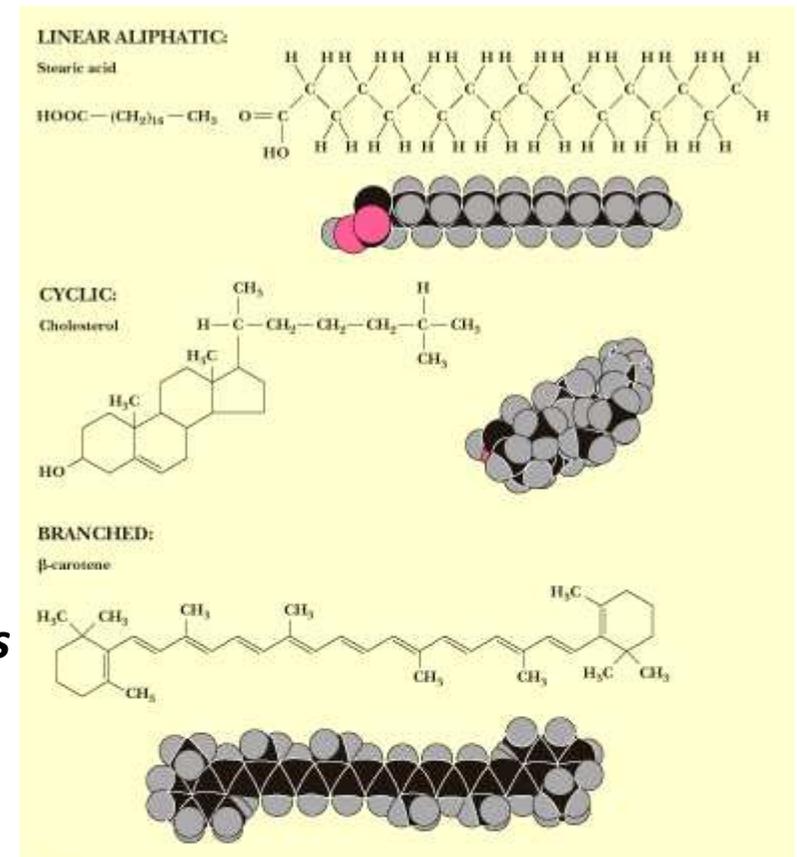


# Os Lípidos

*Os lípidos constituem um grupo heterogêneo de compostos.*

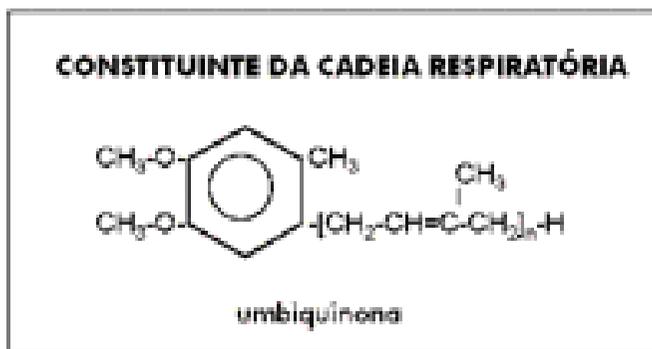
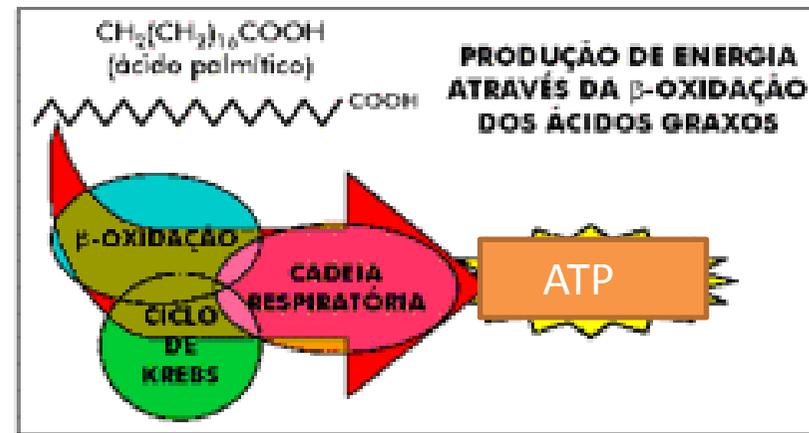
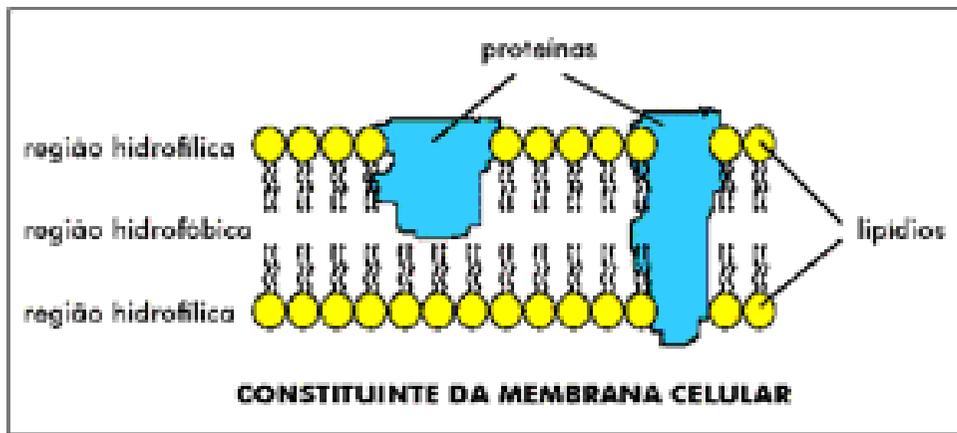
- *Têm uma característica comum, a sua reduzida solubilidade na água e a sua grande solubilidade nos solventes orgânicos, como o éter, a acetona, o álcool, o benzeno, o tetracloreto de carbono etc.*

*Muitos lípidos quando hidrolisados libertam ácidos gordos*



Maria da Glória Esquível

*Os lípidos desempenham funções biológicas de extrema importância, quer ao nível das estruturas (membranas celulares), quer como reserva energética, quer ainda, entre outras funções, como pigmentos, isolantes termicos e mensageiros celulares (hormonas).*



Vitaminas A, D, E e K

**AÇÕES METABÓLICAS ESPECIALIZADAS**

Hormônios  
Esteróides

# Classificação dos Lípidos

ácidos gordos

- saturados
- insaturados

- ácidos monocarboxílicos de **cadeia linear não ramificada**, com **número par** de átomos de carbono
- pouco frequentes na forma livre
- os saturados não têm duplas ligações
- Os insaturados têm dupla ligação com configuração *cis*

glicerolípidos  
(o álcool é o glicerol)

- acilgliceróis - monoacilgliceróis (monoglicéridos)  
(glicéridos) - diacilgliceróis (diglicéridos)  
- triacilgliceróis (triglicéridos)
- glicerofosfolípidos - diacilglicerofosfolípidos  
- plasmalogénios  
- plasmanogénios
- glicoglicerolípidos (glicolípidos) - galactolípidos

## Outros lípidos:

- **Esfingolípidos** (o álcool é a esfingosina)
- A esfingosina está ligada por uma ligação amida a um ácido gordo (forma a ceramida)
- **Esteróides, esteróis e derivados**
- **Pigmentos vegetais, vitaminas lipossolúveis, essências vegetais** (ex: mentol, limoneno, cânfora, eucaliptol)
- **Hidrocarbonetos e céridos** (ácido gordo com álcool de cadeia longa)

## Importância dos ácidos gordos

25% da calorias das dietas humanas vêm de óleos vegetais existentes nas sementes

As 4 culturas mais importantes no mundo para a produção de óleos vegetais são por ordem decrescente;

1º Soja (*Glycine max*)

2º óleo de palma - azeite-de-dendém (*Elaeis guineensis*)

3º Colza (*Brassica napus*)

4º Girassol (*Helianthus annuus*)

Os quais constituem cerca de 65% da produção mundial de óleos vegetais

Há cerca de 200 tipos diferentes de ácidos gordos mas só 4 é que são mais utilizados

o que mostra grandes possibilidades futuras de utilização na indústria alimentar :

linoleate, palmitate, laurate, and oleate.

Oleico é o ácido típico dos azeites (pode chegar a 70%)

Algas e biodiesel - *Chlamydomonas reinhardtii* ; *Ostreococcus tauri*; *Nannochloropsis* sp

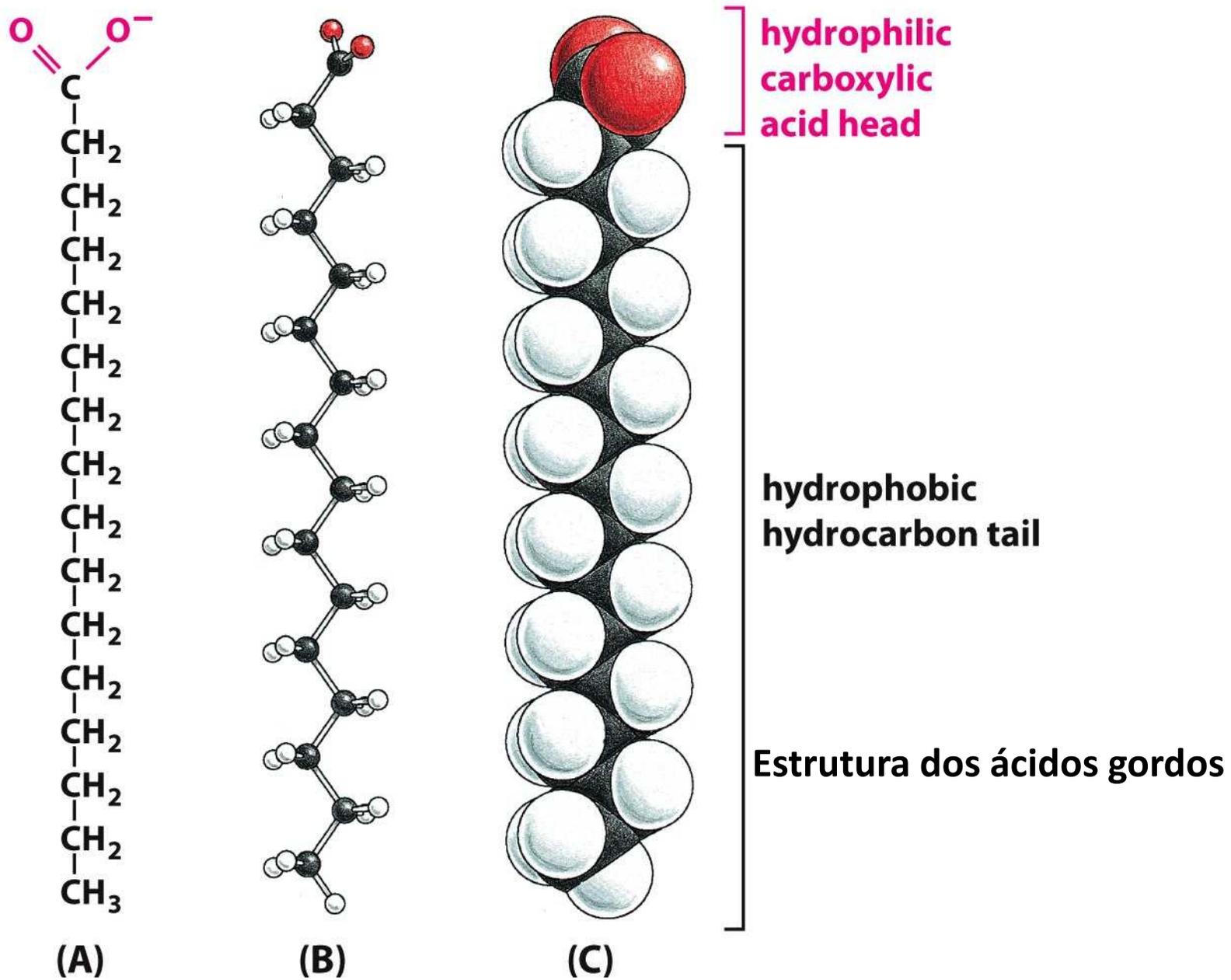
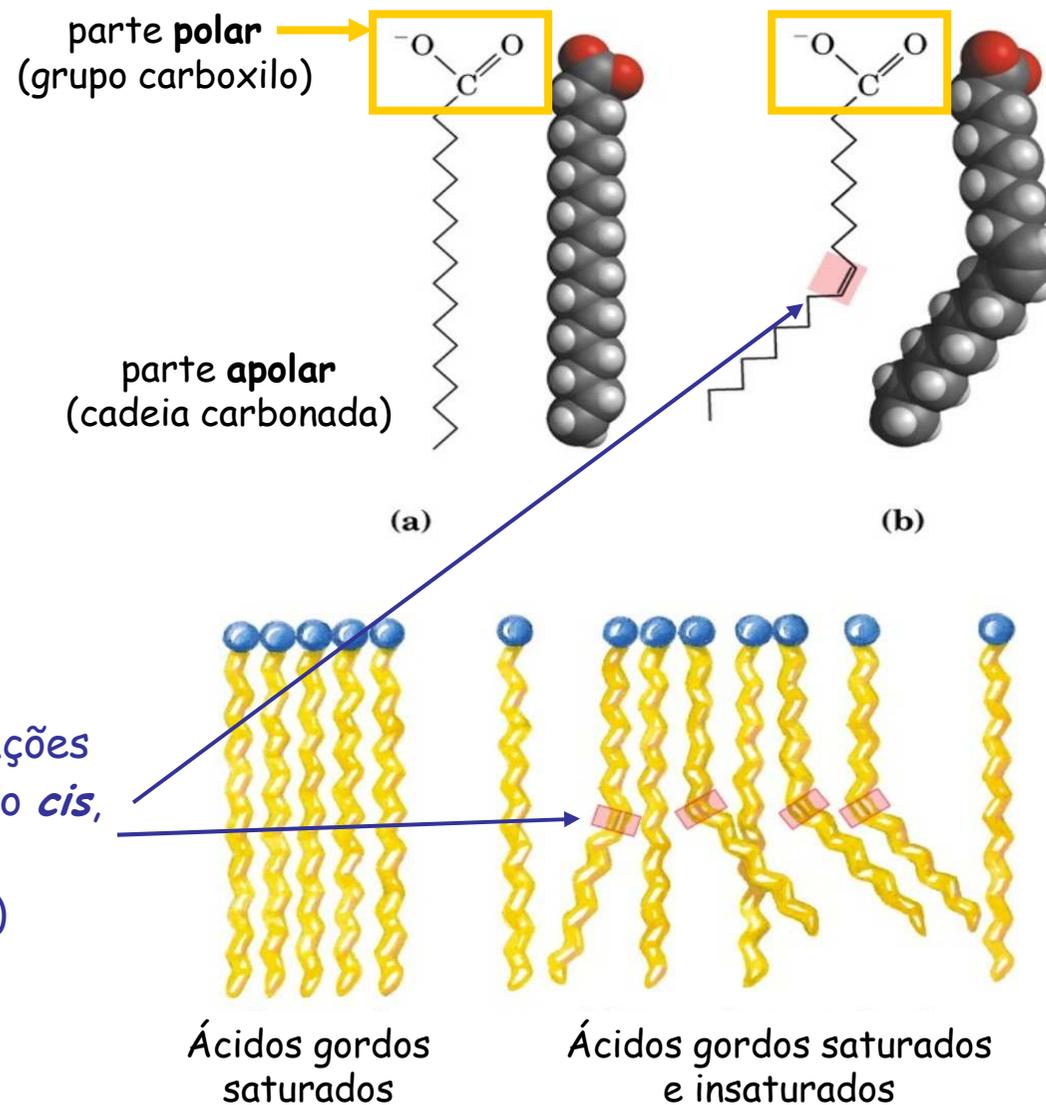


Figure 2-18 Essential Cell Biology 3/e (© Garland Science 2010)

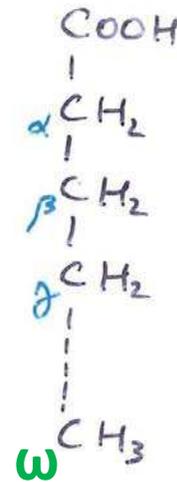
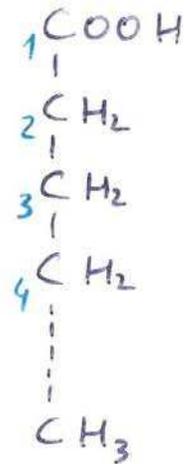
## Características estruturais dos ácidos gordos:

Ácidos monocarboxílicos alifáticos, de cadeia carbonada longa **linear** **não ramificada**, com **número par** de átomos de carbono

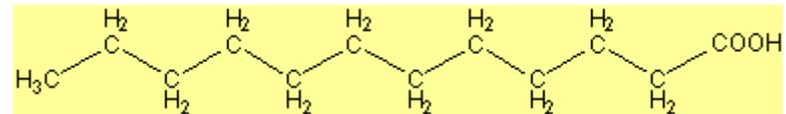
As insaturações são ligações **duplas**, com configuração **cis**, não conjugadas (nos monoinsaturados em C9)



## Nomenclatura dos átomos de carbono de um ácido gordo



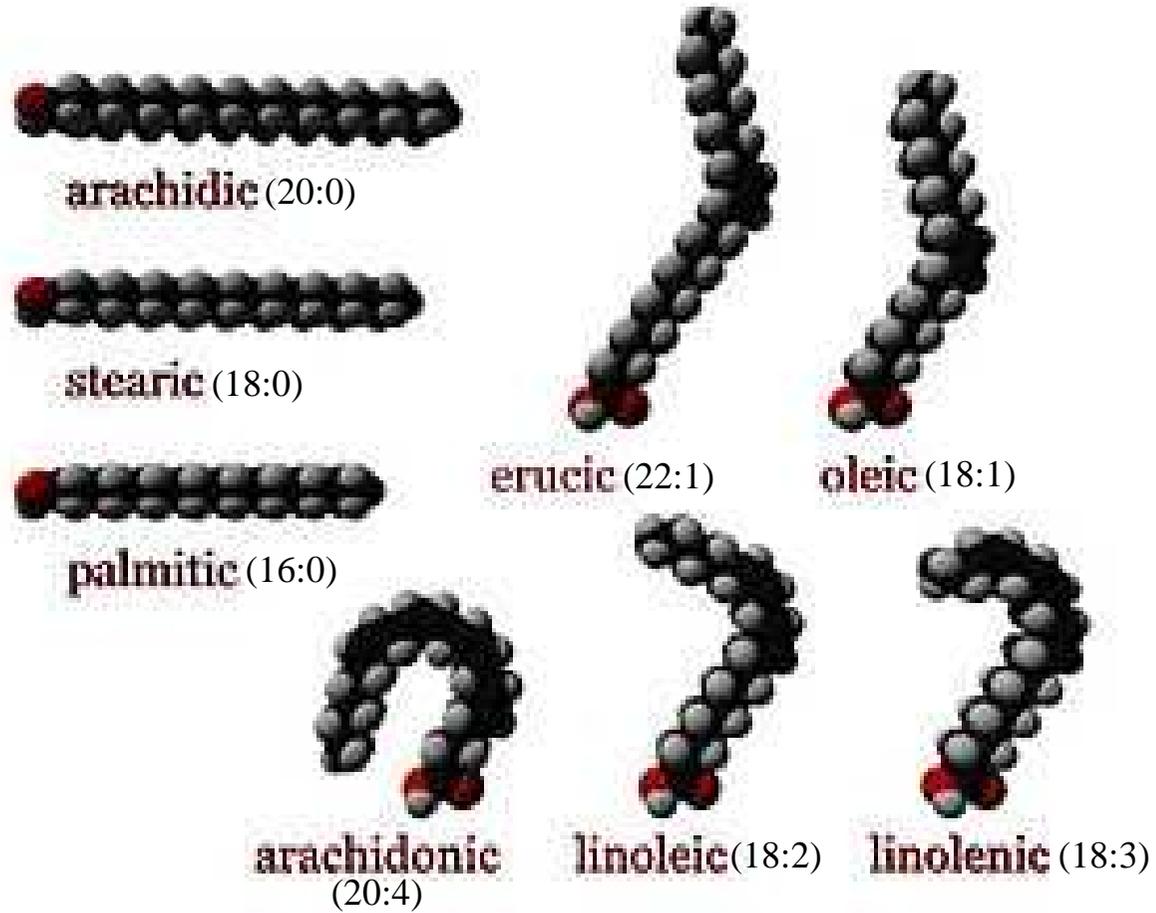
Estrutura molecular de um ácido gordo



# Características Gerais dos Ácidos Gordos que Ocorrem na Natureza

- Ocorrem raramente na forma livre;
- Contêm quase sempre um número par de átomos de carbono (normalmente entre 14 e 20), por serem sintetizados a partir de unidades em C-2;
- Os ácidos gordos podem ser saturados ou mono- ou poli - insaturados. Ligações covalentes triplas raramente ocorrem em ácidos gordos;
- Mais de metade dos ácidos gordos que ocorrem em animais, plantas e algas são mono- ou poli - insaturados; os ácidos gordos das bactérias só raramente são poli - insaturados, sendo frequentemente ramificados, hidroxilados ou contendo anéis ciclopropano;
- As ligações covalentes duplas assumem, quase sempre, uma configuração *cis*, o que impõe uma dobra rígida de 30° na cadeia carbonada do ácido gordo insaturado;
- Nos ácidos gordos insaturados, a 1ª ligação covalente dupla ocorre normalmente entre os átomos C9 e C10 contados a partir do terminal carboxílico (ou seja, uma ligação delta 9 -  $\Delta^9$ );
- Nos ácidos gordos poli-insaturados, as ligações covalentes duplas tendem a ocorrer num de cada três átomos de carbono na direcção do terminal metilo da molécula:  
-CH=CH-CH<sub>2</sub>-CH=CH-
- Nos ácidos gordos poli-insaturados, as ligações covalentes duplas quase nunca ocorrem numa forma conjugada, isto é:  
-CH=CH-CH=CH-CH=CH-

# Three dimensional representations of several fatty acids



# Regras de Nomenclatura dos Ácidos Gordos

Para todos os Ácidos Gordos (Saturados e Insaturados):

**X:Y**, em que **X= Número total de átomos de carbono;**  
**Y= Número de ligações covalentes duplas.**

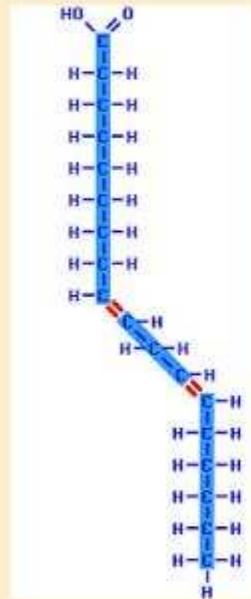
Para os Ácidos Gordos Insaturados (Localização das Ligações Duplas):

*cis/trans-Delta-x* ou *cis/trans-Δ<sup>x</sup>*, em que  
**x indica o nº da ligação C-C onde se localiza a ligação dupla, contada a partir do terminal carboxilo e *cis/trans* a configuração;**  
**No caso de ácidos gordos com mais de uma ligação covalente dupla será, por exemplo, *cis,cis-Δ<sup>9</sup>,Δ<sup>12</sup>*.**

**Omega-x** ou **ω-x**, em que  
**x indica o nº da ligação C-C onde se localiza a ligação dupla, contada a partir do carbono metílico ou ω;**  
**Por vezes, o símbolo ω é substituído pela letra n (ex. ω-6 e ω-3, ou n-6 e n-3).**

## Nomenclatura dos ácidos gordos

► ácido linoleico (C18, Com 2 duplas ligações C9 e C12)



18:2 (9,12)

18:2 n 6,

18:2 ω 6

Em abóboras,  
sementes de linho  
soja  
girassol  
grainhas de uva

ω6

São ácidos  
gordos  
essenciais

azeite

► ácido linolénico ω3

18:3 (9,12, 15)

18:3 n 3,

18:3 ω 3

Em nozes,  
milho,  
lactínios  
peixes gordos,  
algas marinhas

azeite

ác oleico ω9 não é essencial mas importante na integração do metabolismo

13

<http://br.youtube.com/watch?v=QfUyljQLOnM>

A nomenclatura dos ácidos gordos é feita pela substituição do nome do hidrocarboneto com o mesmo número de carbonos na cadeia pelo sufixo **oico**

Exemplo :

Hidrocarboneto

ácido gordo

**Hexano** (6 C)

ácido hexanóico

**Decano** (10 C)

ácido decanóico

**Dodecano** (12C)

ácido dodecanóico

**Hexadecano** (16C)

ácido hexadecanóico

**Octadecano** (18C)

ácido octadecanóico

**Eicosano**(20C)

ácido eicosanóico

**O nome sistemático do ácido graxo vem do hidrocarboneto correspondente**

<b>Nome descritivo</b>	<b>Nome sistemático</b>	<b>Átomos de carbono</b>	<b>Duplas ligações</b>	<b>Posições das duplas ligações (Delta )</b>	<b>Classe de Ag Poliinsaturado</b>
<b>Palmitico</b>	<b>Hexadecanóico</b>	<b>16</b>	<b>0</b>	<b>-</b>	<b>-</b>
<b>Palmitoleico</b>	<b>Hexadecenóico</b>	<b>16</b>	<b>1</b>	<b>9</b>	<b>ômega -7</b>
<b>Estearico</b>	<b>Octadecanóico</b>	<b>18</b>	<b>0</b>	<b>-</b>	<b>-</b>
<b>Oleico</b>	<b>Octadecenóico</b>	<b>18</b>	<b>1</b>	<b>9</b>	<b>ômega -9</b>
<b>Linoleico</b>	<b>Octadecadienóico</b>	<b>18</b>	<b>2</b>	<b>9, 12</b>	<b>ômega -6</b>
<b>Linolênico</b>	<b>Octadecatrienóico</b>	<b>18</b>	<b>3</b>	<b>9, 12, 15</b>	<b>ômega -3</b>
<b>Aracdônico</b>	<b>Eicosatetraenóico</b>	<b>20</b>	<b>4</b>	<b>5, 8, 11, 14</b>	<b>ômega -6</b>

## Most commonly-occurring saturated fatty acids are:

Common name	IUPAC name	Chemical structure	Abbr.	Melting point (°C)
<a href="#"><u>Butyric</u></a>	Butanoic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	C4:0	-8
<a href="#"><u>Caproic</u></a>	Hexanoic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	C6:0	-3
<a href="#"><u>Caprylic</u></a>	Octanoic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	C8:0	16-17
<a href="#"><u>Capric</u></a>	Decanoic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	C10:0	31
<a href="#"><u>Lauric</u></a>	Dodecanoic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	C12:0	44.2
<a href="#"><u>Myristic</u></a>	Tetradecanoic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	C14:0	52
<a href="#"><u>Palmitic</u></a>	Hexadecanoic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	C16:0	63.1
<a href="#"><u>Stearic</u></a>	Octadecanoic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	C18:0	69.6
<a href="#"><u>Arachidic</u></a>	Eicosanoic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$	C20:0	75.4
<a href="#"><u>Behenic</u></a>	Docosanoic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$	C22:0	81
<a href="#"><u>Lignoceric</u></a>	Tetracosanoic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$	C24:0	84.2

[Acetic acid](#) Etanoic acid  $\text{CH}_3\text{COOH}$  C2:0

## Omega-9 Omega-9 fatty acids, mono- and polysaturated

Common name	Lipid name	Chemical name
<u>Oleic acid</u> <sup>†</sup>	18:1 ( $\omega$ -9)	<i>cis</i> -9-octadecenoic acid
<u>Eicosenoic acid</u> <sup>†</sup>	20:1 ( $\omega$ -9)	<i>cis</i> -11-eicosenoic acid
<u>Mead acid</u>	20:3 ( $\omega$ -9)	<i>all-cis</i> -5,8,11-eicosatrienoic acid
<u>Erucic acid</u> <sup>†</sup>	22:1 ( $\omega$ -9)	<i>cis</i> -13-docosenoic acid
<u>Nervonic acid</u> <sup>†</sup>	24:1 ( $\omega$ -9)	<i>cis</i> -15-tetracosenoic acid
<sup>†</sup> <u>Monounsaturated</u>		

## Omega-6 Omega-6 fatty acids

Common name	Lipid name	Chemical name
<u>Linoleic acid</u>	18:2 ( $\omega$ -6)	<i>all-cis</i> -9,12-octadecadienoic acid
<u><math>\gamma</math>-linolenic acid (GLA)</u>	18:3 ( $\omega$ -6)	<i>all-cis</i> -6,9,12-octadecatrienoic acid
<u>Eicosadienoic acid</u>	20:2 ( $\omega$ -6)	<i>all-cis</i> -11,14-eicosadienoic acid
<u>Dihomo-<math>\gamma</math>-linolenic acid (DGLA)</u>	20:3 ( $\omega$ -6)	<i>all-cis</i> -8,11,14-eicosatrienoic acid
<u>Arachidonic acid (AA)</u>	20:4 ( $\omega$ -6)	<i>all-cis</i> -5,8,11,14-eicosatetraenoic acid
<u>Docosadienoic acid</u>	22:2 ( $\omega$ -6)	<i>all-cis</i> -13,16-docosadienoic acid
<u>Adrenic acid</u>	22:4 ( $\omega$ -6)	<i>all-cis</i> -7,10,13,16-docosatetraenoic acid
<u>Docosapentaenoic acid (Osbond acid)</u>	18:2 ( $\omega$ -6)	<i>all-cis</i> -4,7,10,13,16-docosapentaenoic acid

## Omega-3

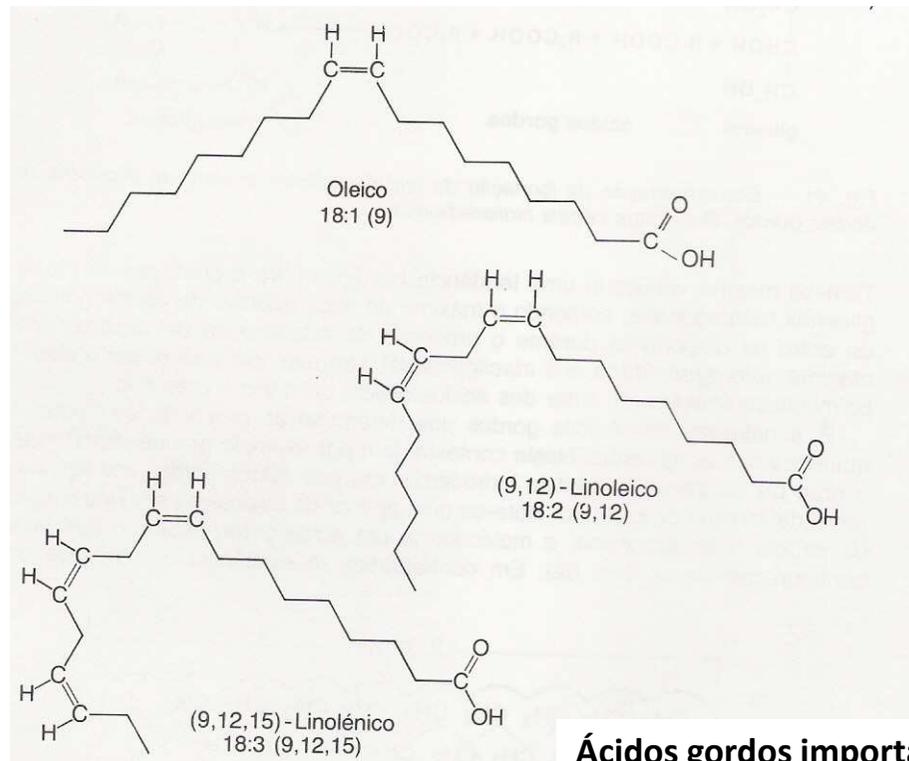
## Omega-3 fatty acids

Common name	Lipid name	Chemical name
	16:3 ( $\omega$ -3)	<i>all-cis</i> 7,10,13-hexadecatrienoic acid
<u><a href="#">α-Linolenic acid (LNA)</a></u>	18:3 ( $\omega$ -3)	<i>all-cis</i> -9,12,15-octadecatrienoic acid
<u><a href="#">Stearidonic acid</a></u>	18:4 ( $\omega$ -3)	<i>all-cis</i> -6,9,12,15,-octadecatetraenoic acid
<u><a href="#">Eicosatetraenoic acid</a></u>	20:4 ( $\omega$ -3)	<i>all-cis</i> -8,11,14,17-eicosatetraenoic acid
<u><a href="#">Eicosapentaenoic acid (EPA)</a></u>	20:5 ( $\omega$ -3)	<i>all-cis</i> -5,8,11,14,17-eicosapentaenoic acid
<u><a href="#">Docosapentaenoic acid (DPA, Clupanodonic acid)</a></u>	22:5 ( $\omega$ -3)	<i>all-cis</i> -7,10,13,16,19-docosapentaenoic
<u><a href="#">Docosahexaenoic acid (DHA)</a></u>	22:6 ( $\omega$ -3)	<i>all-cis</i> -4,7,10,13,16,19-docosahexaenoic acid
	24:5 ( $\omega$ -3)	<i>all-cis</i> -4,7,10,13,16,19-docosahexaenoic acid
<u><a href="#">Nisinic acid</a></u>	24:6 ( $\omega$ -3)	<i>all-cis</i> -6,9,12,15,18,21-tetracosenoic acid

Table of Fatty Acids				
Acid Name	Structure	Melt Point	Graphic	Chime
<b>SATURATED</b>				
Lauric	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	+44	<a href="#">Graphic</a>	<a href="#">Chime</a>
Palmitic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	+63	.	<a href="#">Chime</a>
Stearic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	+70	<a href="#">Graphic</a>	<a href="#">Chime</a>
<b>UNSATURATED</b>				
Oleic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	+16	<a href="#">Graphic</a>	<a href="#">Chime</a>
Linoleic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_2(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	-5	<a href="#">Graphic</a>	<a href="#">Chime</a>
Linolenic	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	-11		<a href="#">Chime</a>
Arachi-donic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_4(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	-50	<a href="#">Graphic</a>	<a href="#">Chime</a>

Plantas sensíveis ao frio têm uma elevada percentagem de ácidos gordos saturados, as membranas tendem a “solidificar” num estado semi-cristalino a temperaturas baixas. Lípido das membranas de plantas resistentes ao frio têm uma maior proporção de ácidos gordos insaturados do que as plantas sensíveis ao frio.

# ácidos gordos



**Ácidos gordos importantes nas sementes**

# Lípidos

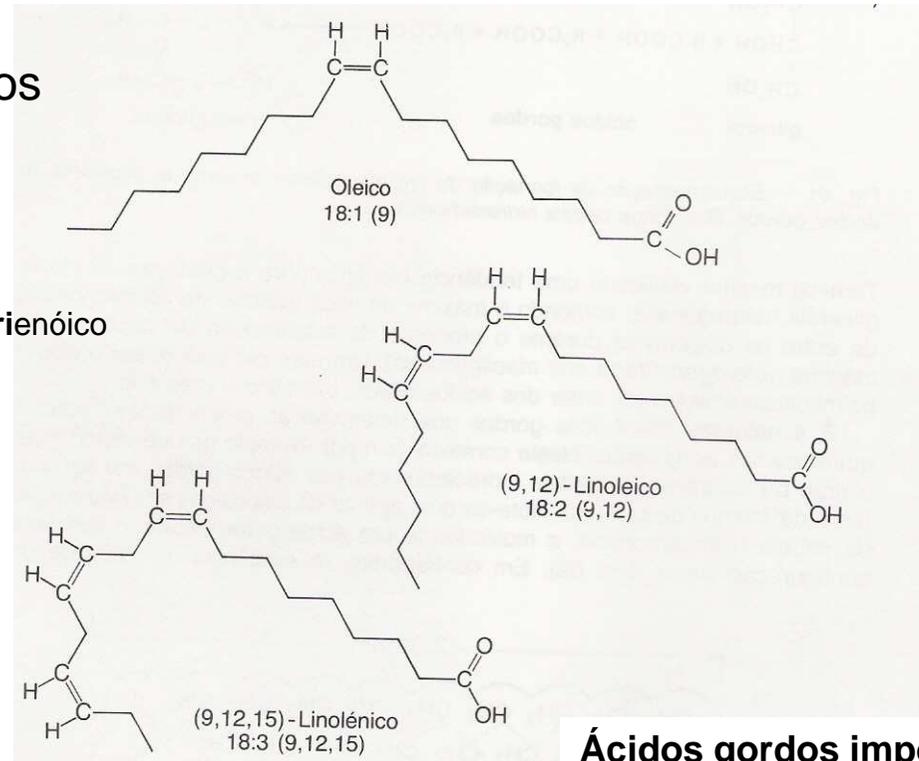
## Mais comuns acilgliceróis (triglicéridos)

acilgliceróis : Glicerol + ácidos gordos

Ácido oleico - ácido *cis*-9-octadecenóico

Ácido linoleico - ácido *cis,cis*-9,12-octadecadienóico

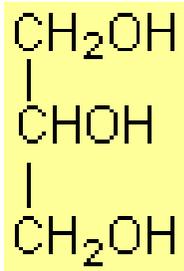
Ácido linolénico – ácido *cis,cis,cis*-9,12,15-octadecatrienóico



**Ácidos gordos importantes nas sementes**

# Nutrição

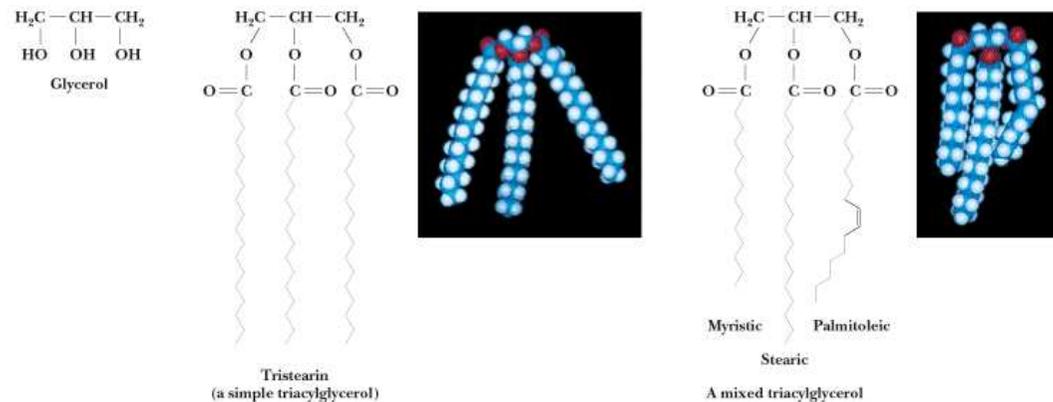
- O Homem e os mamíferos podem sintetizar, facilmente, ácidos gordos saturados ou mono-insaturados com uma ligação covalente dupla na posição  $\omega$ -9.
- Contudo, Homem e mamíferos não contêm as enzimas necessárias para introduzir ligações covalentes duplas em ácidos gordos para além dos carbonos 9 ou 10, ou seja, nas posições  $\omega$ -3 e  $\omega$ -6.
- Assim, os ácidos gordos  $\omega$ -3 e  $\omega$ -6 são essenciais para o Homem e têm de ser fornecidos na dieta alimentar. Foram até já designados por vitamina F (do Inglês *Fatty acids*).
- O corpo humano consegue sintetizar todos os ácidos gordos de que necessita excepto o ácido linoleico (LA,  $\omega$ -6, 18:2;  $\Delta^9, \Delta^{12}$ ) e o ácido  $\alpha$ -linolénico (LNA,  $\omega$ -3, 18:3;  $\Delta^9, \Delta^{12}, \Delta^{15}$ ), amplamente difundidos nos óleos vegetais (ex: azeite).
- Além destes, os óleos dos peixes contêm os ácidos gordos  $\omega$ -3 de cadeia mais comprida:
  - Ácido eicosapentanóico, EPA,  $\omega$ -3, 20:5; *all-cis*- $\Delta^5, \Delta^8, \Delta^{11}, \Delta^{14}, \Delta^{17}$ ;
  - Ácido docosa-hexanóico, DHA,  $\omega$ -3, 22:6; *all-cis*- $\Delta^4, \Delta^7, \Delta^{10}, \Delta^{13}, \Delta^{16}, \Delta^{19}$ ;
  - Ácido docosapentanóico, DPA,  $\omega$ -3, 22:5; *all-cis*- $\Delta^7, \Delta^{10}, \Delta^{13}, \Delta^{16}, \Delta^{19}$ .O nosso corpo consegue, embora apenas parcialmente, converter o LNA nestes ácidos  $\omega$ -3 de cadeia mais comprida.



O glicerol é um tri-álcool com três carbonos. É solúvel na água e insolúvel ou pouco solúvel nos solventes orgânicos.

Ao ser esterificado por ácidos gordos, o glicerol dá origem aos glicéridos

Garrett & Grisham: Biochemistry, 2/e  
Figure 8.3



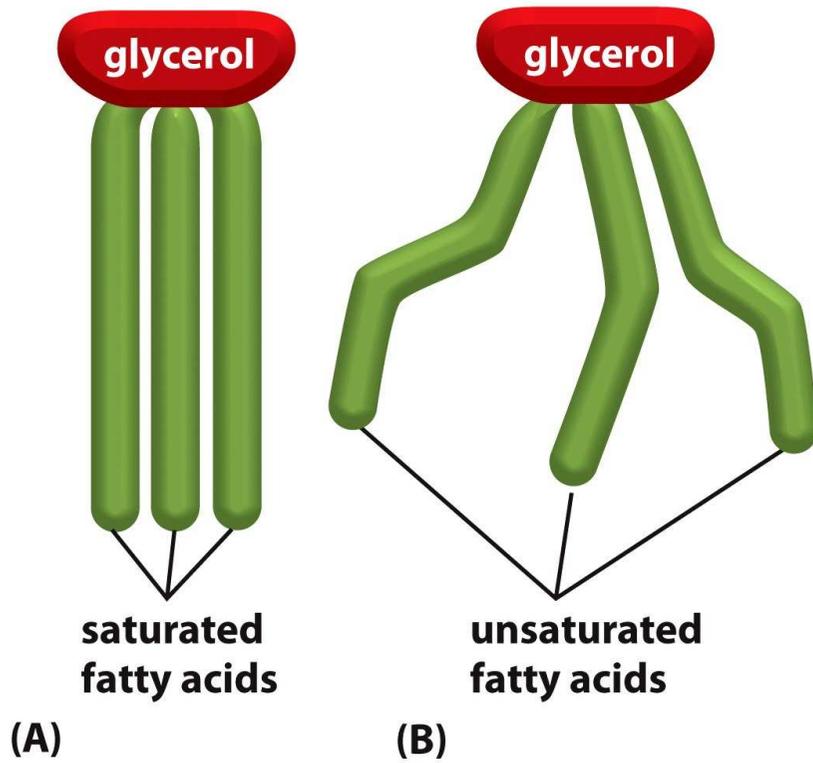


Figure 2-19 Essential Cell Biology 3/e (© Garland Science 2010)

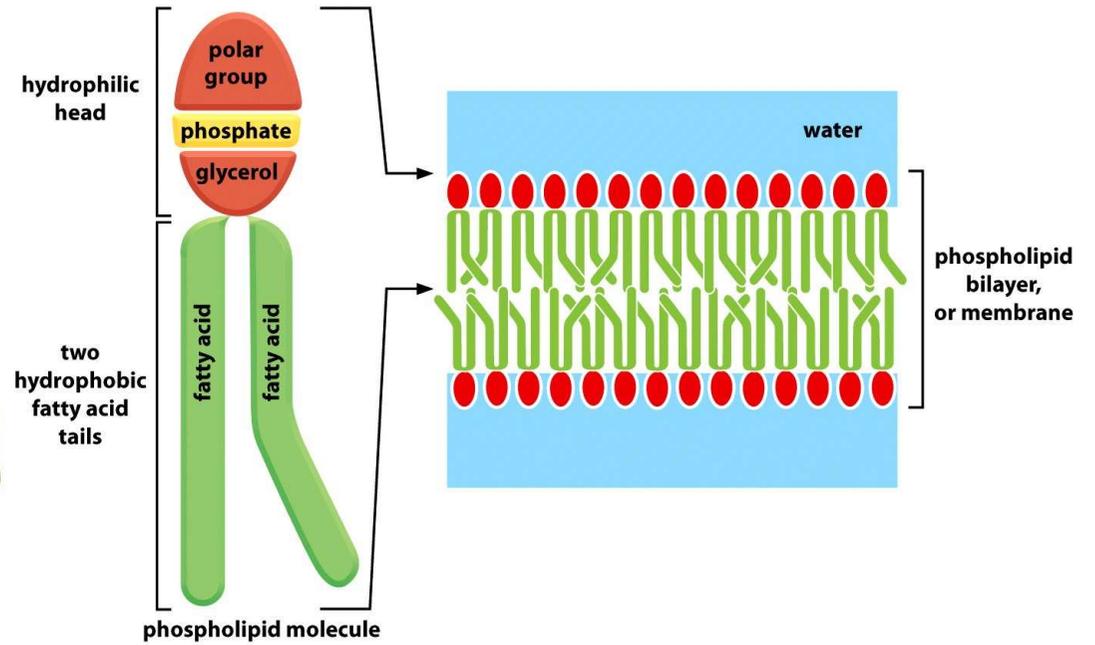


Figure 2-20 Essential Cell Biology 3/e (© Garland Science 2010)

## Triglicéridos em óleos e gorduras:

São formados por esterificação



reacção entre um **álcool** (glicerol) e um **ácido** (ácido gordo)

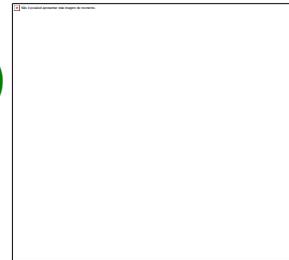
- Monoacilgliceróis
- Diacilgliceróis
- Triacilgliceróis

Os acilgliceróis por **hidrólise** originam **glicerol** e **ácidos gordos**:

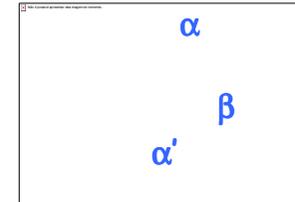
- hidrólise enzimática (lipases)
- hidrólise química (ácida, alcalina)

## Características estruturais dos triglicéridos (acilgliceróis):

-monoacilgliceróis (monoglicéridos)

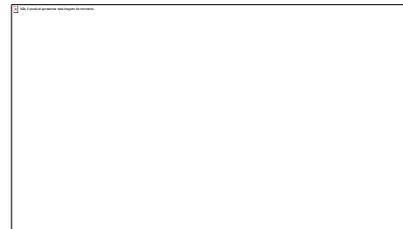


1-monoacilglicerol



2-monoacilglicerol

-diacilgliceróis (diglicéridos)

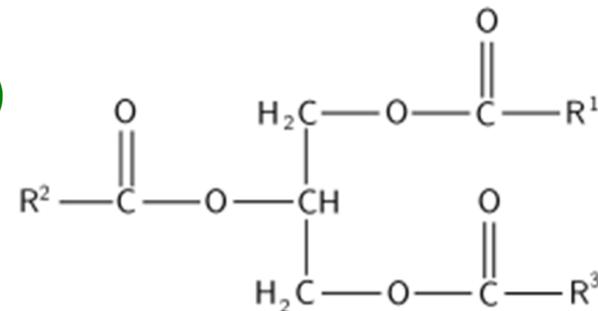


1,2-diacilglicerol



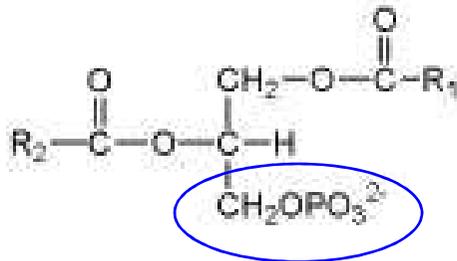
1,3-diacilglicerol

-triacilgliceróis (triglicéridos)

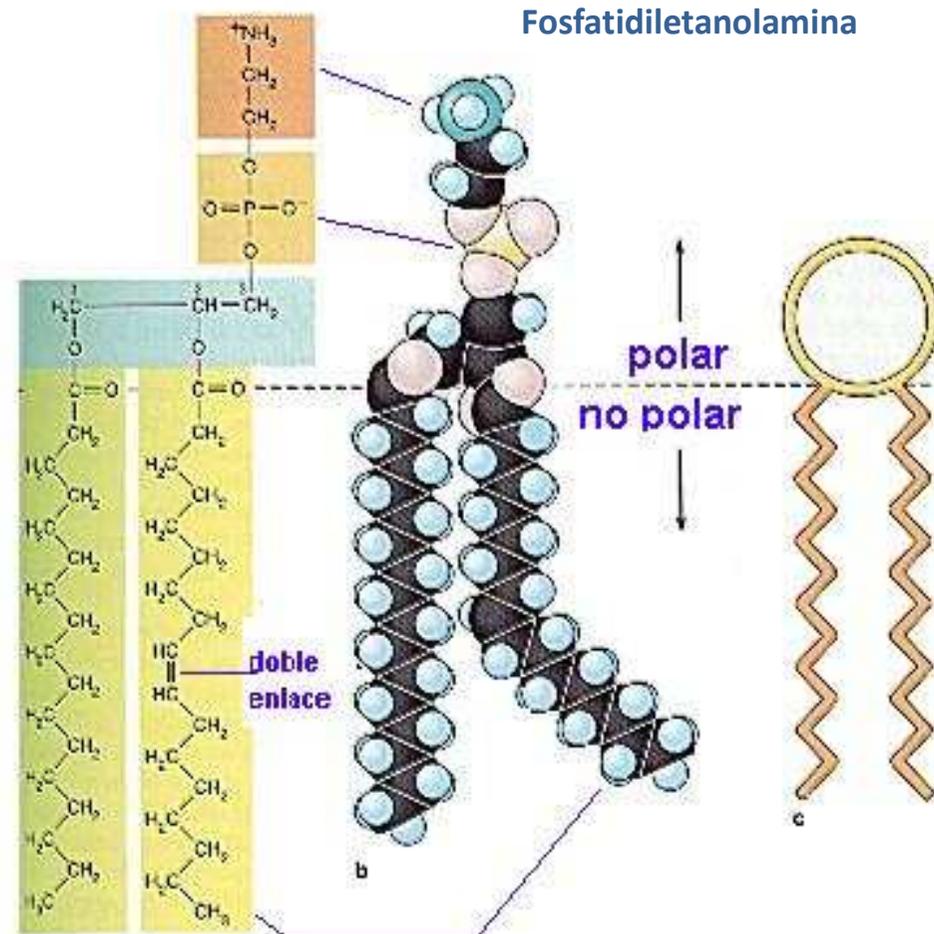


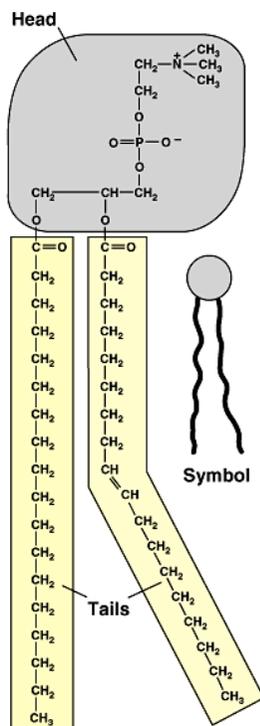
## Características estruturais dos glicerofosfolípidos (fosfolípidos):

São derivados do ácido fosfatídico:



(2-diacilglicerol, o glicerol é esterificado com 2 ácidos gordos e um grupo  $\text{PO}_3^{2-}$ )





Copyright © 2003 Pearson Education, Inc., publishing as Benjamin Cummings.

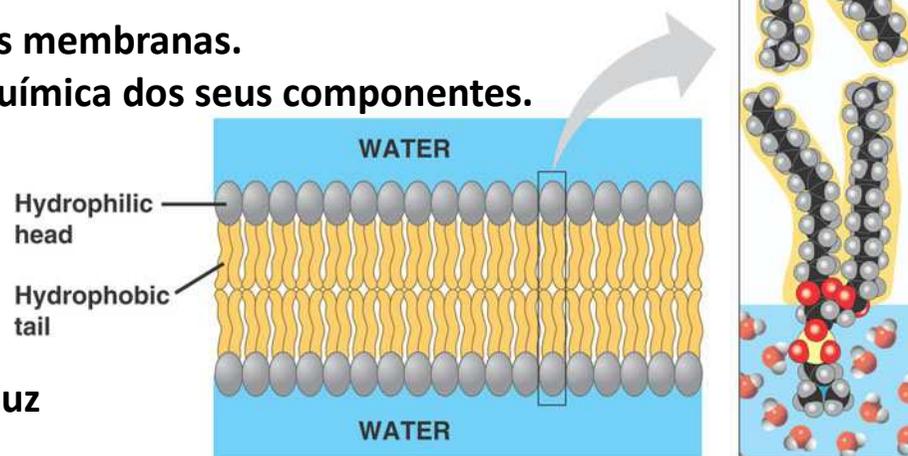
## Os lípidos da membrana

Os lípidos da membrana são fosfolípidos que contêm uma extremidade hidrofílica (extremidade polar) e uma extremidade hidrofóbica (extremidade não polar).

Os lípidos organizam-se nas membranas biológicas em camada bimolecular.

Os lípidos apresentam enorme mobilidade nas membranas.

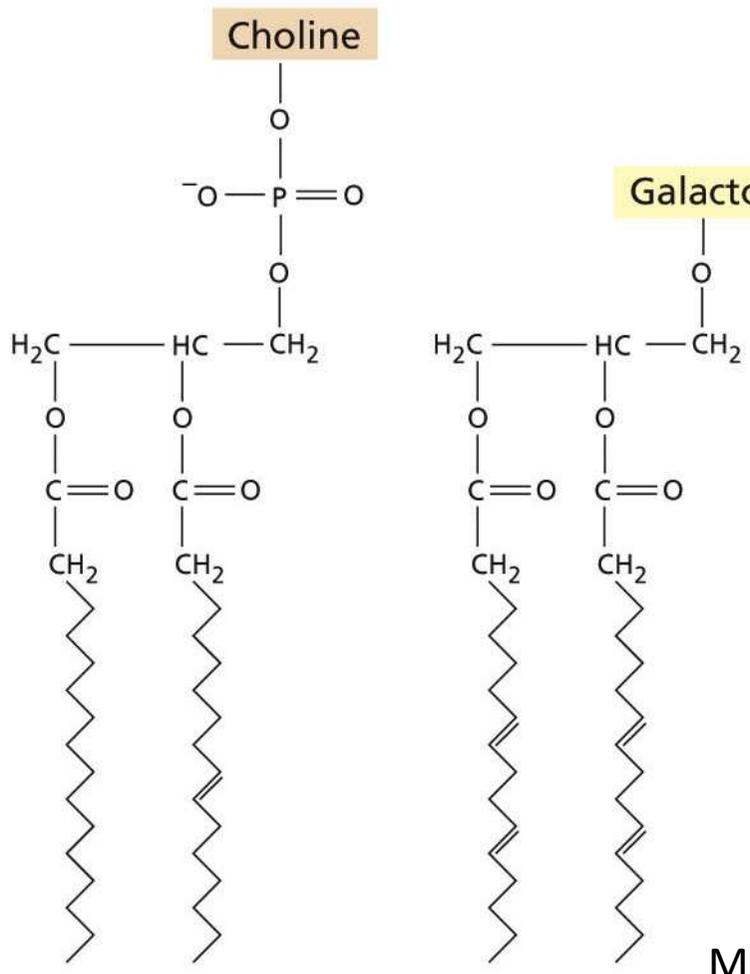
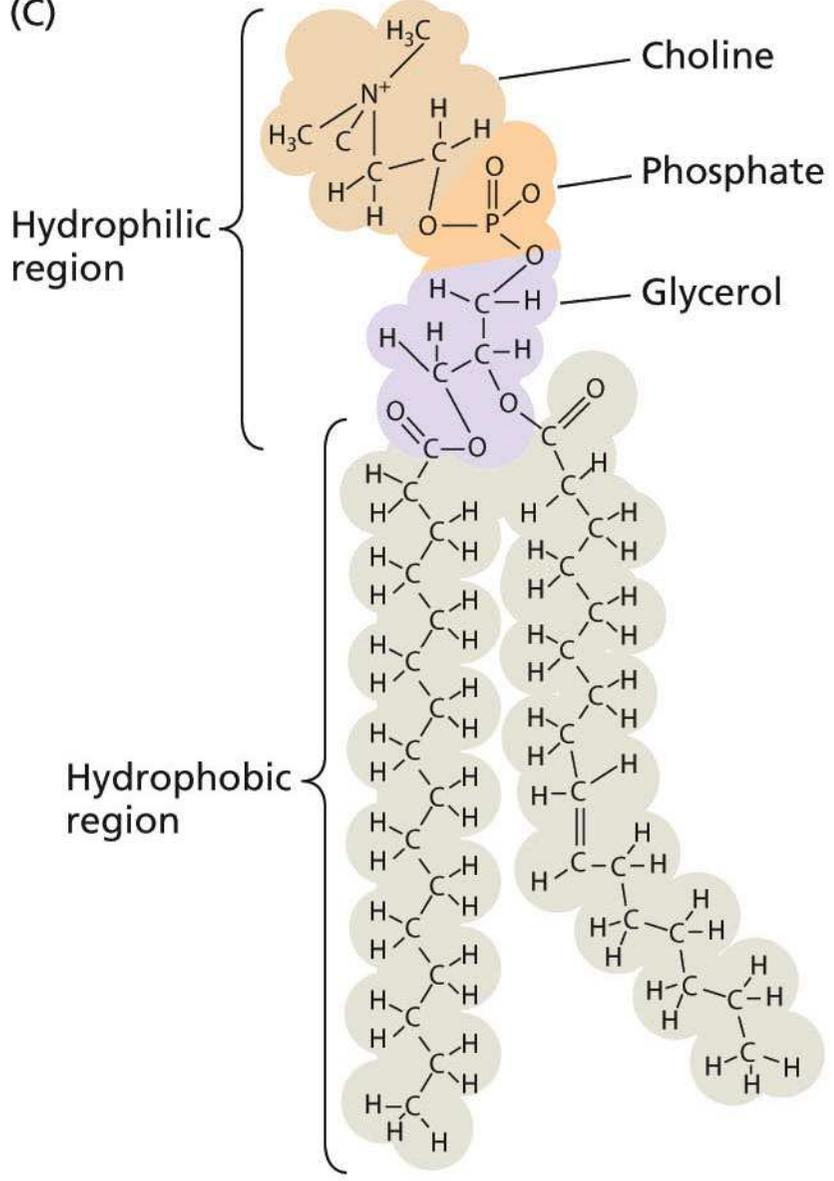
A fluidez da bicamada depende da natureza química dos seus componentes.



Exemplo Um aumento do colesterol produz diminuição na fluidez.

A temperatura também altera a fluidez.

(C)



MGDG

Phosphatidylcholine

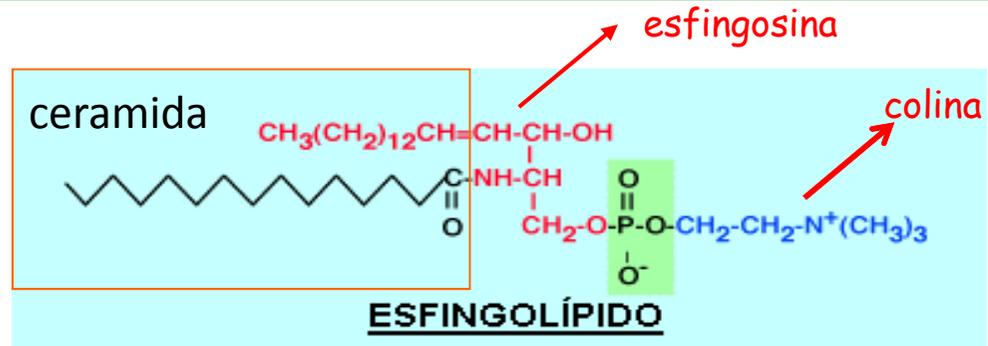
Phosphatidylcholine

Monogalactosyldiacylglycerol

## Capítulo 4: Metabolismo dos Lípidos

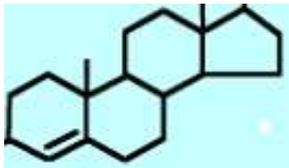
### Características estruturais dos

**Esfingolípidos:** o núcleo de todos os esfingolípidos é a ceramida, ou seja uma molécula de esfingosina ligada por uma ligação amida a um ácido gordo

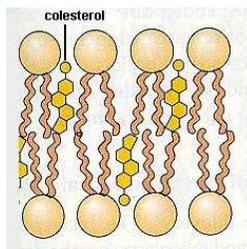


## Características estruturais dos esteróis e esteróides:

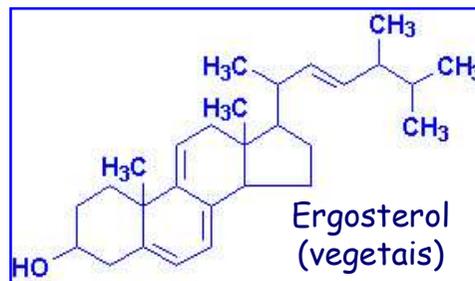
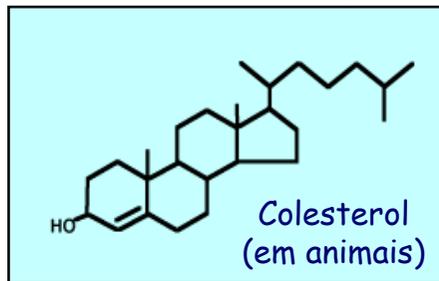
### Esteróides



Núcleo ciclopentano-fenantreno



### Esteróis (esteróides hidroxilados)





## Características estruturais de vitaminas lipossolúveis:

