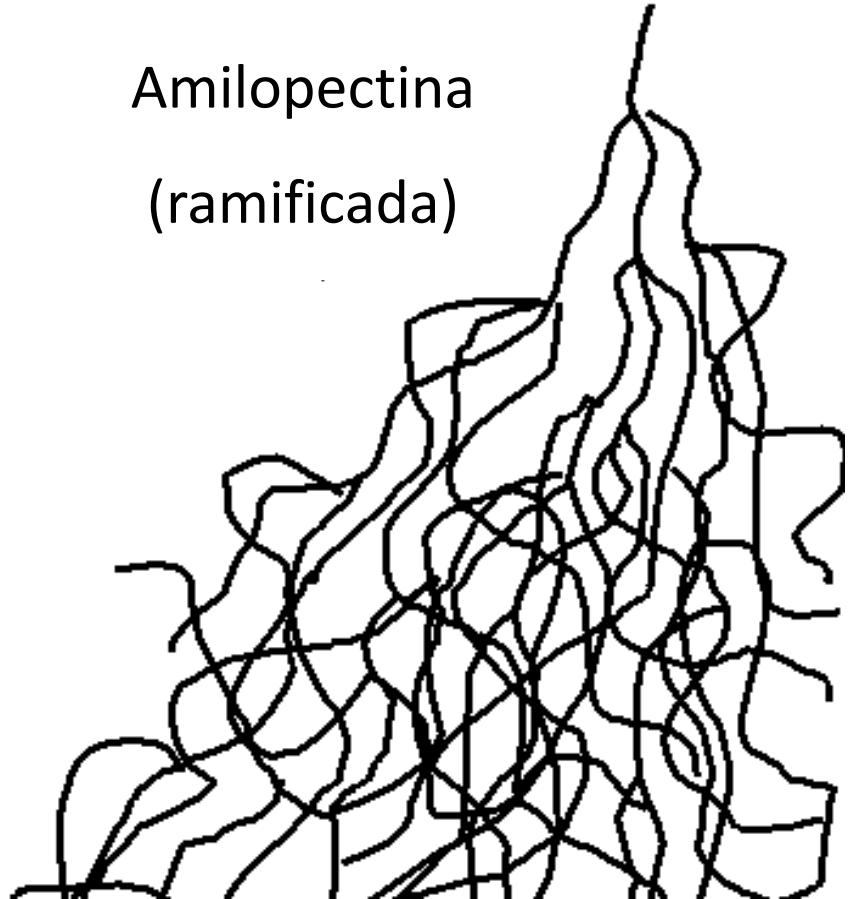
Em sua conformação mais estável apresenta cadeia curva (A). As ligações do tipo ($\alpha 1 \rightarrow 4$) forçam a amilose. A amilopectina e o glicogênio assumem uma estrutura helicoidal (B) e estreitamente compacta.

Amido

Amilose
(linear)



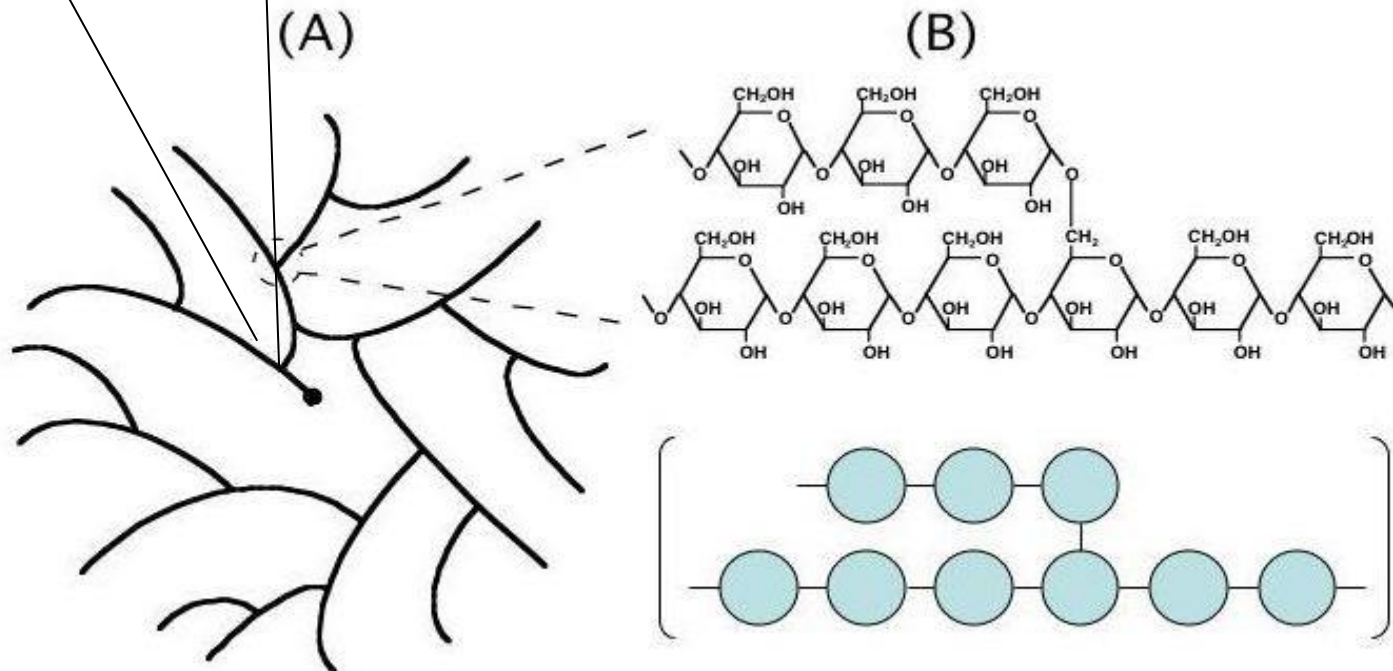
Amilopectina
(ramificada)



Glicogênio

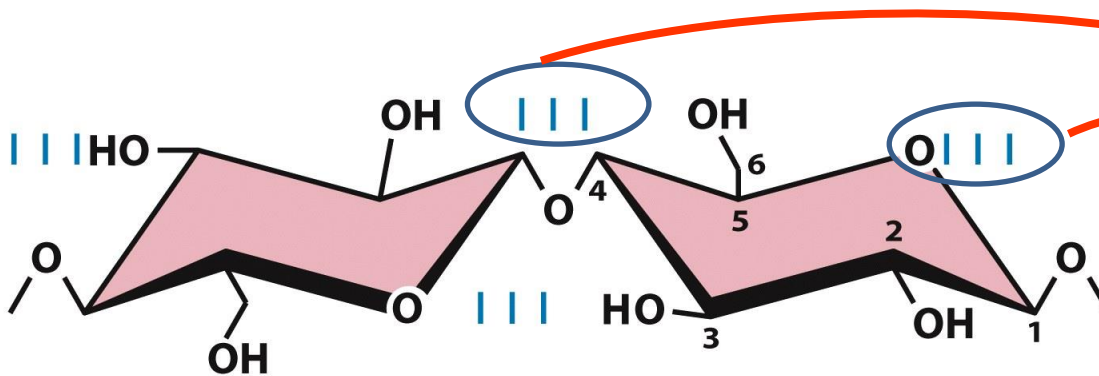
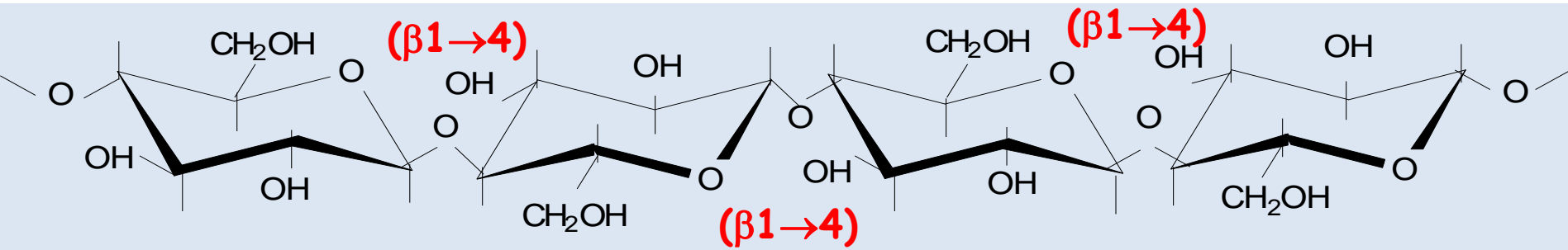
Mesma estrutura da amilopectina [cadeia principal de D-glicose ligada em ($\alpha 1 \rightarrow 4$) com pontos de ramificação em ($\alpha 1 \rightarrow 6$)], porém é mais ramificado.

8-12 resíduos



Celulose

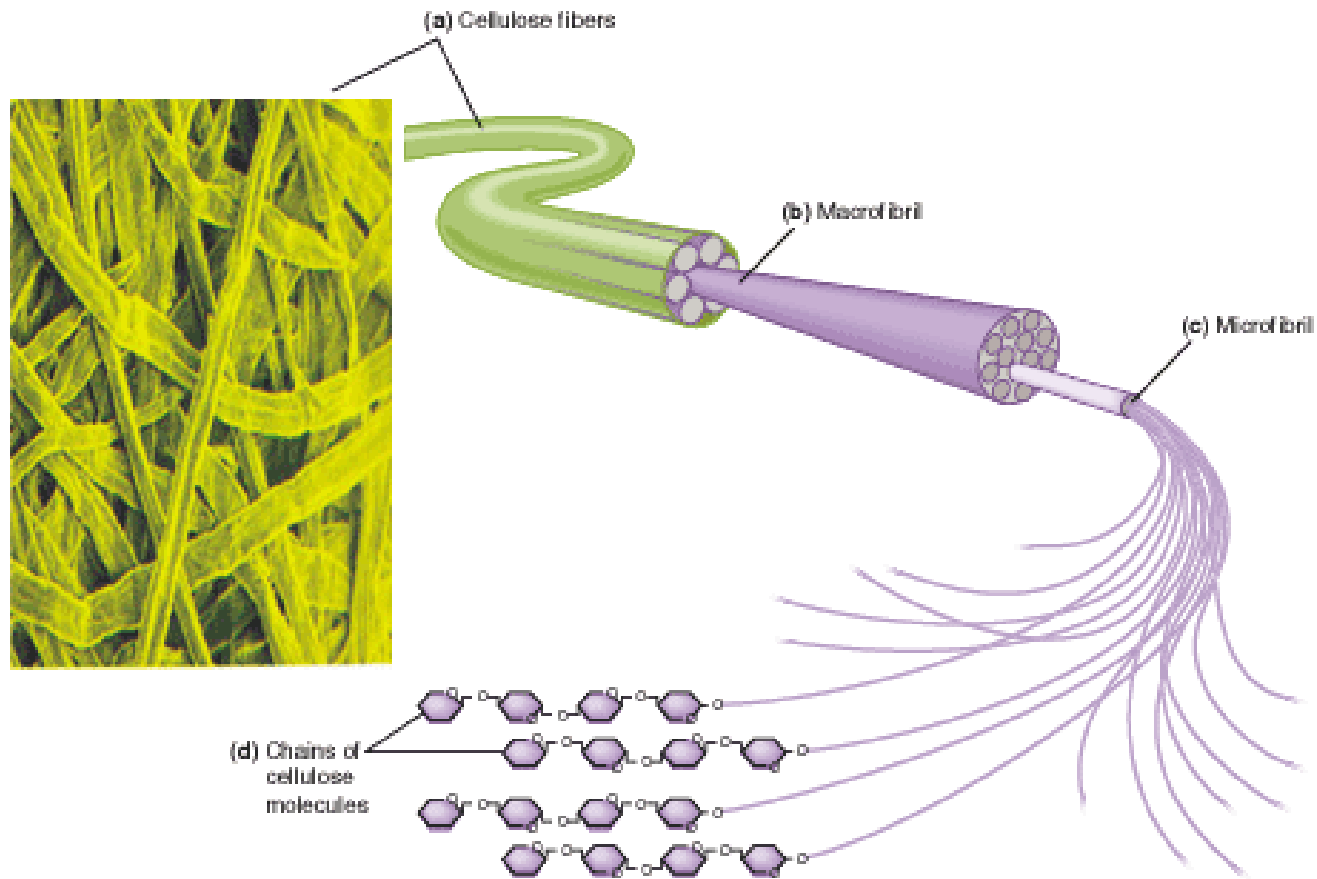
Cadeia linear = (D-glucose $\beta(1\rightarrow4)$ D-glucose) $_n$



Ocorrem pontes de H inter e intramoleculares, por isso são insolúveis em água.

Ligações D-glucose $\beta(1\rightarrow4)$ D-glucose

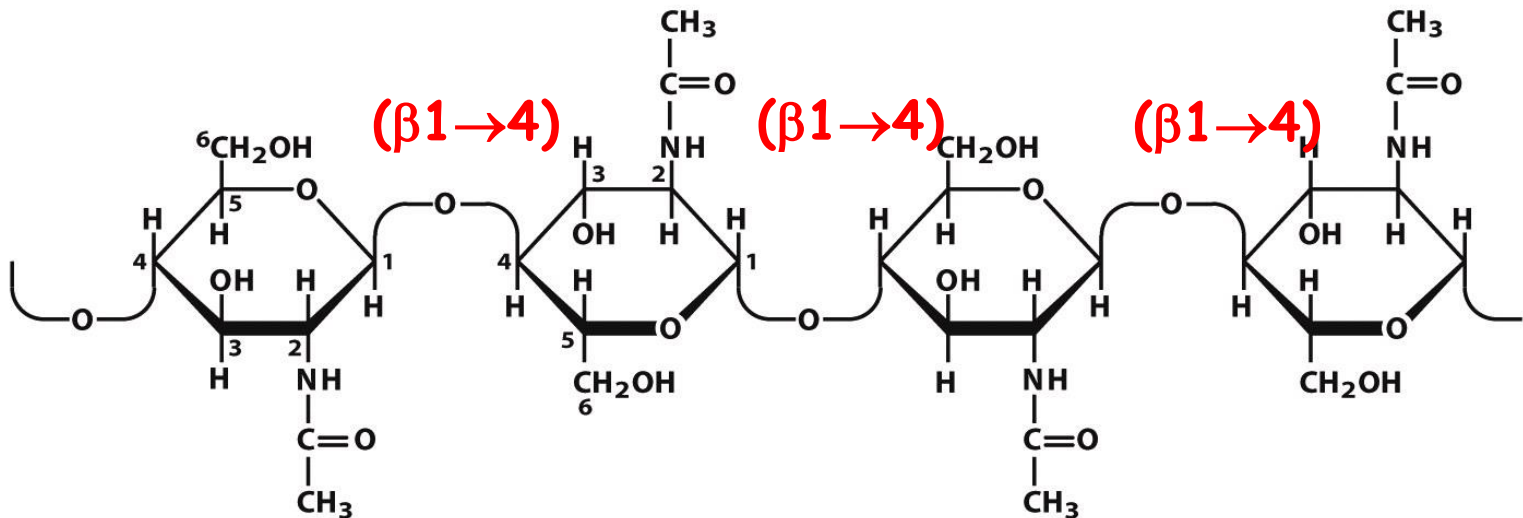
Celulose



A conformação mais estável é aquela na qual um monossacarídeo sofre rotação de 180° relativamente ao monossacarídeo precedente, formando uma cadeia reta e estendida. Várias cadeias estendidas lado a lado podem formar uma rede estabilizada por pontes de H inter- e intramoleculares (microfibrila).

Quitina

Formada por cadeias lineares, forma fibras estendidas similares à da celulose. Não é digerível por vertebrados



(*N*-acetil-glucosamina)_n

Carboidratos na madeira

Principais:

Hexoses

- ✓ D-Glucose, D-Galactose, D-Manose

Pentoses

- ✓ D-Xilose, L-Arabinose

Ácidos urônicos

- ✓ Ácidos D-glucurónico, ácido D-galacturónico

Menores quantidades:

- ✓ Desoxiaçucares
- ✓ L-Ramnose, L- Fructose

CELULOSE



Algodão

- A celulose é uma substância branca, quase translúcida,
- É o único componente fibroso dos materiais lignocelulósicos,
- É bastante insolúvel em água, álcool, éter, ácidos e álcalis diluídos.

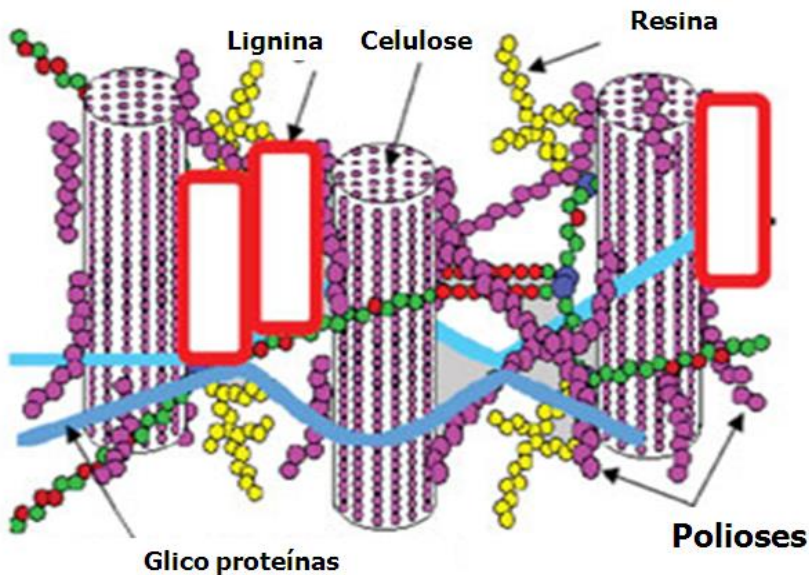
*Polpa
celulósica*



HEMICELULOSES (Polioses)

São heteropolissacarídeos da madeira:

Modelo de distribuição



Modelo da estrutura microscópica da madeira

O termo *polioses* refere-se a uma mistura de polímeros, polissacarídeos de baixa massa molecular, os quais estão intimamente associados com a celulose nos tecidos das plantas. A maioria das hemiceluloses tem a função de servir de suporte na parede celular.

Exemplos de outros heteropolissacarídeos vegetais



- Goma arábica – extraída de *Acacia senegal*

- Goma guar = manose:galactose (2:1)

Extraída das vagens de *Cyamopsis Tetragonolobus* ou *Cyamopsis Psoraloides*, nativa da Índia .

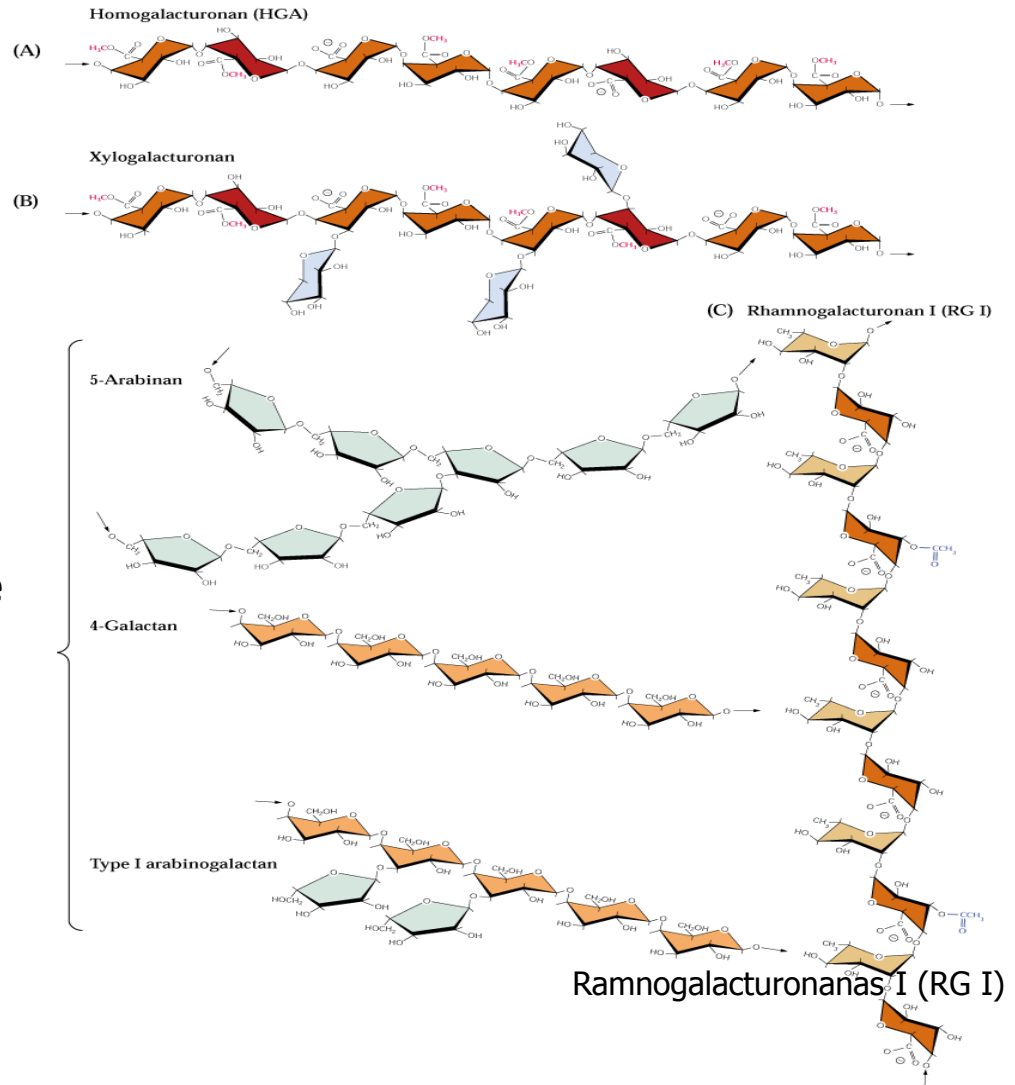


Pectinas

Homogalacturonanas (HGA)

Xilogalacturonanas (XGA)

Arabinanas,
Arabinogalactanas e
Galactanas.



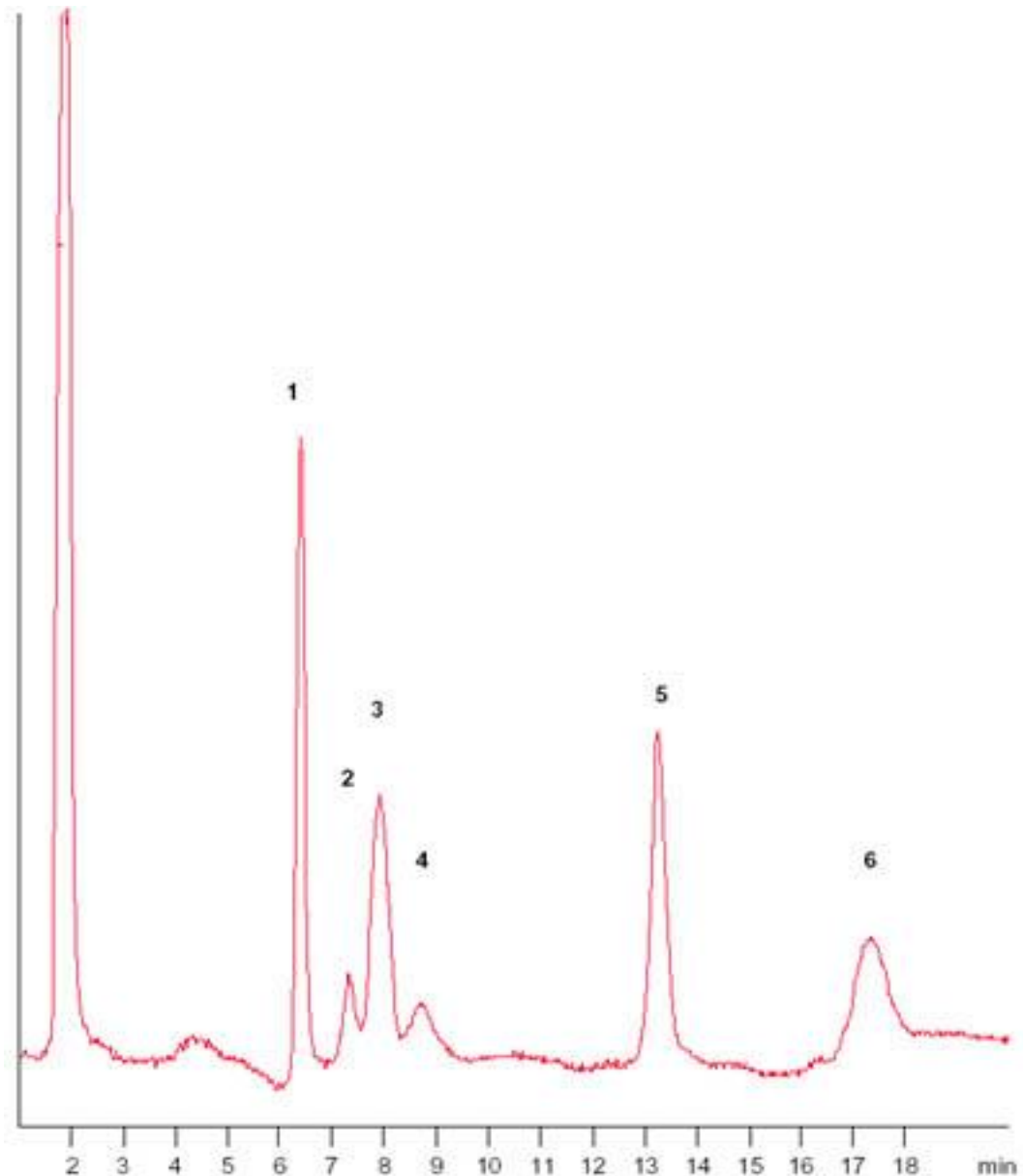
Amido

- ✓ Principal polissacarídeo de reserva dos vegetais (0,5-1%).
- ✓ Consiste de amilose e amilopectina,
- ✓ Amilose → α -D-anidroglucopiranoses unidas por ligações α (1-4), linear e de alto PM;
- ✓ Amilopectina → α -D-anidroglucopiranoses unidas por ligações α (1-4) e α (1-6), ramificada e de PM muito alto.
- ✓ Proporção: 1 amilose: 2 amilopectinas.

Exemplo de determinação: cromatógrafos

- 1: Frutose
- 2: Manose
- 3: Glucose
- 4: Galactose
- 5: Sacarose
- 6: Maltose

Exemplo de determinação por Cromatógrafo: diferentes picos para resultados de análise de um composto.



Questionário 1 – Responder individualmente em folha e entregar:
Questões a serem respondidas:

1. Pesquise o que são Grupos funcionais?
2. Pesquise o que são Ligações eletrostáticas?
3. Pesquise o que são Forças de Wan der Walls?
4. Relacione exemplos de um monossacarídeo, um dissacarídeo, e um polissacarídeo.
5. Relacione dois exemplos de aldoses e cetoses.
6. O que é ligação glicosídica?