

CARBOHIDRATOS

Polihidroxialdehidos ó polihidroxicetonas ó compuestos mas complejos que por hidrólisis dan estas sustancias.

- Constituyen las $\frac{3}{4}$ partes del mundo biológico

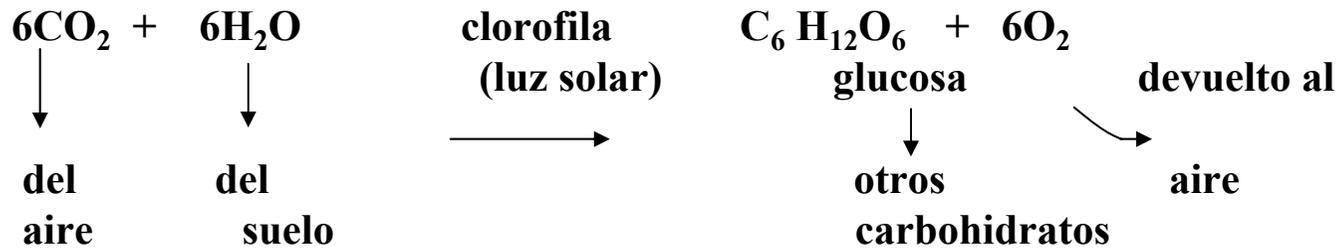
Venezuela (1989)	ingestión diaria (g /p)	Kcal. / p/d	
Proteínas	55,4	221	
Grasas	63,5	571	
Carbohidratos	323,7	1295	62%
TOTAL		2087	

- Importancia energética.
 - . glucosa → combustible mas común
 - . almidones (vegetales) → reserva
 - . glucógeno (animales) → reserva

- Estructura fibrosa
 . vegetales



y son producidos en las plantas mediante el proceso de fotosíntesis



FUNCIONES DE LOS CARBOHIDRATOS EN EL CUERPO.

1- ENERGIA:

1 g de CHO = 4 Kcal.

2- ALMACENAMIENTO:

glucosa en exceso puede:

—→ **ser convertida en glucógeno y almacenada en el hígado y músculo**

— **convertida en grasa y almacenada**

(en promedio 400g glucógeno y 12kg de grasa)

3- AHORRO PROTEINA

4- FUENTE DE FIBRA DIETETICA

CLASIFICACION

1. MONOSACARIDOS (osas)

Glúcidos simples, no hidrolizables y reductores, de 3 a 7 átomos de C $C_n(H_2O)_n$

Aldosas **Cetosas**

triosa

tetrosa

pentosas

arabinosa,
xilosa

hexosas

heptosas

→ **glucosa** **fructosa**
 galactosa
 manosa

2. OLIGOSACARIDOS

Liberan 2 ó mas (hasta 10) azúcares simples al ser hidrolizados

GLUCOSA

(dextrosa)

- **Obtenida por hidrólisis del almidón o la celulosa**
- **se encuentra libre, junto con la fructosa y la sacarosa, en los jugos de fruta y miel.**
- **≈ 50% de los azúcares de la uva**
- **se encuentra en la sangre de los mamíferos**
- **soluble en agua, alcohol. Insoluble en éter**
↳ (85g /100ml)
- **en química analítica es todavía frecuente expresar en glucosa el conjunto de azúcares reductores**

- **DISACARIDOS**

Una molécula produce por hidrólisis dos moléculas de monosacáridos; ej. Sacarosa, lactosa, maltosa

- **DISACARIDOS REDUCTORES: reducen al Fehling**
- **DISACARIDOS NO REDUCTORES: no reducen al Fehling**

- **TRISACARIDOS** ej. rafinosa

3. POLISACARIDOS o GLICANOS

Polímeros de monosacáridos. Por hidrólisis producen gran número de moléculas de monosacáridos.

- **Homopolisacáridos: por hidrólisis originan solo 1 monómero (celulosa, almidón)**
- **Heteropolisacáridos: por hidrólisis originan 2 ó mas monómero (pectina, resinas)**

SACAROSA

- Principales fuentes : caña de azúcar, remolacha azucarera
- formada por glucosa y fructosa
- **azúcar no reductor, se hidroliza con facilidad en medio ácido**
- hidrólisis enzimática: L- glucosidasa , B- fructosidasa (invertasa); producto= “azúcar invertido”: mezcla de glucosa y fructosa ; igual poder edulcorante pero menor tendencia a cristalizar

Poder edulcorante *

D - fructosa	114	
sacarosa	100	*(10g / 100ml)
azúcar invertido	95	
D –glucosa	69	
Lactosa	16	

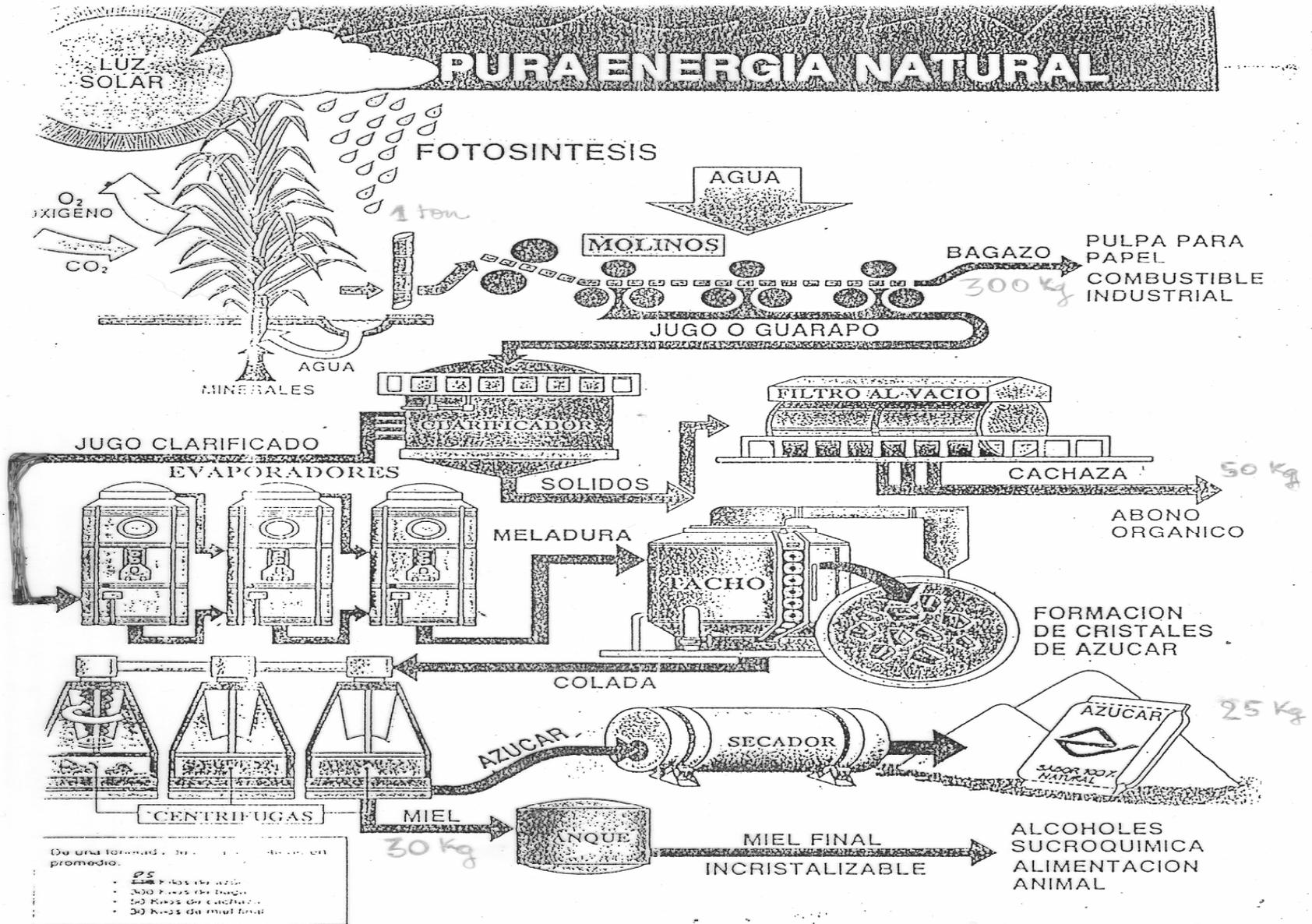
MONOSACARIDOS

- **Mas comunes: glucosa, fructosa, galactosa, manosa**
- **no se descomponen en otros azúcares**
- **son directamente asimilables (constituyen la última etapa de la degradación de azúcares complejas)**
- **el calor los funde, luego se transforman en caramelo**
- **susceptibles de fermentar por la acción de la levaduras**

DISACARIDOS (diholósidos)

- **principales : sacarosa, lactosa, maltosa**
 - sacarosa → glucosa + fructosa**
 - lactosa → glucosa + galactosa**
 - maltosa → glucosa + glucosa**
- **hidrólisis → liberación de azúcares simples**
- **poder reductor : lactosa, maltosa.**
 - La sacarosa no es reductor**
- **No son directamente fermentables**

PURA ENERGIA NATURAL



De una tonelada de caña se obtienen en promedio:

- 25 Kg de azúcar
- 300 Kg de bagazo
- 50 Kg de cachaza
- 30 Kg de miel final

Sacarosa

**hidró-
lisis**
→
+66,5

glucosa + fructosa

+52,7 - 92,4

**Valor neto “-” a la
rotación de la mezcla**

provoca

↑ **M.S.**

≈ **dulzor**

↑ **Solubilidad
de azúcares
en solución**

3. POLISACARIDOS:

- * son las sustancias alimenticias mas consumidas
- * son agentes tecnológicos importantes
- * forma de almacenamiento en los animales: glucógeno
- * son responsables de la estructura de las paredes celulares vegetales(celulosa)
- * no son dulces
- * insolubles en agua

ALMIDON $(C_6H_{10}O_5)$

- formado por unidades de glucosa combinada entre si por uniones glucosidicas
- unidad estructural de disacárido, repetida periódicamente = maltosa, da origen a dos tipos de molécula:

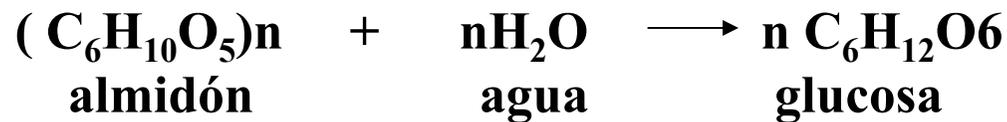
AMILOSA Y AMILOPECTINA

Propiedades del almidón

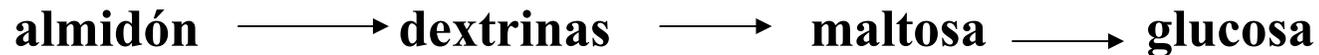
1. – Apariencia y solubilidad : polvo blanco, no cristalino,,
insoluble en agua fría

2. – Dulzor: negativo

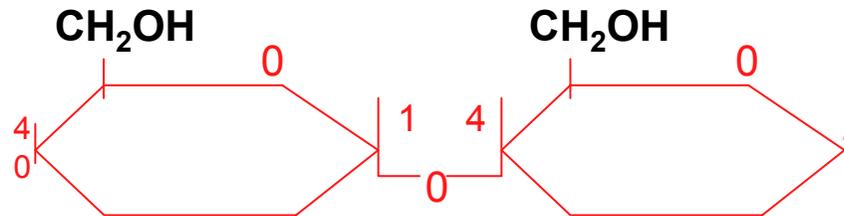
3. Hidrólisis: por la acción de ácidos ó enzimas



varias etapas:



- AMILOSA** ≈
- ⊙ **constituyente menos abundante**
 - ≈ **10- 20% del almidón**
 - ⊙ **polímero lineal de glucosa (300 a 350 unidades) con uniones α (1- 4)**



- ⊙ **reacciona con el yodo para dar coloración azul**

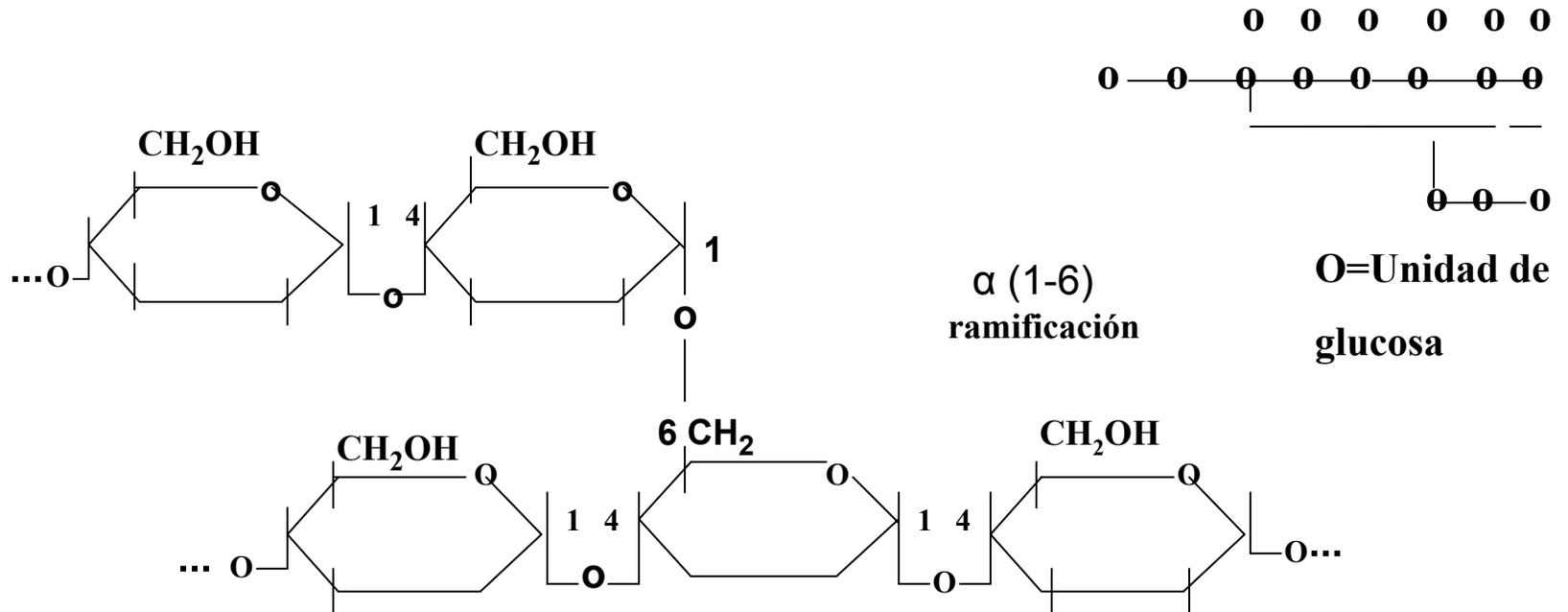
- ⊙ **almidones del trigo y la papa son relativamente ricos en amilosa(20-30%)**



O = Unidades de glucosa

AMILOPECTINA: mucho mas abundante que la amilosa

- los almidones llamados **céreos** o **glutinosos** tales como los de arroz, maíz y sorgo pueden llegar a contener hasta un **95- 97%** de amilopectina
- **Polímero ramificado** de la glucosa que aparte de las uniones α (1 \rightarrow 4) entre las moléculas de glucosa, muestra otro tipo de unión, a nivel de la ramificación, α (1 \rightarrow 6)

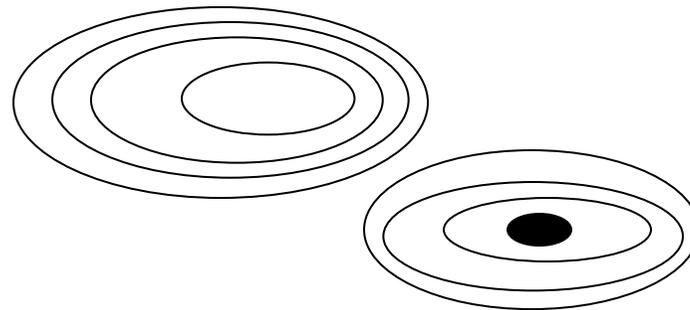


CARACTERÍSTICAS DE LA AMILOPECTINA

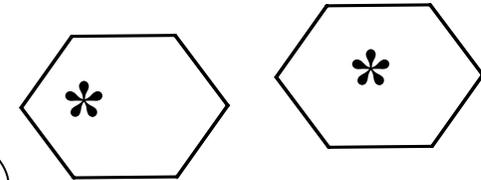
- * alto PM
- * los productos de la hidrólisis incompleta del almidón se llaman dextrina

80% amilopectina (insoluble de agua)
ALMIDON \approx 20% amilosa (soluble en agua)

ESTRUCTURA
GRANULAR



Almidón de papa



Almidón de maíz

De todos los polisacáridos, es el único producido en gránulos

Efecto del calor : GELATINIZACIÓN

Almidón + agua calor → suspensión acuosa ocurre:

- a $T \approx 60 - 80 \text{ }^\circ\text{C}$ (adsorción de H_2O sobre grupos polares hidróxilo)
- volumen ≈ 5 volumen original
- mezcla viscosa a 80°C → RUPTURA GRANULOS - DISPERSION
LAS MOLÉCULAS SE ABREN, LA MEZCLA ALMIDON-AGUA
aumenta la viscosidad

ENFRIAMIENTO



FORMACION RED AGUA encerrada → GEL

fuerza del gel depende de:

- *) proporción de agua y almidón
- *) proporción de amilosa en el almidón
- *) presencia de azúcar - competencia por el agua (↓ fuerza)
- *) presencia de ácido - hidrólisis - (↓ fuerza)

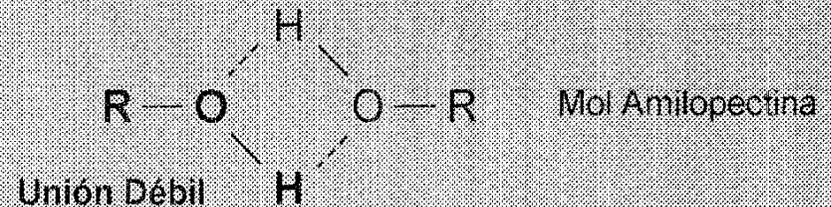
GELATINIZACION

Almidón + Agua → Suspensión Acuosa → Pérdida Polarización de las Moléculas → Hinchamiento → Gel

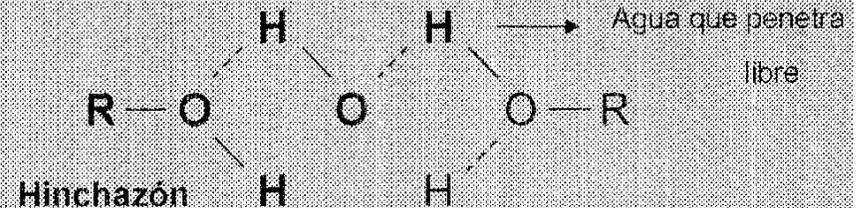
Gránulos de Almidón

1.- Molécula Amilosa

(grupos OH son los responsables de absorber agua)



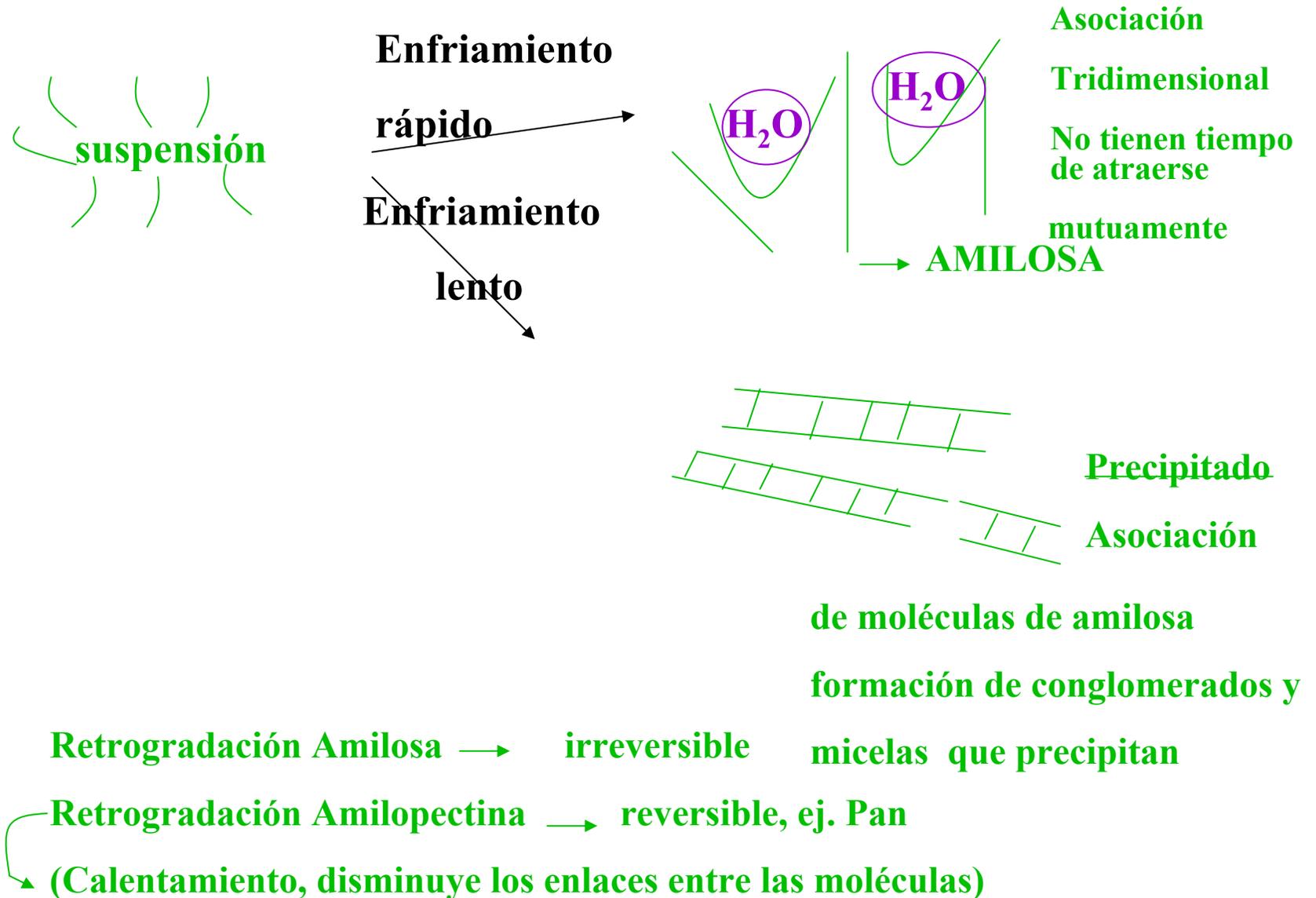
2.- Temperatura Alta, los puntos H se rompen



3.- Las moléculas se acercan y adhieren formando un sistema de red tridimensional

Temperatura de Gelificación: tiempo a la cual los gránulos comienzan a hincharse y se pierde Birrefringencia

RETROGRADACION: Reversión del almidón a su condición menos soluble



Método de control para impedir la retrogradación:

- Introducción de grupos químicos (fosfatos) los cuales evitan la agregación
- Disminución de los enlaces entre moléculas por calentamiento

→ TIPOS ESPECIALES DE ALMIDÓN

- Fosforilado mejorar la estabilidad durante la congelación - descongelación

Pregelatinizado + secado

USOS:

Espesante (sopas, embutidos, enlatados)
estabilizador (jarabes)
agente de revestimiento (confitería)
agente formador de geles

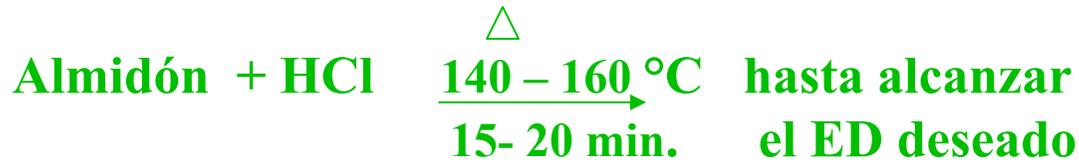
PRODUCCION DE JARABES DE ALMIDON

E.D (equivalente de dextrosa) = término en que se mide el grado de conversión de almidón en D- glucosa (dextrosa)

$$E. D = \% \frac{\text{glucosa (azúcares reductores)}}{\text{peso seco total}}$$

Tres métodos industriales

1.- Conversión ácida : almidón (30 – 40% en suspensión acuosa) es tratado con HCl ($\approx 0,12\%$)



neutralización \longrightarrow centrifugación \longrightarrow filtración \longrightarrow concentración
(pH 4- 5,5)

2. Hidrólisis ácido – enzimática



3. Hidrólisis enzimática –enzimática



α - amilasa : • actúa sobre los enlaces α (1 - 4)
(endoamilosa, • de origen animal, vegetal o microbiano
amilosa “ licuante” 4,5<pH<5,9 50 °C < T < 55 °C
o “dextrinizante”)

β – amilasa: • hidroliza las cadenas de almidón a partir de su extremo
no- reductor separando moléculas de maltosa hasta detenerse en el
enlace α 1 -6

ej. Utilización amilasa- maltosa : ind. cervecera

REACCION DE MAILLARD

- . Es la acción de aminoácidos con azúcares reductores
- . **Producto final** : melanoidinas

Se desarrolla en 3 etapas:

1^{ra}) S/ color

No hay abs. luz UV

- a) condensación amino- azúcar
- b) rearrreglo Amadori

2^{da}) S/ color o amarillo

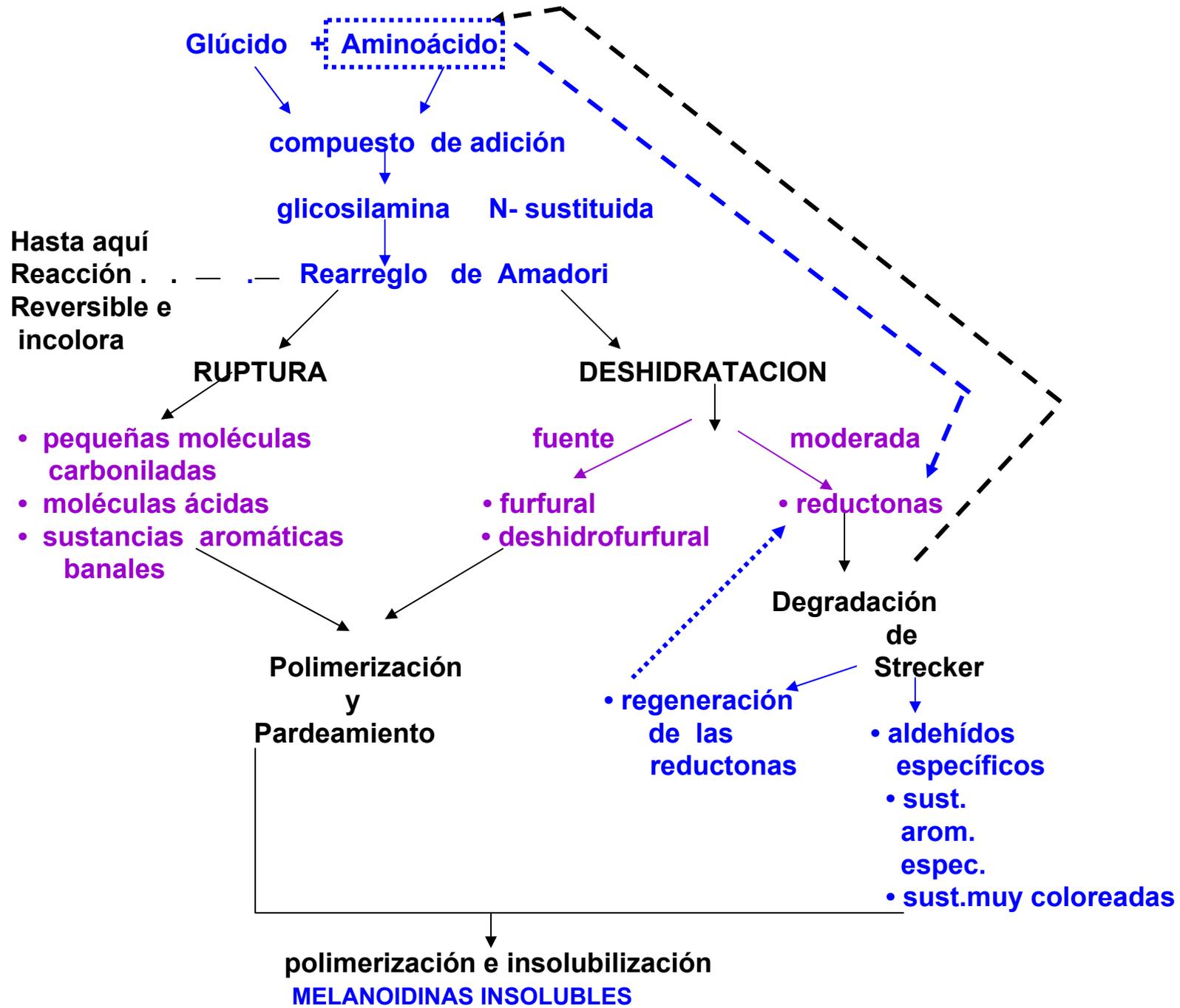
fuerte absorción luz UV cercana

- a) deshidratación de azúcar
- b) fragmentación del azúcar

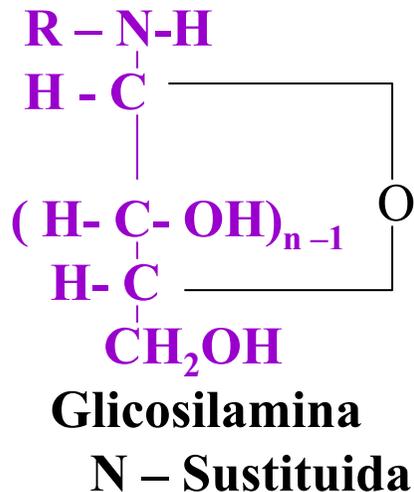
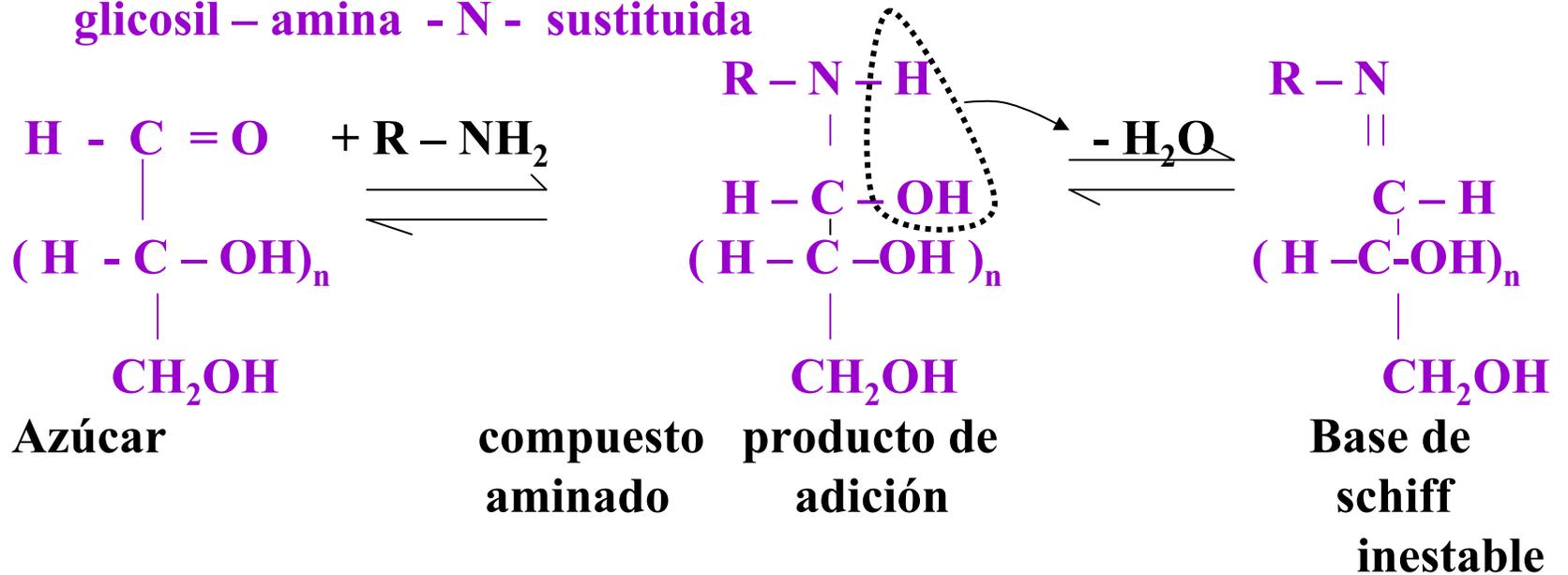
c) degradación AA
(formación reductonas)

3^{ra}) Altamente coloreado

Polimerización del
amino – aldehído

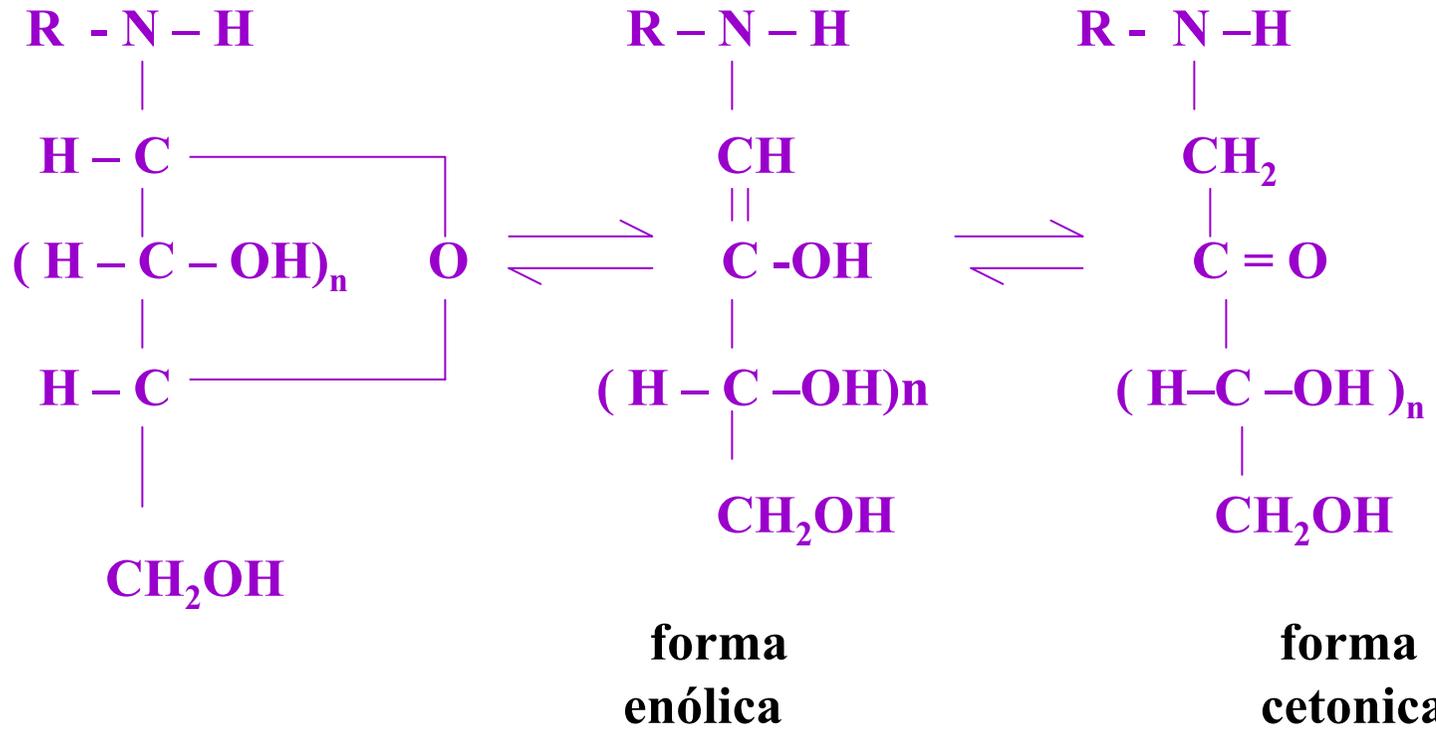


Los azúcares reductores – aldehídos y cetonas - se combinan con los aminoácidos, péptidos y proteínas para dar una glicosil – amina - N - sustituida



- Bloqueo de los aminoácidos por los azúcares
- La formación de la glicosilamina es reversible (hidrólisis química)
- El enlace no puede romperse enzimáticamente (por ello de habla de lisina No disponible)

Reorganización de Amadori : isomerización de los aldossilaminas



producto de Amadori

Degradación de Strecker: Reacción entre una reductona y un aminoácido - etapa específica y capital de la R- de Maillard

- **el aminoácido es a la vez desaminado y decarboxilado (desprendimiento de CO₂) transformándose en aldehído específico con n - 1 carbonos**
- **el proceso se vuelve autocatalítico – los productos formados provocan directamente la destrucción de los aminoácidos todavía intactos**
- **lleva consigo la formación de moléculas específicas aromáticas (aldehído derivado del aminoácido) que aumenta la calidad organoléptica de los productos tostados (pan, maní, galletas,cacao)**

**La intensidad de la reacción está estrechamente
unida al contexto físico – químico:**

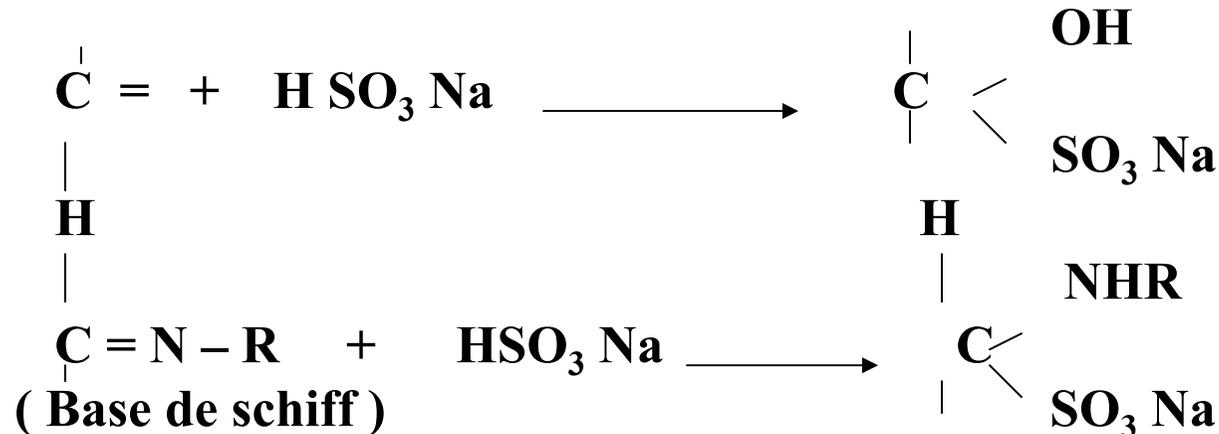
- es proporcional al calor aplicado**
- crece con el pH para una zona de pH entre 3 y 10; pH alcalinos la favorecen; pH ácidos la inhiben**
- máxima intensidad si la humedad relativa es del 40 al 70%**
- A menor PM del azúcar, mas activa**
- cuando los aminoácidos están libres, su reactividad es comparable y cuando forman parte de una proteína tiene lugar selectivamente sobre los aminoácidos básicos (lisina, arginina, histidina)**

Inconvenientes de la R. de Maillard desde el pto. de vista nutricional

- Tiene lugar selectivamente sobre los aminoácidos básicos –lisina, arginina , histidina P. ej . Leches en polvo muy calentadas, la lisina se convierte en el factor limitante primario de la eficacia proteica
- En condiciones experimentales, algunos de sus productos tienen propiedades tóxicas y antienzimáticas.

Prevención

- Adición de inhibidores (como el dióxido de azufre y sulfitos). Pero Si los pigmentos pardos ya han aparecido, al adición de sulfitos no impedirá su desarrollo ulterior



Los sulfitos reaccionan c/ los compuestos carbonilo y las bases de Schiff

FIBRA ALIMENTARIA

Nombre que se aplica a las partes estructurales de los tejidos vegetales que **NO SON DIRIGIDAS** por las enzimas digestivas humanas , aunque sean parcialmente metabolizadas por las bacterias del intestino para formar **ácidos grasos de cadena corta** que proporcionan una fuente de energía.

comprende :

{
celulosa
hemicelulosa
lignina
pectina
gomas

Fibra Dietética

Material de la pared celular de vegetales, frutas, cereales, granos que resiste la digestión de las enzimas y demás secreciones digestivas humanas.

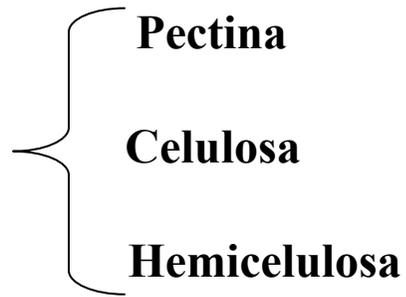
- La fibra es degradada mediante la fermentación por las bacterias del intestino grueso.
- Según su solubilidad hay 2 tipos de fibra dietéticas.

INSOLUBLE: celulosa, hemicelulosa, lignina. Ej. Salvado de trigo, carotas, lentejas, arvejas, verduras.

SOLUBLE: pectinas, gomas, algunas hemicelulosas. Ej. frutas, verduras, leguminosas

Todos los vegetales contienen los 2 tipos de fibra dietética, soluble e insoluble, pero en c/ uno predomina una de las dos.

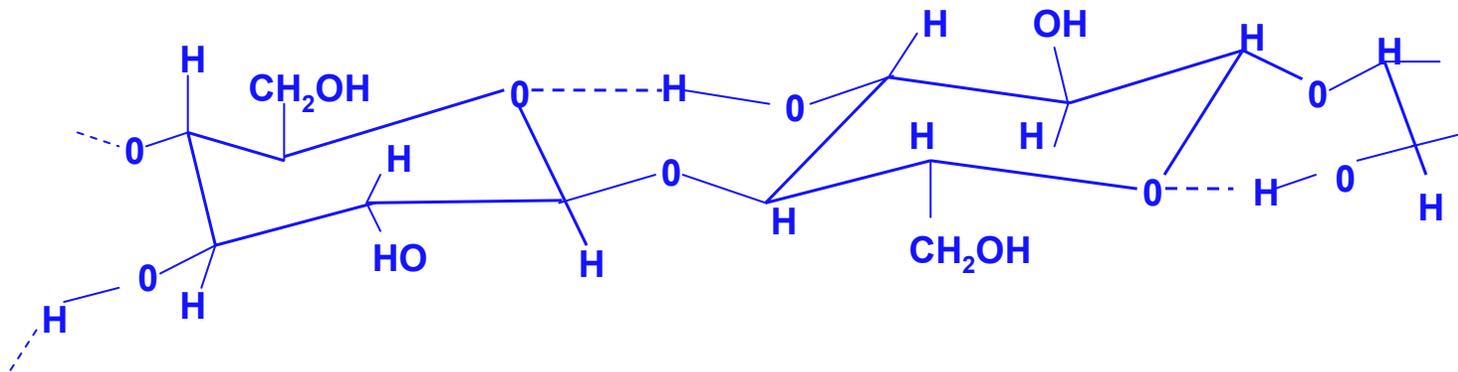
**Polisacáridos
Vegetales NO
digestibles por
el hombre**



Celulosa :

- compuesto orgánico mas abundante de la tierra
- componente esencial de la pared de las células vegetales

MOLECULAS LINEALES DE UN MINIMO DE 3.000.UNIDADES DE GLUCOPIRANOSA UNIDAD POR ENLACE β (1 \rightarrow 4)



Disposición en cinta plana de la cadena de celulosa

•En los tejidos vegetales las moléculas de celulosa se alinean unas junto a otras formando **MICROFIBRILLAS** (empaquetadas ordenadamente gracias a enlaces de H intermoleculares) (características de insolubilidad y resistencia)

Hemicelulosa : • íntimamente asociado con las celulosa de las paredes de las células vegetales.

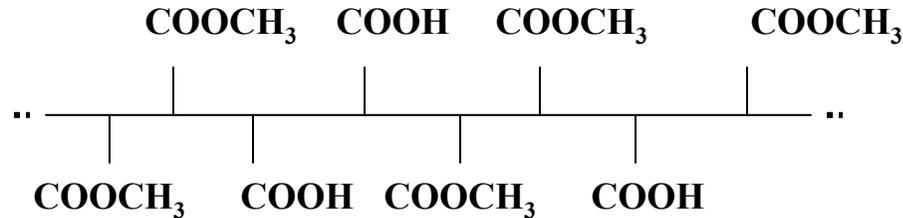
3 tipos de hemicelulosa

Xilanos
mánanos (y glucomananos)
galactanos (y arabinogalactanos)

Xilanos grupo dominante en la hemicelulosa de los granos de cereales (salvado de trigo, por ej.)

PECTINAS

- Propiedad de formar geles, capacidad de retener agua



- Polímeros lineales del ácido galacturónico,
- que tienen una parte mas o menos amplia de grupos carboxilos esterificados por radicales metilo.
- se encuentra en la pared celular y los espacios intercelulares

Péctinas → 100% de metilación

Ácidos pectínicos → < 100% de metilación

Ácidos pécticos → ácidos poligalacturónicos exentos de metoxilo (-OCH₃)

Formación de un gel Pécico

Si la pectina es de baja proporción de grupo metoxilo

- alta proporción de grupos COO^- disponible
- enlaces entre moléculas son iónicas asegurados por cationes bivalentes, especialmente de calcio (Ca^{++})
- (Gel elástico) (tipo agar- agar)

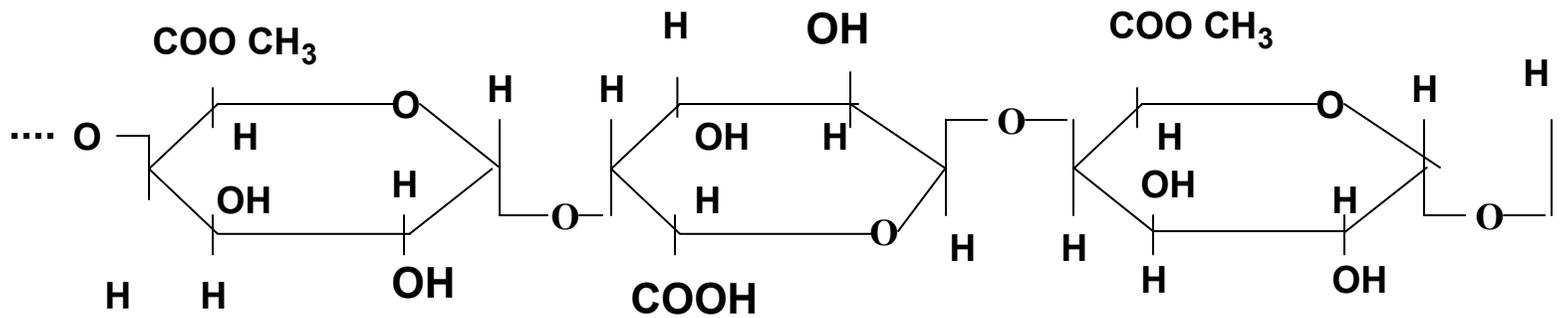
Permiten:

- gelificar la leche
- preparar jaleas de frutas s / azúcar
- jaleas a base de carne

Pectinas: • También se encuentra en la pared celular primaria

• Constituyentes principales de la lámina intermedia de los tejidos de las plantas

“ Polímeros lineales del ácido galacturónico, que tienen una parte mas o menos amplia de grupos carboxilos esterificados por radicales metilo”



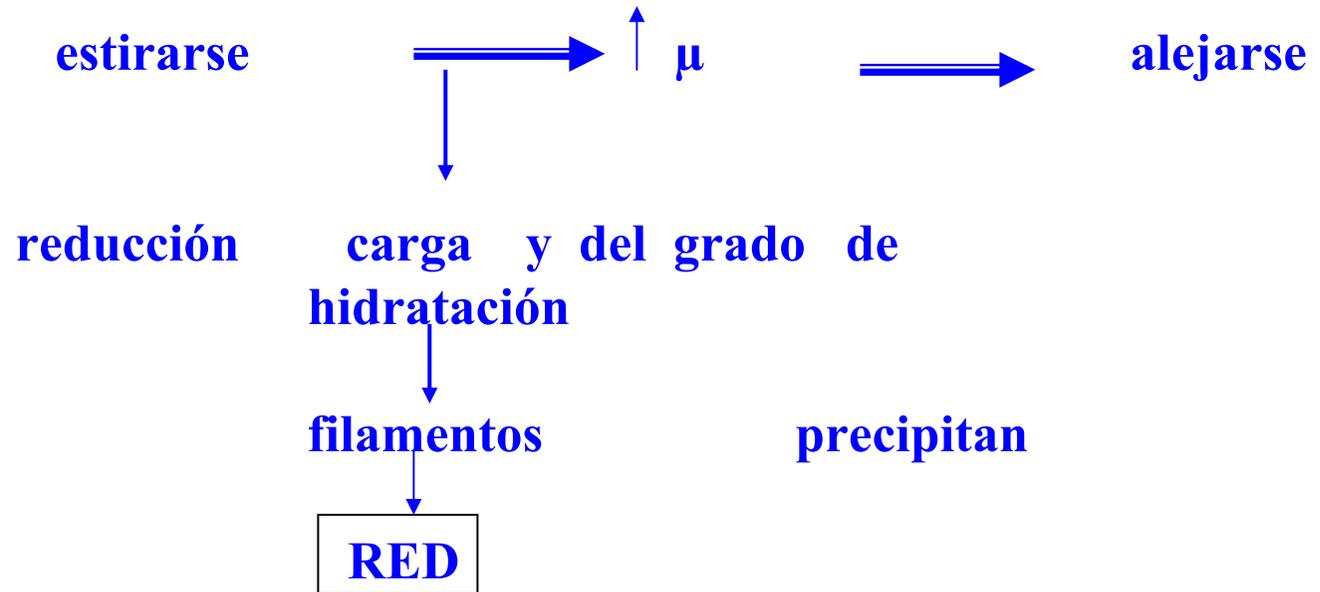
A. Pectinas muy metoxiladas: Gelificación Rápida

- **Mas del 70% de los grupos carboxilo esterificados**
- **Rápida gelificación en medio ácido y en presencia de elevada concentración de azúcar**

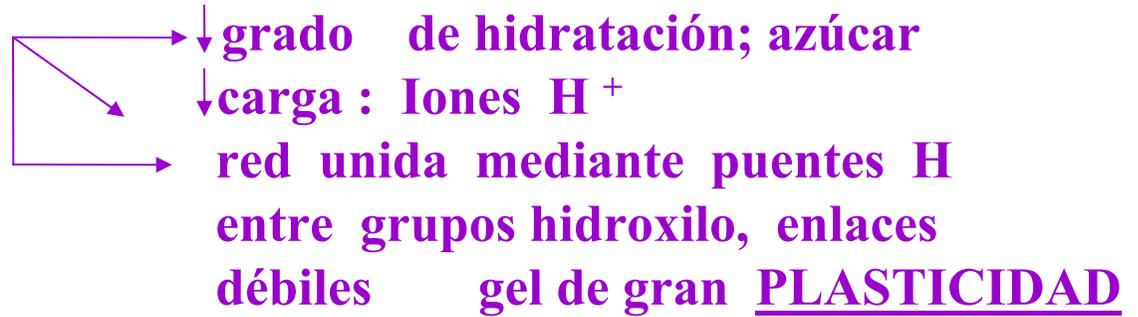
B. Pectinas poco metoxiladas

- **Grado de esterificación < 50%**
- **Gelifican en presencia de Ca^{++} a pH próxima a la neutralidad y en presencia de menor cantidad de azúcar**

**MOLECULAS PECTICAS = hidocoloides fuertemente
carga (-) hidratados en solución**



**Alta proporción
Metoxilo**

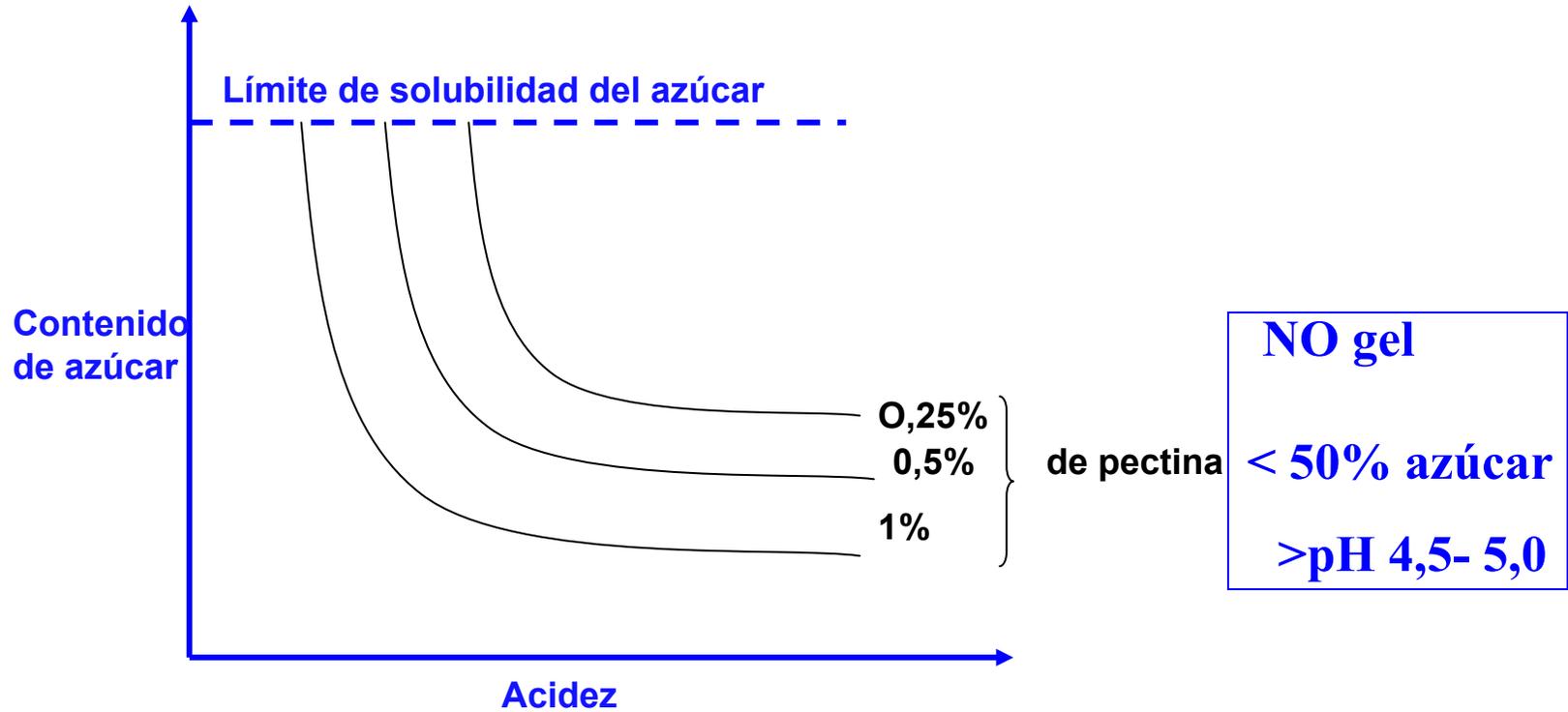


**Baja proporción
metoxilo**



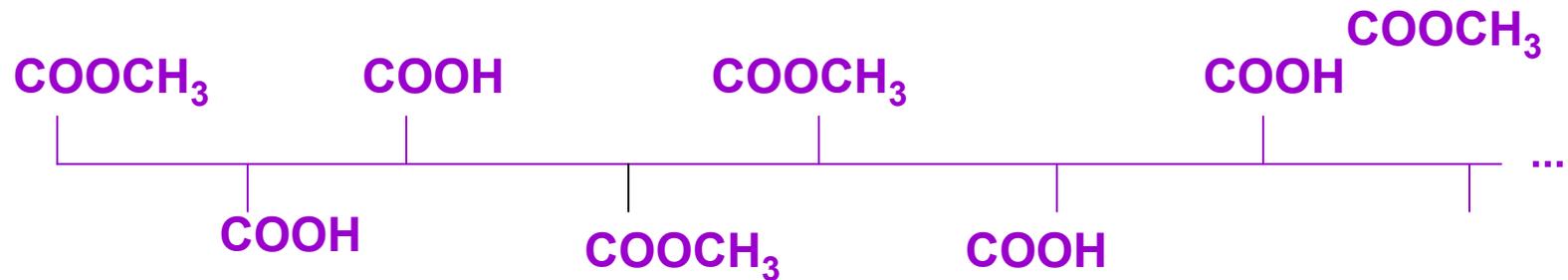
Características del gel

longitud de la molécula
grado de metilación



**Zonas de existencia del gel pectina- azúcar – ácido
para tres contenidos de pectina**

Representación esquemática:



Protopectina: insoluble en agua, da lugar a
Las pectinas solubles en agua, tras el tratamiento
Con un ácido débil. **Unión de pectina y celulosa**