

LIPÍDIOS

- classe de compostos com estrutura bastante variada, caracterizados por uma baixa solubilidade em água e solúveis em solventes orgânicos.

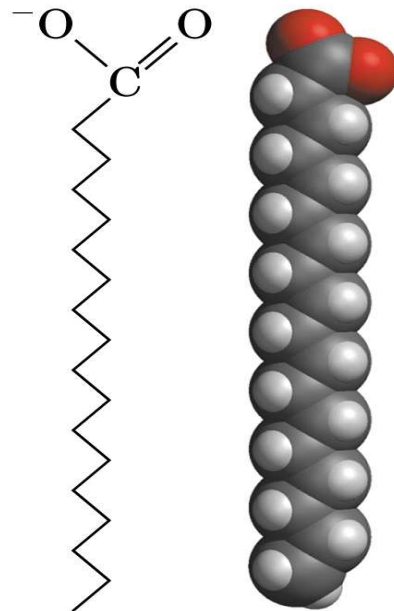
Funções biológicas:

- componentes de membranas (fosfolipídeos e colesterol)
- isolantes térmicos (TAGs)
- reservas de energia (TAGs)
- proteção de órgãos internos contra choques (TAGs)
- precursores de vitaminas e hormônios esteroidais (colesterol)

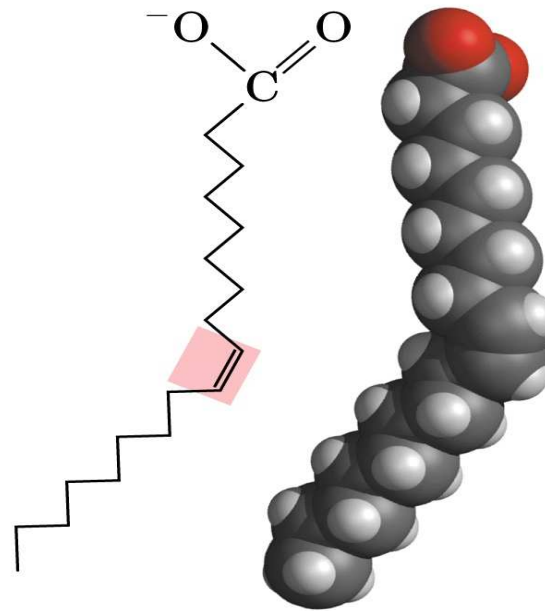
ÁCIDOS GRAXOS

- Os ácidos graxos são ácidos carboxílicos
 - geralmente cadeia linear e n° par de átomos de C
 - podem ser saturados ou insaturados
- * os ácidos graxos saturados são sólidos e os insaturados são líquidos à temperatura ambiente

Carboxyl
group

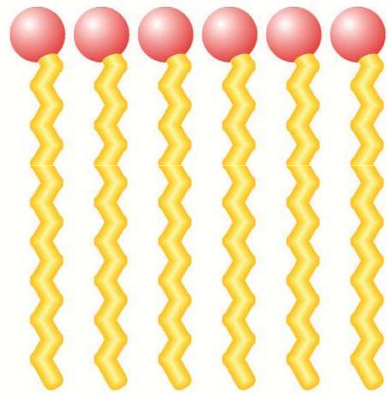


Hydrocarbon
chain

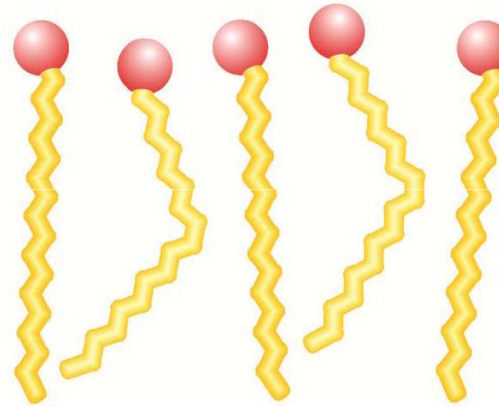


ÁCIDOS GRAXOS

- os ácidos graxos saturados são sólidos e os insaturados são líquidos à temperatura ambiente



(a)



(b)

Fig. 6.8 Interação entre moléculas de ácidos graxos saturados (a) e entre saturados e insaturados (b). A presença de duplas ligações reduz o grau de interação entre moléculas vizinhas.

Alguns ácidos graxos de ocorrência natural

Carbon skeleton	Structure*	Systematic name†	Common name (derivation)	Ponto de Fusão (°C)	Solubility at 30 °C (mg/g solvent)	
					Water	Benzene
12:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	<i>n</i> -Dodecanoic acid	Lauric acid (Latin <i>laurus</i> , "laurel plant")	44.2	0.063	2,600
14:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	<i>n</i> -Tetradecanoic acid	Myristic acid (Latin <i>Myristica</i> , nutmeg genus)	53.9	0.024	874
16:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	<i>n</i> -Hexadecanoic acid	Palmitic acid (Latin <i>palma</i> , "palm tree")	63.1	0.0083	348
18:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	<i>n</i> -Octadecanoic acid	Stearic acid (Greek <i>stear</i> , "hard fat")	69.6	0.0034	124
20:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$	<i>n</i> -Eicosanoic acid	Arachidic acid (Latin <i>Arachis</i> , legume genus)	76.5		
24:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$	<i>n</i> -Tetracosanoic acid	Lignoceric acid (Latin <i>lignum</i> , "wood" + <i>cera</i> , "wax")	86.0		
16:1(Δ^9)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	<i>cis</i> -9-Hexadecenoic acid	Palmitoleic acid	-0.5		
18:1(Δ^9)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	<i>cis</i> -9-Octadecenoic acid	Oleic acid (Latin <i>oleum</i> , "oil")	13.4		
18:2($\Delta^{9,12}$)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	<i>cis</i> -, <i>cis</i> -9,12-Octadecadienoic acid	Linoleic acid (Greek <i>linon</i> , "flax")	-5		
18:3($\Delta^{9,12,15}$)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	<i>cis</i> -, <i>cis</i> -, <i>cis</i> -9,12,15-Octadecatrienoic acid	α -Linolenic acid	-11		
20:4($\Delta^{5,8,11,14}$)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	<i>cis</i> -, <i>cis</i> -, <i>cis</i> -, <i>cis</i> -5,8,11,14-Icosatetraenoic acid	Arachidonic acid	-49.5		

ÁCIDOS GRAXOS

- os ácidos graxos raramente são encontrados livres na natureza, mas fazem parte de muitos lipídios de ocorrência natural
- * Ácidos graxos essenciais: linoléico (ômega-6), linolênico (ômega-3) e araquidônico (fonte principal: óleos vegetais)

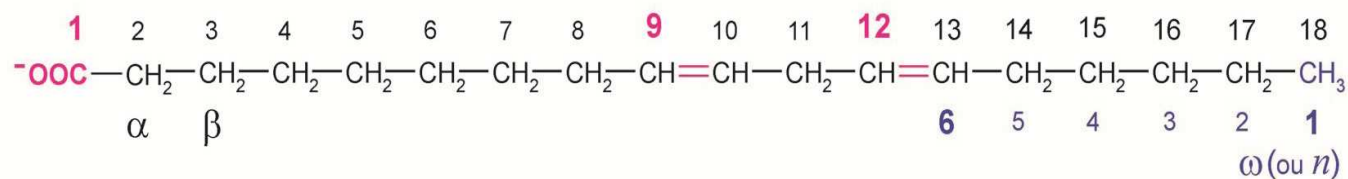
Tabela 6.1 Ácidos graxos naturais mais comuns

Saturados	Número de átomos de carbono				
Mirístico ¹	14				
Palmítico	16				
Esteárico	18				
Araquídico	20				
Lignocérico	24				
Insaturados		Número de insaturações	Δ	Sistemas de abreviação	
				ω	n
Palmitoleico	16	1	16:1 Δ^9	16:1 ω -7	16:1 n -7
Oleico	18	1	18:1 Δ^9	18:1 ω -9	18:1 n -9
Linoleico	18	2	18:2 $\Delta^{9,12}$	18:2 ω -6	18:2 n -6
α -Linolênico ²	18	3	18:3 $\Delta^{9,12,15}$	18:3 ω -3	18:3 n -3
γ -Linolênico ²	18	3	18:3 $\Delta^{6,9,12}$	18:3 ω -6	18:3 n -6
Araquidônico	20	4	18:4 $\Delta^{5,8,11,14}$	18:4 ω -6	18:4 n -6

¹Os nomes triviais dos ácidos graxos são, tradicionalmente, indicados na forma ácida (não-ionizada); todavia, deve-se lembrar que a carboxila dos ácidos graxos (pK_a 4-5) permanece desprotonada no pH fisiológico.

²A denominação usualmente adotada para as duas espécies de ácido linolênico não obedece às regras de nomenclatura estabelecidas e segue um critério peculiar: quando a dupla ligação mais próxima da extremidade metila é do tipo ω -3, o ácido é o α -linolênico e quando é do tipo ω -6, o ácido é o γ -linolênico, porque a ligação ω -6 dista três carbonos ("contados" como α , β e γ) da dupla ligação ω -3.

Ácido linoleico – 18:2 $\Delta^{9,12}$ (ou 18:2 $\Delta^{9,12}$) ou 18:2 ω -6 ou 18:2 n -6



Ácido α -linolênico – 18:3 $\Delta^{9,12,15}$ (ou 18:3 $\Delta^{9,12,15}$) ou 18:3 ω -3 ou 18:3 n -3

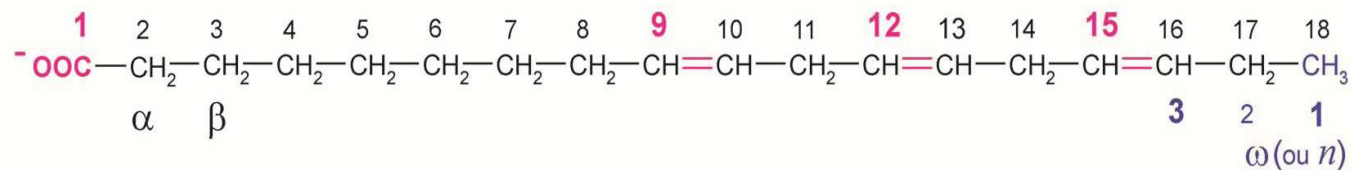
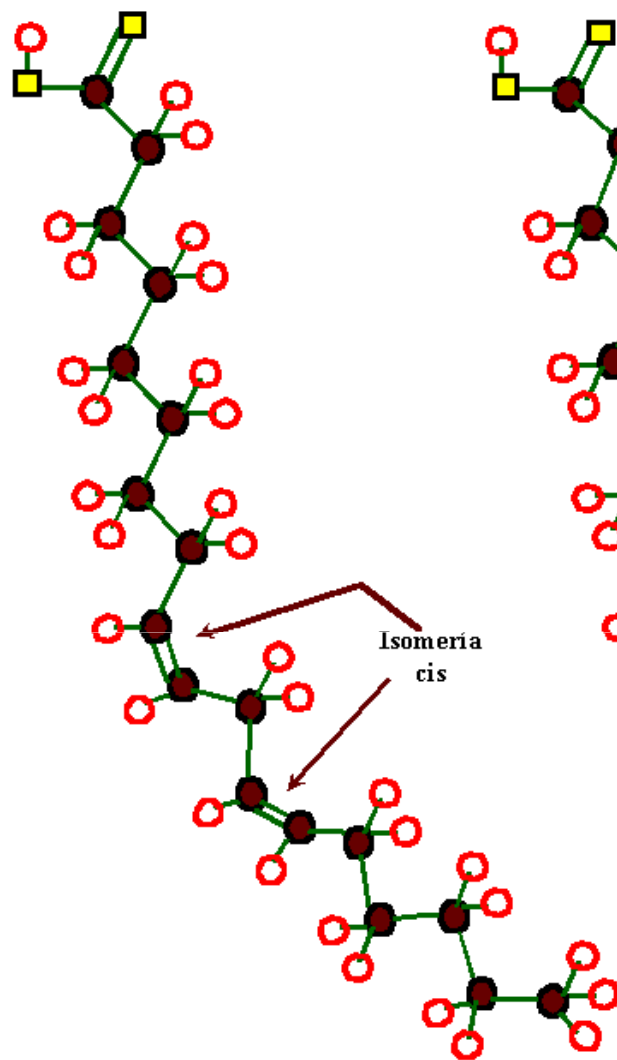


Fig. 6.7 Sistemas de representação dos ácidos graxos insaturados, ilustrados por esquemas dos ácidos linoleico e α -linolênico — estão indicados os números e as letras atribuídos aos carbonos, a posição das duplas ligações e as diferentes abreviações dos ácidos graxos, de acordo com os sistemas vigentes.

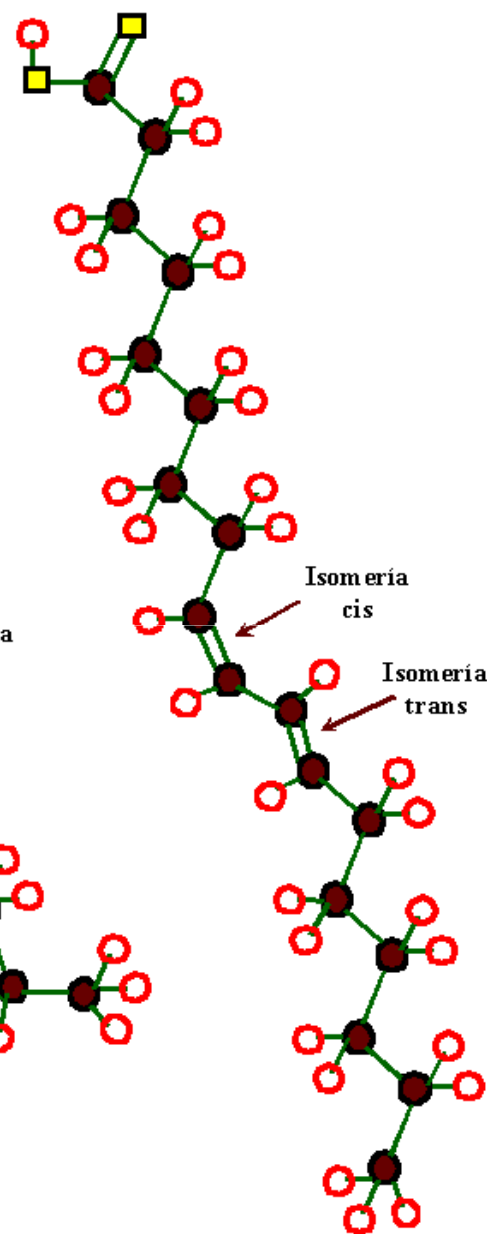
O ácido linoléico conjugado

Apesar de referido como uma única molécula, o ácido linoléico conjugado (CLA) é um grupo de isômeros de posição e geométricos com duplas ligações conjugadas (separadas apenas por uma ligação simples carbono-carbono).

Acido Linoleico (9cis - 12 cis)



Acido Linoleico conjugado (9 cis - 11 trans)



● = Atomo de carbono
○ = Atomo de hidrógeno
■ = Atomo de oxígeno

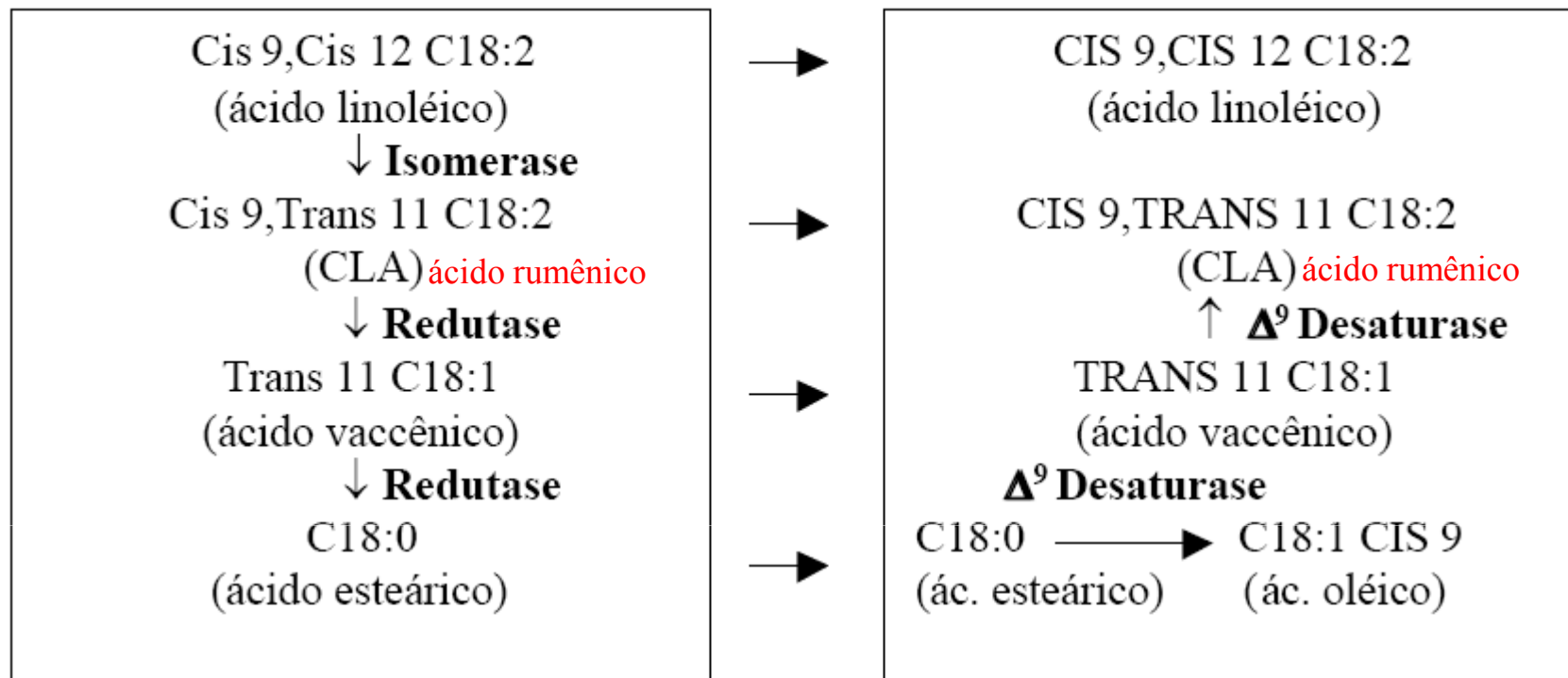
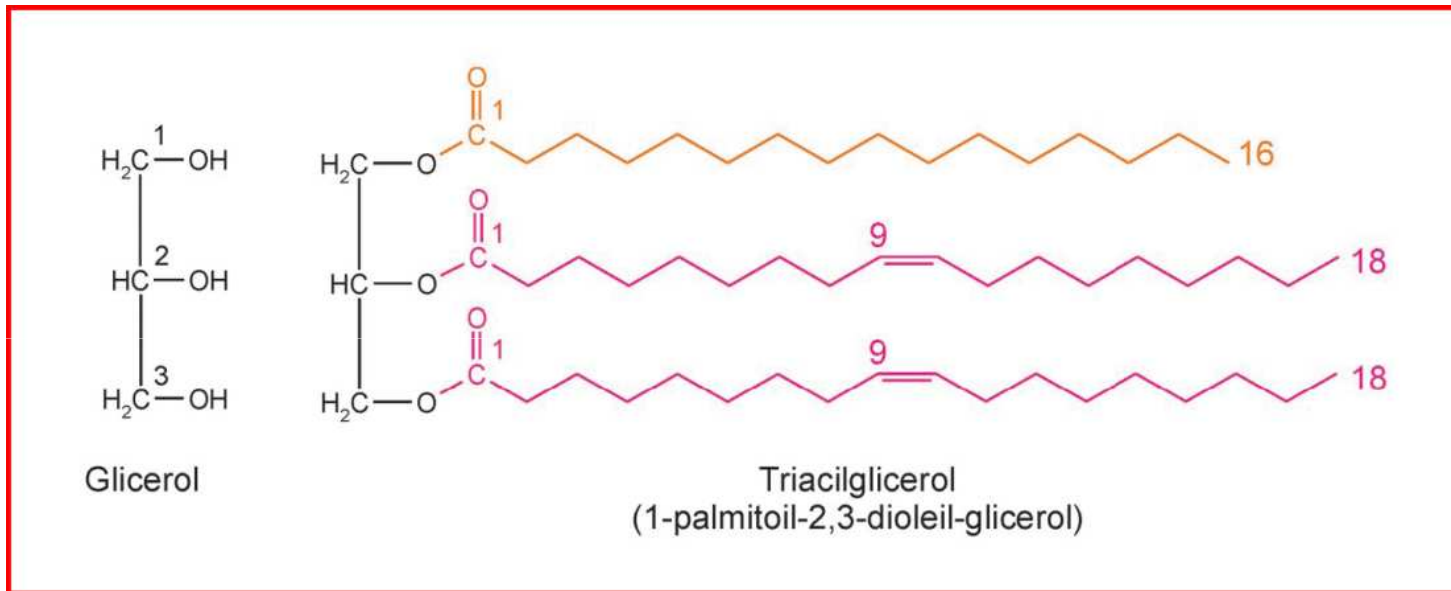


Figura 1 - Esquema da produção de CLA em bovinos. Os passos do quadro à esquerda, ocorrem no rúmen e os da direita, na glândula mamária ou tecido adiposo (letras das configurações em maiúsculas). Adaptado de Bauman & Griinari (2001).

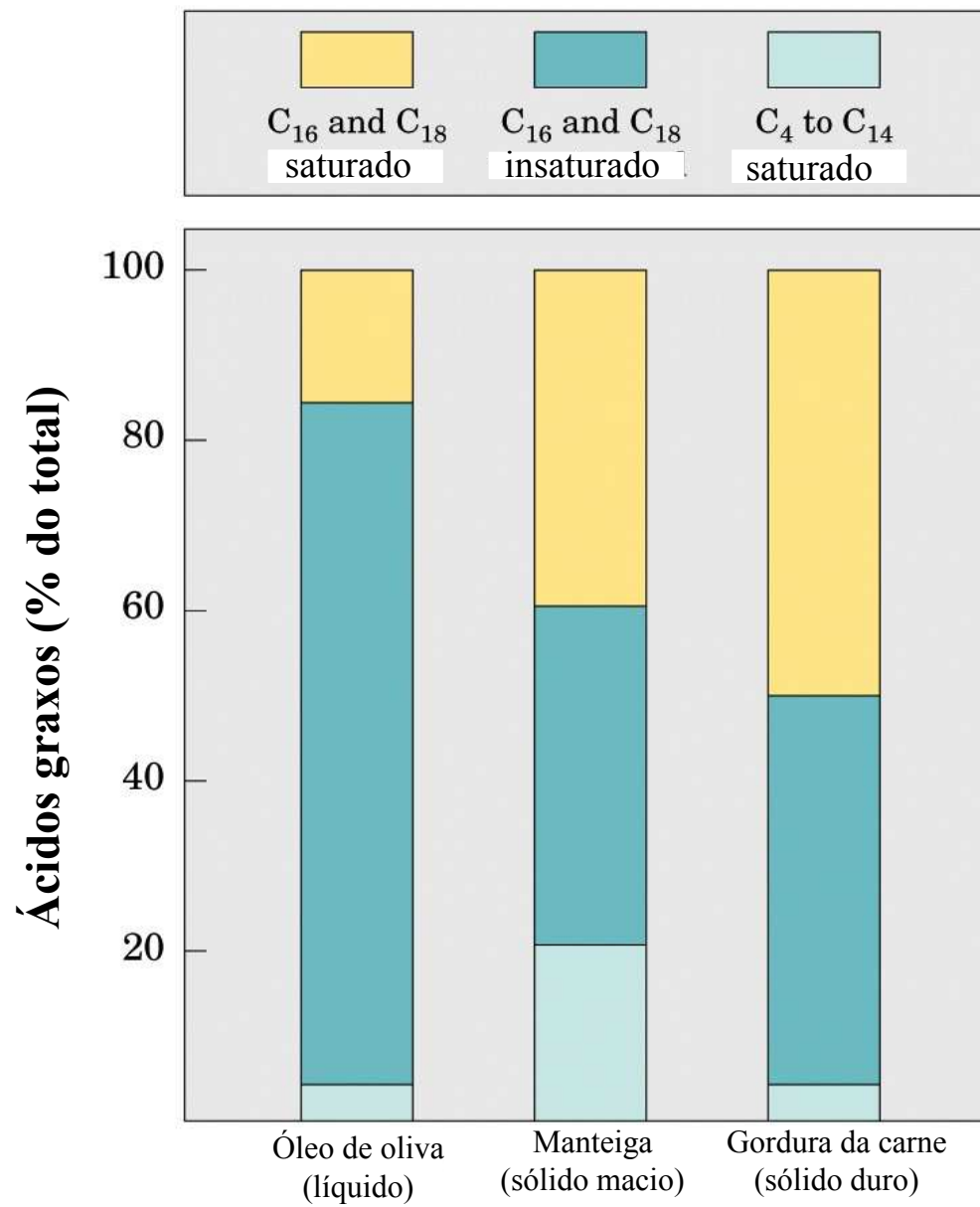
TRIACILGLICERÓIS

- Os triacilgliceróis são lipídios constituídos por três moléculas de ácidos graxos esterificadas a uma molécula de glicerol



TRIACILGLICERÓIS

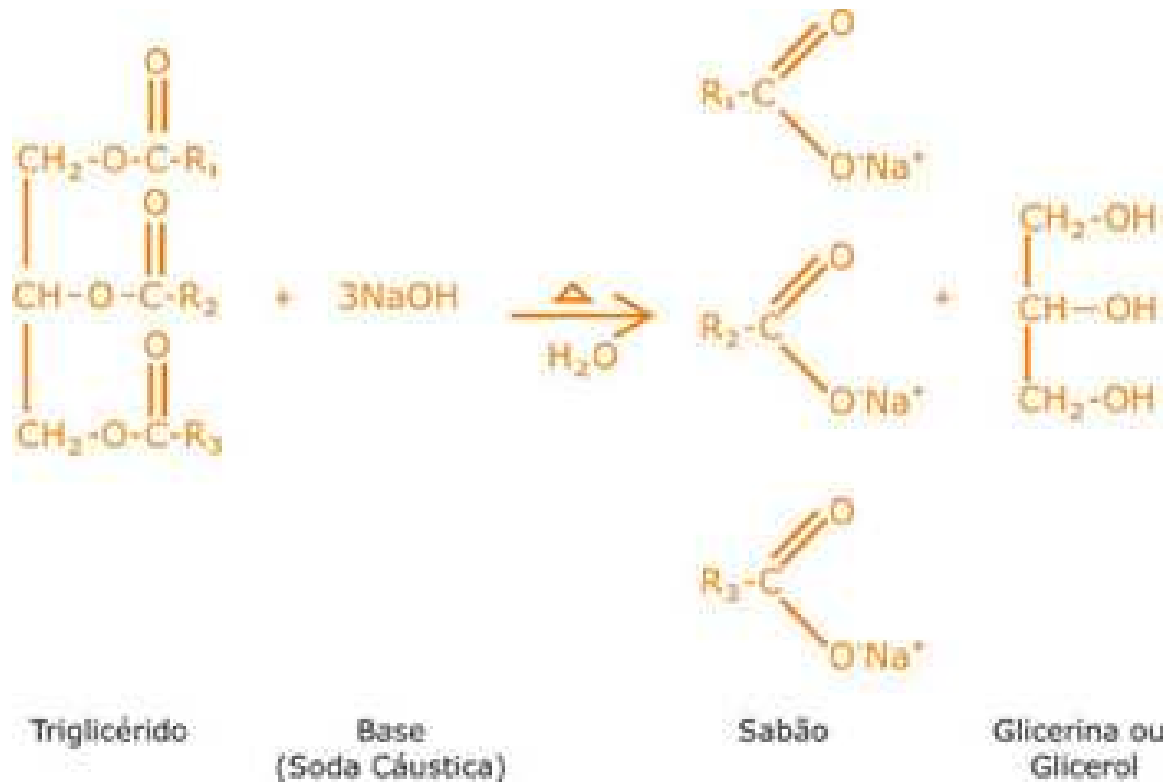
- são moléculas apolares (hidrofóbicas)
- as gorduras animais são uma mistura de TAGs que contêm mais ác. graxos saturados e por isso são sólidas à temperatura ambiente
- os óleos vegetais são uma mistura de TAGs com mais ác. graxos insaturados, sendo líquidos à temperatura ambiente



Gorduras naturais a 25 °C

TRIACILGLICERÓIS

- a margarina é produzida pela hidrogenação dos óleos vegetais
- preparação de sabões para uso doméstico:
→ é feita a partir da hidrólise dos TAGs em meio alcalino (NaOH ou KOH)



TRIACILGLICERÓIS

- os triacilgliceróis são os lipídios de reserva:
 - * 1g de gordura → 9 Kcal
 - * 1g de carboidrato ou proteína → 4 Kcal
- os TAGs fornecem isolamento térmico e servem de suporte e proteção das vísceras

LIPÍDIOS DE MEMBRANA

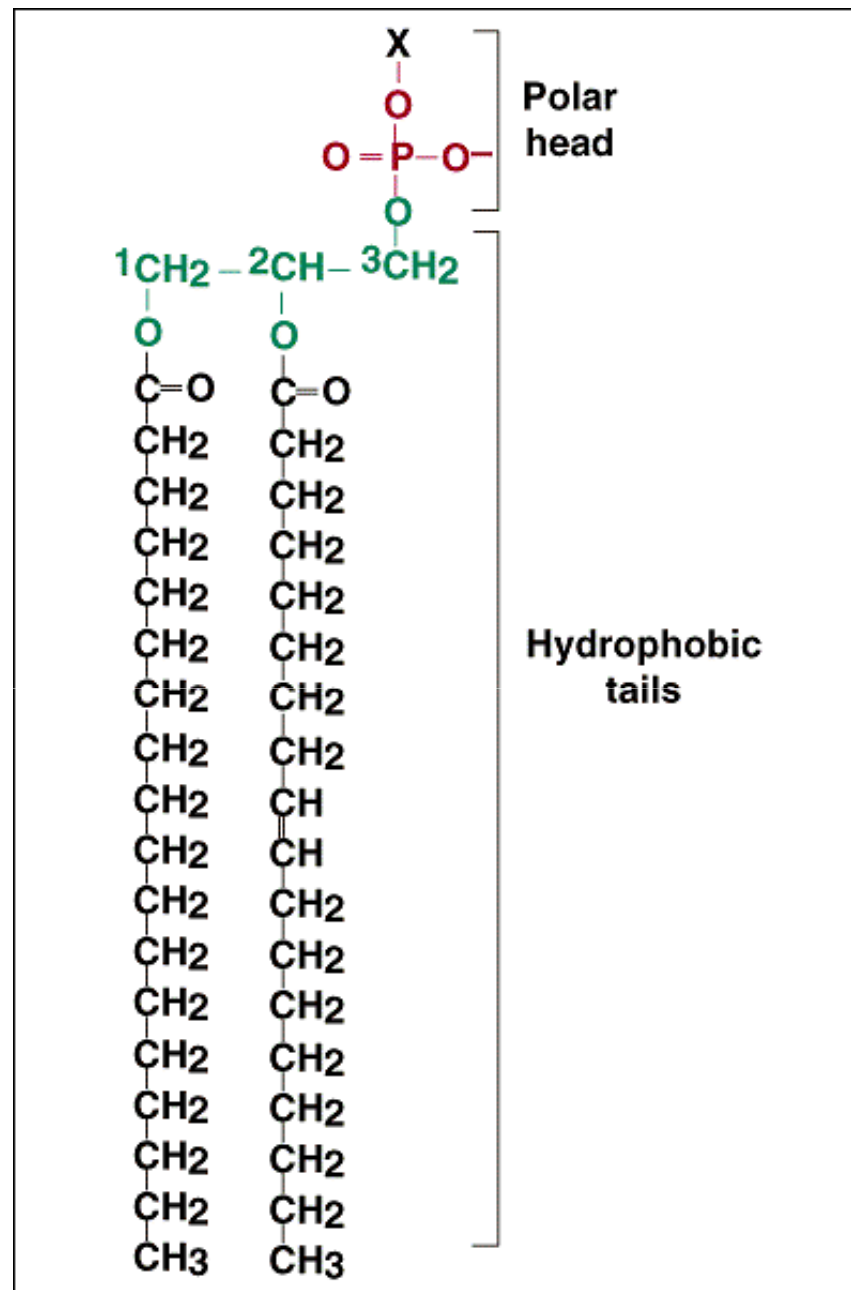
GLICEROFOSFOLIPÍDIOS

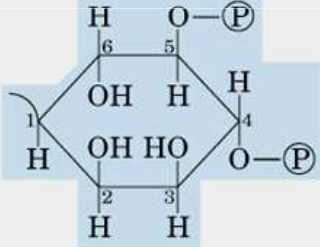
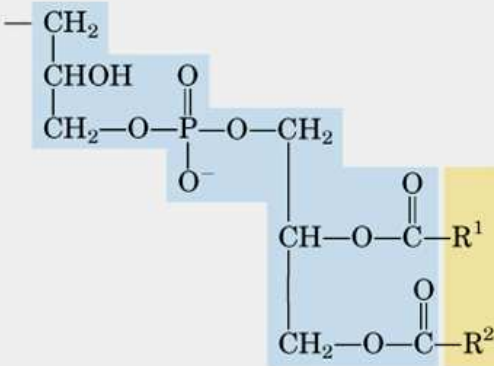
→ são os componentes principais dos lipídios de membrana nos quais um dos grupamentos álcool do glicerol está esterificado por uma molécula de ácido fosfórico, em vez de um ácido carboxílico 

ESFINGOLIPÍDIOS

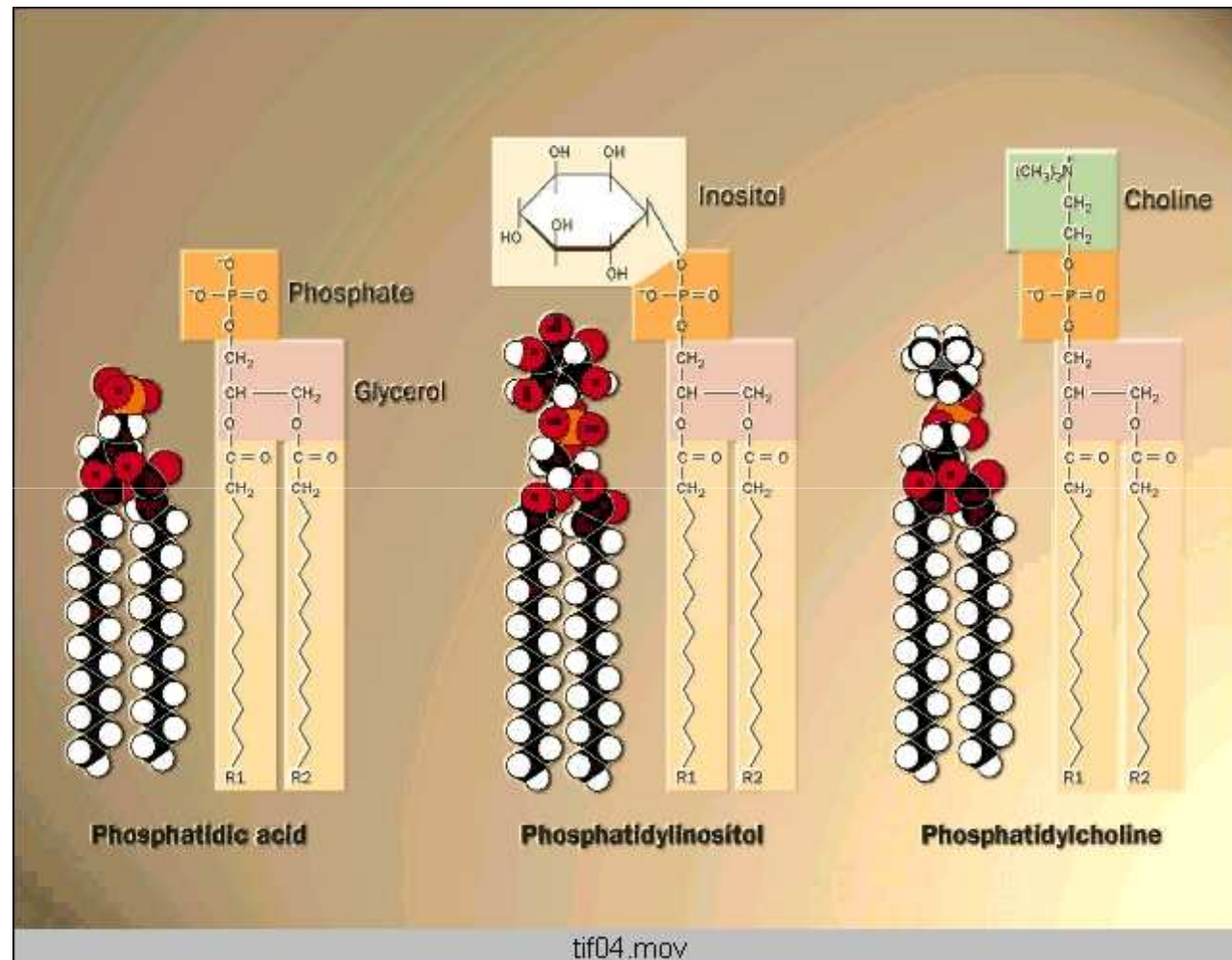
■ Os esfingolipídios também são componentes das membranas

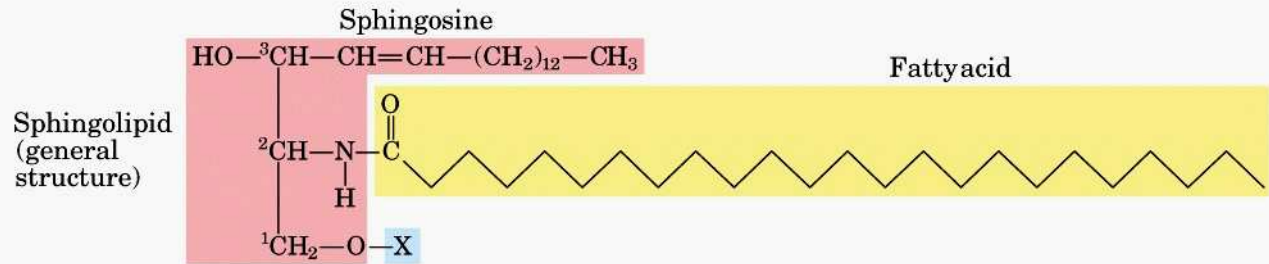
-os esfingolipídios não contêm glicerol e seu esqueleto básico é formado por um aminoálcool contendo uma longa cadeia de hidrocarbonetos 



Name of glycerophospholipid	Name of X	Formula of X	Net charge (at pH 7)
Phosphatidic acid	—	— H	−1
Phosphatidylethanolamine	Ethanolamine	— CH ₂ —CH ₂ —NH ₃ ⁺	0
Phosphatidylcholine	Choline	— CH ₂ —CH ₂ —N ⁺ (CH ₃) ₃	0
Phosphatidylserine	Serine	— CH ₂ —CH(NH ₃ ⁺)—COO [−]	−1
Phosphatidylglycerol	Glycerol	— CH ₂ —CH(OH)—CH ₂ —OH	−1
Phosphatidylinositol 4,5-bisphosphate	<i>myo</i> -Inositol 4,5-bisphosphate		−4
Cardiolipin	Phosphatidyl-glycerol		−2







Name of sphingolipid	Name of X	Formula of X
Ceramide	—	— H
Sphingomyelin	Phosphocholine	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—P—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—N}^+(\text{CH}_3)_3 \\ \\ \text{O}^- \end{array}$
Neutral glycolipids Glucosylcerebroside	Glucose	
Lactosylceramide (a globoside)	Di-, tri-, or tetrasaccharide	
Ganglioside GM2	Complex oligosaccharide	

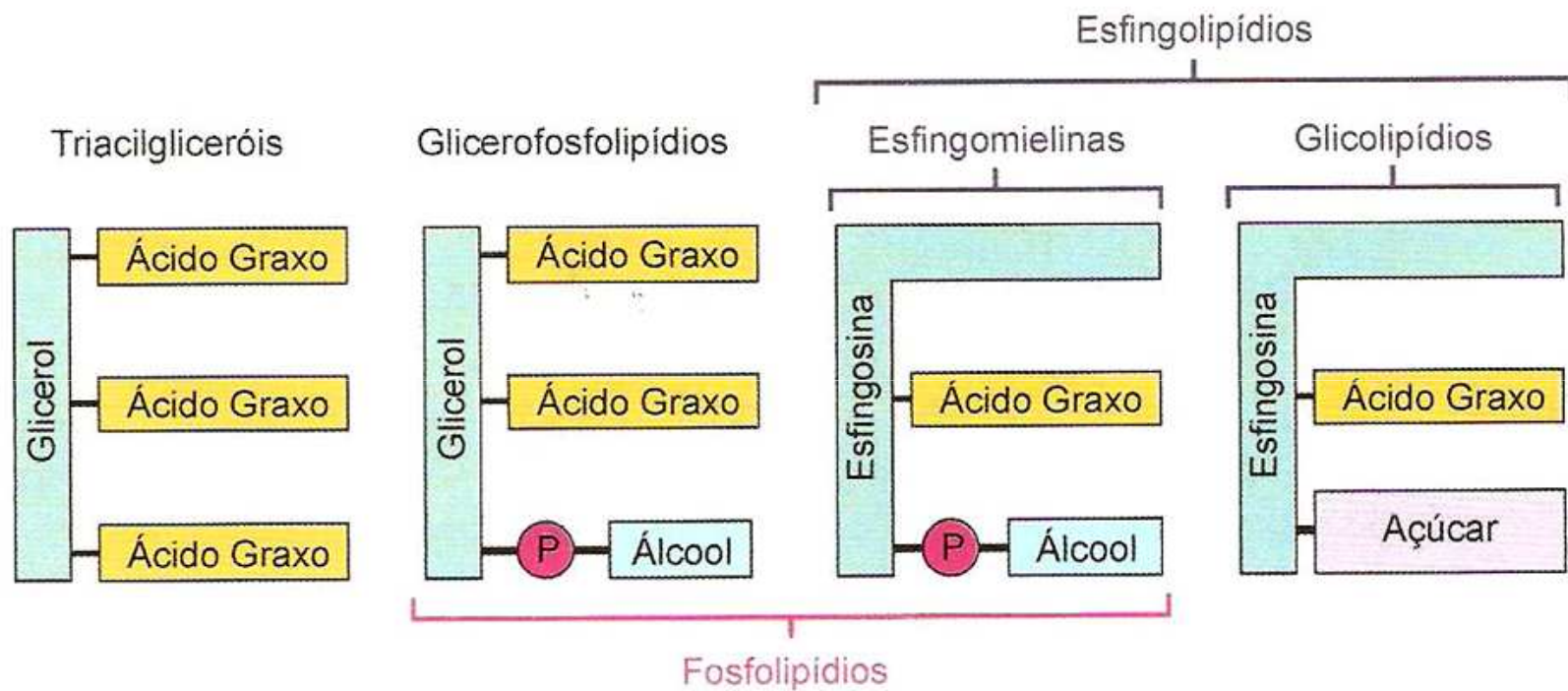
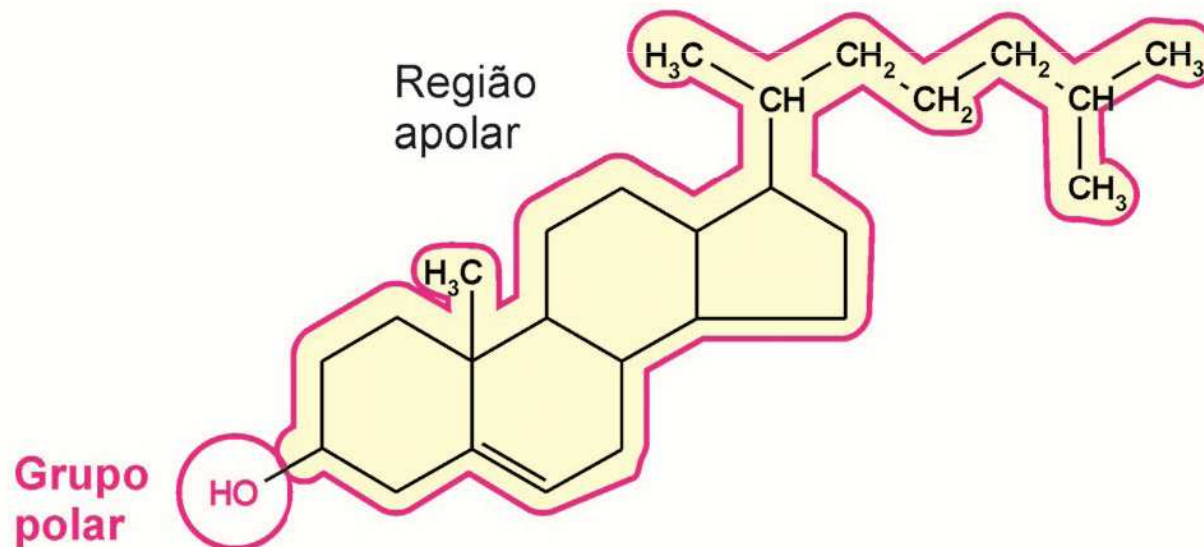


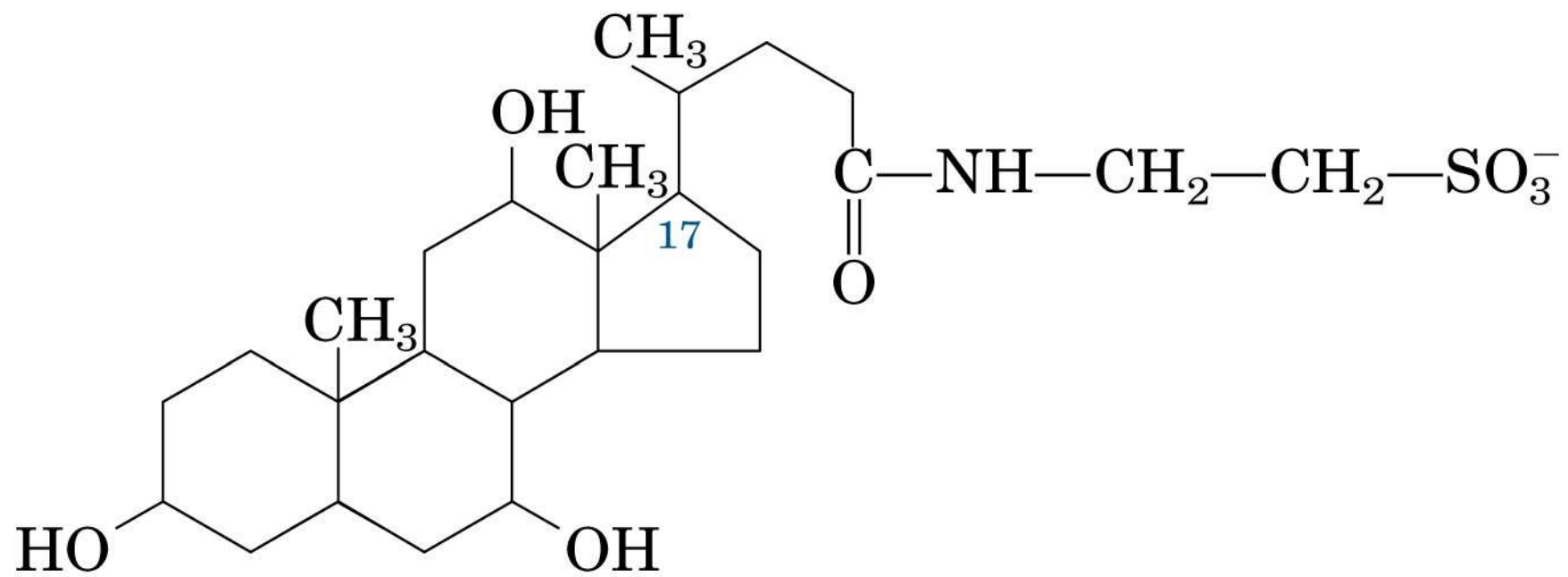
Fig. 6.6 Esquema geral dos principais lipídios que contêm ácidos graxos. P = grupo fosfato.

ESTERÓIDES

→ os esteróides são lipídios que apresentam um núcleo tetracíclico característico em sua estrutura

*o composto-chave deste grupo é o colesterol



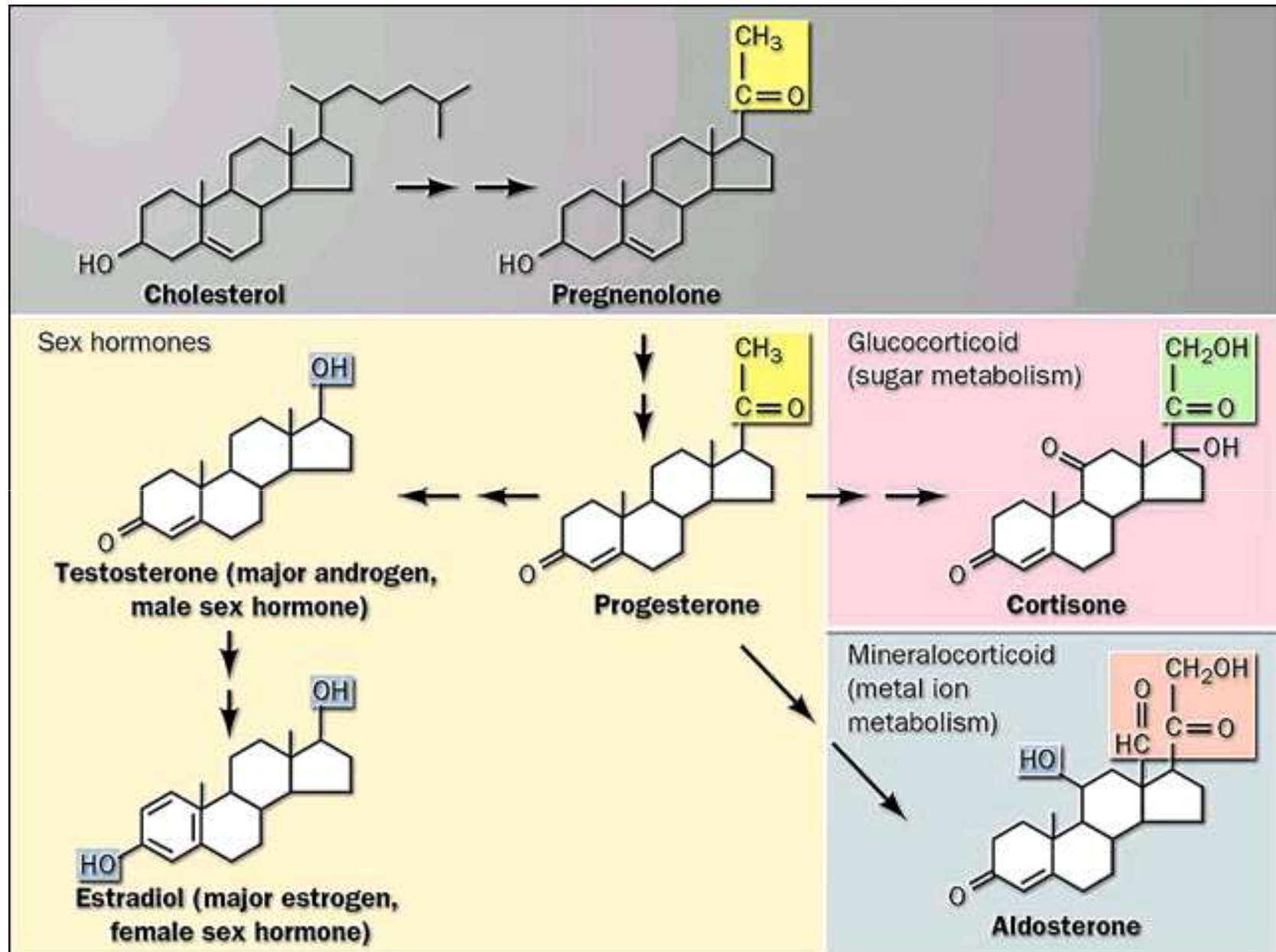


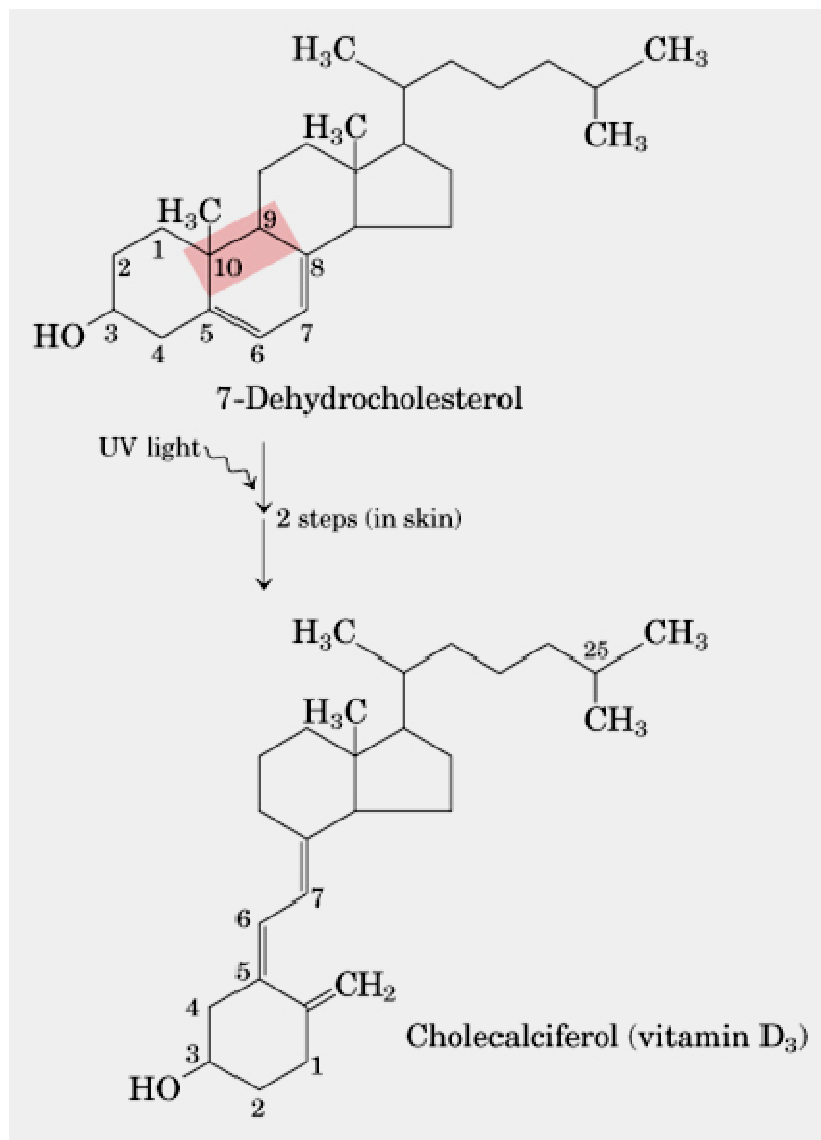
Ácido Taurocólico
(um ácido biliar)

HORMÔNIOS ESTERÓIDES

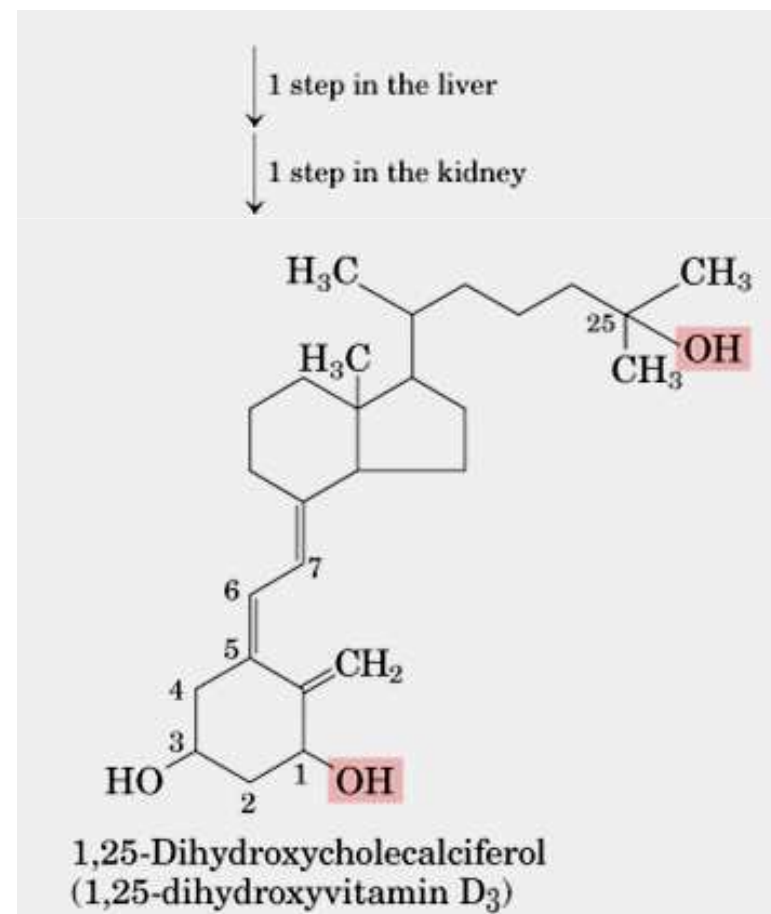
Os principais locais de síntese de hormônios esteróides são a glândula adrenal, testículos e ovário.

Os esteróides têm diferentes propriedades fisiológicas, relacionadas à espermatogênese, gestação, lactação, balanço mineral e metabolismo energético.

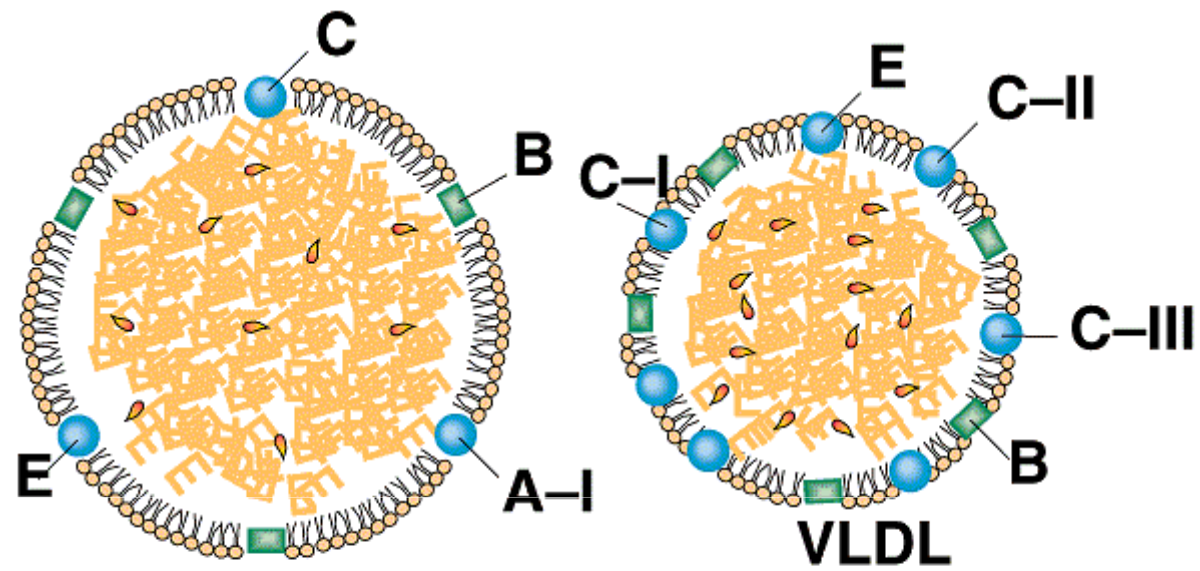




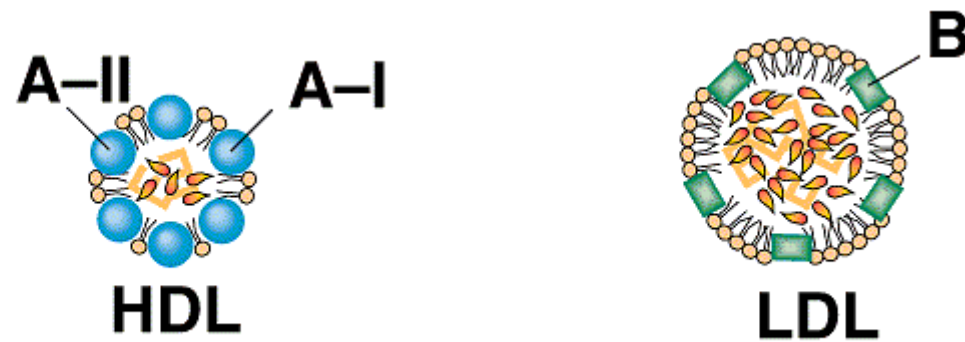
Esquema de síntese da
forma ativa da vitamina D
a partir do
7-dehidrocolesterol.



LIPOPROTEÍNAS DE TRANSPORTE



CHYLOMICRON



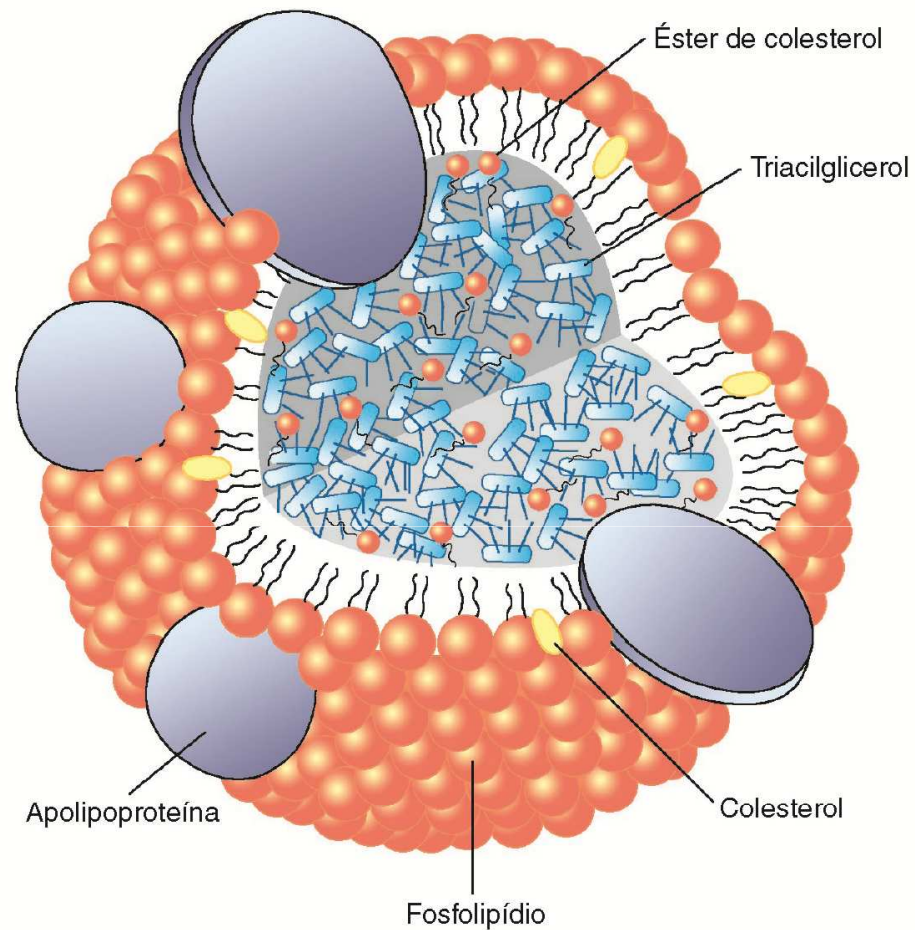


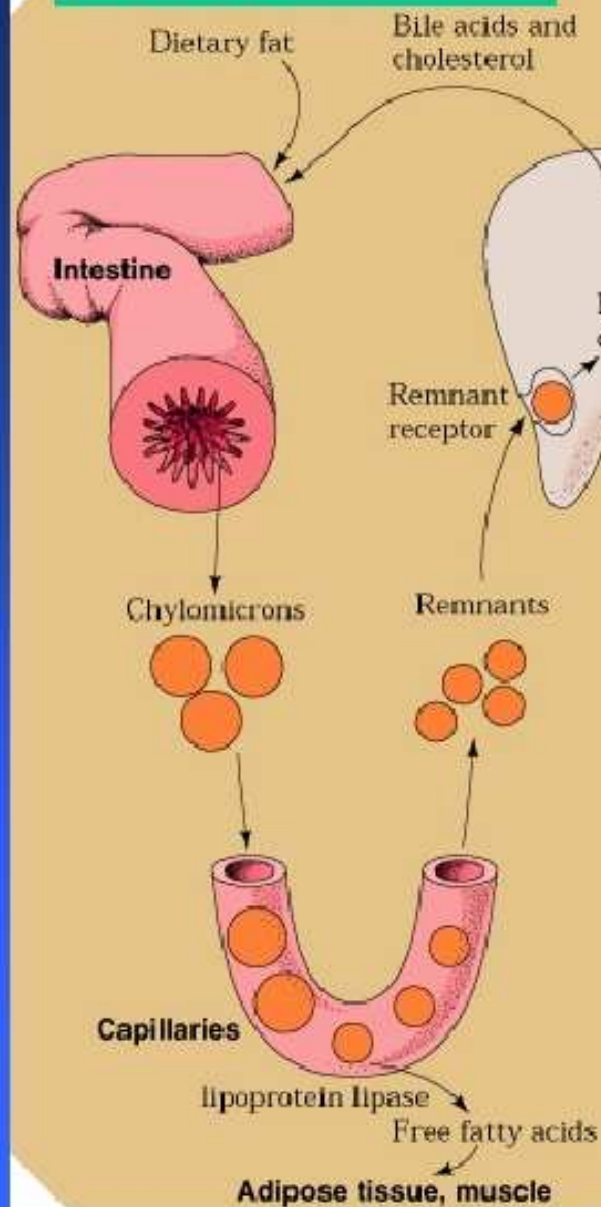
Fig. 6.13 Esquema geral das lipoproteínas plasmáticas. O modelo aplica-se a todas as classes de lipoproteínas, lembrando que elas diferem quanto à proporção entre os lipídios transportados (Tabela 6.2) e quanto ao tipo de apolipoproteína associada à monocamada periférica. Reproduzida de Ritter, P: Biochemistry – A Foundation, 1st edition. Brooks/Cole, 1996.

Tabela 6.2 Composição das principais lipoproteínas do plasma humano

Lipoproteína	Densidade (g · cm ⁻³)	Total de proteínas (%)	Total de lipídios (%)	% dos lipídios totais			
				Fosfolipídios	Colesterol	Triacilgliceróis	Ésteres de colesterol
Quilomícrons	0,90	2	98	8	2	87	4
VLDL	0,98	8	93	18	8	58	13
IDL	1,01	17	83	24	9	30	28
LDL	1,04	22	78	22	9	10	42
HDL	1,14	48	53	33	7	8	21

A composição das diferentes classes de lipoproteínas é variável, porque sofrem alterações metabólicas contínuas; os valores apresentados são a média entre os valores máximos e mínimos verificados em indivíduos normais. O diâmetro destas partículas decresce a partir de 10³ nm, nos quilomícrons, até 10 nm, nas HDL. As apolipoproteínas constituintes das diferentes lipoproteínas foram omitidas.

Exogenous



Endogenous

