

LÍPIDEOS

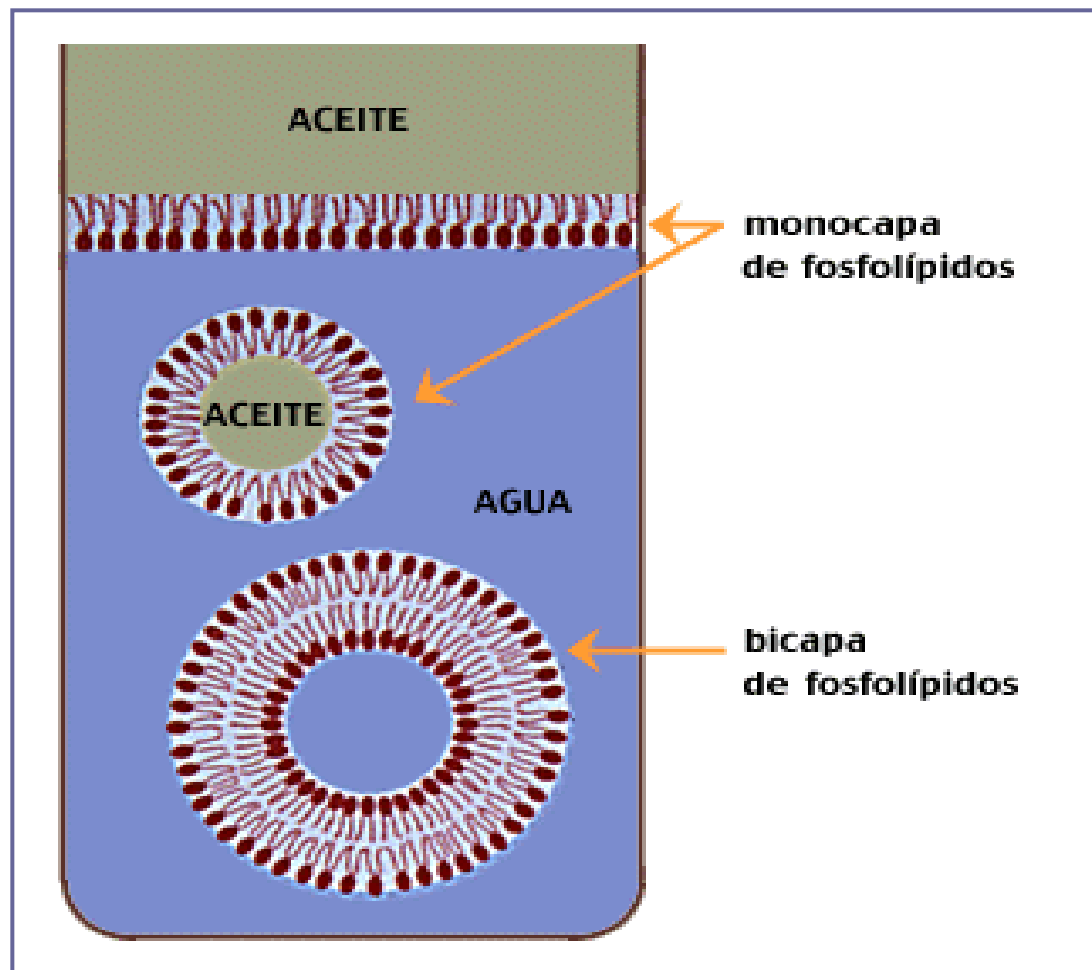
Conjunto muito heterogêneo de biomoléculas cuja característica distintiva, porém não exclusiva em geral, é sua **insolubilidade** em água.

- São formados basicamente por C e H
- A diferença de proteínas, polissacarídeos e ácidos nucleicos, os lipídeos não são polímeros.
- São moléculas pequenas com forte tendência a associar-se com outras (Ex.: glicolipídeos, lipoproteínas, etc.).
- São solúveis em solventes orgânicos (éter, clorofórmio, benzeno, etc.). Sua baixa solubilidade em água se deve a sua estrutura hidrocarbonada.



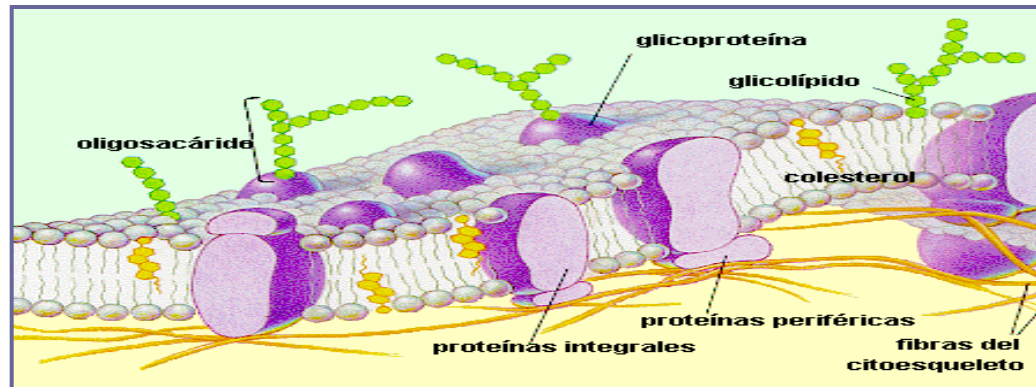
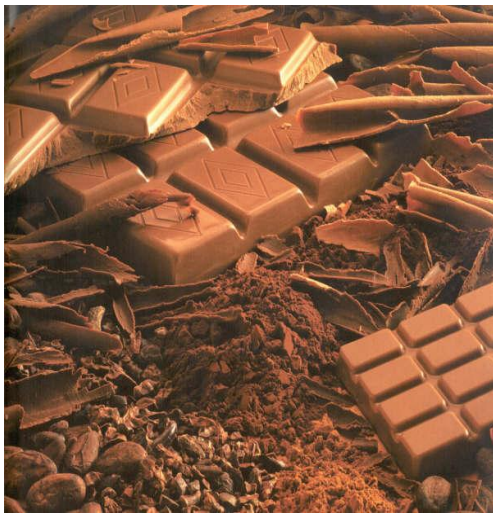
CARACTERÍSTICAS GERAIS.

As substâncias anfipáticas como os lipídeos, quando se encontram em meio aquoso dão lugar a formação de ***micelas***, ***monocamadas*** ou ***bicamadas***.



FUNÇÕES DOS LIPÍDEOS.

- 1. Função Energética.**
- 2. Função Estrutural.**
- 3. Função Informativa.**



CLASSIFICAÇÃO.

Lipídeos relacionados com ácidos graxos e Lipídeos não relacionados com ácidos graxos.

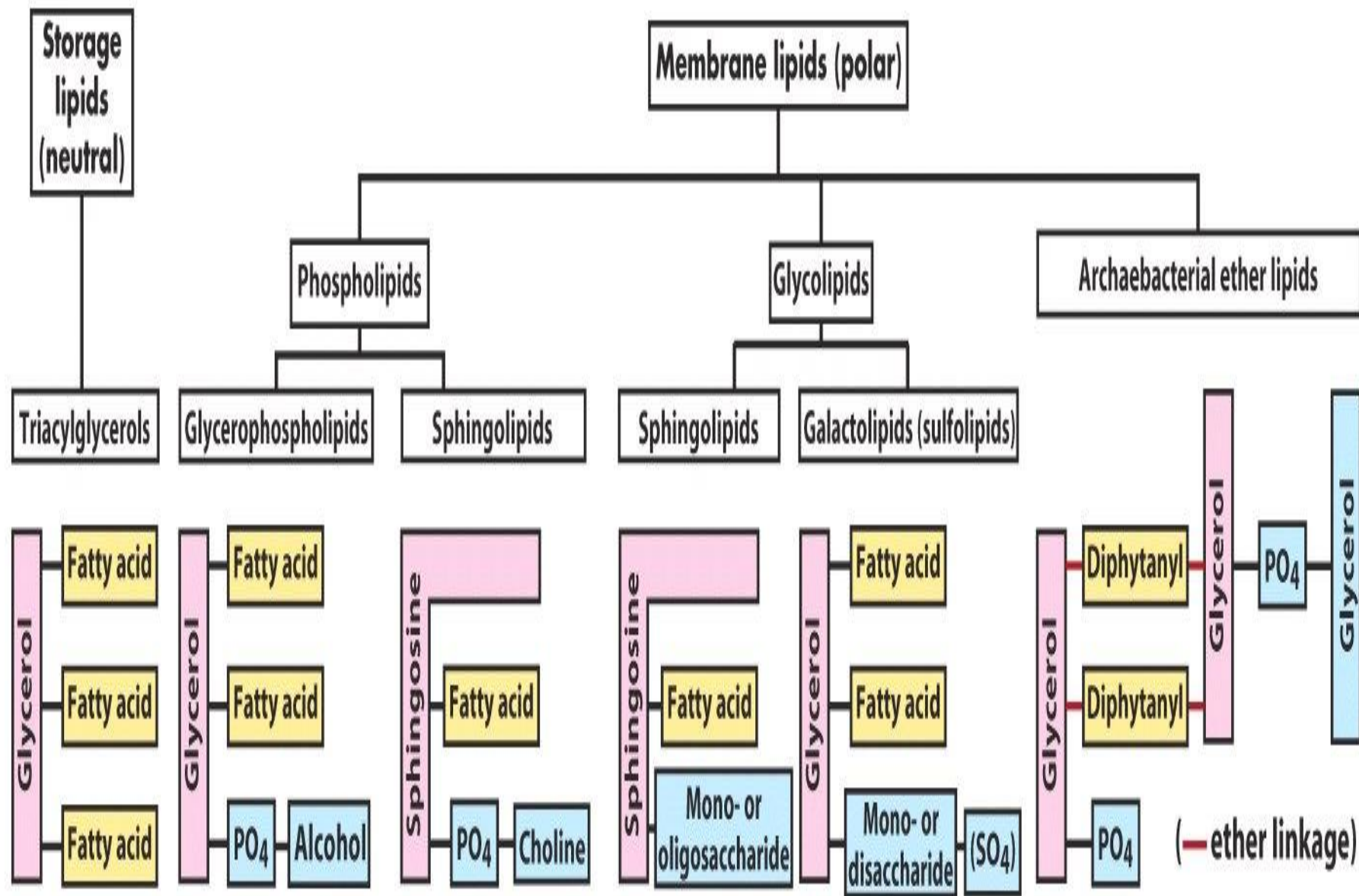
Lipídeos relacionados com Ácidos Graxos (saponificáveis) :

 Simples : Acilglicerídeos e Ceras.

 Complexos : Fosfolipídeos e Glucolipídeos.

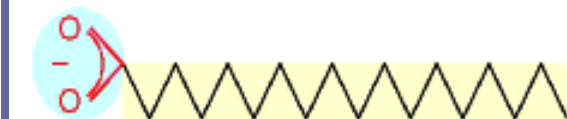
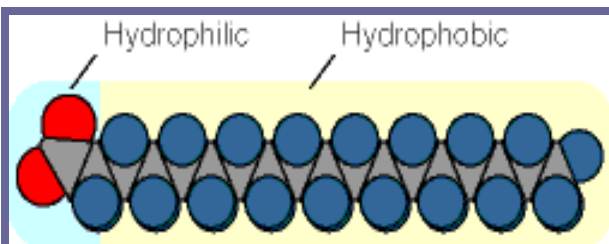
Lipídeos não relacionados com Ácidos Graxos (não saponificáveis) :

 Terpenos, Esteróides e Prostaglandinas.

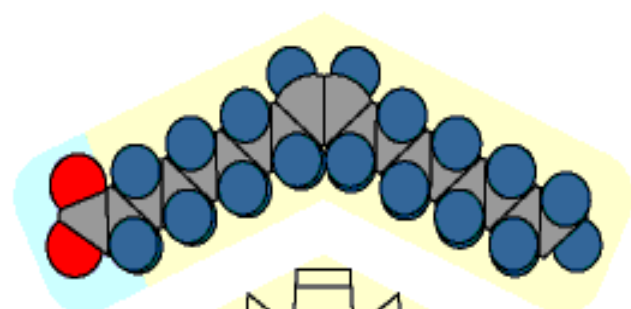


ÁCIDOS GRAXOS.

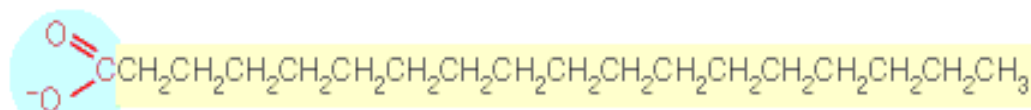
Ácido Oleico (18 C) e Ácido Esteárico (18 C).



(a) Stearate ion



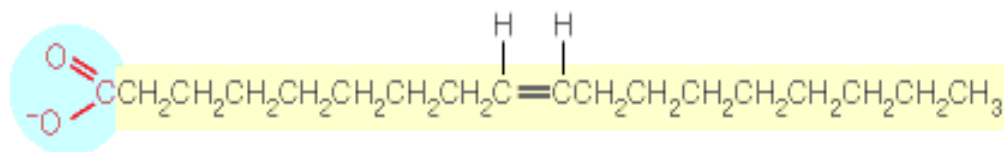
(b) Oleate ion



Polar head group

Hydrocarbon tail

Stearate ion



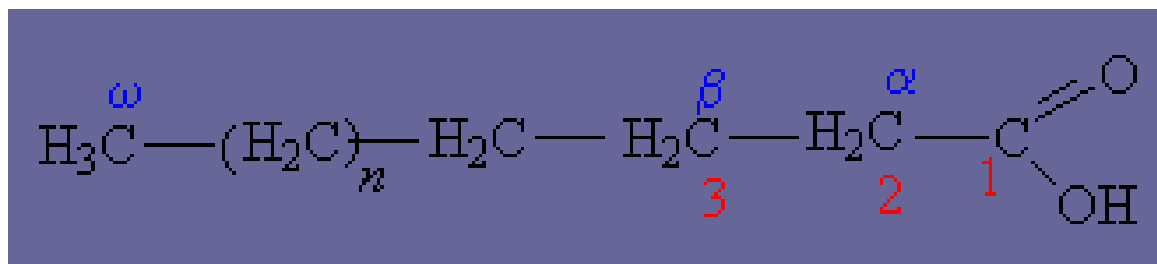
Oleate ion

(c) Formulas

ÁCIDOS GRAXOS.

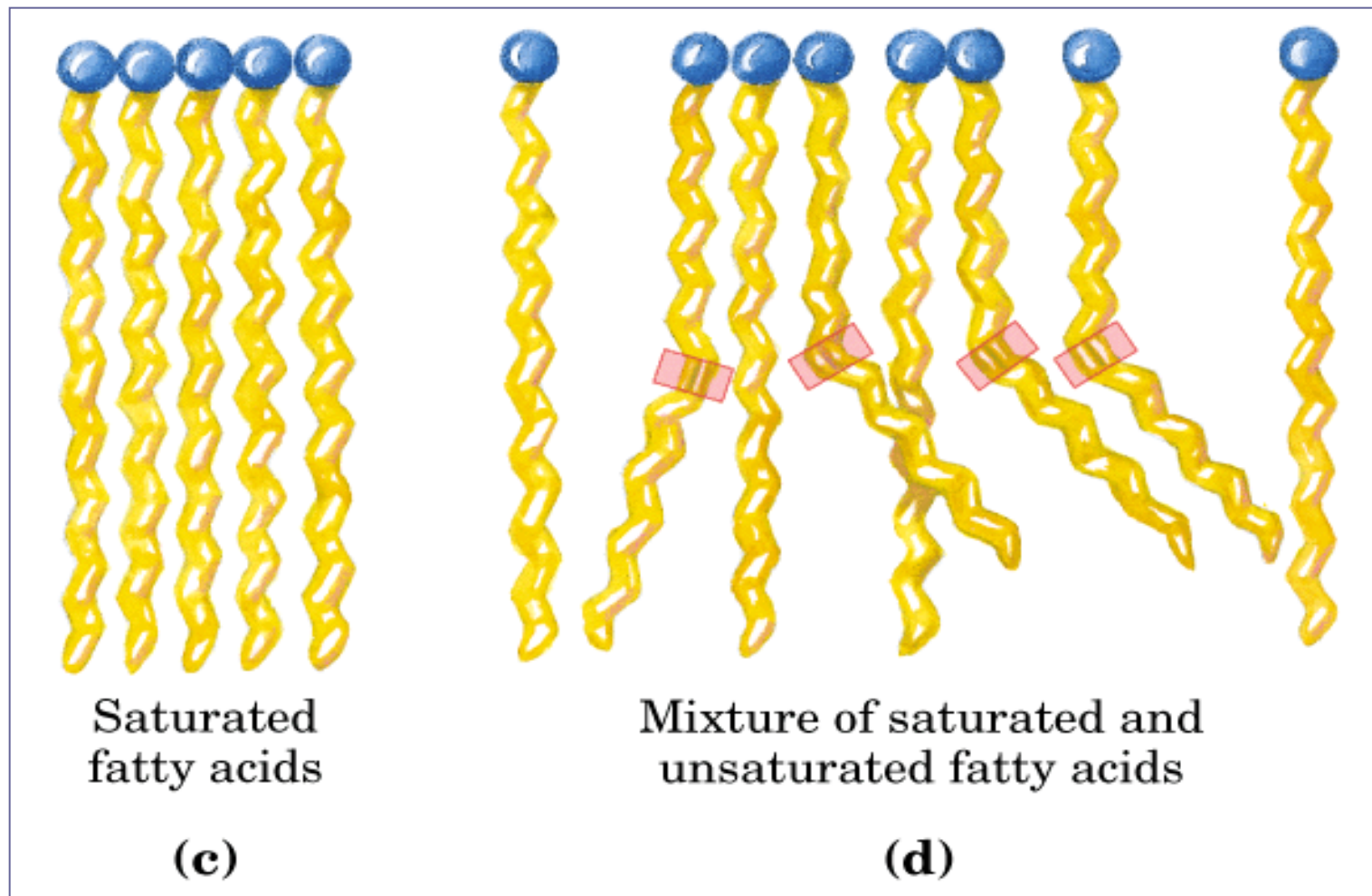
- A nomenclatura dos ácidos graxos insaturados deve incluir a posição da dupla ligação na cadeia hidrocarbonada.

Ex.: Ác. Oleico (9-octadecenoico), C 18:1⁹ o C18 :1 ω9

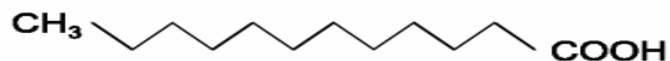


- Alguns ác. graxos poliinsaturados (linoleico, linolénico e araquidónico) não podem ser sintetizados pelos animais superiores, portanto devem ser administrados através da dieta : *ácidos graxos essenciais*.

ÁCIDOS GRAXOS.



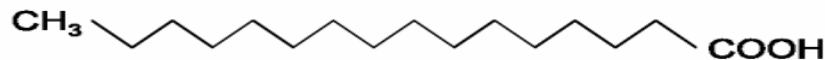
ESTRUCTURA QUIMICA DE LOS ACIDOS GRASOS BIOLOGICAMENTE MAS IMPORTANTES EN NUTRICION HUMANA



Acido Láurico - 12:0



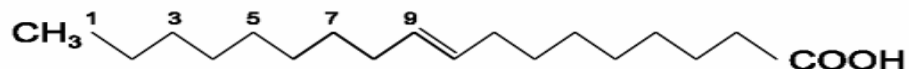
Acido Mirístico - 14:0



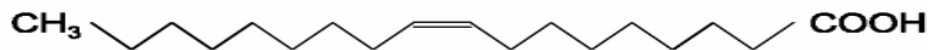
Acido Palmítico - 16:0



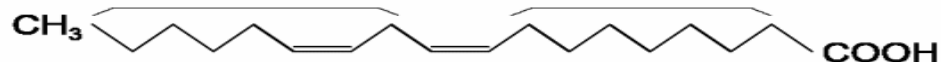
Acido Estearico - 18:0



Acido Elaídico - trans 18:1 - ω9



Acido Oleico - cis 18:1 - ω9

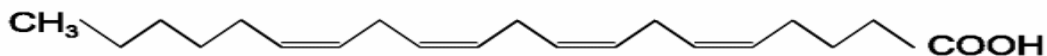


Acido Linoleico - cis 18:2 - ω6

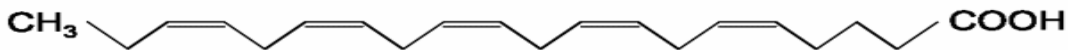
Los animales pueden insertar dobles ligaduras
No aquí Si aquí



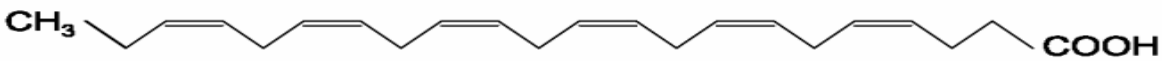
Acido α-Linolénico - cis 18:3 - ω3



Acido Araquidónico - cis 20:4 - ω6



Acido Eicosapentaenoico (EPA) - cis 20:5 - ω3



Acido Docosahexaenoico (DHA) - cis 22:6 - ω3

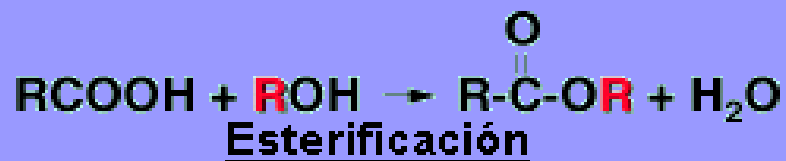
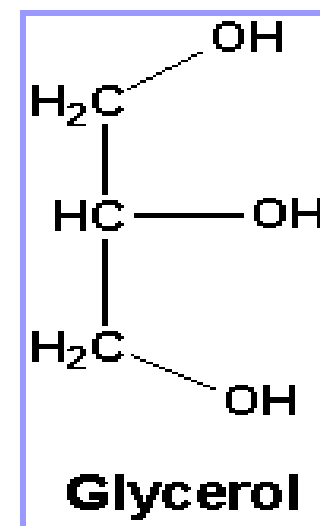
Presença de
ác. graxos ω6 e
ω3 na dieta
está relacionado
a diminuição do
risco de
doenças
cardíacas

LIPÍDEOS RELACIONADOS COM ÁCIDOS GRAXOS.-

1.- SIMPLES : ACILGLICERIDEOS E CERAS.

1.1.- ACILGLICERIDEOS.-

Lipídeos simples formados por *esterificação* de uma, duas ou tres moléculas de ácidos graxos com uma molécula de glicerina ou glicerol.



- 1 molécula de ác. graxo : Monoacilglicéridos (escassos)
- 2 moléculas de ác. graxos : Diacilglicéridos (mais frequentes)
- 3 moléculas de ác. graxos: **Triacilglicéridos** ou **Triglicéridos** (mais abundantes).

- Gorduras com alto conteúdo de ác. graxos insaturados são *líquidas* a temperatura ambiente : **Óleos.**
- Gorduras com alto conteúdo de ác. graxos saturados são *sólidas* a temperatura ambiente : **Gorduras.**

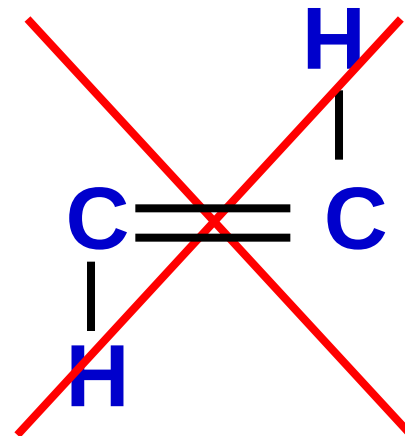
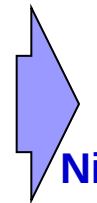
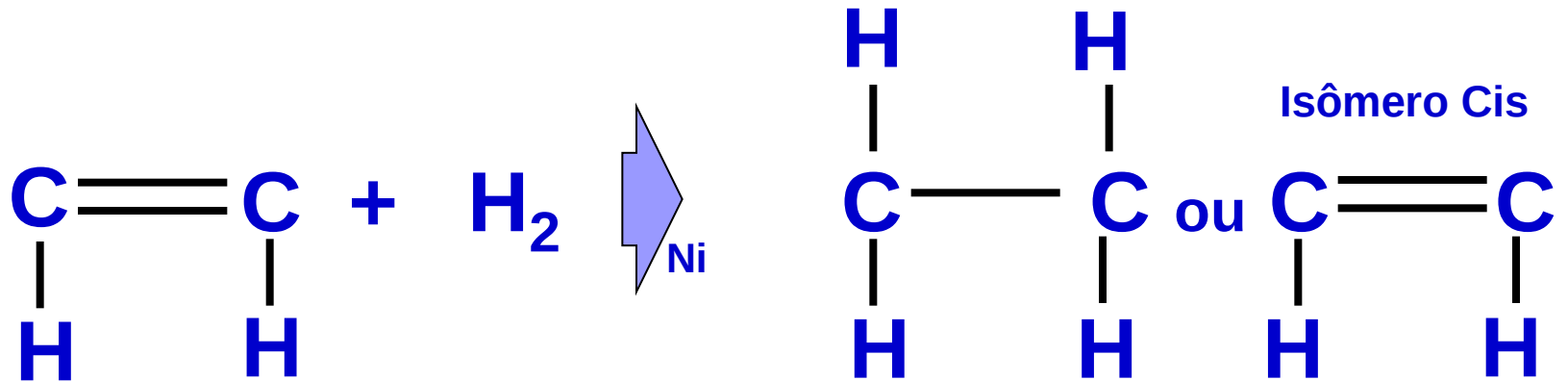
Composição de algumas Graxas Naturais em % Ac. graxos totais

Number of C Atoms in Chain	Percent Present in:		
	Olive Oil	Butter ^a	Beef Fat
Saturated			
4–12	2	11	2
14	2	10	2
16	13	26	29
18	3	11	21
Unsaturated			
16–18	80	40	46

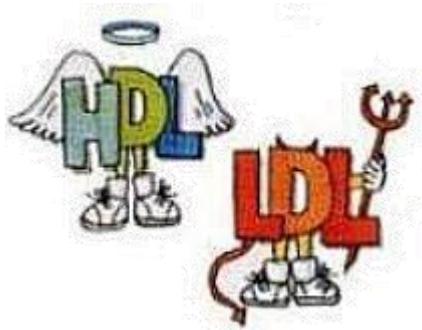
^aNumbers do not total 100% because the substance contains small amounts of other fatty acids.

- Uma gordura totalmente saturada é um sólido bastante rígido, principalmente se as cadeias dos ác. graxos saturados são grandes (altos P.F. e elevada compactação).
- Comumente os óleos são de origem vegetal ou marinho, enquanto que as gorduras podem ser encontradas frequentemente em fontes animais.

Hidrogenação de Óleos Vegetais



Isômero Trans



GORDURAS TRANS

☞ Relação com as doenças cardiovasculares

- Elevação do LDL-colesterol
- Redução do HDL-colesterol
- Aumento da relação LDL/HDL

☞ Outros inconvenientes

- Incidência de asma e alergias em criança
- Ocorrência de diabetes em adultos
- Inibição do metabolismo de AG essenciais



Oxidação de Lipídeos :

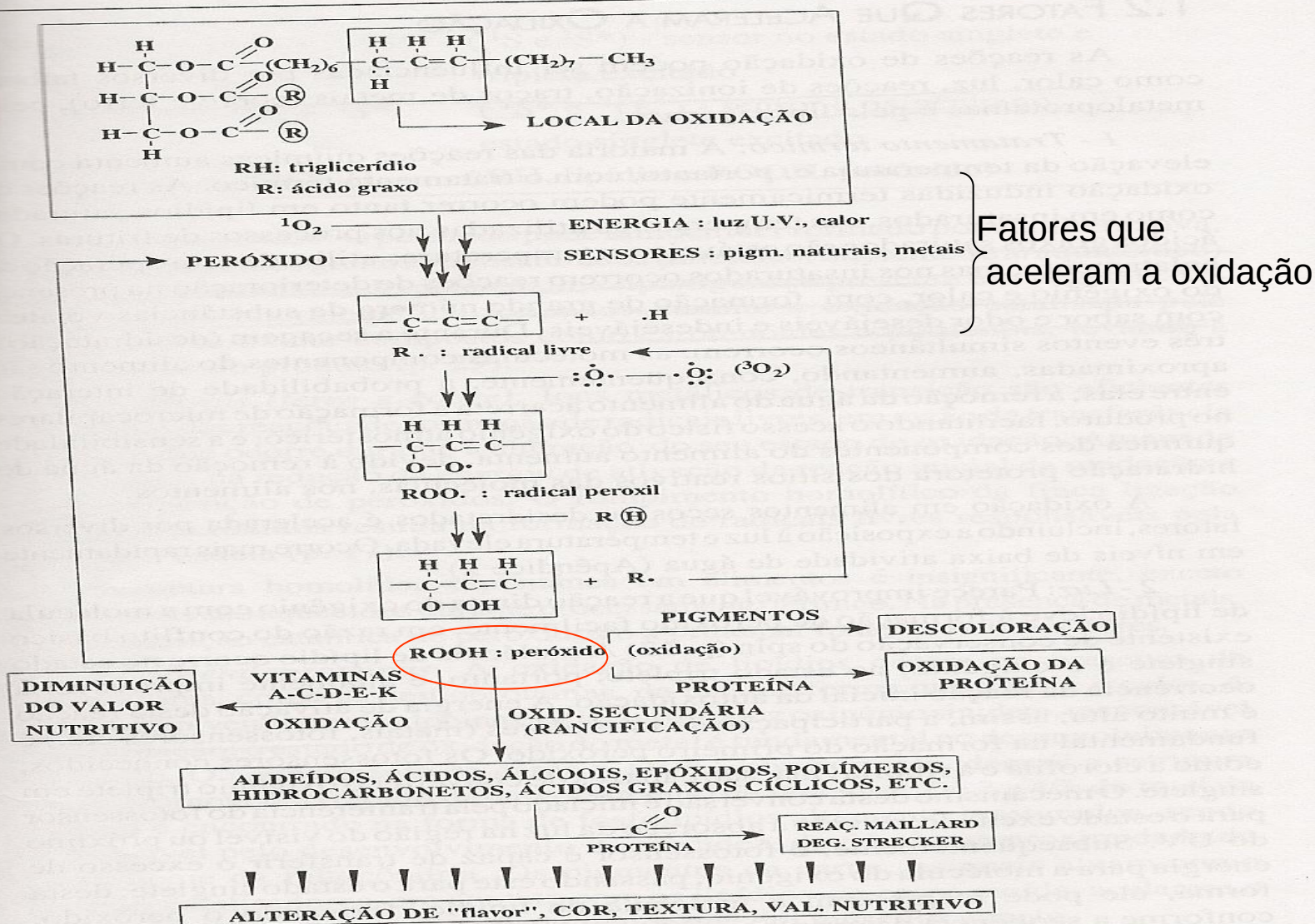


Figura 1 - Alterações químicas no alimento, provocadas pela oxidação de lipídios durante o processamento e armazenamento.

Rancidez hidrolítica

- Enzimas lipolíticas naturais ou produzidas por bactérias e fungos
- Ácidos graxos de 14-22 carbonos liberados são sensorialmente inativos, mas ácidos graxos contendo 4-10 carbonos conferem típico off-flavor em alimentos
- Ex. Ácido octanóico, decanóico, dodecanóico produzidos pela hidrólise das gorduras de coco e dendê conferem sabor de sabão a produtos de confeitaria.

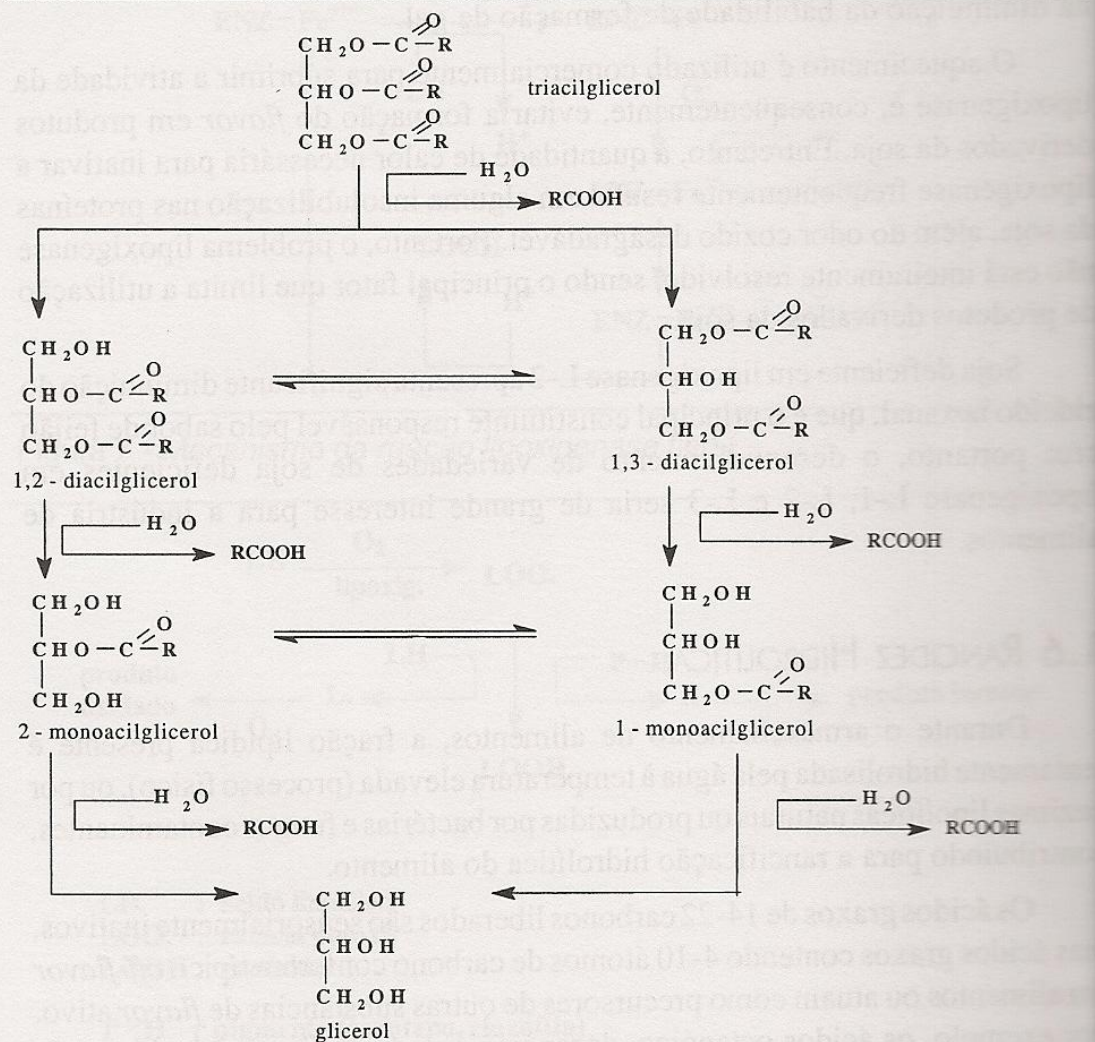
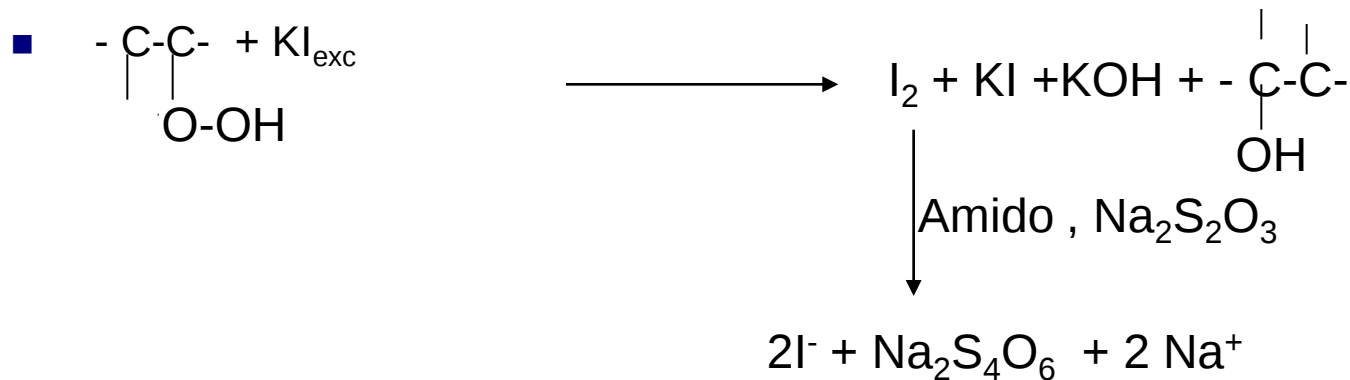


Figura 9 - Hidrólise do triacilglicerol.

Índice de peróxido (IP)

- Indicador muito sensível do início da peroxidação de lipídeos.
- Os peróxidos podem ser medidos por técnica baseada em habilidade de liberar iodo de KI



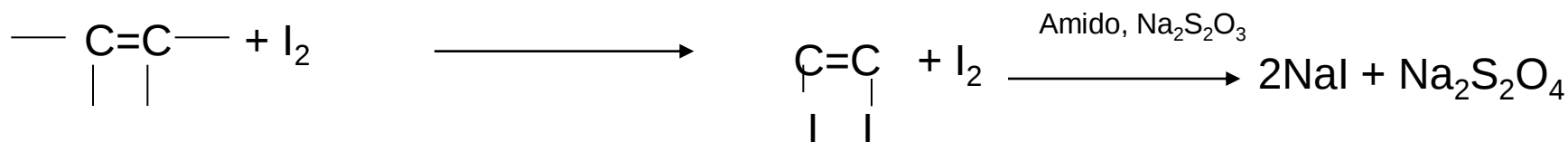
- Expresso em meq de peróxido por quilograma de óleo ou gordura.

Índice de saponificação (IS)

- Quantidade de base necessária para saponificar definida quantidade de óleo ou gordura.
- É expresso em número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para saponificar 1,0 g da amostra.
- IS pequeno – ácido graxo de tamanho elevado

Índice de Iodo

- Medida do grau de insaturação de óleos e ou gordura expressa em número de gramas de iodo absorvido por 100 g da amostra



- II elevado indica alto grau de insaturação.

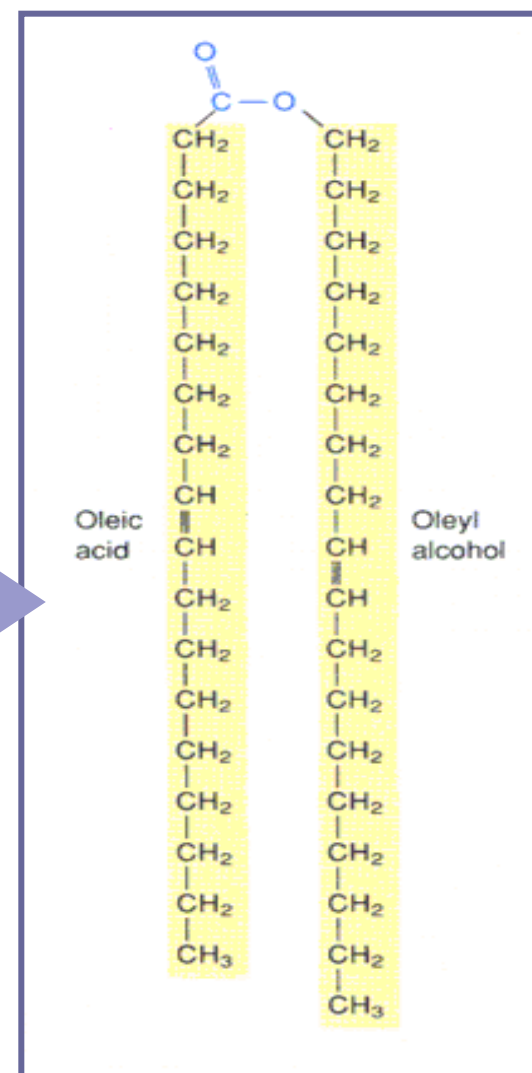
LÍPIDEOS RELACIONADOS COM ÁCIDOS GRAXOS.-

1.2.- CERAS.-

- As ceras são de origem natural e se formam por esterificação de um ácido graxo de cadeia longa com um álcool de cadeia longa (14-32 C). A “cabeça” da molécula neste caso é fracamente hidrofila.

Ex.: cera formada por ác. oleico + álcool oleico.

- As ceras em geral são sólidas e completamente insolúveis em água.
- São bastante inertes e sua função principal é estrutural.

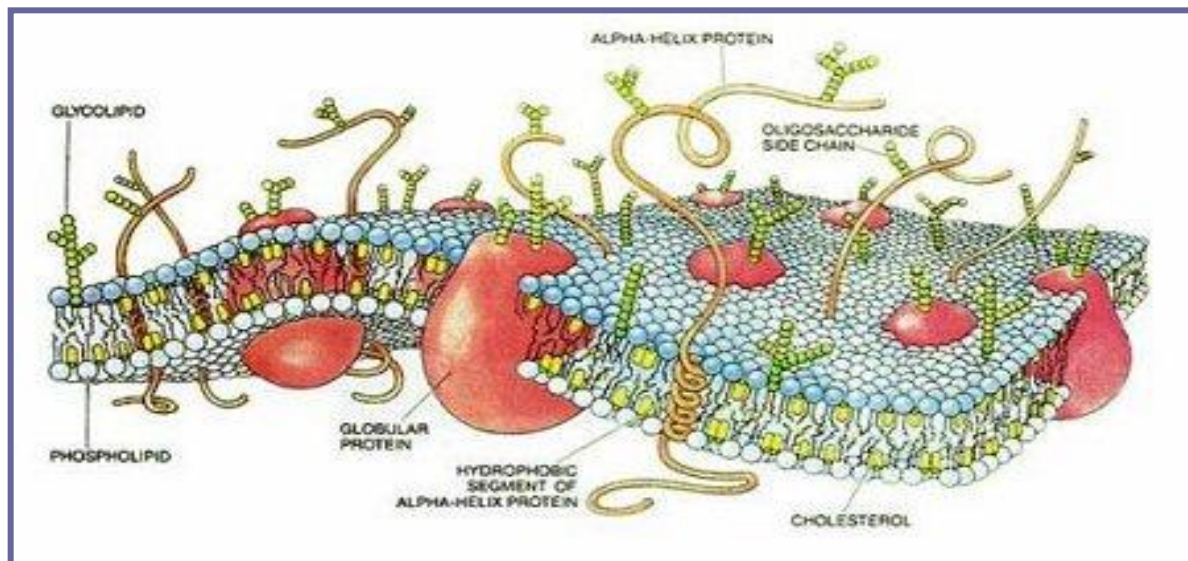


LÍPIDEOS RELACIONADOS COM ÁCIDOS GRAXOS.-

2.- COMPLEXOS : FOSFOLÍPIDEOS E GLICOLÍPIDEOS.

São os principais constituintes das membranas biológicas, “lipideos de membrana” : Glicerofosfolípidos, Esfingolípidos, Glucoesfingolípidos e Glucoglicerolípidos.

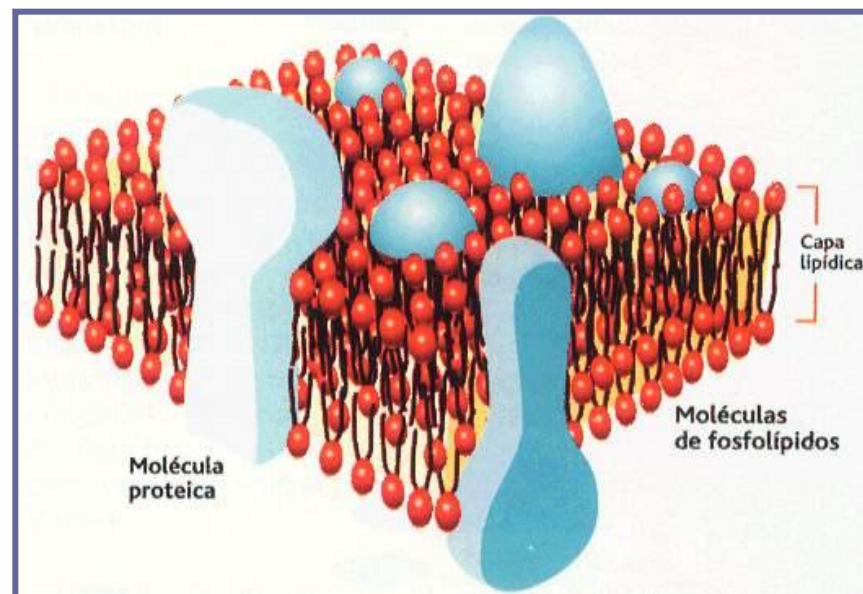
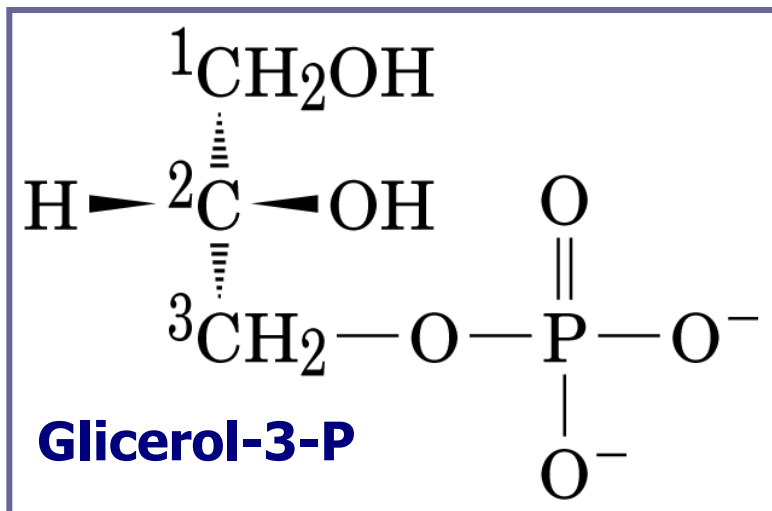
Apresentam uma estrutura molecular semelhante, formada por uma “cabeça” muito polar e duas “caudas” hidrocarbonadas hidrófobas. A diferença radical nos grupos são as “cabeças”.



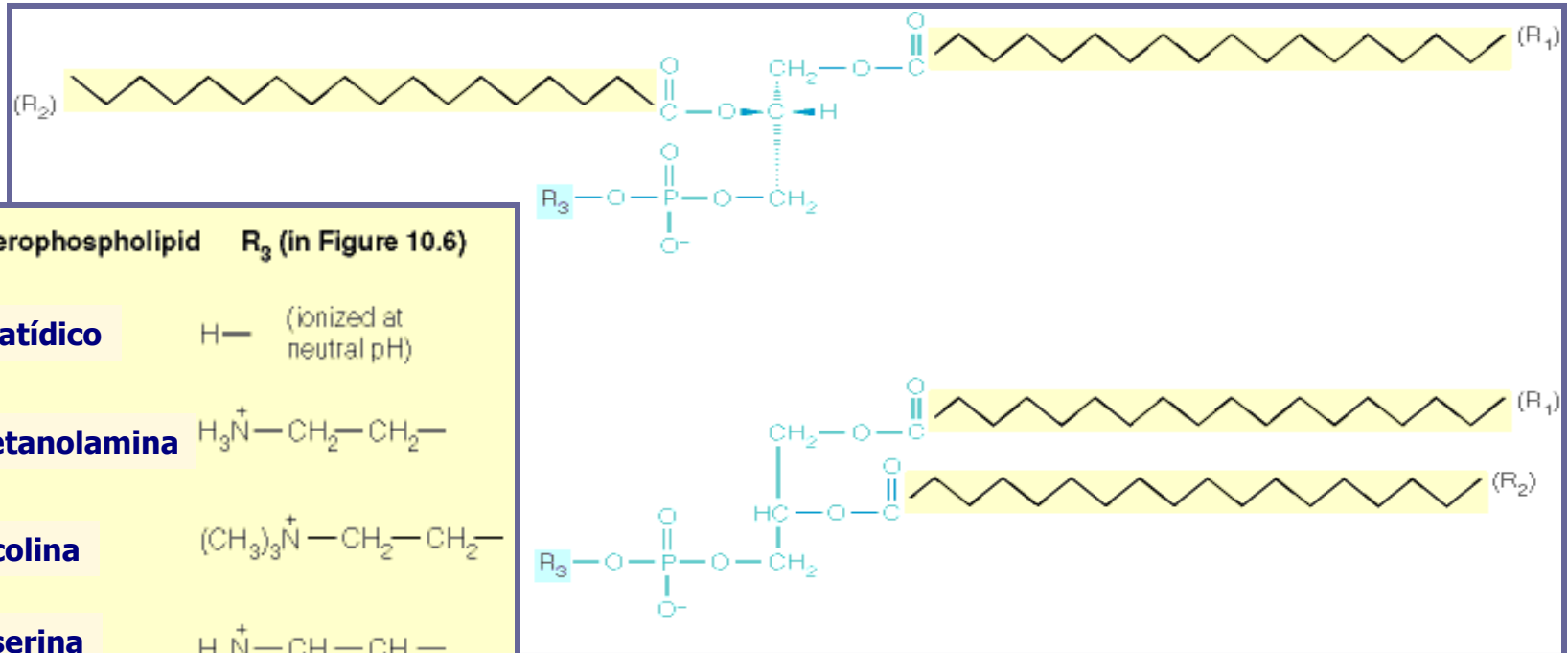
LÍPIDEOS RELACIONADOS COM ÁCIDOS GRAXOS.-

2.1.- GLICEROFOSFOLÍPIDEOS (ou FOSFOGLICERIDEOS).-

- Principal classe de fosfolípidos presentes na natureza, com grupos de “cabeça” que contém fosfato.
- Principais lípidos nas membranas de bactérias, vegetais e animais.
- São todos derivados do Glicerol-3-fosfato e se apresentam na natureza como enânciômeros L.



GLICEROFOSFOLÍPIDEOS.-



Name of glycerophospholipid R₃ (in Figure 10.6)

Ácido fosfatídico

H— (ionized at neutral pH)

Fosfatidiletanolamina

H₃N⁺—CH₂—CH₂—

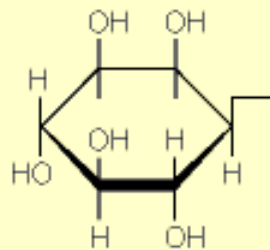
Fosfatidilcolina

(CH₃)₃N⁺—CH₂—CH₂—

Fosfatidilserina

H₃N⁺—CH—CH₂—
|
COO⁻

Fosfatidilinositol



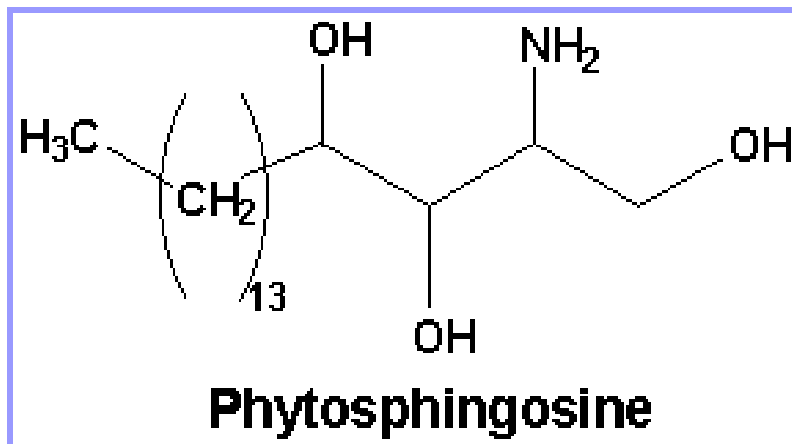
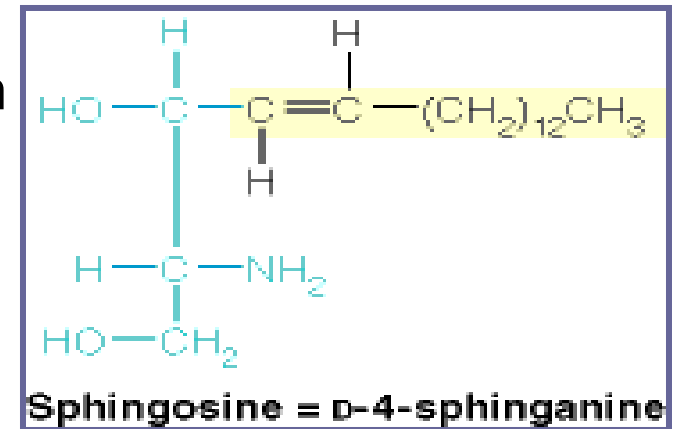
R1 E R2 são cadeias laterais ,
derivadas de ácidos graxos (saturado e
insaturado). Cadeias hidrófobas.
R3 grupo hidrófilo, muito variável.

LÍPIDEOS RELACIONADOS COM ÁCIDOS GRAXOS.-

2.2.- ESFINGOLÍPIDEOS E GLICOESFINGOLÍPIDEOS.-

- Os esfingolípideos são lipídeos menos abundantes nas membranas biológicas.
- Os esfingolípideos estão formados por um núcleo de esfingosina em vez de glicerol.

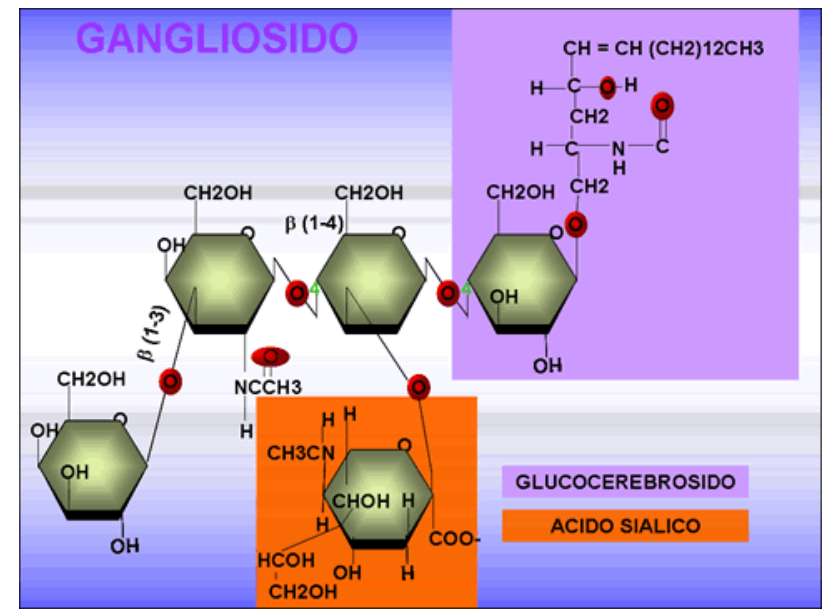
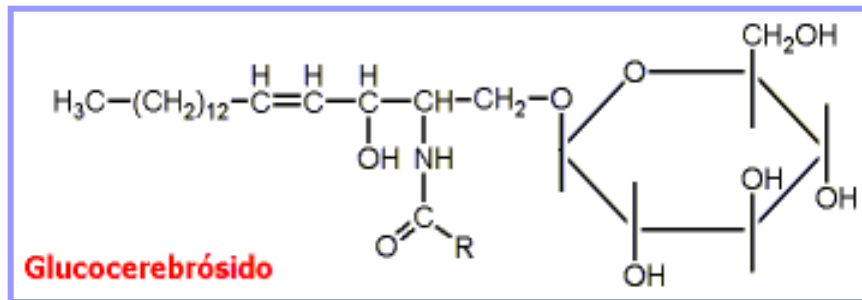
Esfingosina : aminoalcool de cadeia longa.



Nas plantas os esfingolípideos contém uma forma ligeiramente diferente de esfingosina denominada “fitoesfingosina”.

GLICOESFINGOLÍPIDEOS. –

- cumprem uma função de receptores na face externa das membranas.
- As principais classes de glicosfingolípideos são :
os **Cerebrosídeos** e os **Gangliosídeos**.
- Cerebrosídeos e gangliosídeos são particularmente frequentes nas membranas do cérebro e das células nervosas.



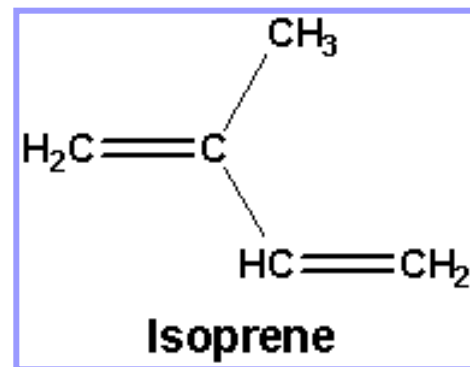
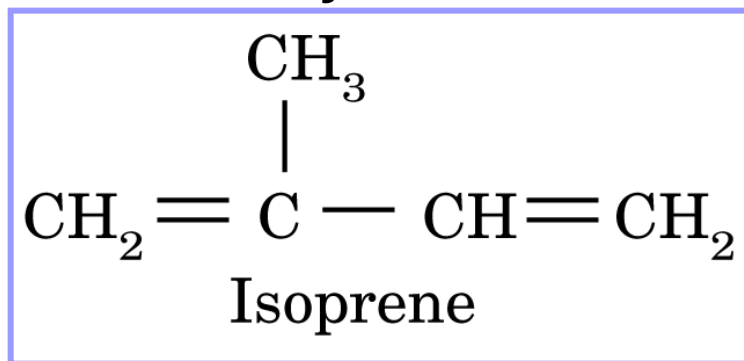
Composição lipídica de algumas membranas biológicas.

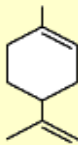
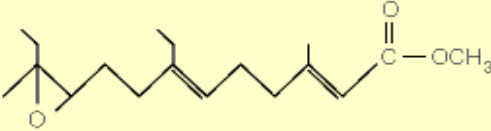
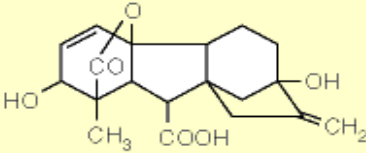
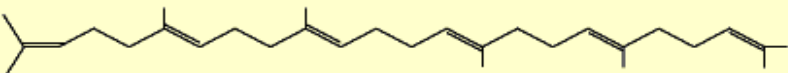
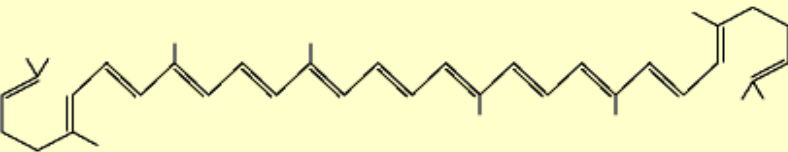
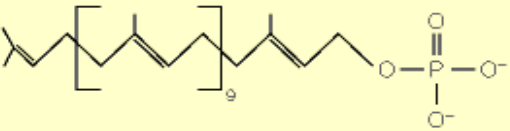
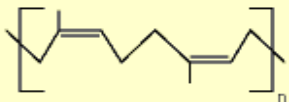
Lipid	Percentage of Total Composition in			
	Human Erythrocyte Plasma Membrane	Human Myelin	Beef Heart Mitochondria	<i>E. coli</i> Cell Membrane
Phosphatidic acid	1.5	0.5	0	0
Phosphatidylcholine	19	10	39	0
Phosphatidylethanolamine	18	20	27	65
Phosphatidylglycerol	0	0	<u>0</u>	18
Phosphatidylinositol	1	1	7	<u>0</u>
Phosphatidylserine	8.0	8.0	0.5	0
Sphingomyelin	17.5	8.5	0	0
Glycolipids	10	26	0	0
Cholesterol	25	26	3	0
Others	<u>0</u>	<u>0</u>	23.5	17

Source: Data from C. Tanford, *The Hydrophobic Effect* (New York: Wiley, 1973).

LÍPIDEOS NÃO RELACIONADOS COM ÁCIDOS GRAXOS. –

- Alguns destes lipídeos são derivados do *isopreno* ([lipídeos isoprenóides](#)), enquanto outros não se relacionam nem com ácidos graxos nem com isopreno, como são os [lípidos pirrólicos](#).
- São frequentes nos óleos essenciais de plantas.
- Quimicamente a maioria são hidrocarbonos (ex.: limoneno), enquanto alguns contêm funções oxidadas (ex.: canfora).
- A família dos terpenóides inclui os esteróides e ácidos biliares, as vitaminas lipossolúveis (retinol ou Vit. A, α -tocoferol ou Vit. E, Vit. K), as giberelinas (hormônios vegetais de crescimento), o fitol (um álcool de cadeia longa da clorofila), carotenóides, a Coenzima Q, os hormônios juvenis de insetos, entre outros.

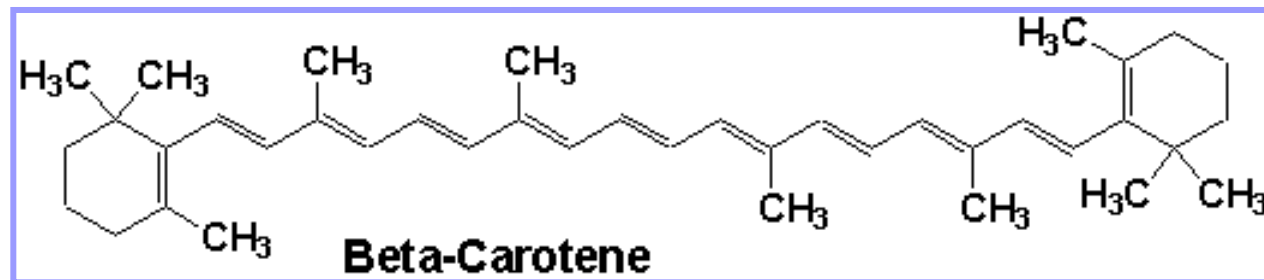


Class	Example	Function
Monoterpenes	 Limonene	Responsible for the characteristic odor of lemons
Sesquiterpenes	 Juvenile hormone I	Controls metamorphosis in insects
Diterpenes	 Gibberellic acid	Plant growth hormone
Triterpenes	 Squalene	Cholesterol precursor
Tetraterpenes	 Lycopene	Tomato pigment
Polyprenols	 Undecaprenol phosphate	Sugar carrier for oligosaccharide synthesis
	 cis-Polyisoprene	Natural rubber

ALGUNS TERPENOIDES REPRESENTATIVOS DE PRODUTOS NATURAIS.

CAROTENOIDES.-

- Constituem uma grande variedade de pigmentos vegetais, como os β -carotenos (cenouras) e animais, como a luteína que dá a cor característica ao corpo lúteo do ovário.

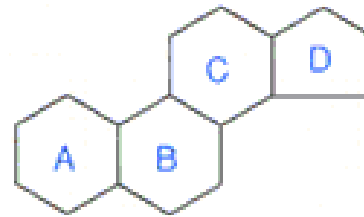


- Os β -carotenos são precursores da vitamina A e são muito importantes como pigmentos acessórios na fotossíntese.

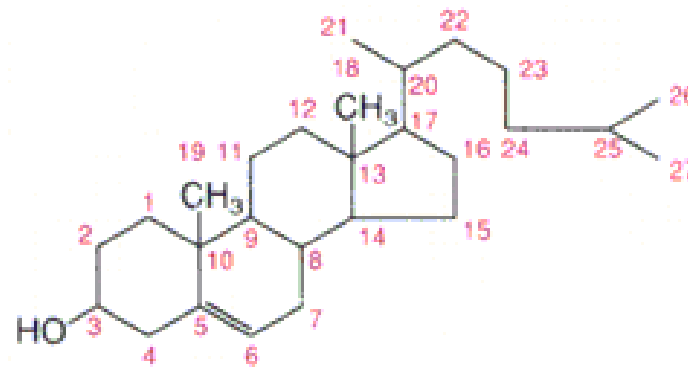
ESTEROIDES.-

- Lipídeos relacionados estruturalmente com o Ciclopentano-perhidrofenantreno, um sistema de 4 anéis condensados.
- A existência de anéis condensados determina múltiplas possibilidades de isomeria *cis-trans*.
- Em relação a suas funções biológicas podem se agrupar em : **esteróis, sais biliares e hormônios esteróides**.
- Os esteróis são alcoóis esteróides e os mais importantes são o Colesterol no reino animal e o Ergosterol no vegetal.

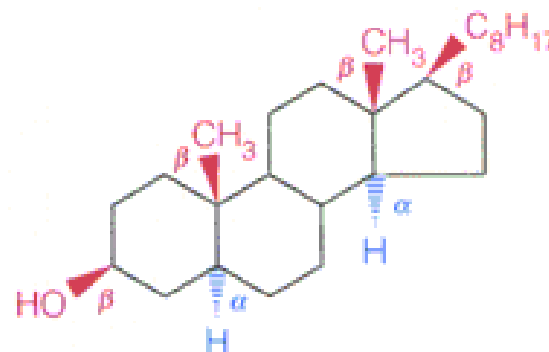
ESTEROIDES.-



(a) Perhydrocyclopentanophenanthrene



(b) Cholesterol

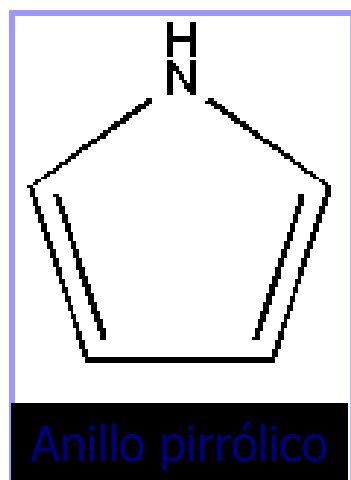


(c) Two-dimensional representation of cholestanol

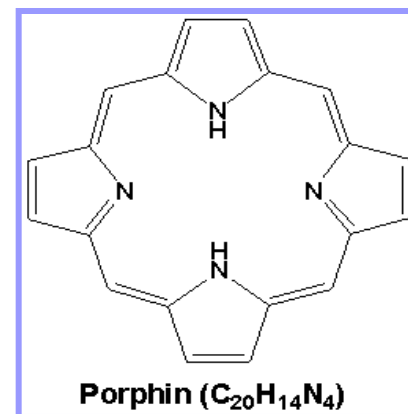
LÍPIDEOS NÃO RELACIONADOS COM ÁCIDOS GRAXOS.-

2.- LÍPIDEOS NÃO ISOPRENOIDES OU PIRRÓLICOS.-

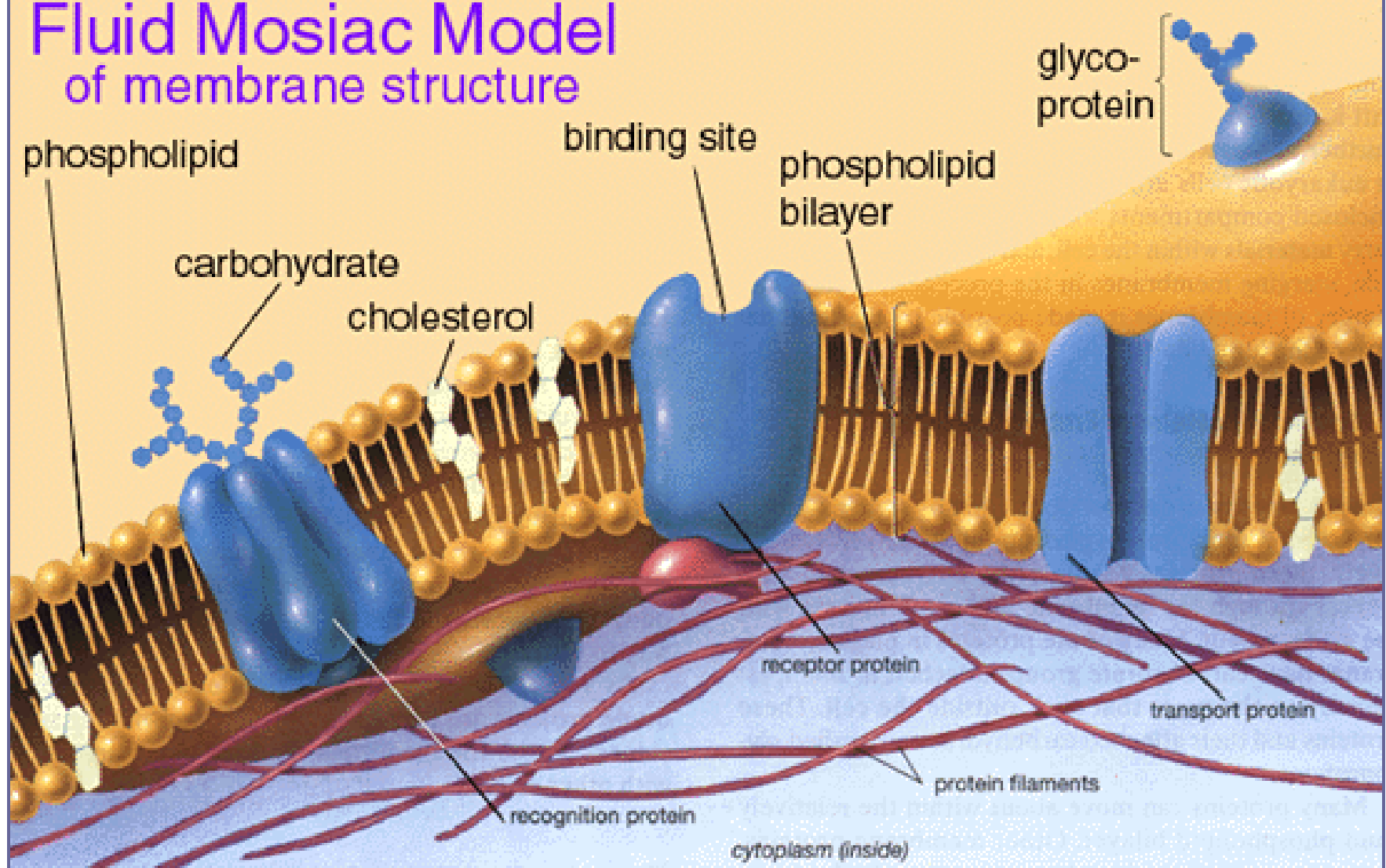
- Os compostos pirrólicos (constituídos de varios anéis pirrólicos) são componentes de proteínas conjugadas, onde se encontram como grupos prostéticos das hemoglobinas, peroxidases, catalases, citocromos, etc.
- Devido a sua natureza química e características de solubilidade se classificam como lipídeos.



- Os lipídeos pirrólicos mais abundantes são os tetrapirroles, de cadeia aberta ou fechada. Dentre estes os mais importantes são as **Porfirinas**.

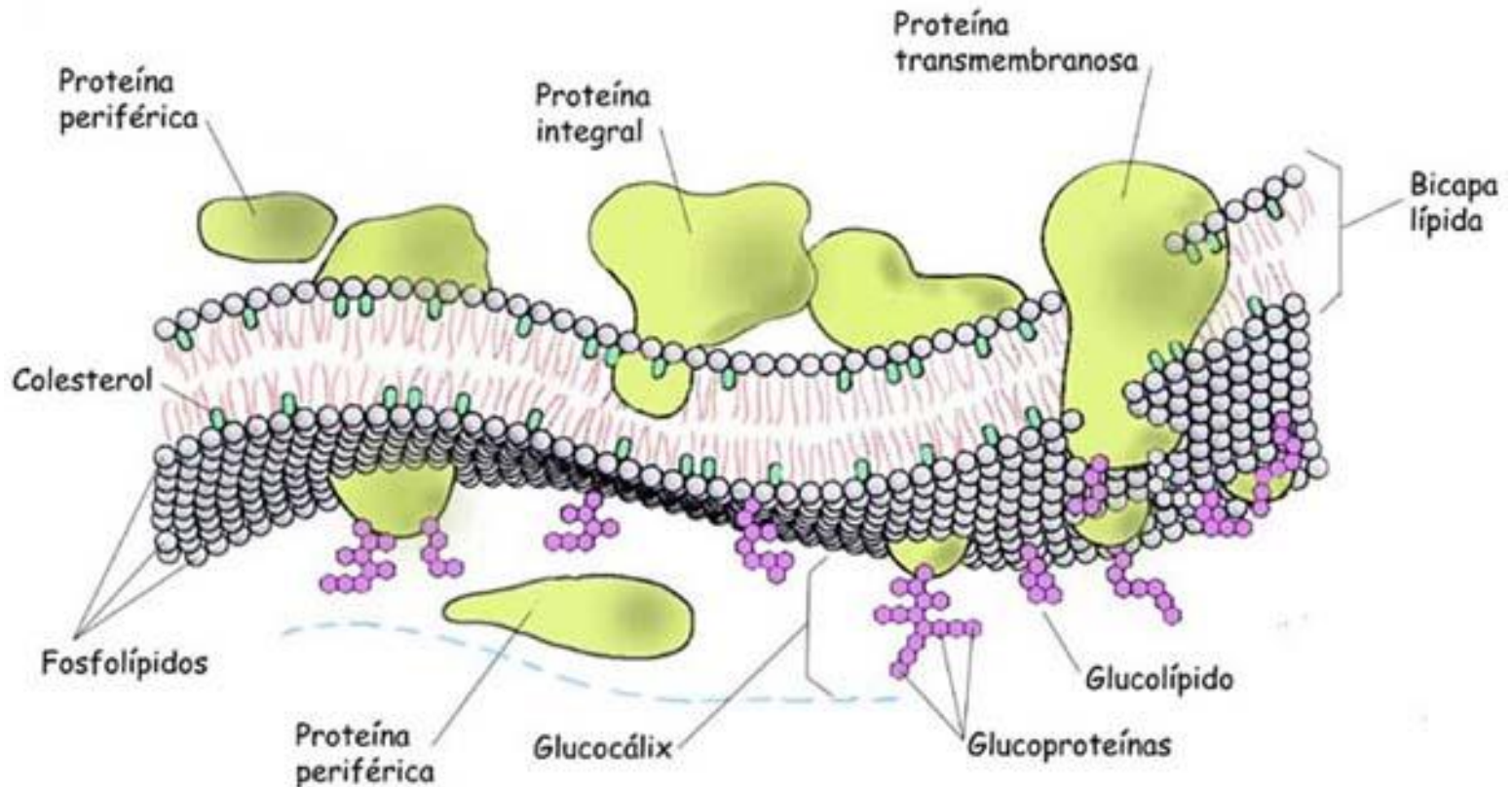


Fluid Mosaic Model of membrane structure



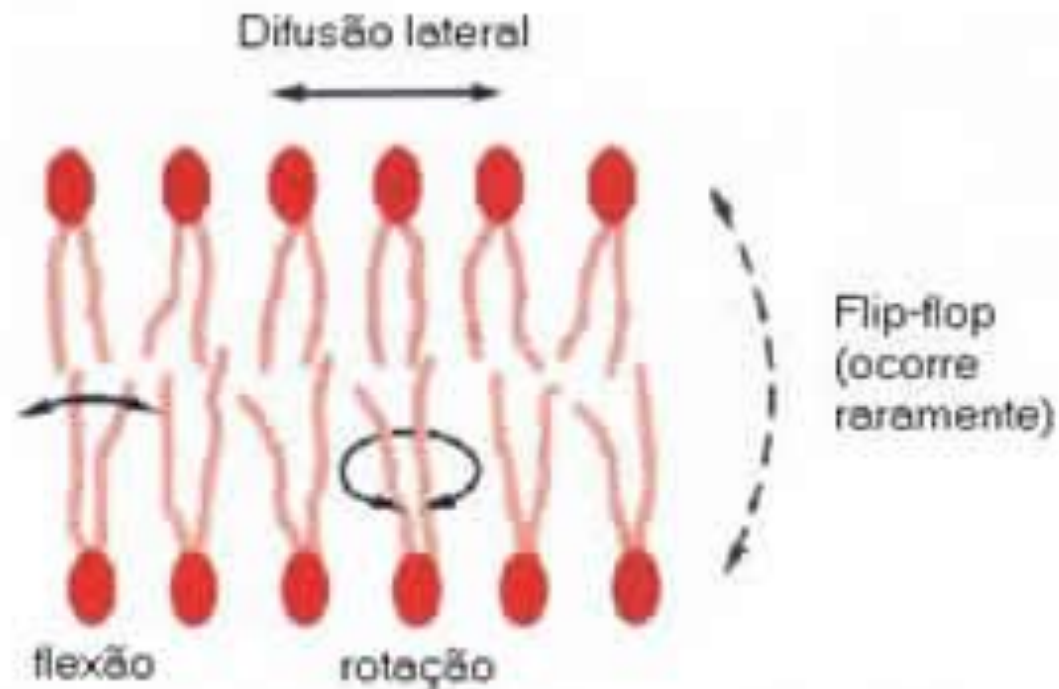
Proteínas formadoras de membranas – integrais e periféricas

- a) Funções – transporte de nutrientes e ions
- b) Ligação a hormônios
- c) Adesão e reconhecimento celular
- d) Movimento celular e fagocitose
- e) Manutenção da estrutura da membrana



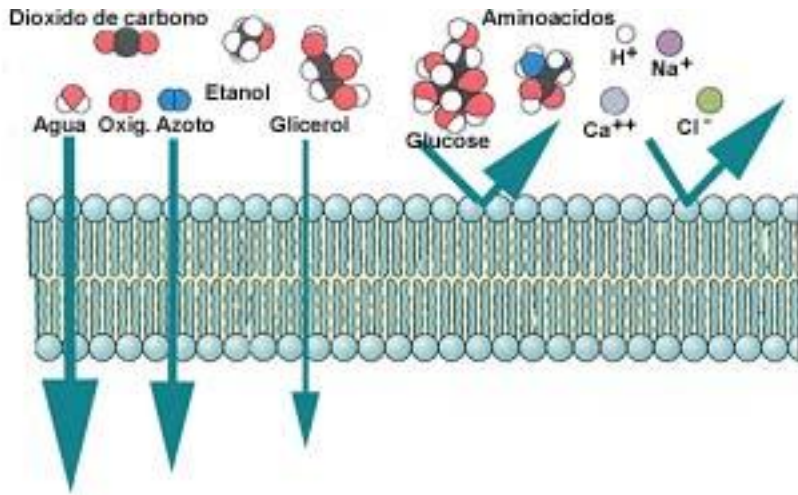
Características das membranas

- a) Movimento
- b) Assimetria
- c) Fluidez



Mobilidade dos fosfolípidos: os tipos de movimentos possíveis das moléculas de fosfolípidos em uma bicamada lipídica.

Membranas e permeabilidade



$$P = \frac{DK}{m}$$

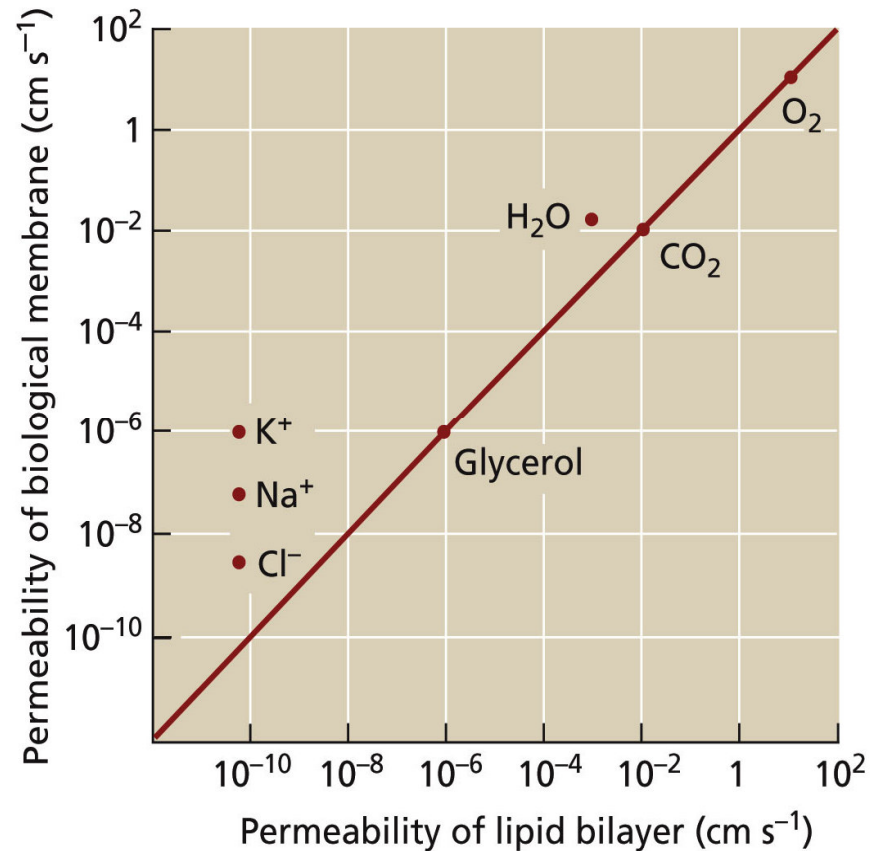
$$K = \frac{\text{solub. em oleo}}{\text{solub. em agua}}$$

P = coeficiente de permeabilidade (cm/s)

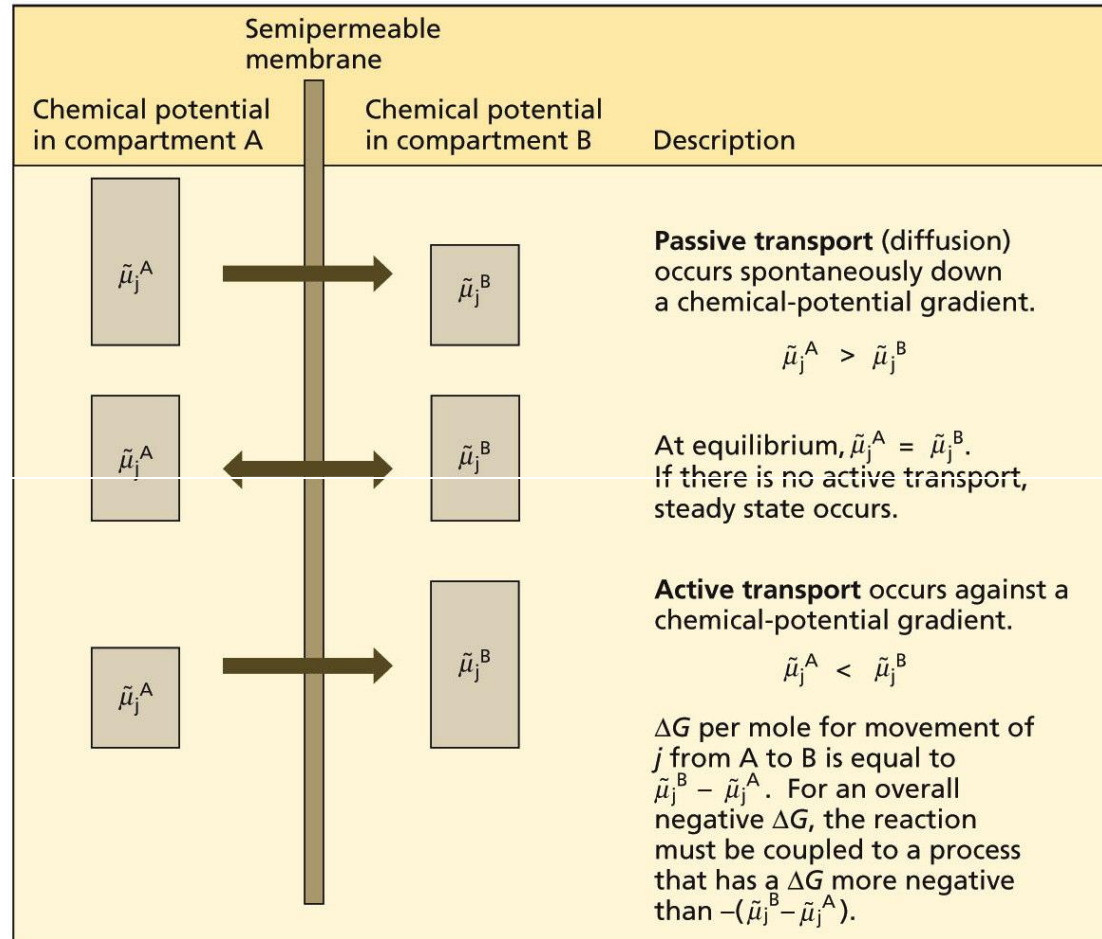
D = coeficiente de difusão (m²/s)

K = coeficiente de partição

m = espessura da membrana



Transporte Passivo e Ativo



$$\begin{array}{l}
 \tilde{\mu}_j \\
 \text{Chemical potential} \\
 \text{for a given} \\
 \text{solute, } j
 \end{array}
 =
 \begin{array}{l}
 \mu_j^* \\
 \text{Chemical potential} \\
 \text{of } j \text{ under} \\
 \text{standard} \\
 \text{conditions}
 \end{array}
 +
 \begin{array}{l}
 RT \ln C_j \\
 \text{Concentration} \\
 \text{(activity)} \\
 \text{component}
 \end{array}
 +
 \begin{array}{l}
 z_j F E \\
 \text{Electric-} \\
 \text{potential} \\
 \text{component}
 \end{array}
 +
 \begin{array}{l}
 \bar{V}_j P \\
 \text{Hydrostatic-} \\
 \text{pressure} \\
 \text{component}
 \end{array}$$


$$\Delta\mu = \mu_i - \mu_e$$

$$\Delta\mu = \mu^* + 2,3 RT \log C_i + ZFE_i - (\mu^* + 2,3 RT \log C_e + ZFE_e)$$

$$\Delta\mu = 2,3 RT \log \frac{C_i}{C_e} + zF\Delta E$$

$\Delta\mu$ = energia necessaria para o transporte de 1 mol de soluto (J/mol)

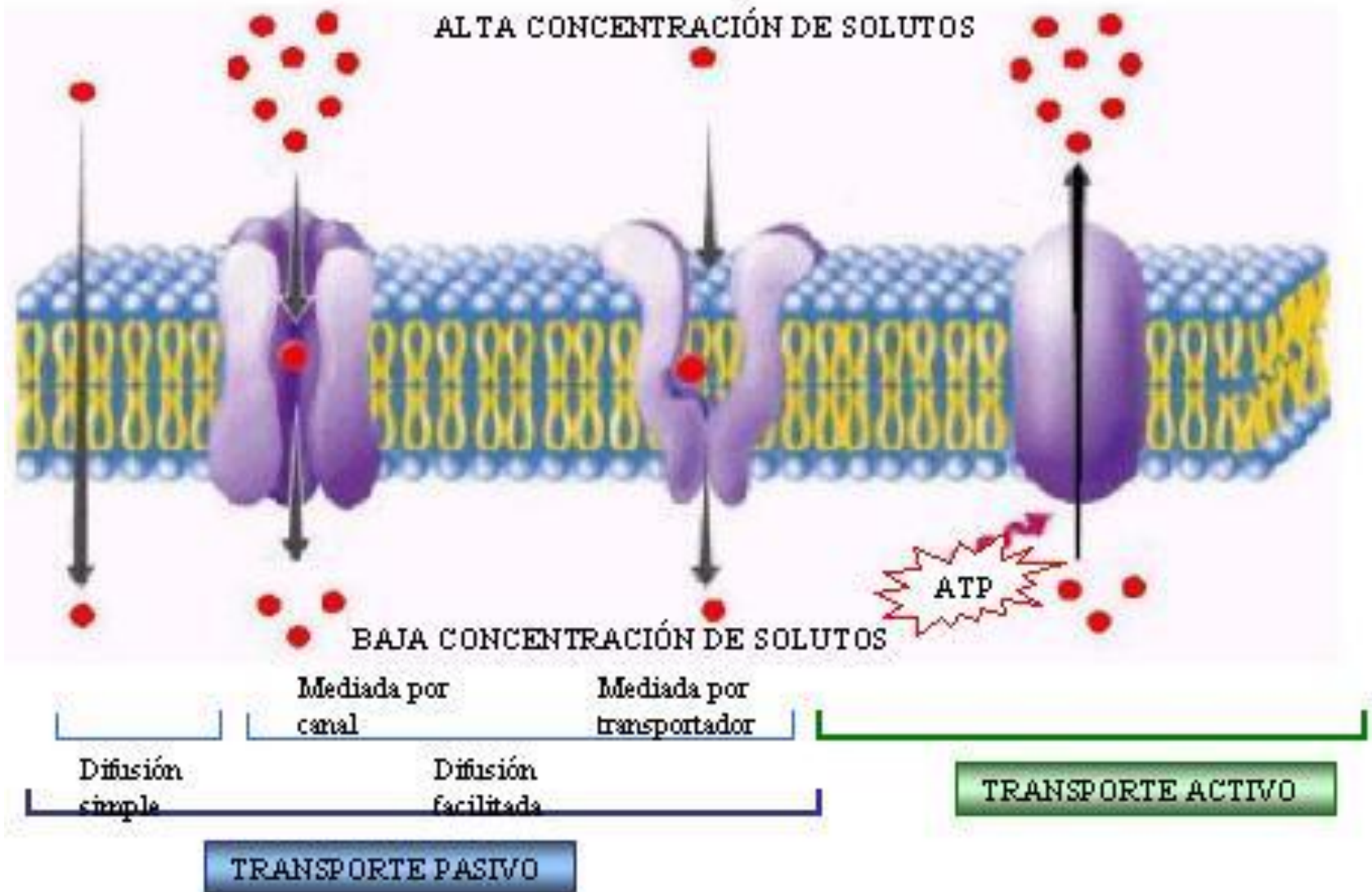
C_e = concentração do soluto na solução externa, moles/L

C_i = concentração de soluto na solução interna, moles/L

ΔE = diferença de potencial entre os dois compartimentos , mV

F = constante de Faraday, 96,49 J/mol/mV

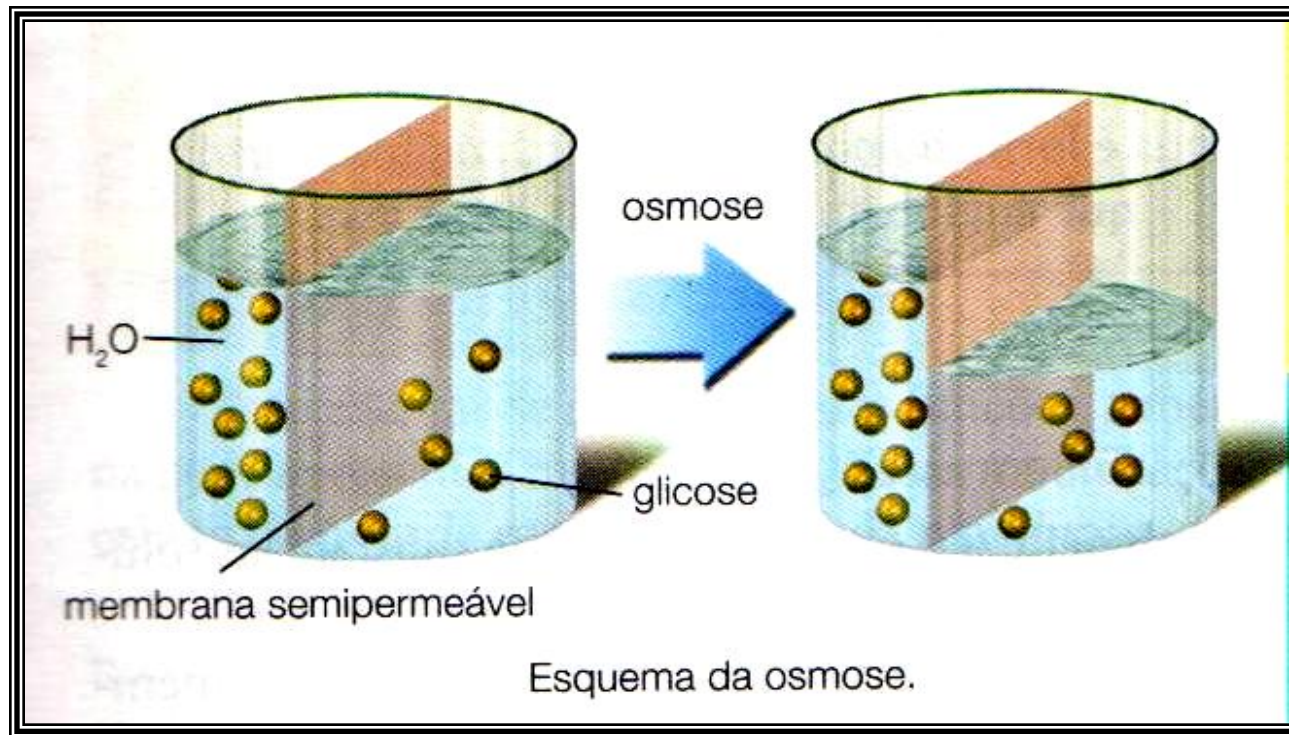
TRANSPORTE MEDIADO E NÃO MEDIADO



TRANSPORTE PASSIVO

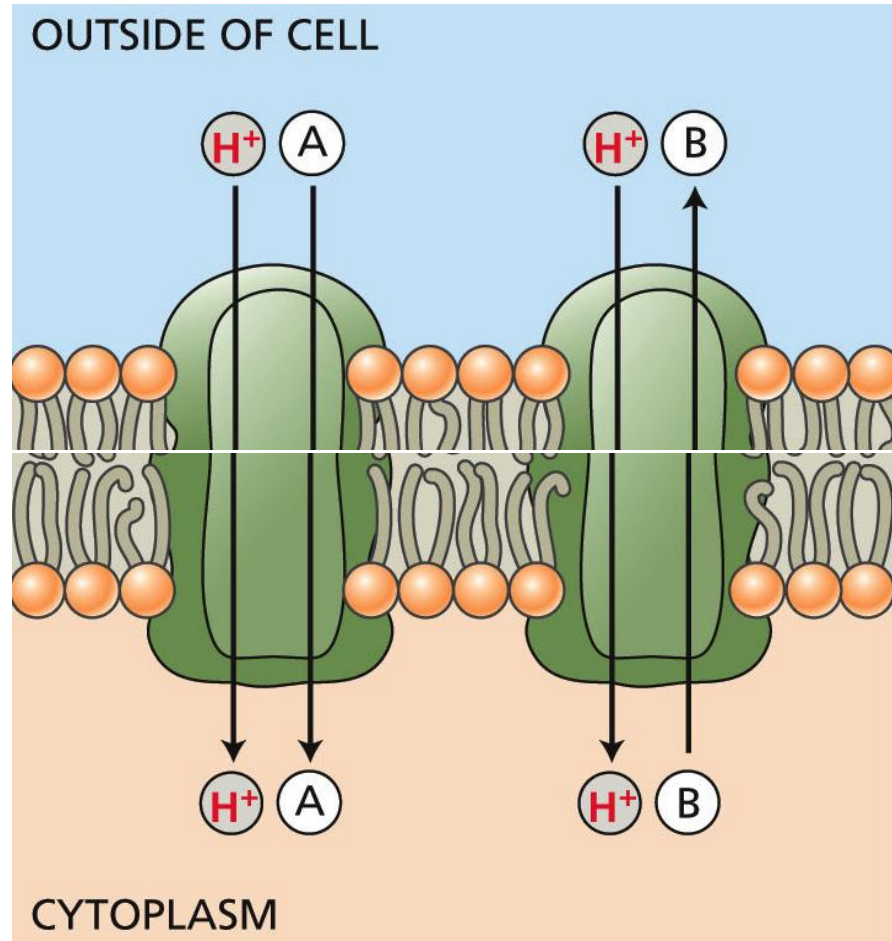
OSMOSE

Movimento passivo de partículas de solvente a favor de seu gradiente eletroquímico (potencial hídrico)



passagem de solvente da solução menos concentrada (maior número de moléculas de água) para a mais concentrada (menor número de moléculas de água).

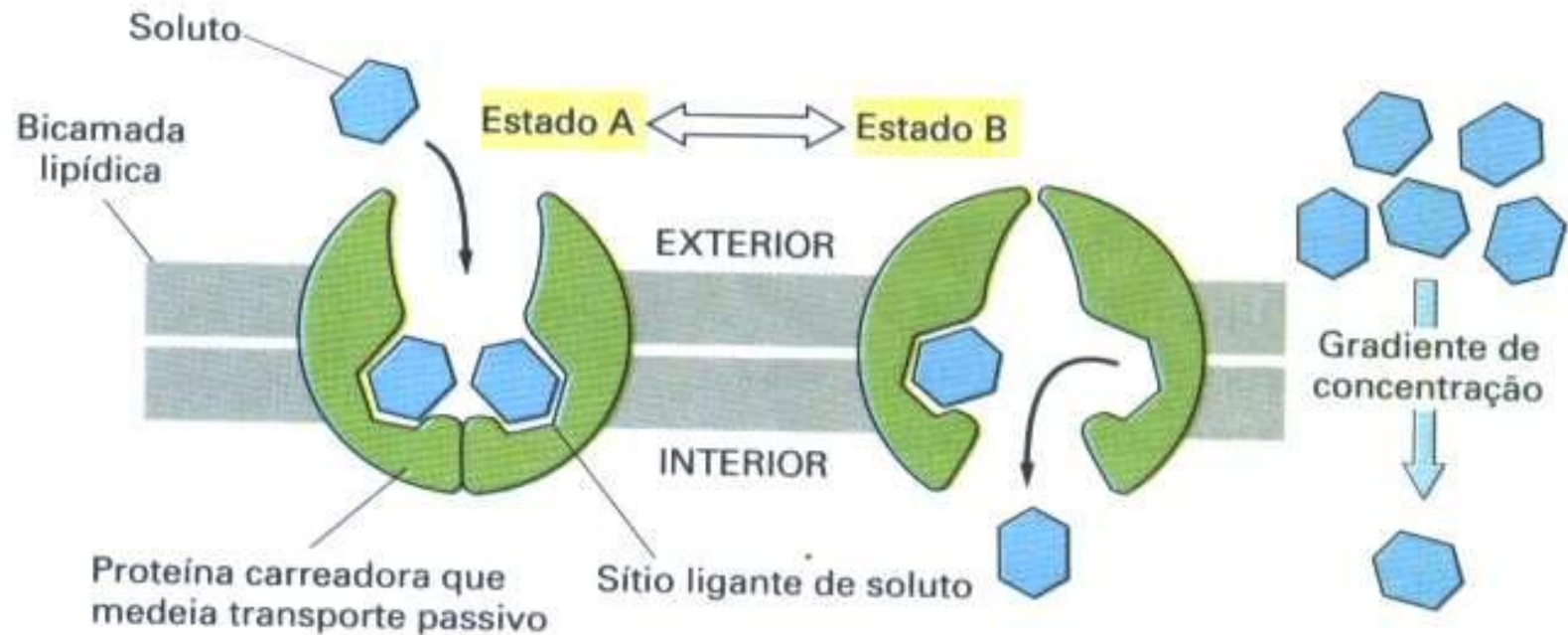
COTRANSPORTE



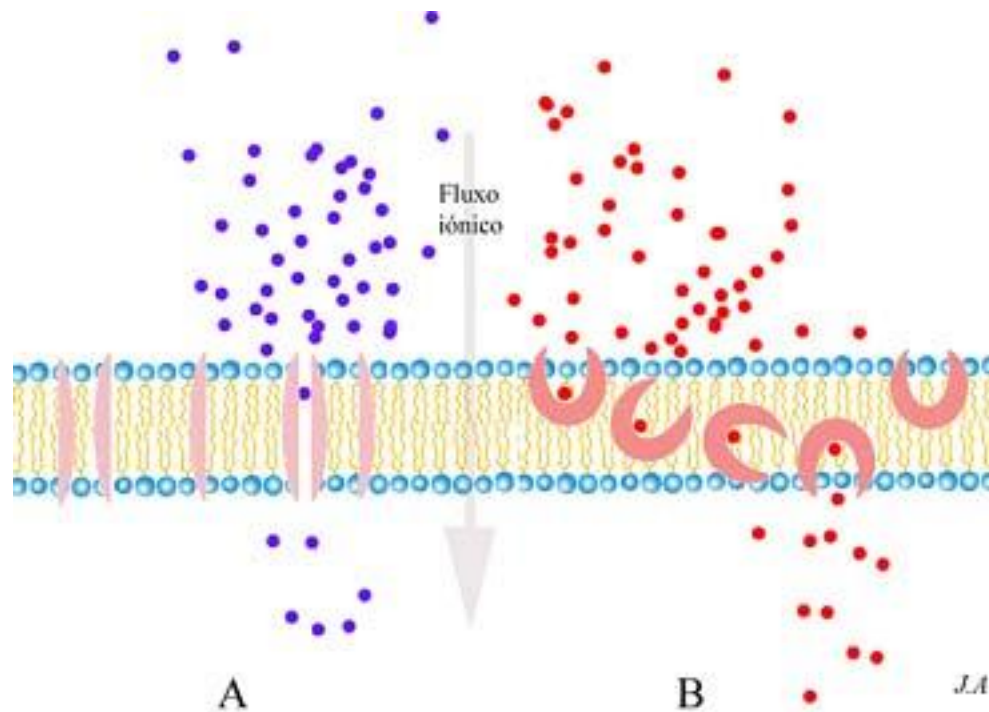
TRANSPORTE MEDIADO

1) Não eletrólitos – canais regulados por ligante

Formadores de canais: A molécula do soluto liga-se nos sítios ligantes da permease que se deforma e libera o soluto no outro lado da membrana.



2. Eletrólitos (canais voltagem-dependentes)

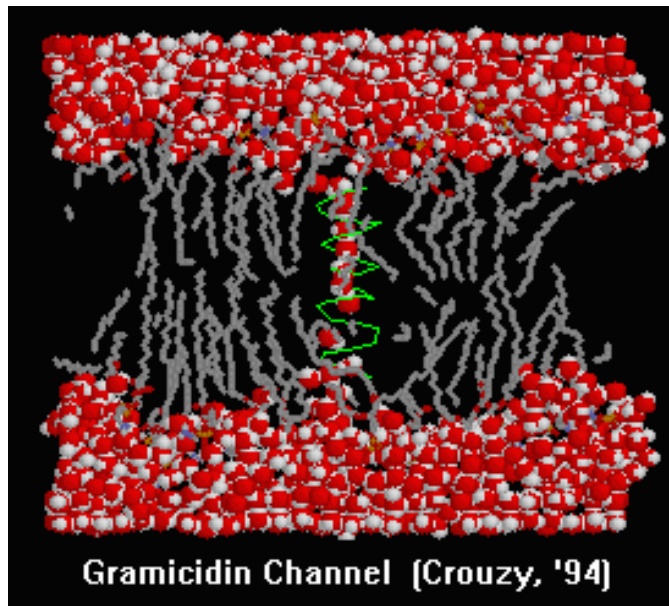


Formadores de canais

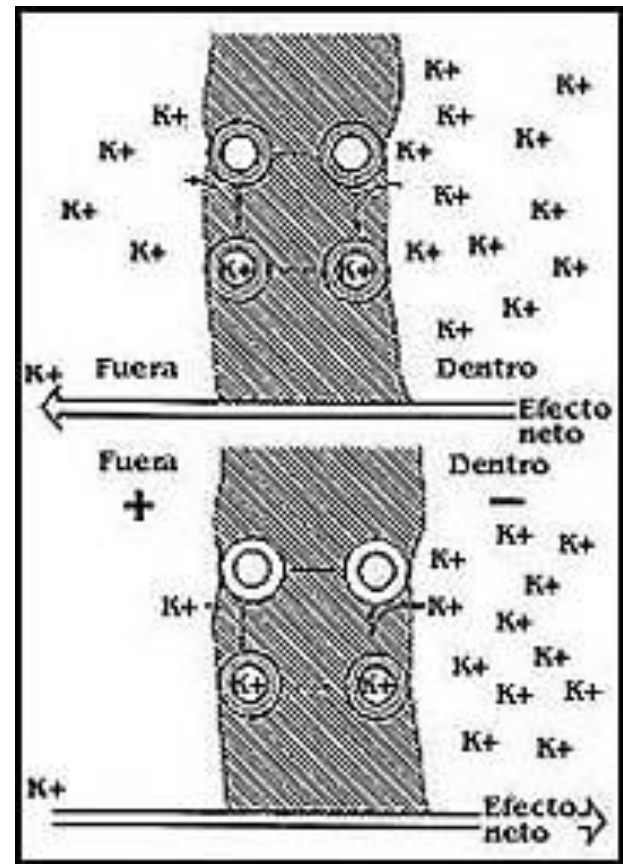
Carreadores

TOXINAS FORMADORAS DE POROS

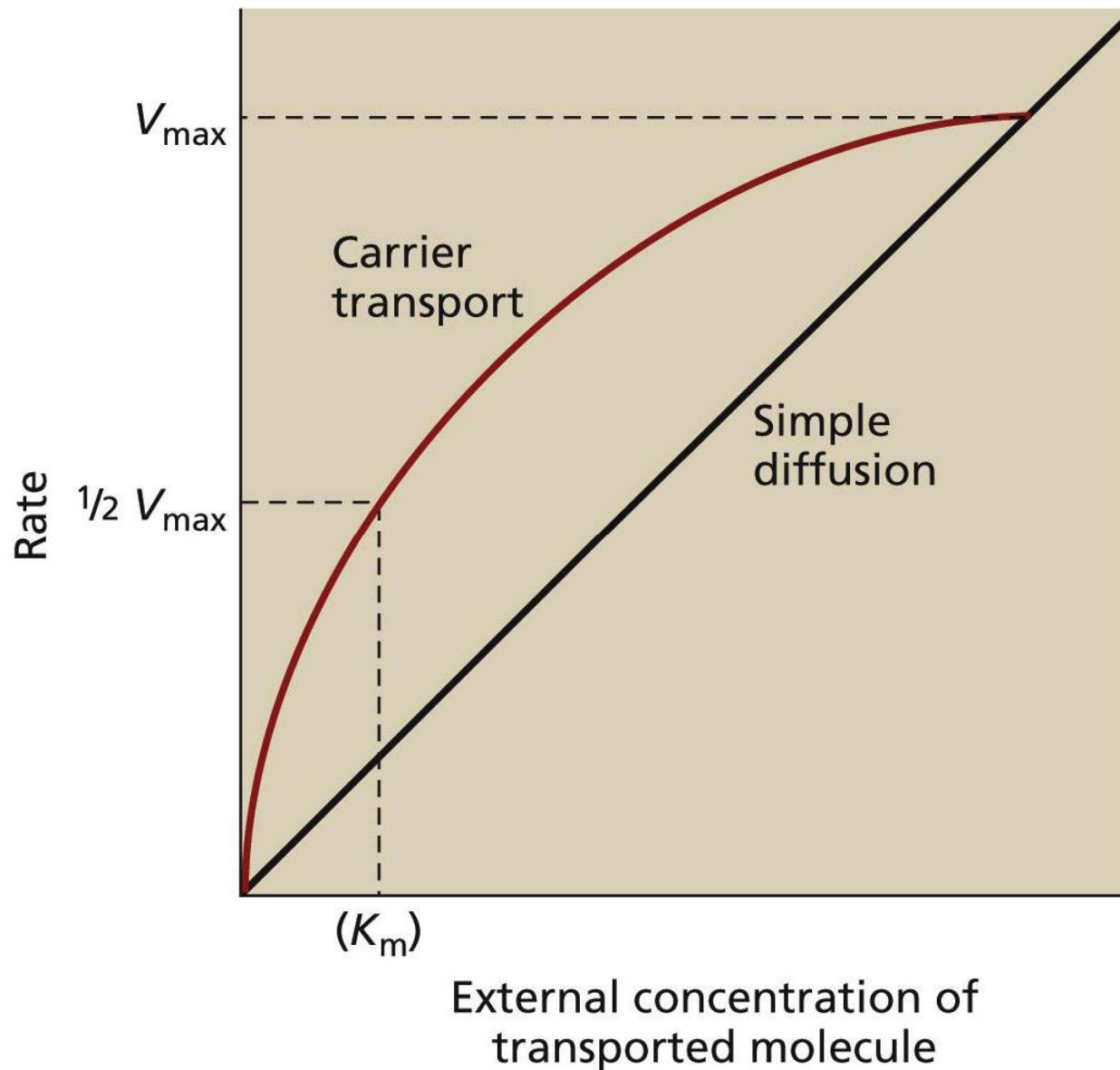
Ex . Gramicidina (Ionóforo)



Ex . valinomicina (Ionóforo)



Cinética da difusão de soluto através de uma membrana



TRANSPORTE ATIVO

Características:

- Ocorre contra o gradiente de potencial químico (moléculas apolares) ou eletroquímico (íons).
- É feito por proteínas transmembrana chamadas ATPases ou BOMBAS. Quebram ATP e liberam energia.
- Transporta sempre íons e moléculas polares.
- ATPases são específicas. Ex. Bomba de Na^+ ; bomba de Ca^{++} ...