

A QUÍMICA DOS CARBOIDRATOS

META

Meta: Introduzir o conhecimento das estruturas químicas dos carboidratos, relacionando essas estruturas com as diversas funções biológicas que os carboidratos exercem na natureza.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:

definir carboidratos;

classificar carboidratos;

agrupar os monossacarídeos em famílias;

descrever a estereoquímica dos carboidratos;

representar graficamente as estruturas cíclicas dos monossacarídeos;

reconhecer derivados de monossacarídeos;

descrever a formação da ligação glicosídica;

reconhecer oligossacarídeos;

identificar polissacarídeos ou glicanos;

comparar as estruturas e as funções biológicas do amido e do glicogênio; e

correlacionar a estrutura da celulose com sua função biológica.

PRÉ-REQUISITOS

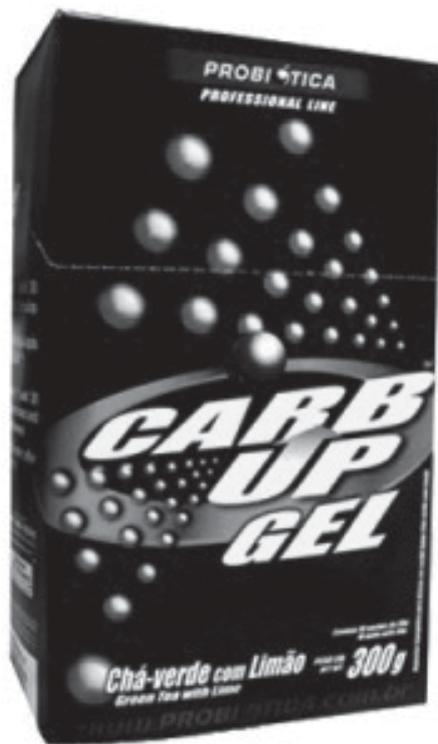
Para um melhor acompanhamento desta aula, você deverá estudar ou rever conceitos de Química abordados na aula Introdução à Bioquímica.



(Fonte: cravoecaneladegabriela.blogspot.com).

INTRODUÇÃO

O açúcar que as pessoas utilizam para adoçar sucos, as fibras de uma folha de papel, a madeira das árvores, o exoesqueleto (a carapaça) de crustáceos são alguns exemplos de substâncias que são formadas por carboidratos. É muito comum também associar os carboidratos às massas como macarrão, pães, bolos e pizzas. Eles são conhecidos também como glicídios ou sacarídeos e são as principais fontes alimentares para produção de energia em plantas e animais. Essas biomoléculas são, ainda, componentes estruturais das paredes celulares de microrganismos e plantas. Durante esta aula, buscaremos entender essa classe de biomoléculas que apresenta as mais variadas estruturas químicas. A grande maioria dos carboidratos apresenta uma proporção entre os átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio de 1:2:1. Essa proporção entre os átomos desses elementos sugere que os carboidratos apresentem um carbono hidratado (ligado à água). Isso explica o porquê das moléculas dessa classe ter sido denominada carboidratos ou hidratos de carbono (termo não mais adotado). No entanto, alguns carboidratos não apresentam a proporção acima mencionada entre os átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio. São conhecidos outros carboidratos que apresentam em sua composição outros átomos, como nitrogênio, enxofre e fósforo.



Ultimamente atletas têm utilizado o carboidrato gel. Isso permite que o desempenho corporal seja renovado em um curto período de tempo (Fonte: g1.globo.com).

CONCEITO DE CARBOIDRATOS

Os carboidratos são poliidroxiáldeídos ou poliidroxicetonas, ou substâncias que por hidrólise liberam um desses dois compostos. Para compreendermos esse conceito, vamos inicialmente nos concentrar no primeiro conceito que é poliidroxiáldeído. O termo poliidroxi se refere à presença de várias (daí o emprego de “poli”) hidroxilas (OH). Enquanto o termo aldeído é empregado pelo fato de a carbonila (C=O) localizada na extremidade da estrutura do carboidrato conferir-lhe uma função orgânica do tipo aldeído (Figura 1). A explicação para o termo poliidroxicetona também pode ser apresentada seguindo esses mesmos parâmetros, ou seja, decompondo-o. Esses monossacarídeos também apresentam mais de um grupo hidroxila, razão pela qual temos uma poliidroxi. Como a carbonila (C=O) nesses monossacarídeos se localiza em qualquer posição que não a extremidade, é conferida assim uma função orgânica do tipo cetona (Figura 1).

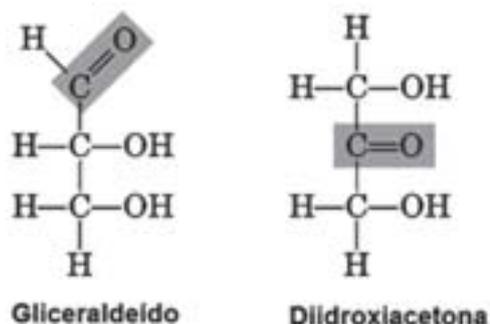


Figura 1 Estruturas da D-gliceraldeído (poliidroxiáldeído) e da diidroxiacetona (poliidroxicetona). A carbonila (C=O), destacada em rosa, confere aos poliidroxiáldeídos uma função orgânica cetona e aos poliidroxicetonas uma função cetona. Essas moléculas são representadas pela projeção de Fischer (Fonte: Nelson et al., 2002).

FUNÇÕES BIOLÓGICAS DOS CARBOIDRATOS

Os carboidratos desempenham diversas funções na natureza, a saber:

Reservas energéticas de plantas e animais. Os carboidratos são os combustíveis da vida. A energia nos seres vivos é armazenada na forma dos polissacarídeos amido e glicogênio. O amido é a reserva energética das plantas e o glicogênio dos animais.

Função estrutural. Os polissacarídeos desempenham importante função estrutural, conferindo forma e dando sustentação a estruturas moleculares, como a celulose (encontrada na parede celular de plantas) a pep-

tidoglicano (encontrada na parede celular de bactérias) e a quitina (no exoesqueleto de artrópodes), etc.

Participam na adesão e reconhecimento celular. Os carboidratos assumem grande importância em determinados eventos moleculares como a interação entre células, a adesão de uma bactéria à superfície de uma membrana celular, dentre outros. Essa adesão ocorre com a interação de um receptor protéico localizado na superfície das bactérias com a porção glicídica das glicoproteínas ou de glicolipídios encontrados nas membranas celulares (Figura 2). Os carboidratos, que são exclusivamente encontrados na monocamada externa de membranas plasmáticas, interagem com glicoproteínas e com glicolipídios, formando uma estrutura denominada glicocálix. O glicocálix é uma camada de glicoproteínas e glicolipídios encontrada na superfície externa da membrana citoplasmática da maioria das células eucarióticas. O glicocálix desempenha inúmeras funções e elas refletem, na verdade, funções desempenhadas por seus componentes, atuando na inibição do crescimento celular por contato, adesão e reconhecimento celular, determinação de grupos sanguíneos, dentre outras funções.

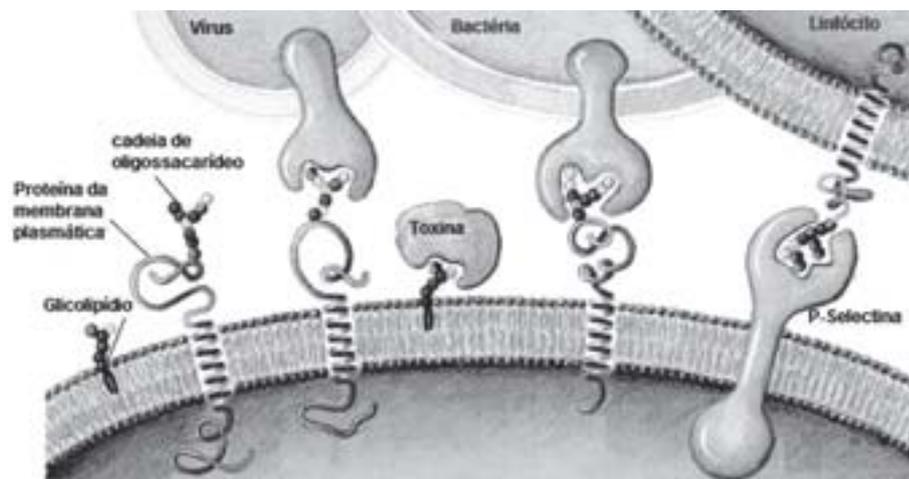


Figura 2 Carboidratos com função biológica na adesão e reconhecimento celular (Fonte: Nelson et al., 2002).

CLASSIFICAÇÃO DOS CARBOIDRATOS

Os carboidratos são classificados em três classes, de acordo com o número de unidades de poliidroxialdeídos ou poliidroxicetonas. Classificam-se em monossacarídeos, oligossacarídeos e polissacarídeos:

Monossacarídeos são os carboidratos formados por uma única unidade de poliidroxialdeído ou poliidroxicetona. Exemplos: glicose, galactose, manose, frutose, entre outros.

Oligossacarídeos são pequenas cadeias de monossacarídeos ligados entre si por ligações covalentes. As cadeias de oligossacarídeos mais abundantes na natureza contêm até dez unidades de monossacarídeos. Exemplos; sacarose (o açúcar da cana-de-açúcar), lactose (o açúcar do leite), etc.

Polissacarídeos são formados por longas cadeias contendo centenas ou milhares de unidades de monossacarídeos, exemplos: celulose (encontrada na parede celular de plantas), glicogênio (reserva energética dos animais), quitina (principal componente da carapaça de artrópodes), etc.

ESTUDO DOS MONOSSACARÍDEOS

Propriedades dos monossacarídeos. Os monossacarídeos são sólidos cristalinos, incolores, solúveis em água e muitos deles apresentam sabor adocicado.

Família de monossacarídeos. Os monossacarídeos são classificados em duas famílias: aldoses e cetoses. Essa classificação é baseada na posição da carbonila (C=O) na cadeia do monossacarídeo. O monossacarídeo do tipo aldose apresenta a carbonila na extremidade da cadeia, conferindo a esse monossacarídeo uma função orgânica do tipo aldeído (Figuras 3). O monossacarídeo do tipo cetose apresenta a carbonila em qualquer posição da molécula que não a extremidade da cadeia, conferindo a ele uma função orgânica do tipo cetona (Figuras 3).

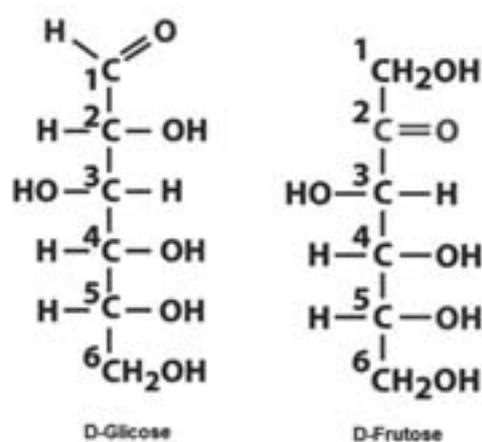


Figura 3. Estruturas da Glicose (aldose) e da Frutose (cetose) (Fonte: Voet et al., 2000).

Classificação dos monossacarídeos quanto ao número de carbono. Quanto ao número de carbono, os monossacarídeos são classificados em: trioses, tetroses, pentoses, hexoses e heptoses. Um monossa-

carídeo do tipo triose apresenta três átomos de carbono, uma tetrose possui quatro, uma pentose tem cinco, uma hexose conta seis e uma heptose apresenta sete. Uma aldose contendo três carbonos é denominada aldotriose; para quatro carbonos, aldotetrose; para cinco carbonos aldopentose e para seis carbonos aldohexose (Tabela 1). Para cada uma dessas aldoses, existe uma cetose correspondente: cetotriose (3C), cetotretose (4C), cetopentose (5C), cetoheptose (6C), e cetoheptose (7C).

Tabela 1: Monossacarídeos da série das Aldoses e Cetoses

Número de carbonos	Aldoses	Cetoses
3 Carbonos (Trioses)	D-gliceraldeído	Diidroxiacetona
4 Carbonos (Tetroses)	D-eritrose	D-eritrose
	D-treose	
5 Carbonos (Pentoses)	D-ribose	D-ribulose
	D-xilose	D-xilulose
6 Carbonos (Hexoses)	D-glicose	D-frutose
	D-galactose	D-psicose
	D-manose	D-sorbose

A maioria dos monossacarídeos tem nomes terminados com o sufixo ose. As cetoses com 4 e 5 átomos de carbono são denominadas com a inserção do sufixo ul ao nome das aldose correspondente, por exemplo, a D-Eritrose é a cetose correspondente a D-eritrose, ambas tetroses. As cetoses do tipo hexose não seguem essa regra e apresentam nomes comuns, como, D-frutose, D-psicose e D-sorbose (Tabela 1).

ESTEREOQUÍMICA DOS MONOSSACARÍDEOS

Neste tópico, retomaremos alguns conceitos de estereoquímica de moléculas orgânicas (caso você tenha alguma dúvida, releia o tópico 5 da aula Introdução à Bioquímica, que será útil para uma melhor compreensão do que será abordado adiante).

Enantiômeros ou Isômeros Ópticos. A maioria dos monossacarídeos apresenta um ou mais átomos de carbono assimétrico podendo, portanto, apresentar enantiômeros (ou isômeros ópticos). O único monossacarídeo que não possui isômeros ópticos é a diidroxiacetona, não apresentando nenhum carbono assimétrico. O monossacarídeo D-gliceraldeído, com um único carbono assimétrico, apresenta dois isômeros ópticos (Figura 4). A fórmula para encontrar o número de isômeros ópticos é 2^n , em que n é igual ao número de carbonos assimétricos.

Determinação da configuração absoluta dos monossacarídeos. Os monossacarídeos D- gliceraldeído e L-gliceraldeído são usados como referência na determinação da configuração absoluta das moléculas orgânicas (Figura 4), como já foi visto nas aulas “Introdução ao estudo da Bioquímica” e na aula da “Química dos aminoácidos e peptídeos”. A determinação da configuração absoluta do Gliceraldeído é feita de acordo com a seguinte convenção:

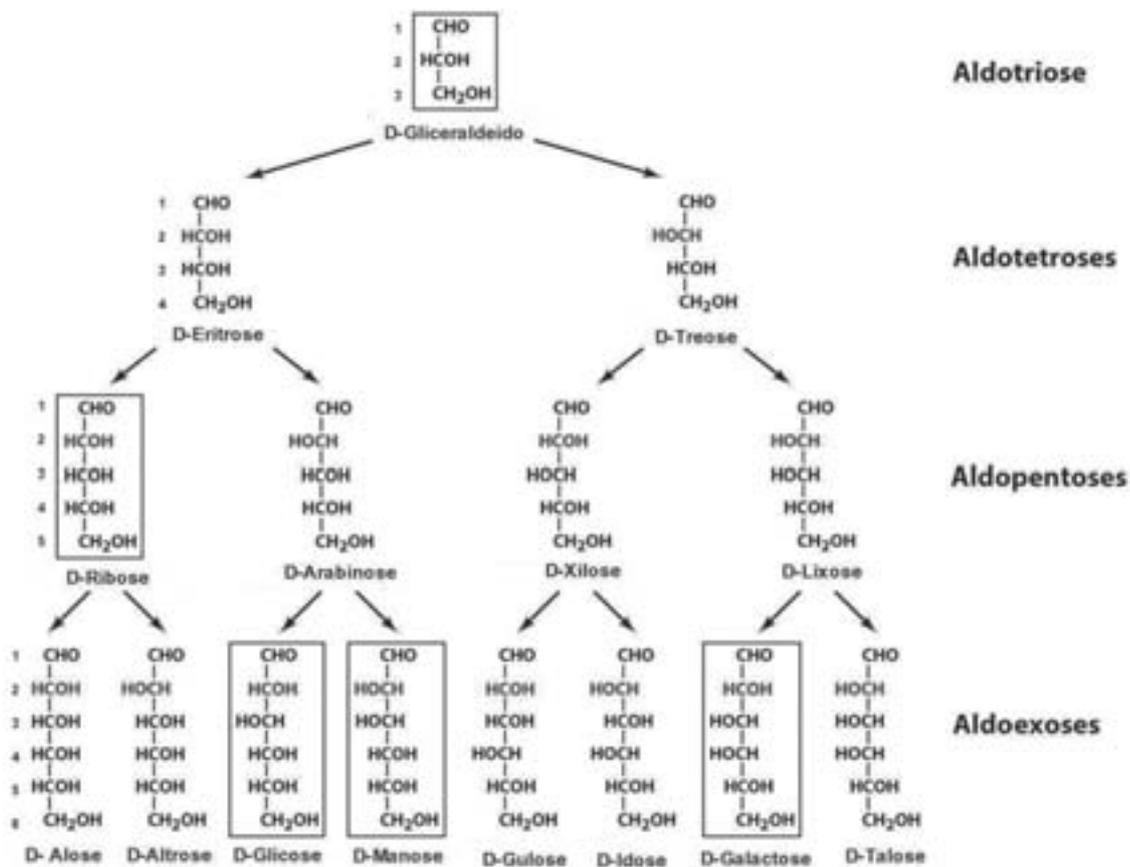
- Quando a OH se encontra para o lado direito no gliceraldeído (C-2) esse monossacarídeo apresenta configuração D (Figura 4).
- Quando a OH desse carbono assimétrico está voltada para o lado esquerdo, o gliceraldeído apresenta configuração absoluta L (Figura 4).



Figura 4 Estruturas químicas dos D- e L-gliceraldeído, monossacarídeos que são usados para determinar a configuração absoluta das moléculas orgânicas. A forma D do Gliceraldeído apresenta a posição da OH no carbono assimétrico (C-2) para a direita, enquanto na forma L está para a esquerda (Fonte: Nelson et al., 2002).

Como a maioria dos monossacarídeos apresenta mais de um carbono assimétrico, ficou estabelecido que o carbono quiral usado para determinar a configuração absoluta é o último carbono assimétrico em relação à carbonila. Assim, quando a hidroxila (OH) nesse carbono estiver para o lado direito, tem-se um monossacarídeo com configuração absoluta D; mas se a OH estiver para o lado esquerdo, tem-se um monossacarídeo com configuração absoluta L (Figura 5 e 6). Os monossacarídeos com configuração absoluta L também são encontrados na natureza, entretanto são mais raros.

Figura 5 - Estruturas químicas dos monossacarídeos da família das aldoses, todos eles apresentando configuração absoluta D. Na aldotriose o carbono assimétrico é o C-2, nas aldotetroses o C-3, nas aldopentoses o C-4 e nas aldohexoses o C-5.



(Fonte: Voet et al., 2000).

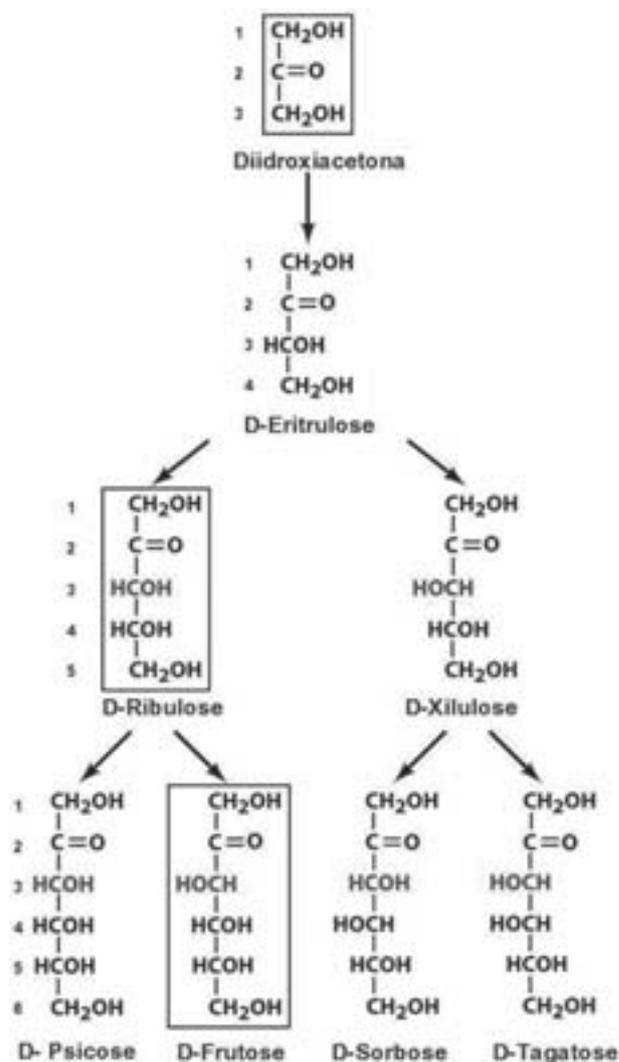


Figura 6 - Estruturas químicas dos monossacarídeos da família das cetoses. A maioria desses monossacarídeos apresenta configuração absoluta D, com exceção da diidroxiacetona, que não tem carbono assimétrico. Nas cetotetroses o carbono assimétrico utilizado na determinação da configuração absoluta é o C-3, nas cetopentoses o C-4 e nas cetoesoses o C-5 (Fonte: Voet et al., 2000).

EPÍMEROS

Os monossacarídeos que apresentam a mesma fórmula molecular, mas diferem apenas na configuração de um único centro assimétrico são denominados epímeros. A estrutura da manose difere da estrutura da glicose apenas na configuração do segundo carbono assimétrico, enquanto a estrutura da galactose difere na configuração do quarto carbono assimétrico. Dessa forma, a manose é epímero da glicose no carbono 2 e a galactose é epímero da glicose no carbono 4 (Figura 7).

Estrutura da sacarose. A sacarose é o açúcar da beterraba e da cana-de-açúcar. Esse dissacarídeo é formado pelos monossacarídeos frutose e glicose, que são unidos por ligação β (2 \rightarrow 1). As hidroxilas do carbono anomérico da frutose e glicose estão envolvidas na formação da ligação glicosídica (Figura 16). A ligação glicosídica que une os resíduos de frutose e glicose na sacarose é hidrolisada pela sacarase ou invertase.

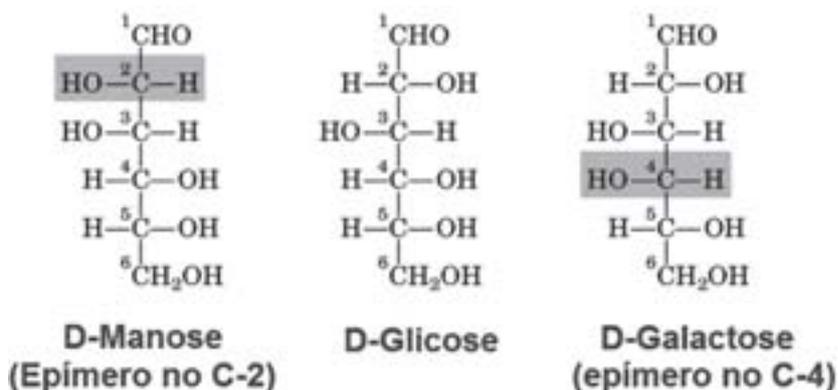


Figura 7. Epímeros da glicose (Fonte: Nelson et al., 2002).

A ESTRUTURA CÍCLICA DOS MONOSSACARÍDEOS

Em soluções aquosas, os monossacarídeos com cinco ou mais átomos de carbono na cadeia ocorrem, predominantemente, como estruturas cíclicas (anel) cujo grupo carbonila forma uma ligação covalente com o oxigênio de um grupo hidroxila ao longo da cadeia. A formação destas estruturas em anel é resultado da reação geral entre aldeídos ou cetonas e álcoois formando derivados hemiacetais ou hemicetais, respectivamente (Figura 8). Essas formas cíclicas são denominadas piranoses ou furanoses por se assemelhar às estruturas do pirano e furano, respectivamente (Figura 9).

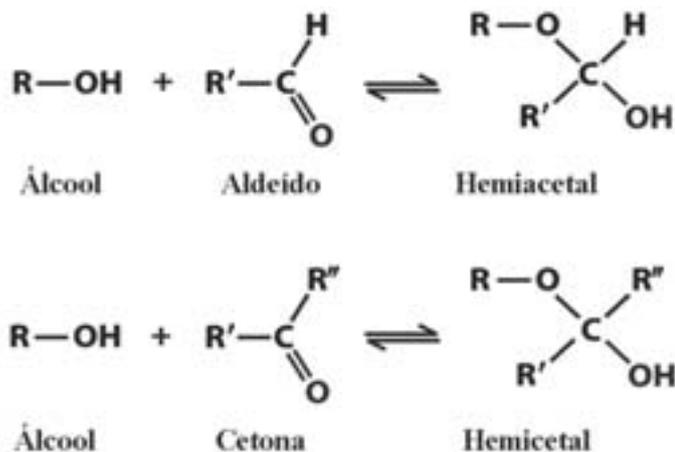


Figura 8: Reação de hemiacetal (para aldoses) e hemicetais (para cetoses) envolvidas na formação das estruturas cíclicas dos monossacarídeos (Fonte: Voet et al., 2000).

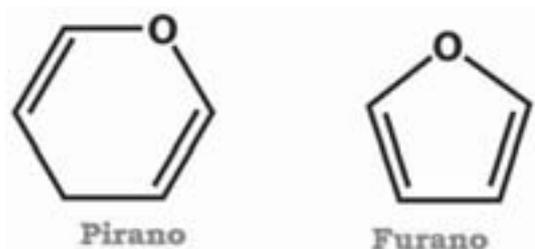


Figura 9: Estruturas do pirano e do furano (Fonte: Voet et al., 2000).

As estruturas cíclicas dos monossacarídeos apresentam um carbono assimétrico adicional. A D - glicose existe, em solução, como um hemiacetal intramolecular, no qual a hidroxila livre do Carbono 5 reagiu com o grupo aldeído do carbono 1, formando uma estrutura cíclica com seis ângulos denominada piranose (Figura 10). A D-glicose existe em duas formas piranosídicas α e β . A nomenclatura sistemática para os dois anéis da D-glicose são α -D-glicopirano e β -D-glicopirano. A forma α -D-glicopirano apresenta a OH do C-1 para baixo do plano do anel piranosídico e a forma β -D-glicopirano apresenta a OH no C-1 da estrutura cíclica para cima do plano do anel (Figura 11). Como veremos no próximo tópico (5.1), essas formas são denominadas anômeros

Anômeros. As formas em anel dos monossacarídeos que diferem uma da outra apenas em sua configuração ao redor do átomo de carbono do hemiacetal ou hemicetal, são denominadas anômeros, e, por conseqüência, o átomo de carbono da carbonila ou hemiacetal é denominado carbono anomérico. O anômero da forma α -D-glicopirano é o β -D-glicopirano (Figura 11).

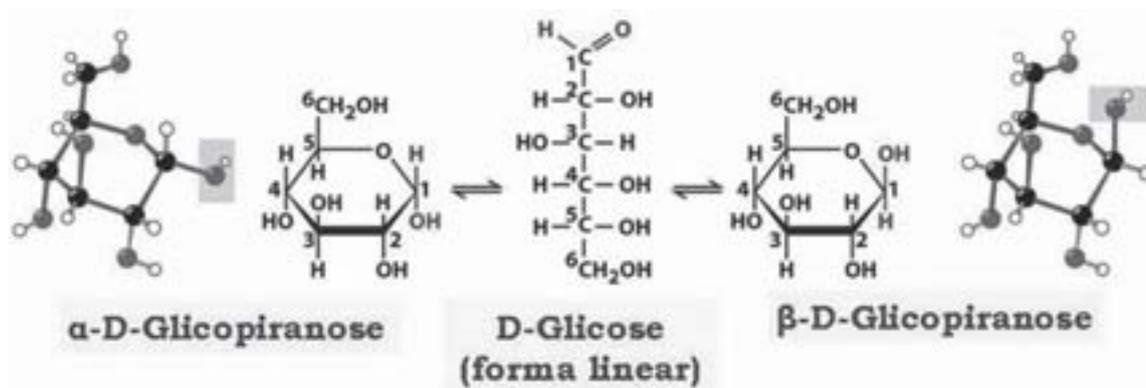


Figura 10: Formação das estruturas cíclicas da glicose em que sua estrutura cíclica é semelhante à do pirano. As formas α e β da D-glicopirano diferem apenas na configuração da OH no carbono 1 (carbono anomérico). Essas formas são estereoisômeros do tipo anômero (Fonte: Voet et al., 2000).

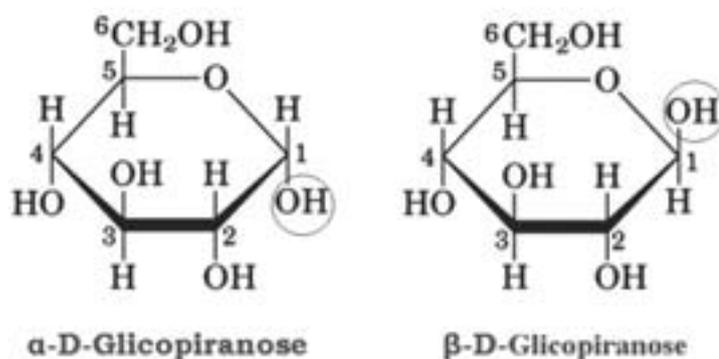


Figura 11: Anômeros da Glicose. A a-D-glicopirranose apresenta a OH (circulada) no carbono 1 (carbono anomérico) para baixo do plano do anel, enquanto a b-D-glicopirranose apresenta a OH (circulada) para cima do plano do anel (Fonte: Nelson e Cox, 2002).

As cetoeses (cetoses com 6 átomos de carbono) também ocorrem em estruturas cíclicas denominadas furanoses, devido a sua estrutura assemelhar-se a estrutura do furano (Figura 9). Nesses compostos, o grupo hidroxila do C-5 reage com a carbonila do C-2, formando um anel furanosídico contendo uma ligação hemicetal (Figura 12). Como a D-glicose, a frutose também apresenta duas formas anoméricas: α e β -frutofuranoses. A D-frutose forma predominantemente a β -D-frutofuranose (figura 13).

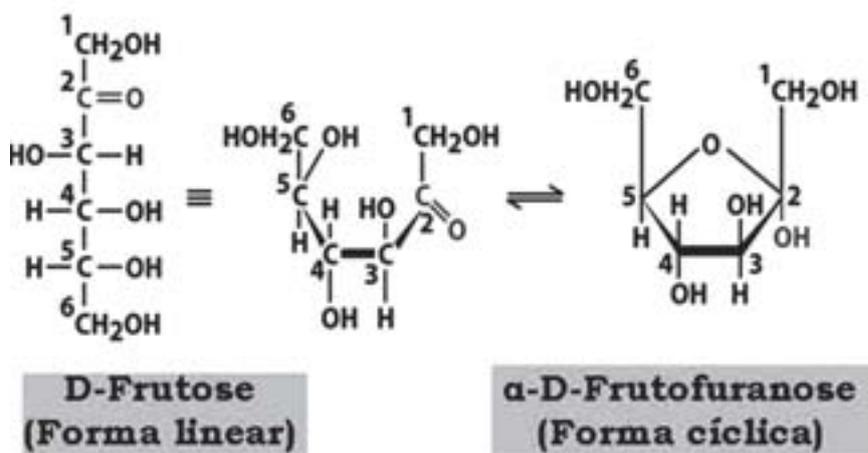


Figura 12: Formação da estrutura cíclica da frutose em que se demonstra a forma denominada α -D-frutofuranose (Fonte: Voet et al., 2000).

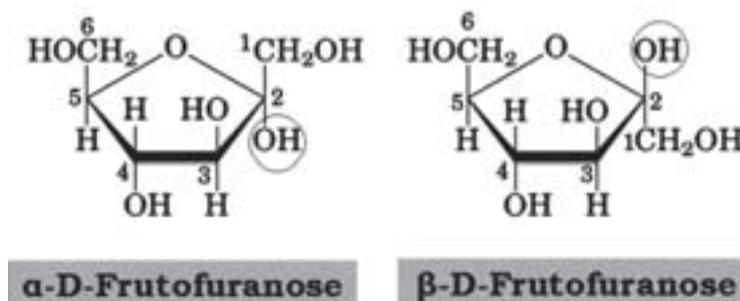


Figura 13: Anômeros da Frutose. A α -D-frutofuranose apresenta a OH (circulada) no carbono 2 (carbono anomérico) para baixo do plano do anel, enquanto a β -D-frutofuranose apresenta a OH para cima do plano do anel (Fonte: Nelson e Cox, 2002).

DERIVADOS DOS MONOSSACARÍDEOS

Os grupos funcionais dos monossacarídeos como a hidroxila (OH) e a carbonila (C=O) podem sofrer reações, produzindo derivados como ésteres fosfóricos (Figura 8), monossacarídeos ácidos (urônicos e aldônicos), desoxi-açúcares e açúcares aminados.

Ésteres fosfóricos. Os ésteres fosfóricos são obtidos por fosforilação (adição de fosfato) a OH dos monossacarídeos como glicose e frutose, formando glicose 6 fosfato e frutose 6 fosfato (Figura 14).

Ácidos aldônicos. Os ácidos aldônicos são os derivados de monossacarídeos de aldoses, que em vez de o grupo aldeído do C-1 é convertido em um ácido carboxílico (COOH). Os ácidos aldônicos são nomeados por adição do sufixo ônico à raiz do nome da aldose parental. Por exemplo, a glicose oxidada no C-1 produz ácido D-glicônico, a D-galactose produz D-galactônico, etc. Os ácidos aldônicos são derivados ácidos de monossacarídeos (Figura 14).

Ácidos urônicos. Os ácidos urônicos são os que apresentam um grupo COOH em vez de um álcool (OH) no último carbono (nas hexoses esse grupo COOH aparece no C-6). Os ácidos urônicos são nomeados por adição do sufixo urônico à raiz do nome da aldose parental, por exemplo: a glicose oxidada no C-6 produz o ácido D-glicurônico, D-galactose produz D-galacturônico, etc. Esses monossacarídeos são importantes na formação dos polissacarídeos glicosaminoglicanos. Esse derivado é monossacarídeo ácido (Figura 14).

Desoxi-açúcares. Os Desoxi-açúcares são monossacarídeos derivados, nos quais um grupo de OH é substituído por um hidrogênio (H). O desoxi-açúcar de maior importância biológica é a β -D-2-desoxirribose, componente dos nucleotídeos do DNA (Figura 14).

Amino açúcares. Os Amino açúcares são obtidos por substituição de um ou mais grupo de OH do monossacarídeo por um grupo amino (NH_2). Esse grupo amino é freqüentemente acetilado (ou seja, o grupo acetil- CH_3CO , se liga ao NH_2), como ocorre nos glicosaminoglicanos. Os monossacarídeos N-acetilglicosamina e N-acetilgalactosamina são os mais comuns (Figura 14).

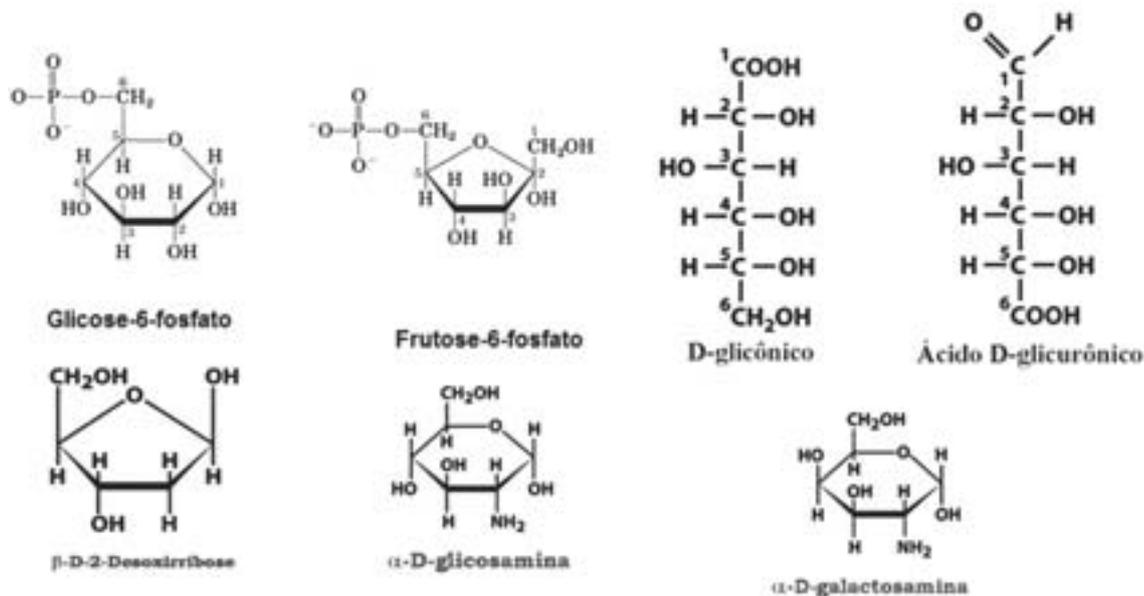


Figura 14: Derivados de monossacarídeos (Fonte: Nelson e Cox, 2002).

OLIGOSSACARÍDEOS

FORMAÇÃO DA LIGAÇÃO GLICOSÍDICA

A ligação glicosídica é uma ligação covalente que une os monossacarídeos produzindo os oligossacarídeos e os polissacarídeos. A formação dessa ligação ocorre com a reação da hidroxila do carbono anomérico de um monossacarídeo com qualquer hidroxila do outro monossacarídeo (Figura 15). As ligações glicosídicas que veremos nas estruturas dos oligossacarídeos e polissacarídeos estudados nessa aula apresentam as seguintes configurações: a (1→4), α (1→1), α (1→6), β (1→4). A explicação para a representação da configuração α (1→4) da ligação glicosídica é a seguinte: Como a OH do carbono anomérico de uma das glicoses (C-1) apresenta configuração a e a reação ocorre com a OH do C-4 da outra unidade de glicose; a ligação apresentará, portanto, a configuração a (1→4).

Os oligossacarídeos são pequenas cadeias contendo até dez unidades de monossacarídeos ligados entre si por ligação covalente denominada ligação glicosídica. Os oligossacarídeos mais comuns são os dissacarídeos e, dentre estes, a sacarose, a maltose e a lactose são os mais abundantes na natureza.

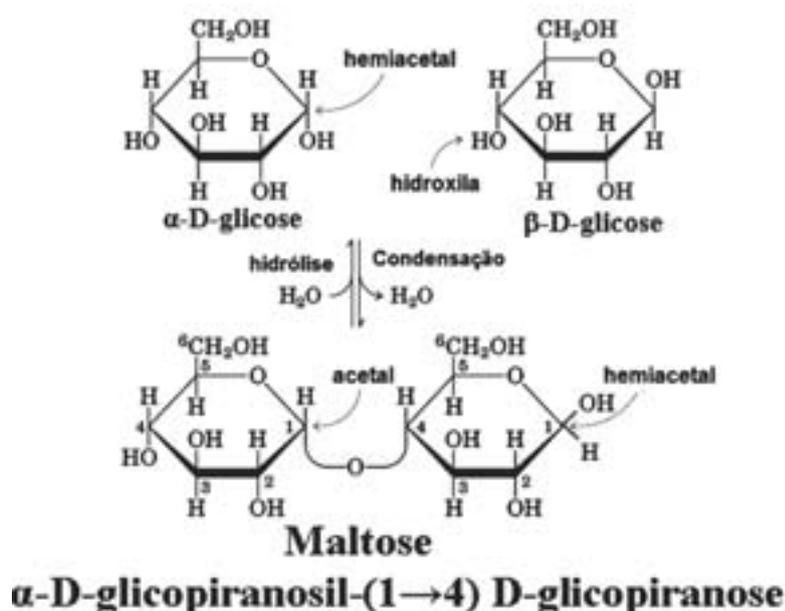


Figura 15: Formação da ligação glicosídica entre dois monossacarídeos. Essa ligação ocorre com a OH de um carbono anomérico de um monossacarídeo (hemiacetal) ou carbono 1 na aldose com a OH do C-4 do segundo monossacarídeo (Fonte: Nelson e Cox, 2002).

Estrutura da maltose. A maltose é obtida da hidrólise do amido pela ação da enzima α -amilase. Esse dissacarídeo é formado por duas unidades de glicose, que são unidas por ligação α (1 \rightarrow 4). O segundo resíduo de glicose da maltose possui uma hidroxila do carbono anomérico livre, capaz de existir nas formas α e β , das quais a forma β predomina na natureza (Figura 16). Os resíduos de glicose na maltose são hidrolisados pela enzima maltase.

Estrutura da lactose. A lactose é o açúcar do leite. Esse dissacarídeo é formado pelos monossacarídeos glicose e galactose, que são unidos por ligação β (1 \rightarrow 4). O resíduo de glicose da galactose possui uma hidroxila do carbono anomérico com configuração β (Figura 16). A ligação glicosídica que une os resíduos de glicose e galactose na lactose é hidrolisada pela enzima lactase.

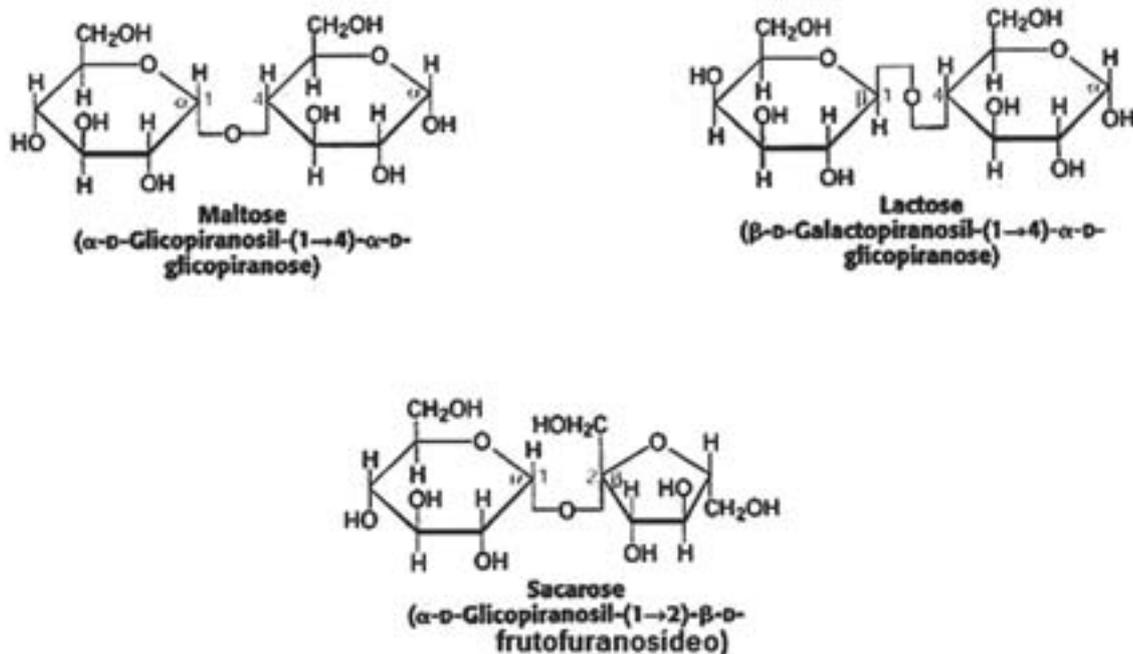


Figura 16: Estruturas dos dissacarídeos maltose, lactose e sacarose (Fonte: Nelson e Cox, 2002).

POLISSACARÍDEOS OU GLICANOS

A maioria dos carboidratos é encontrada na natureza na forma de polissacarídeos. Os polissacarídeos ou glicanos são formados por cadeias contendo centenas ou milhares de unidades de monossacarídeos e diferem entre si em três aspectos:

- O tipo de monossacarídeo que entra em sua composição;
- O comprimento das suas cadeias e
- O grau de ramificação da cadeia.

Os polissacarídeos apresentam diversas funções como, por exemplo, servir de reserva energética e assumir função estrutural. São classificados em homopolissacarídeos e heteropolissacarídeos, de acordo com as unidades de monossacarídeos que entram em sua composição (Figura 17).

Os homopolissacarídeos são formados por um único tipo de unidade de monossacarídeo. Assim, o amido, o glicogênio e a celulose, são exemplos de polissacarídeos formados apenas pelo monossacarídeo glicose. Já os heteropolissacarídeos são polissacarídeos formados por duas ou mais unidades monoméricas diferentes. Exemplos: o ácido hialurônico, que é formado por resíduos alternados de ácido D-glicurônico e N-acetil-D-glicosamina.

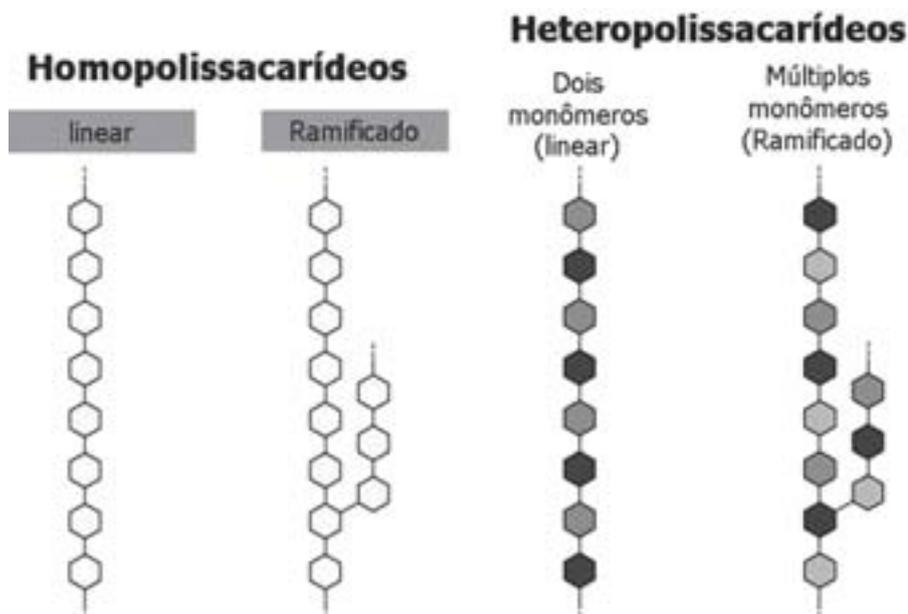


Figura 17: Tipos de polissacarídeos: homopolissacarídeo e heteropolissacarídeo, apresentando cadeias lineares ou ramificadas (Fonte: Nelson e Cox, 2002).

POLISSACARÍDEOS DE RESERVA ENERGÉTICA

Amido. O amido é a reserva energética das plantas e é formado por duas unidades poliméricas: amilose e amilopectina (Figura 18). A amilose é o polímero não ramificado do amido e solúvel em água, sendo formada por resíduos de glicose unidos por ligação α (1 \rightarrow 4). A amilopectina é o polímero ramificado e não solúvel em água, contendo resíduos de glicose unidos por ligação α (1 \rightarrow 4) e nos pontos em que há ramificação, os resíduos de glicose são unidos por ligação α (1 \rightarrow 6).

As ligações α (1 \rightarrow 4) que unem os resíduos de glicose no amido estão perfeitamente adaptadas à função de reserva energética das plantas por duas razões principais. Isso se deve ao fato de que as ligações α (1 \rightarrow 4) são dobráveis, o que permite que a molécula do amido se dobre sobre si mesma, facilitando o enovelamento desse polímero na célula, formando grânulos densos. Ressalte-se, ainda, que a ligação α (1 \rightarrow 4) é hidrolisada pela enzima α -amilase, liberando como produto glicose, que será metabolizado na célula para produzir energia (figura 17), possibilitando ao amido atuar como reserva celular de glicose.

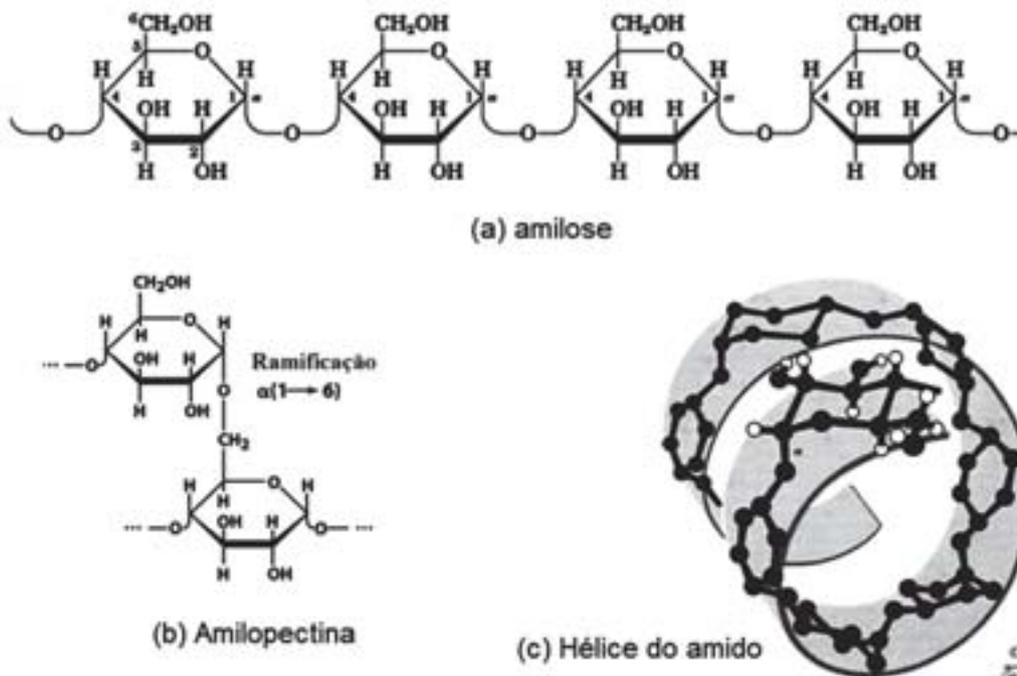


Figura 18: A estrutura dos polímeros amilose e amilopectina do amido. a) Estrutura da amilose e b) Estrutura da amilopectina. c) Estrutura em hélice do amido. As ligações a (1→4) dos polímeros da amilose e da amilopectina são dobráveis, o que facilita o armazenamento desses polímeros nas células na forma de grânulos densos (Fonte: Nelson e Cox, 2002).

GLICOGÊNIO

As células dos animais armazenam glicose na forma do polissacárido glicogênio. A estrutura do glicogênio é como a da amilopectina do amido, dela diferindo apenas no fato de apresentar um maior número de ramificações do que a amilopectina do amido (Figura 19). A maior parte dos resíduos de glicose na amilopectina está unida por ligações glicosídicas α (1→4). Nos pontos das ramificações, os resíduos de glicose são unidos por ligação (1→6).

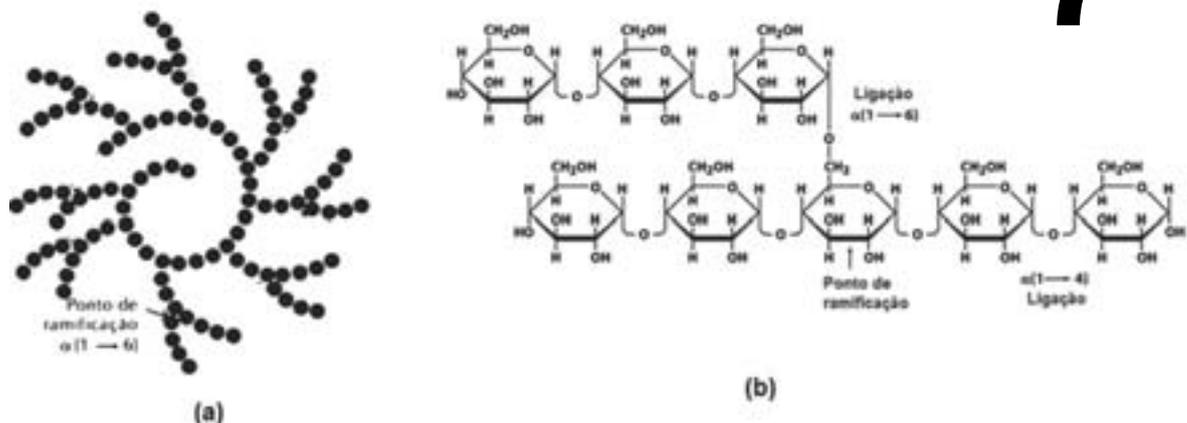


Figura 19: Estrutura da amilopectina do glicogênio. (a) Estrutura do glicogênio, que se assemelha à da amilopectina, apenas mais ramificado. Fonte Lehninger 1986. (b) Ligações glicosídicas a (1→4) que une os resíduos de glicose na cadeia linear e a ligação a (1→6), que une os resíduos de glicose nos pontos de ramificação (Fonte Nelson e Cox, 2002).

POLISSACARÍDEOS ESTRUTURAIS

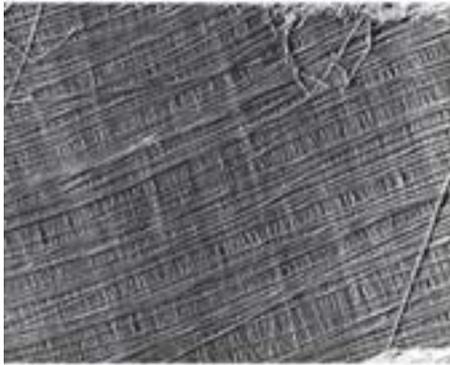
Muitos polissacarídeos atuam como elementos estruturais das paredes celulares de bactérias (peptidoglicano) e de vegetais superiores (celulose) e da superfície externa de células animais (glicocálix). Outros polissacarídeos são componentes do tecido conjuntivo de vertebrados (glicosaminoglicanos) e do exoesqueleto dos artrópodes (quitina). Os polissacarídeos estruturais conferem forma e dão proteção e suporte às células e aos tecidos.

Estrutura e função da celulose. A celulose é um homopolissacarídeo linear não ramificado, formado por dez mil ou mais unidades de glicose unidas por ligações glicosídicas β (1→4). A ligação glicosídica β (1→4) é rígida e não é hidrolisada pela enzima α -amilase. Essas ligações permitem que a celulose forme polímeros de glicose lineares, resistentes e insolúveis, possibilitando que a celulose desempenhe uma importante função estrutural (Figura 20).

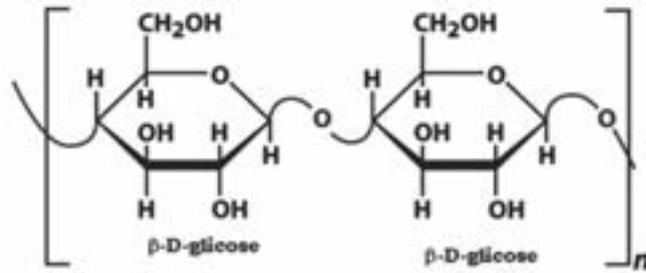
O sistema digestório dos vertebrados não produz qualquer enzima capaz de hidrolisar as ligações β (1→4) da celulose, esse polímero não pode ser hidrolisado em suas unidades de D-glicose e, portanto, é completamente inaproveitável como alimento para a maioria desses animais. Os cupins digerem a celulose porque abrigam em seu sistema digestório um microorganismo *Triconympha*, que secreta a celulase, enzima que hidrolisa a celulose e capacita os cupins a se alimentarem de madeira. Os fungos e bactérias que se alimentam de madeira também produzem a celulase.

Os mamíferos não possuem celulase e, dessa forma, não podem digerir madeira e fibras vegetais. Contudo, alguns ruminantes como as ovelhas, boi, girafa e camelo, abrigam bactéria produtora de celulase no tubo digestivo, razão pela qual podem digerir a celulose.

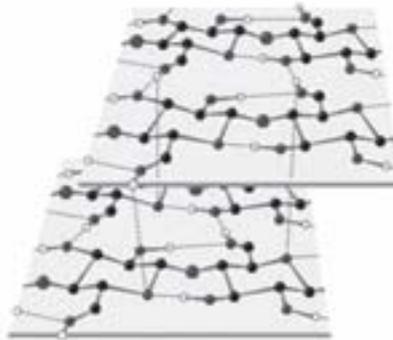
Função biológica e estrutura da quitina. Outro polissacarídeo com função estrutural é a quitina, material insolúvel e resistente da carapaça ou do exoesqueleto de lagostas, caranguejos e de muitos insetos (Figura 21a). Quitina é um homopolissacarídeo formado por unidades do monossacarídeo *N*-acetil-D-glicosamina (Figura 21b). As unidades de *N*-acetil-D-glicosamina são unidas por ligações β (1 \rightarrow 4).



(a)



(b)



(c)

Figura 20: Estrutura da celulose. (a) A celulose forma fibras resistentes e insolúveis em água. (b) As unidades de glicose são unidas por ligação glicosídica β (1 \rightarrow 4) para formar fibras de celulose. (c) A estrutura da celulose é estabilizada tanto por pontes de hidrogênio intercadeia quanto intercadeia (Fonte: Nelson e Cox, 2002).

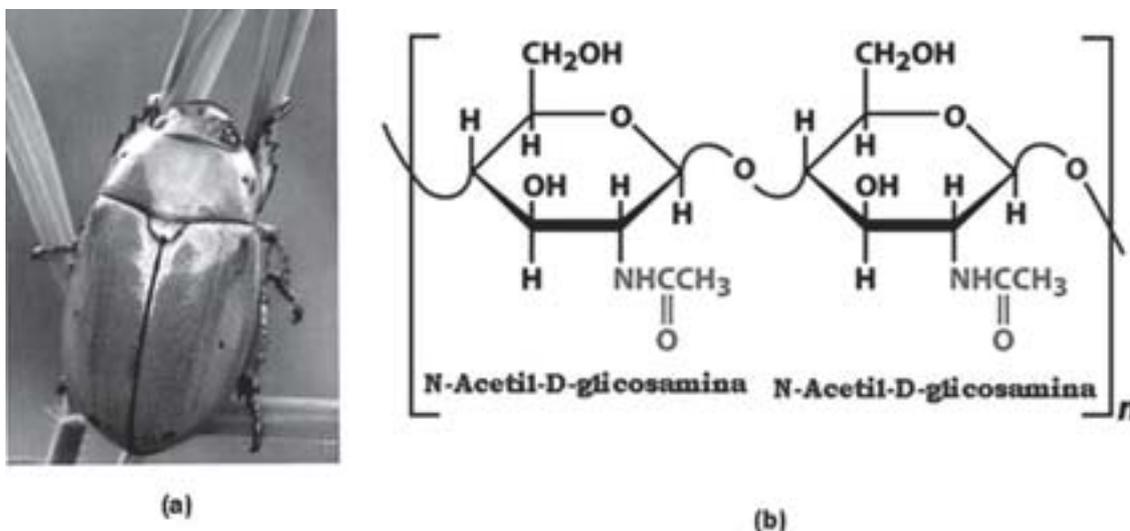


Figura 21: Estrutura da Quitina. (a) O exoesqueleto dos artrópodes é formado por polímeros de quitina. (b) A estrutura química do monossacarídeo N-acetil-D-glicosamina, um derivado da glicosamina por acetilação do grupo amino no carbono 2 do anel piranosídico. As unidades de N-acetil-D-glicosamina são unidas por ligação glicosídica β (1-4), formando os polímeros da quitina (Fonte: Voet et al, 2000)P.

CONCLUSÃO

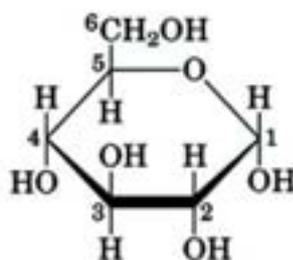
Os carboidratos são poliidroxiáldeídos ou poliidroxicetonas, ou substâncias que por hidrólise liberam um desses dois compostos. Classificam-se em monossacarídeos, oligossacarídeos e polissacarídeos. Desempenham diversas funções na natureza como reserva energética de plantas e animais, função estrutural e participam no reconhecimento e adesão celular. Os monossacarídeos assimétricos apresentam isômeros ópticos, tendo configuração absoluta D. Os monossacarídeos com 5 mais átomos de carbonos podem formar estruturas cíclicas denominadas piranoses e furanoses. Os monossacarídeos reagem em uma reação de eliminação de H_2O produzindo uma ligação covalente denominada ligação glicosídica. A ligação glicosídica une monossacarídeos formando oligossacarídeos e polissacarídeos. Os oligossacarídeos são pequenas cadeias de monossacarídeos, sendo os dissacarídeos os mais abundantes. Os polissacarídeos são cadeias enormes, contendo centenas ou milhares de unidades de monossacarídeos. Podem ser homo ou heteropolissacarídeo e desempenham função estrutural, de reserva energética, entre outras. Celulose e quitina são homopolissacarídeos com função estrutural. Amido e glicogênio são homopolissacarídeos com função de reserva energética.

RESUMO

Os carboidratos são poliidroxiáldeídos ou poliidroxicetonas, ou substâncias que por hidrólise liberam um desses dois compostos. Atuam como reserva energética de plantas e animais, desempenham função estrutural e participam, ainda, na adesão e reconhecimento celular. De acordo com o número de unidades de poliidroxiáldeídos ou poliidroxicetonas, classificam-se em: monossacarídeos, oligossacarídeos e polissacarídeos. Os monossacarídeos são sólidos cristalinos, incolores, solúveis em água e são agrupados em duas famílias: aldoses e cetoses. Os monossacarídeos com 3 átomos de carbono são denominados trioses, com 4 tetoses, com 5 pentoses, com 6 hexoses e com 7 heptoses. A maioria dos monossacarídeos apresenta configuração absoluta D, com exceção da diidroxiacetona (que não tem carbono assimétrico). Os monossacarídeos que apresentam imagens especulares não superponíveis são enantiômeros ou isômeros ópticos e aqueles que diferem apenas na configuração de um único centro assimétrico são denominadas epímeros. Em soluções aquosas, os monossacarídeos com cinco ou mais átomos de carbono ocorrem, predominantemente, como estruturas cíclicas (em anel) que resultam da reação geral entre aldeídos ou cetonas e álcoois formando derivados hemiacetais ou hemicetais, respectivamente. A formação de oligossacarídeos e polissacarídeos ocorre com a reação de unidades de monossacarídeos, em que se produz uma ligação covalente denominada ligação glicosídica. Nessa reação a hidroxila de um carbono anomérico de um monossacarídeo reage com qualquer hidroxila do outro monossacarídeo. Os oligossacarídeos são pequenas cadeias de carboidratos contendo até dez unidades de monossacarídeos. Os mais comuns são os dissacarídeos, dos quais a sacarose, a maltose e a lactose são os mais abundantes na natureza. Os polissacarídeos são formados por cadeias contendo centenas ou milhares de unidades de monossacarídeos e diferem entre si pelo tipo de monossacarídeo que entra em sua composição, comprimento das suas cadeias e grau de ramificação da cadeia. Assumem importante função estrutural e de reserva energética e são classificados em homopolissacarídeos e heteropolissacarídeos, de acordo com as unidades de monossacarídeos que entram em sua composição. Os polissacarídeos amido (reserva energética das plantas), glicogênio (reserva energética dos animais) e celulose são homopolissacarídeos de glicose que estão perfeitamente adaptados às funções biológicas que desempenham na natureza.

ATIVIDADES

- O que são carboidratos? Como são classificadas essas biomoléculas?
- O que são aldoses e cetoses?
- Por que a diidroxiacetona não apresenta isômeros ópticos nem configuração absoluta, enquanto o gliceraldeído tem dois isômeros ópticos o D- e L-Gliceraldeído?
- Dados os itens abaixo, marque um x na alternativa falsa.
 - os ácidos urônicos apresentam grupo amino em suas estruturas
 - os derivados aldônicos da glicose apresentam um grupo COOH no C-1
 - os amino-açúcares se formam com a substituição de uma OH por um grupo amino
 - o amino-açúcar N-acetil-D-glicosamina é encontrado no glicano quitina
 - os desoxi-açúcares são formados por substituição de uma hidroxila do monossacarídeo por um hidrogênio.
- Dada a estrutura da α -D-glicopiranosose (Figura 22), represente a estrutura da β -D-glicopiranosose.



(Fonte: Nelson e Cox, 2002).

- Como ocorre a formação da ligação glicosídica que une os resíduos de glicose para formar a maltose, um dissacarídeo de glicose unido por ligação glicosídica a (1 \rightarrow 4)?
- O amido e o glicogênio são dois polímeros de glicose, em que aspectos eles se diferenciam?
- Por que a celulose não é fonte de glicose para o homem, mas o é para os ruminantes e os cupins?

COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

1. Você não deve ter tido dificuldades em definir e classificar os carboidratos. Apesar de o termo carboidrato sugerir uma molécula orgânica contendo carbonos hidratados, você provavelmente identificou outros carboidratos que além dos átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio, apresentam diferentes átomos em suas estruturas como nitrogênio, enxofre, fósforo, entre outros. Sendo assim, você deve ter conceituado os carboidratos como poliidroxi aldeídos ou poliidroxi cetonas, ou substâncias que por hidrólise liberam um desses dois compostos. Os carboidratos são classificados em três classes, de acordo com o número de unidades de poliidroxi aldeídos ou poliidroxi cetonas, apresentando-se como monossacarídeos, oligossacarídeos e polissacarídeos. Glicose, galactose, manose e frutose são exemplos de monossacarídeos. São oligossacarídeos a sacarose (o açúcar da cana-de-açúcar) e a lactose (o açúcar do leite). Como exemplos de polissacarídeos, temos a celulose (encontrada na parede celular de plantas), o glicogênio (reserva energética dos animais) e a quitina (principal componente da carapaça de artrópodes).

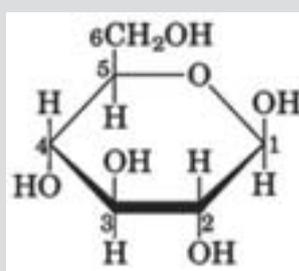
2. A partir da leitura do trecho da aula que trata dos monossacarídeos você deve ter identificado que os monossacarídeos são agrupados em duas famílias: aldoses e cetoses. Essa classificação dos monossacarídeos em duas famílias baseia-se na posição da carbonila (C=O) na cadeia do monossacarídeo. Nas aldoses a carbonila localiza-se na extremidade da cadeia, conferindo a esse monossacarídeo uma função orgânica do tipo aldeído. No monossacarídeo do tipo cetose, a carbonila localiza-se em qualquer posição da molécula que não a extremidade da cadeia, conferindo a ele uma função orgânica do tipo cetona. Glicose, galactose, manose, gliceraldeído, entre outras, são aldoses. Frutose, diidroxiacetona, eritrose, xilulose, são exemplos de cetoses.

3. Você deve ter reconhecido que a condição para que uma molécula orgânica apresente isômeros ópticos é que ela deva ter em sua estrutura carbono assimétrico. Assim, como a diidroxiacetona é uma cetose com três átomos de carbonos e a carbonila (C=O) se encontra no C-2, e nos C-1 e C-2 são encontrados um grupo CH_2OH (conforme figura 1), tem-se uma molécula simétrica. Daí porque a diidroxiacetona não apresenta isômeros ópticos. O gliceraldeído, por sua vez, apresenta um centro assimétrico no C-2, podendo existir sobre duas formas

isoméricas. Essas duas formas isoméricas (D-gliceraldeído e L-gliceraldeído) são imagens especulares não superpostas.

4. Certamente você deve ter reconhecido que o item que traz a alternativa falsa é a letra A, pois os ácidos urônicos são derivados de monossacarídeos em que a OH do último carbono foi substituída por um grupo carboxila e não por um grupo amina (NH_2), como está afirmado no item das alternativas. A alternativa β é verdadeira, pois os derivados aldônicos da glicose apresentam um grupo COOH no C-1. O item C também traz uma alternativa verdadeira ao afirmar que os amino-açúcares se formam com a substituição de uma OH por um grupo amina. A quitina é um homopolissacarídeo formado por unidades de N-acetil-D-Glicosamina, como está corretamente afirmado no item D. O item E também é uma alternativa verdadeira, uma vez que os desoxi-açúcares são formados por substituição de uma hidroxila (OH) do monossacarídeo por um hidrogênio.

5. Certamente você deve ter identificado a estrutura da α -D-glicopiranosose como uma das estruturas cíclicas da D-glicose. Reconhecendo que a α -D-glicopiranosose é um dos anômeros da glicose, você deve ter facilmente desenhado a estrutura da β -D-glicopiranosose. Nessa aula aprendemos que os anômeros são formas que diferem apenas na configuração do carbono anomérico na estrutura cíclica dos monossacarídeos. O carbono anomérico das aldoses na estrutura cíclica é o carbono 1 (e como a D-Glicose é uma aldose), você facilmente deve ter desenhado a β -D-glicopiranosose conforme a estrutura representada na figura 23.



(Fonte: Nelson e Cox, 2002).

6. Para uma compreensão da estrutura dos oligossacarídeos e polissacarídeos, é necessário identificar a reação química que une os monossacarídeos, formando esses carboidratos citados anteriormente. Certamente você reconheceu a ligação glicosídica como sendo a ligação covalente envolvida na formação dos

oligossacarídeos e polissacarídeos. A ligação glicosídica é uma ligação covalente que une os monossacarídeos produzindo os oligossacarídeos e os polissacarídeos. A formação dessa ligação ocorre com a reação da hidroxila do carbono anomérico de um monossacarídeo com qualquer hidroxila de outro monossacarídeo (Figura 15). Na formação do dissacarídeo maltose duas unidades de glicose reagem por meio da OH do C-1 de uma das unidades de glicose com a OH do C-4 da outra unidade de glicose. Como a OH do C-1 apresenta configuração α a ligação glicosídica desse dissacarídeo apresenta a configuração α (1 \rightarrow 4).

7. Certamente você deve ter identificado que a diferença básica entre esses dois polímeros deve ser estrutural. No que diz respeito à função que eles exercem na natureza, você aprendeu que esses dois polímeros têm função de reserva energética. É bem verdade que você deve ter reconhecido que o amido é a reserva das plantas e que o glicogênio é a dos animais. Com relação às diferenças estruturais entre esses dois polímeros você apontou que o amido é formado por duas cadeias poliméricas de glicose: a amilose e a amilopectina. A amilose é uma cadeia linear, em que os resíduos de glicose são unidos por ligação glicosídica α (1 \rightarrow 4). A amilose é solúvel em água. A amilopectina do amido é apresentada na parte linear resíduos de glicose unidos por ligação glicosídica α (1 \rightarrow 4) e nos pontos de ramificação por ligação glicosídica α (1 \rightarrow 6). A amilopectina é insolúvel em água.

A estrutura do glicogênio é como a da amilopectina do amido, dela diferindo apenas no fato de apresentar um maior número de ramificações do que a amilopectina do amido. A maior parte dos resíduos de glicose na amilopectina está unida por ligações glicosídicas α (1 \rightarrow 4). Nos pontos das ramificações, os resíduos de glicose são unidos por ligação α (1 \rightarrow 6).

8. Certamente você deve ter reconhecido que a celulose é um homopolissacarídeo linear não ramificado, formado por dez mil ou mais unidades de glicose unidas por ligações glicosídicas β (1 \rightarrow 4). A ligação glicosídica β (1 \rightarrow 4) é rígida, sendo hidrolisada pela enzima celulase. Se você identificou que o homem e os animais ruminantes não produzem a celulase terá sido uma boa estratégia para obtenção de uma resposta correta. Contudo, você deve ter reconhecido que os ruminantes abrigam em seu sistema digestório bactérias produtoras de celulase. A celulase lançada no conteúdo estomacal dos ruminantes hidrolisa a celulose em unidades de glicose. Os cupins, por sua vez, abrigam em seu sistema digestório um microrganismo *Triconympha*, que secreta a celulase, capacitando-os a ter a celulose como fonte de glicose.

PRÓXIMA AULA

Na próxima aula teremos a oportunidade de apresentar a química dos nucleotídeos. O foco dessa aula será a compreensão das estruturas e funções dos ácidos nucleicos DNA e RNA. Até lá!



REFERÊNCIAS

- BERG, J. M.; TYMOCZKO, J. L.; STRYER, L. **Bioquímica**. 5 ed. Rio de Janeiro: Guanabara-Koogan, 2004.
- CHAMPE, P. C.; HARVEY, R. A. **Bioquímica Ilustrada**, 2 ed. Editora Artes Médicas, 1997.
- KOOLMAN, J.; RÖHM, Klaus-Heinrich. **Bioquímica**. 3 ed. Porto Alegre: Editora Artmed, 2005.
- NELSON, D. L.; COX, M. M. **Lehninger Princípios de Bioquímica**. 2 ed. São Paulo: Sarvier, 1995.
- NELSON, D. L.; COX, M. M. **Lehninger Princípios de Bioquímica**. 3 ed. São Paulo: Sarvier, 2002.
- STRYER, L. **Bioquímica**. 4 ed. Rio de Janeiro: Guanabara-Koogan, 1996.
- VOET, D.; VOET, J. G.; PRATT, C. W. **Fundamentos de Bioquímica**. Porto Alegre: Editora Artmed, 2000.