

A QUÍMICA DOS LIPÍDIOS

META

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

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:

definir e classificar lipídios;

descrever e classificar os ácidos graxos;

descrever e classificar os triacilgliceróis;

enumerar algumas funções biológicas dos triacilgliceróis;

descrever a estrutura das ceras ou graxas;

citar algumas funções biológicas das ceras;

reconhecer os lipídios de membranas biológicas;

descrever a estrutura dos glicerofosfolipídios ou fosfoglicerolipídios;

descrever a estrutura dos esfingolipídios; e

descrever e apresentar exemplos de esteróides.

PRÉ-REQUISITOS

Para acompanhar esta aula você deverá estudar ou rever conceitos de química, já abordados na aula Introdução à Bioquímica.



(Fonte: <http://vidaempaz.files.wordpress.com>).

INTRODUÇÃO

Quando se fala em lipídios é comum associar esta classe de biomoléculas às gorduras, mas como veremos em nosso estudo, as gorduras são apenas uma das espécies de lipídios. Essa associação equivocada se explica pelo fato de a maioria dos lipídios ter como característica comum uma natureza oleosa. Os lipídios são biomoléculas abundantemente encontradas na natureza. Eles estão presentes em diversos alimentos como gema do ovo, leite, gorduras animais e óleos vegetais, etc. Os lipídios formam uma classe bem complexa de biomoléculas, que se caracterizam mais por sua solubilidade em solventes orgânicos apolares (como clorofórmio, éter, benzeno) e baixa solubilidade em solventes polares (como água, etanol, metanol) e não por apresentar algum grupo funcional comum a todos eles. Os lipídios se diferenciam das outras biomoléculas estudadas por não formarem polímeros, como observado entre as proteínas, os carboidratos e os ácidos nucleicos. A maioria dos lipídios é formada por ácido graxo, que é um ácido orgânico mono carboxílico. Os lipídios desempenham diversas e importantes funções biológicas, atuando, por exemplo, como reserva energética de plantas e animais, isolante térmico e mecânico do corpo de animais, estrutural (como componentes das membranas biológicas), agentes emulsificantes (ácidos biliares), função coenzimática (as vitaminas lipossolúveis A, D, E, K), entre outras.



O azeite pode ser identificado a partir da quantidade de ácidos graxos monoinsaturados em sua composição (Fonte: cienciahoje.uol.com.br).

DESENVOLVIMENTO

Os lipídios são moléculas orgânicas que não se caracterizam por apresentarem um grupo químico comum, mas sim por sua natureza oleosa e solubilidade em solventes orgânicos apolares como clorofórmio, éter, benzeno, entre outros.

FUNÇÕES DOS LIPÍDIOS

Os lipídios desempenham diversas funções na natureza, merecendo destaque as seguintes:

- Reserva energética dos animais e sementes oleaginosas - Os lipídios são armazenados nas células de animais e plantas na forma de triacilgliceróis ou triglicérides (popularmente conhecidos como gorduras);
- São componentes estruturais das membranas biológicas - As membranas das células animais e vegetais são estruturas formadas por proteínas e lipídios. Os lipídios que compõem a membrana biológica são moléculas anfipáticas (que apresenta natureza dupla: polar e apolar) e formam uma bicamada lipídica separando dois ambientes aquosos; o líquido intracelular (o citossol, na parte interna) e o extracelular (a matriz extracelular, que fica fora da célula).
- Oferecem isolamento térmico, elétrico e mecânico para proteção de células e órgãos e para todo o organismo.

CLASSIFICAÇÃO DOS LIPÍDIOS

Os lipídios se classificam em cinco classes, a saber:

- Triacilgliceróis;
- Ceras;
- Glicerofosfolipídios;
- Esfingolipídios e
- Esteróides

A QUÍMICA DOS ÁCIDOS GRAXOS

É importante iniciar o estudo dos lipídios abordando o conhecimento das estruturas químicas dos ácidos graxos (que não podem ser confundidos com lipídios, embora sejam moléculas orgânicas que entram na composição da maioria deles). Portanto, os ácidos graxos são as unidades básicas da maioria dos lipídios. São ácidos monocarboxílicos (contendo apenas

um grupo carboxila - COOH). O grupo carboxila se liga a uma longa cadeia hidrocarbonada, cujo número de carbono varia de 4 a 36.

Os ácidos graxos mais abundantes na natureza apresentam um número par de átomos de carbono (12 a 24). Suas cadeias hidrocarbonadas são lineares. O número par de carbonos resulta da maneira como esses compostos são produzidos nas células, pois as reações de síntese dos ácidos graxos envolvem a condensação de unidades de acetato (dois átomos de carbono) levando a uma composição par de átomos de carbono. Os ácidos graxos com número ímpar de átomo de carbono podem ser encontrados na natureza, mas são bastante raros.

ÁCIDOS GRAXOS SATURADOS E INSATURADOS

Os ácidos graxos podem ser classificados em saturados e insaturados. Os ácidos graxos saturados não apresentam duplas ligações em suas cadeias, enquanto os insaturados apresentam uma ou mais duplas ligações (Figura 1).

Ácidos graxos saturados. O ácido graxo com cadeia hidrocarbonada saturada não apresenta duplas ligações. Esses ácidos graxos são sólidos a temperatura ambiente e são encontrados em gorduras animais.

Ácidos graxos insaturados. São os ácidos graxos que contêm uma ou mais duplas ligações. Esses ácidos graxos são líquidos à temperatura ambiente e são encontrados em óleos vegetais (na seção 3.3 veremos a diferença entre óleos e gorduras). Os ácidos graxos que apresentam cadeia hidrocarbonada com uma única ligação dupla são mono insaturados, enquanto que os que apresentam cadeia hidrocarbonada com duas ou mais ligações duplas são poli-insaturados (tabela 1).

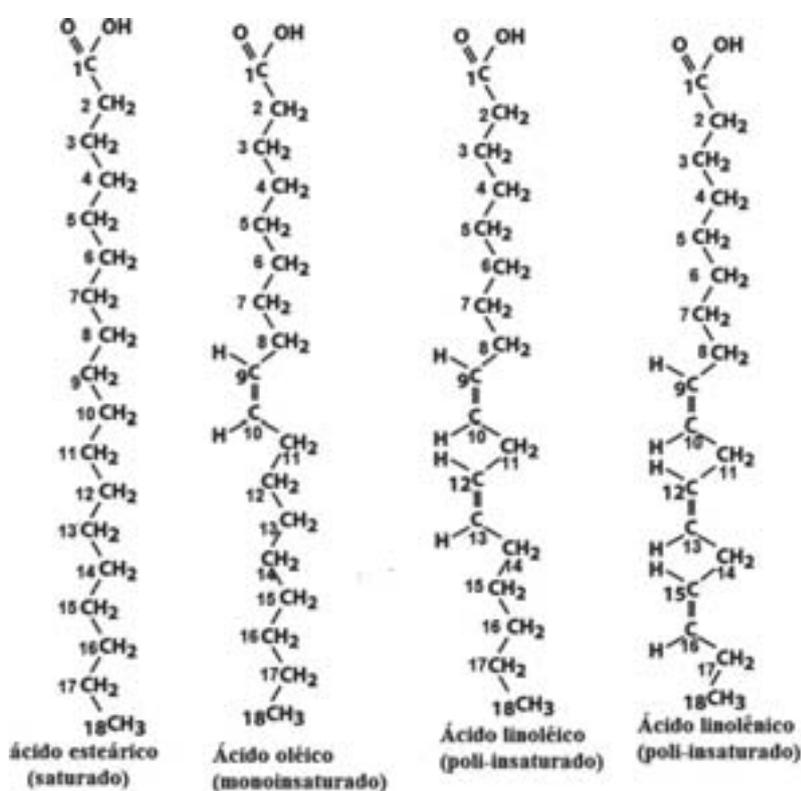


Figura 1 Estruturas dos ácidos graxos saturados e insaturados com 18 carbonos.

(Fonte: Voet et al., 2000).

NOMENCLATURA DOS ÁCIDOS GRAXOS MAIS COMUNS

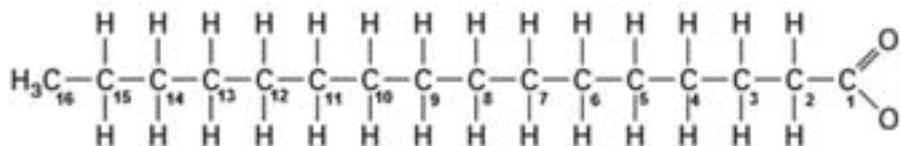
Os ácidos graxos são mais conhecidos por seu nome comum (como apresentado na Tabela 1) do que pelo seu nome sistemático (cujo assunto não será abordado no nosso curso). Nessa tabela encontram-se listados os ácidos graxos mais abundantes na natureza, com seus respectivos número de carbono e suas fórmulas moleculares.

Tabela 1. Ácidos graxos mais comuns na natureza.

Nome	Número de átomos de carbono	Fórmula molecular
Ácido láurico	12:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$
Ácido mirístico	14:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$
Ácido palmítico	16:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$
Ácido esteárico	18:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
Ácido palmitoléico	16:1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$
Ácido oléico	18:1 (Δ^7)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$
Ácido linoléico	18:2 ($\Delta^{9,12}$)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$
Ácido α -linolênico	18:3 ($\Delta^{9,12,15}$)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CHCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$

REPRESENTAÇÃO QUÍMICA DOS ÁCIDOS GRAXOS

A representação dos ácidos graxos saturados é determinada especificando o seu número de átomos de carbono (o comprimento da cadeia) e o número de duplas ligações por dois numerais separados por dois pontos (como consta na segunda coluna da tabela 1). Nessa representação, o primeiro numeral significa o número de átomos de carbono e o segundo (o zero), indica que ele não apresenta nenhuma ligação dupla. Por exemplo, ácido graxo saturado com 16 átomos de carbono, o ácido palmítico, é representado por 16:0 (Figura 2).



(Fonte: <http://bioweb.wku.edu/courses/biol22000/2Bonds/Fig.html>)

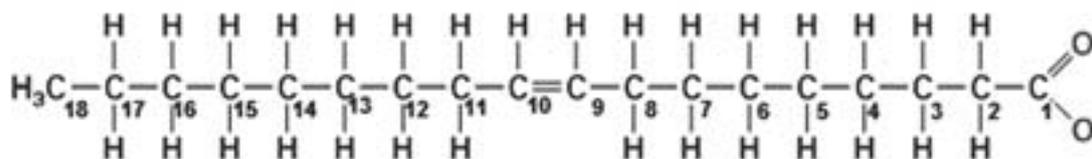
Figura 2. Estrutura do ácido palmítico, um ácido graxo saturado com 16 átomos de carbono. A cadeia hidrocarbonada desse ácido graxo apresenta carbonos ligados entre si apenas por ligações simples. Essas ligações são representadas por um traço horizontal.

Outros exemplos dessa classe são os ácidos: láurico (12:0), mirístico (14:0), palmítico (16:0) e esteárico (18:0), mostrados na tabela 2.

Os ácidos graxos insaturados podem ser representados tanto pelo sistema delta (D), que se caracteriza por nomear o carbono a partir da extremidade que contém a carboxila (COOH); como pela representação n-w, em que a numeração do carbono inicia-se com a extremidade que tem o grupo metil (CH₃).

REPRESENTAÇÃO PELO SISTEMA DELTA (D)

Para ácidos graxos monoinsaturados. O ácido oléico com 18 carbonos e uma dupla ligação é representado no sistema delta (D) como 18:1(D⁹). Nessa representação, o numeral 18 significa os 18 átomos de carbonos do ácido graxo e o numeral 1 o número de dupla ligação desse ácido graxo, que é apenas uma. A letra grega seguida pelo numeral 9 sobrescrito (D⁹), significa que a dupla ligação se encontra entre o C-9 e C10 (o carbono carboxílico é o C-1), como ilustra a Figura 3:

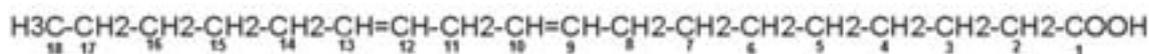


(Fonte : <http://bioweb.wku.edu/courses/biol22000/2Bonds/Fig.html>).

Figura 3. Estrutura do ácido oléico, um ácido graxo insaturado com 18 átomos de carbono. Esse ácido apresenta uma dupla ligação (=) entre o carbonos 9 e 10.

Outro exemplo mostrado nas tabelas 1 e 2 é o do ácido graxo palmitoléico, representado por 16:1 (D⁹).

Para ácidos graxos poli-insaturados. As posições de quaisquer duplas ligações são especificadas pela letra grega (delta) seguida por numerais sobrescritos, como vimos no exemplo anterior. O ácido linoléico é um ácido graxo com 18 átomos de carbonos e com duas duplas ligações, (sendo a primeira delas encontrada entre os C-9 e C-10 e a outra entre os C-12 e C-13). Esse ácido graxo é representado por 18:2 (9,12) como destacado na Figura 4.



(Fonte: Voet et al., 2000).

Figura 4. Estrutura do ácido linoléico, um ácido graxo insaturado com 18 átomos de carbono. Esse ácido apresenta duas duplas ligações: a primeira entre os carbonos 9 e 10 e a segunda entre os carbonos 12 e 13.

REPRESENTAÇÃO N-W PARA ÁCIDOS GRAXOS POLI-INSATURADOS

Os ácidos graxos poliinsaturados podem ser nomeados de acordo com a posição da primeira dupla ligação contada a partir da extremidade que contém o grupo metil (CH_3) em n-ômega ou n-ù (Quadro 2). Essa representação agrupa os ácidos graxos em ômega-3 (ù-3), ômega-6 (ù-6), ômega-7 (ù-7) e ômega-9 (ù-9), como mostra a Tabela 2. O ácido α -linolênico é um exemplo de ácido graxo do tipo ômega-3. Nessa representação, o ácido α -linolênico é representado por 3n-3. Observe que o 3n representa o número de duplas ligações (três duplas ligações) e o último 3 indica a classe a que esse ácido graxo pertence no sistema ômega. Portanto, no exemplo estudado, o ácido α -linolênico é do tipo ômega 3. A estrutura abaixo (Figura 5) é a representação da cadeia do ácido graxo linolênico (18:3 n-3), que é um ácido graxo do tipo ômega-3.



(Fonte: Voet et al., 2000).

Figura 5. Estrutura do ácido α -linolênico, um ácido graxo insaturado com 18 átomos de carbono. Esse ácido apresenta três duplas ligações contando a partir da extremidade com o grupo metil ($-\text{CH}_3$): a primeira entre os carbonos 3 e 4 e a segunda entre os carbonos 6 e 7 e a terceira entre os carbonos 9 e 10.

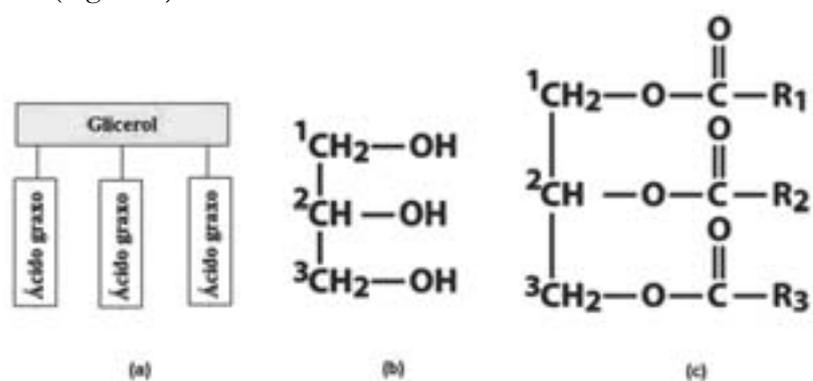
Tabela 2 - Representações dos ácidos graxos poliinsaturados pelos sistemas delta (Δ) e ômega (ω)

Ácido graxo	Representação no sistema delta (Δ)	Representação no sistema ômega (ω)	Classe
Palmitoléico	16.1 (Δ^9)	n-7	Ômega-7
Oléico	18.1 (Δ^9)	n-9	Ômega-9
Linoléico	18.2 ($\Delta^{9,12}$)	2n-6	Ômega-6
α -linoléico	18.3 ($\Delta^{9,12,15}$)	3n-3	Ômega-3
Araquidônico	20.4 ($\Delta^{5,8,11,14}$)	4n-6	Ômega-6

ESTUDO DOS TRIACILGLICERÓIS

Uma vez concluído o estudo das estruturas químicas dos ácidos graxos, veremos agora como essas moléculas se combinam com os diferentes constituintes celulares, formando as diversas classes de lipídios encontrados na natureza. Iniciaremos, então, com o estudo dos triacilgliceróis, popularmente conhecidos como gorduras animais ou os óleos vegetais.

Estrutura química. Os triacilgliceróis, também denominados triglicérides, triglicerídeos ou gorduras são formados por três moléculas de ácidos graxos, que se ligam covalentemente às hidroxilas (OH) do álcool glicerol (Figura 6).



(Fonte: Voet et al., 2000).

Figura 6. (a) Esquema da molécula do triacilglicerol. (b) Estrutura da molécula do glicerol (um álcool com três hidroxilas) e (c) de um triacilglicerol. Os grupos R_1 , R_2 e R_3 representam as cadeias hidrocarbonadas dos ácidos graxos.

Os triacilgliceróis são moléculas apolares ou hidrofóbicas essencialmente insolúveis em água. Os lipídios apresentam uma densidade específica menor do que a água e, por essa razão, as misturas de óleo e água se separam em duas fases. Isso pode ser facilmente constatado quando o óleo fica fluando sobre a fase aquosa. O mesmo ocorre em mistura de óleo-vinagre, usualmente empregado para tempero de saladas e molhos de carnes.

FUNÇÕES DOS TRIACILGLICERÓIS

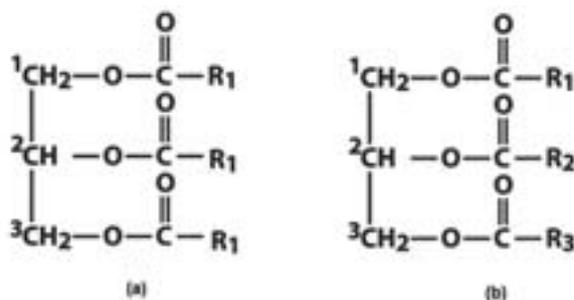
Função de reserva energética. Nos animais vertebrados, os adipócitos (as células que armazenam as gorduras) armazenam grandes quantidades de triacilgliceróis como gotículas de gordura. Os triacilgliceróis são também armazenados como óleos nas sementes de muitos tipos de plan-

tas que ajudam na germinação. Nos seres humanos o tecido adiposo é composto principalmente de adipócitos situados sob a pele, na cavidade abdominal e nas glândulas mamárias (neste último caso, de grande importância para viabilizar o aleitamento materno).

Isolante térmico para animais de climas muito frios. Esta é uma função especialmente importante para os animais que habitam as zonas polares do globo que suportam baixíssimas temperaturas. Animais como urso, foca e pingüins apresentam uma espessa camada de gordura sob a pele que impede a troca de calor do animal com o ambiente, mantendo assim seus corpos aquecidos.

CLASSIFICAÇÃO DOS TRIACILGLICERÓIS

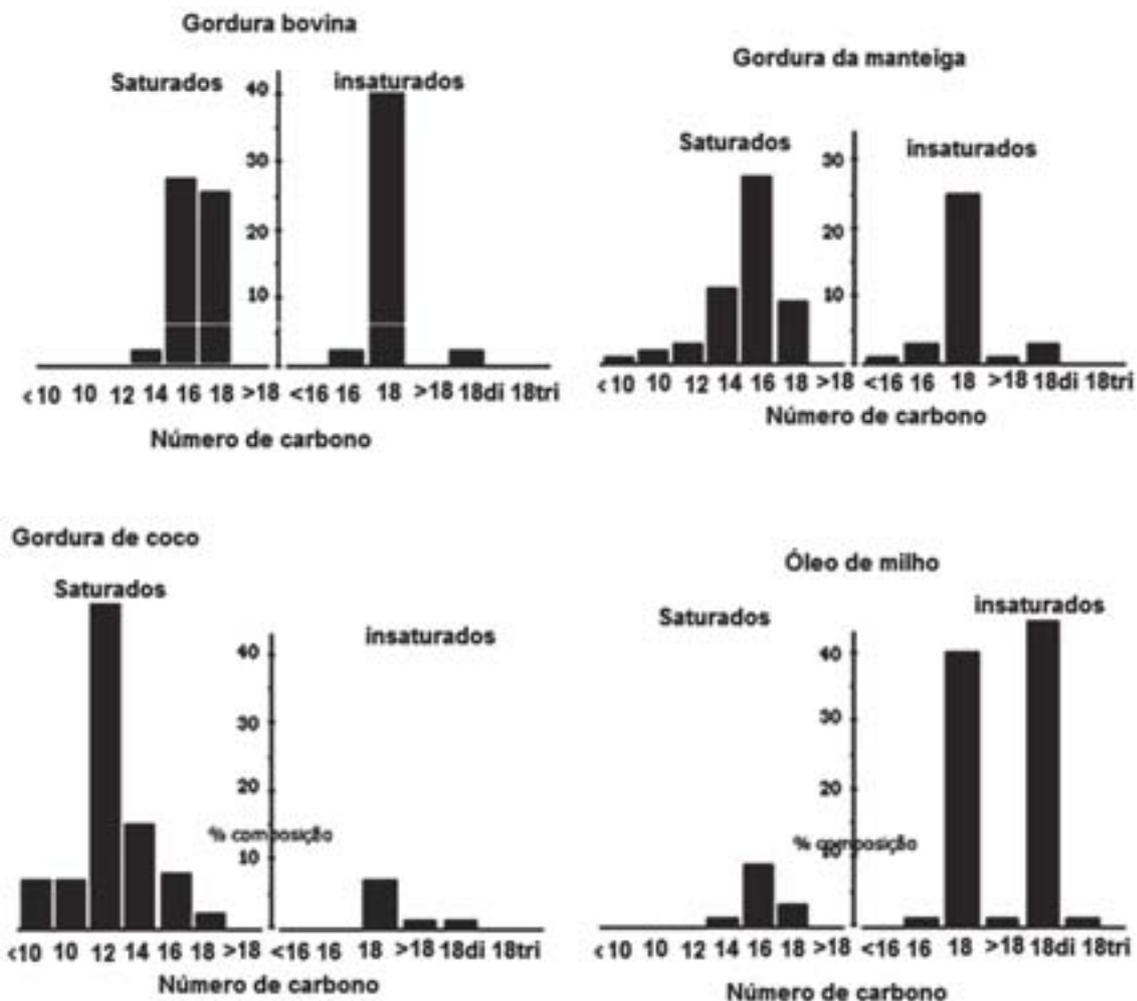
Os triacilgliceróis são classificados em simples e mistos. Os triacilgliceróis simples apresentam o mesmo tipo de ácido graxo ligado às três hidroxilas do glicerol. Os triacilgliceróis mistos apresentam pelo menos dois ácidos graxos diferentes ligados à molécula de glicerol (Figura 7)



(Fonte: Voet et al., 2000).

Figura 7. (a) Triacilglicerol simples, formado apenas por um tipo de ácido graxo (R) que se liga as três OH do glicerol, representados por R₁, R₂ e R₃.

Os óleos vegetais e as gorduras animais são misturas complexas de triacilgliceróis simples e mistos. Esses triacilgliceróis contêm uma variedade de ácidos graxos que diferem quanto ao comprimento da cadeia e grau de saturação. Os óleos vegetais, como os óleos de milho e azeite de oliva são formados, principalmente, por triacilgliceróis que contêm ácidos graxos insaturados e, são, portanto, líquidos à temperatura ambiente. Já as gorduras animais são formadas, principalmente, por triacilgliceróis contendo ácidos graxos saturados. Como exemplo, é possível citar a triestearina – encontrada abundantemente em gordura bovina –, que é um sólido branco e gorduroso à temperatura ambiente (Figura 8).

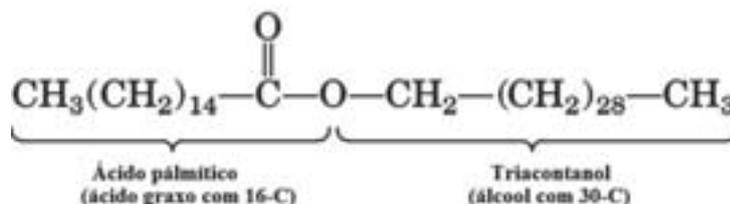


(Fonte: http://www.enq.ufsc.br/labs/probio/disc_eng_bioq/trabalhos_pos2003/const_microorg/lipideos.htm).

Figura 8. Composição de ácidos graxos saturados e insaturados de algumas gorduras (bovina, manteiga e coco) e do óleo de milho.

CERAS OU GRAXAS

Outra classe de lipídios apolares ou hidrofóbicos são as ceras, também conhecidas como graxas. As ceras são ésteres de ácidos graxos saturados ou insaturados de cadeia longa (com 14 a 36 átomos de carbonos), com alcoóis de cadeia longa (contendo de 16 a 30 carbonos) como pode ser visto na Figura 9. A reação de formação de éster é denominada reação de esterificação. A esterificação resulta da reação de um éster pela união de um álcool e um ácido (neste caso um ácido graxo).



(Fonte: Nelson e Cox., 2002).

Figura 9. Estrutura química das ceras.

FUNÇÕES BIOLÓGICAS DAS CERAS

As ceras apresentam diversas funções na natureza, especialmente por ter propriedade repelente à água e sua consistência firme. Dentre as principais funções, merecem destaque:

Reserva energética – especialmente importante para a população de organismos marinhos flutuando livremente e que estão na base da cadeia alimentar dos ecossistemas aquáticos (o plâncton).

Impermeabilizante – Alguns animais vertebrados possuem glândulas na pele que secretam ceras. A cera secretada por essas glândulas protege o pêlo e a pele desses mantendo-os flexíveis, lubrificados e à prova de água (impermeáveis). Os pássaros marinhos, inclusive, secretam ceras de suas glândulas para manter suas penas repelentes à água, evitando o acúmulo de um sobrepeso – representado pelo líquido – sobre suas asas que comprometeria sua mobilidade no ar e na água.

Proteção contra evaporação e ataque de parasitas. As folhas brilhantes de azevinhos, rododendros, marfim venenoso e muitas outras plantas tropicais são cobertas por uma grossa camada de cera. Essa camada de cera serve para impedir a evaporação excessiva da água – evitando sua desidratação – e proteger a planta do ataque de parasitas.

LIPÍDIOS DE MEMBRANAS BIOLÓGICAS

Os lipídios que entram na composição das membranas das células são moléculas anfipáticas (Figura 10). Esses lipídios apresentam uma cadeia hidrocarbonada apolar (denominada cauda) e um grupo polar (denominado cabeça). Essa estrutura em bicamada é estabilizada por interação hidrofóbica, que ocorre com a associação das caudas apolares desses lipídios, e as interações hidrofílicas – como pontes de hidrogênio – que ocorrem com os grupos polares e a água.

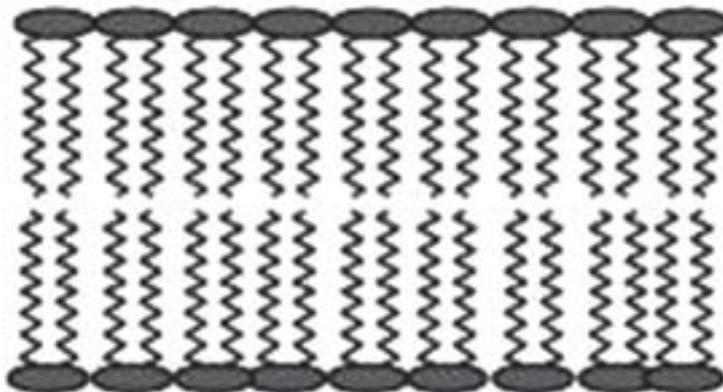


Figura 10. Estrutura dos lipídios de membranas. Os lipídios das membranas celulares são moléculas anfipáticas, que apresentam um grupo polar (cabeça), representado pela estrutura oval cinza; e uma cadeia hidrocarbonada (cauda) apolar, representada pelo traço em ziguezague.

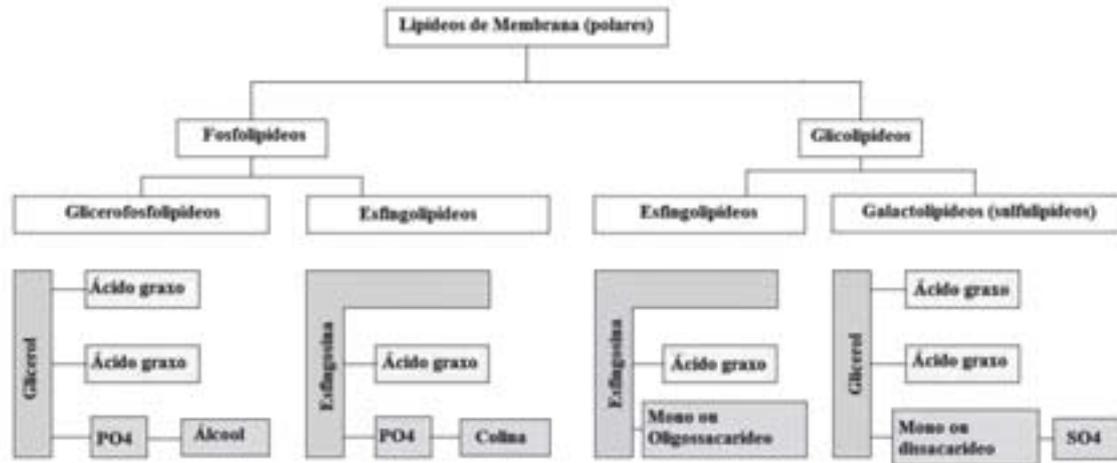
(Fonte: Gilbert, 2000).

CLASSIFICAÇÃO DOS LIPÍDIOS DE MEMBRANAS BIOLÓGICAS

Os lipídios de membranas biológicas são agrupados em três classes: glicerofosfolipídios, esfingolipídios e colesterol. Os glicerofosfolipídios e esfingolipídios se agrupam em duas subclasses: fosfolipídios e glicolipídios. Os fosfolipídios são lipídios de membranas que apresentam fosfato em suas estruturas. Os glicolipídios são os lipídios que apresentam como grupo polar um monossacarídeo ou oligossacarídeos (Figura 11).

A enorme diversidade de estruturas químicas que se observa nas classes dos lipídios de membranas se deve às diversas possibilidades de combinações das cadeias hidrocarbonadas dos ácidos graxos e com os grupos químicos que podem formar as cabeças polares.

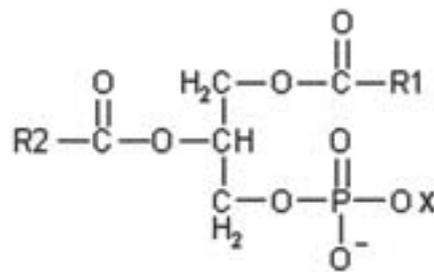
Figura 11. Representação das estruturas dos lipídios de membranas biológicas.



(Fonte: Nelson e Cox, 2002).

GLICEROFOSFOLIPÍDIOS OU FOSFOGLICERÍDEOS

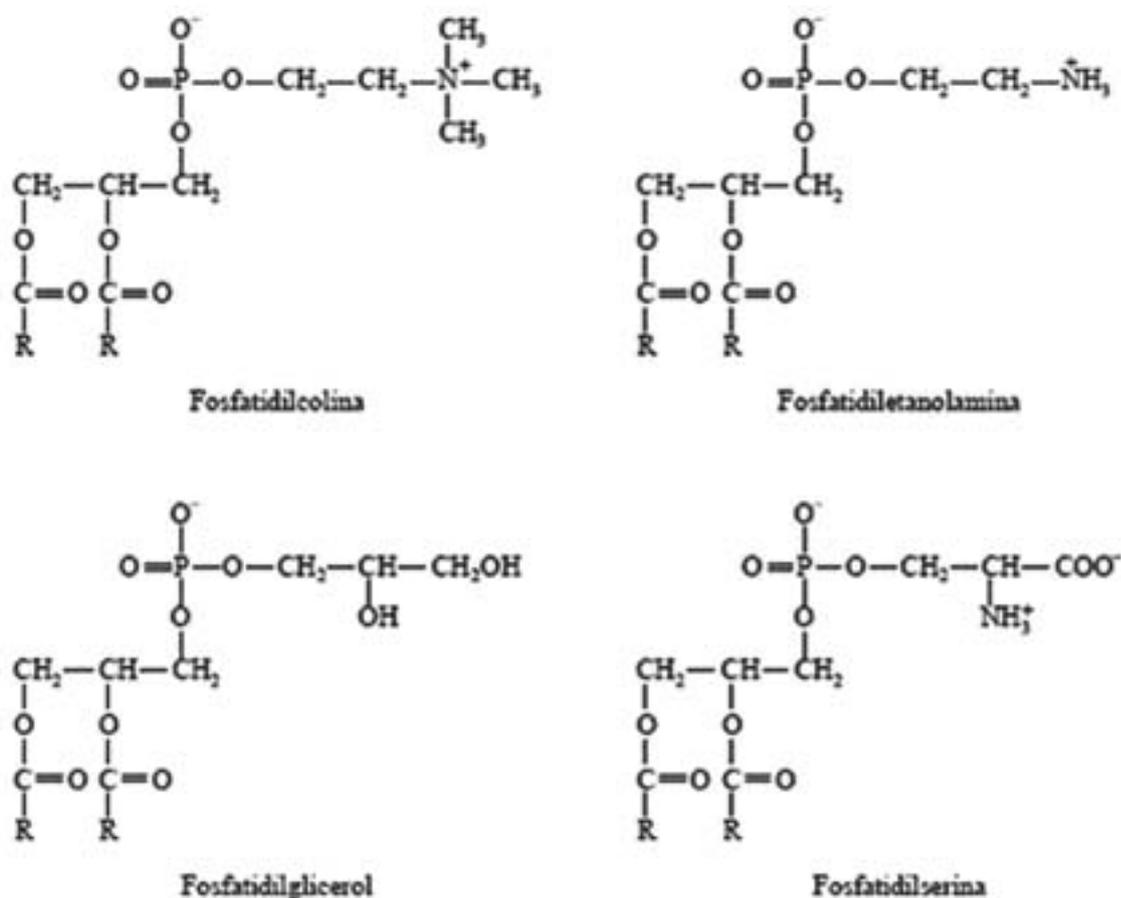
Estruturas dos glicerofosfolipídios. Os glicerofosfolipídios ou fosfoglicerídeos são os lipídios de membranas mais abundantemente encontrados nas membranas das células. Todos os lipídios dessa classe são derivados do ácido fosfatídico. O ácido fosfatídico é uma molécula formada por glicerol, duas unidades de ácidos graxos e um grupo fosfato. As moléculas de ácidos graxos se ligam às hidroxilas (OH) do primeiro e do segundo carbono do glicerol e o grupo fosfato se liga a OH do terceiro carbono do glicerol (Figura 12)



(Fonte: http://www.bioq.unb.br/htm/aulas2D/sint_plip.htm).

Figura 12. Estrutura do ácido fosfatídico, precursor de todos os glicerofosfolipídios. As cadeias de ácidos graxos R1 e R2 se ligam às hidroxilas (OH) dos C1 e C2 do glicerol, enquanto o grupo fosfato se liga a OH do C3. O X é o átomo de H, que pode ser substituído pelo grupo polar, formando os glicerofosfolipídios.

Tipos de glicerofosfolípidios. Os glicerofosfolípidios são classificados de acordo com o álcool ligado ao grupo fosfato em: fosfatidilcolina (lecitina), fosfatidiletanolamina (cefalina), fosfatidilglicerol e fosfatidilserina (Figura 13). Os ácidos graxos frequentemente encontrados nos glicerofosfolípidios apresentam uma cadeia hidrocarbonada contendo entre 16 e 20 átomos de carbono. Os ácidos graxos saturados são encontrados, geralmente, no C-1 do glicerol, enquanto a posição C-2 é frequentemente ocupada por ácidos graxos insaturados.



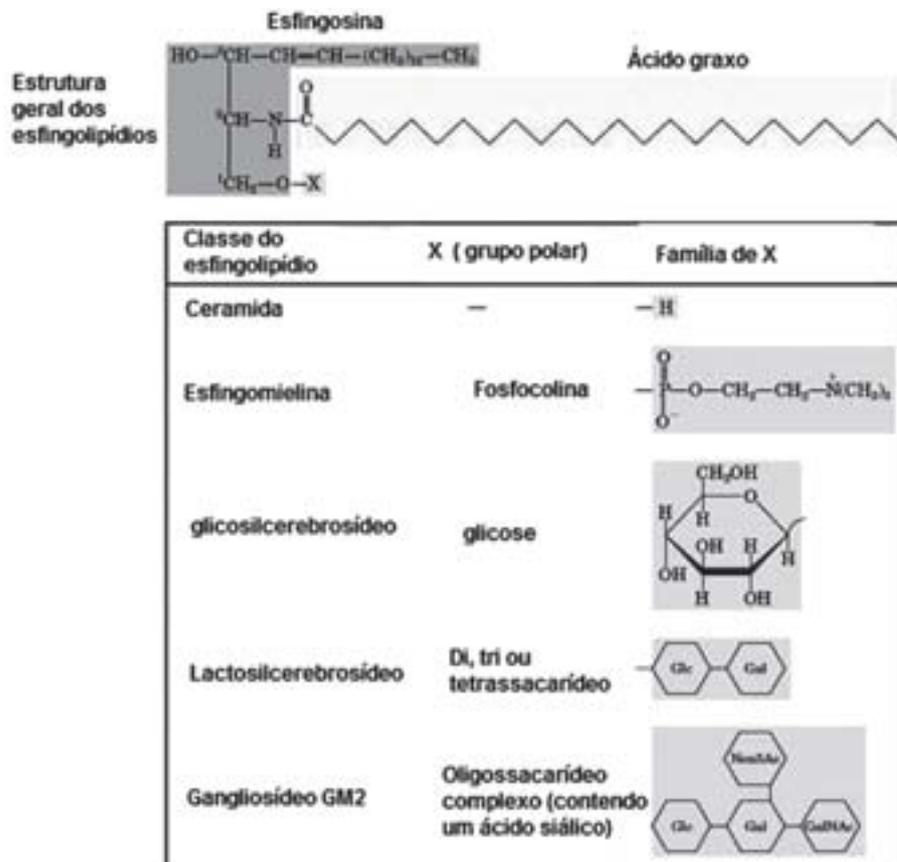
(Fonte: Motta, 2005).

Figura 13 - Estruturas químicas dos glicerofosfolípidios. O grupo R representa a cadeia hidrocarbonada dos ácidos graxos. Esses lipídios apresentam o ácido fosfatídico, como molécula comum a todos eles, diferindo apenas na natureza química do grupo polar.

ESFINGOLIPÍDIOS

Os esfingolipídios são formados por uma molécula de esfingosina (um aminoálcool de cadeia longa), um ácido graxo de cadeia longa e um grupo polar (Figura 10). Os carbonos, C-1, C-2 e C-3 da molécula de esfingosina são estruturalmente análogos aos três grupos hidroxila do glicerol, diferindo apenas pelo fato de que no C-2 é encontrado um grupo amino (NH₂), em vez de uma OH. Quando o ácido graxo está ligado ao grupo -NH₂ do C-2, o composto resultante é uma ceramida. Vale destacar, que a ceramida é o precursor estrutural de todos os esfingolipídios (Figuras 14 e 15).

Os esfingolipídios, todos eles derivados da ceramida, são classificados em: esfingomielinas e glicosfingolipídios. Os glicosfingolipídios, por sua vez, são subdivididos em, globosídeos, cerebrosídeos e gangliosídeos (Figura 14).

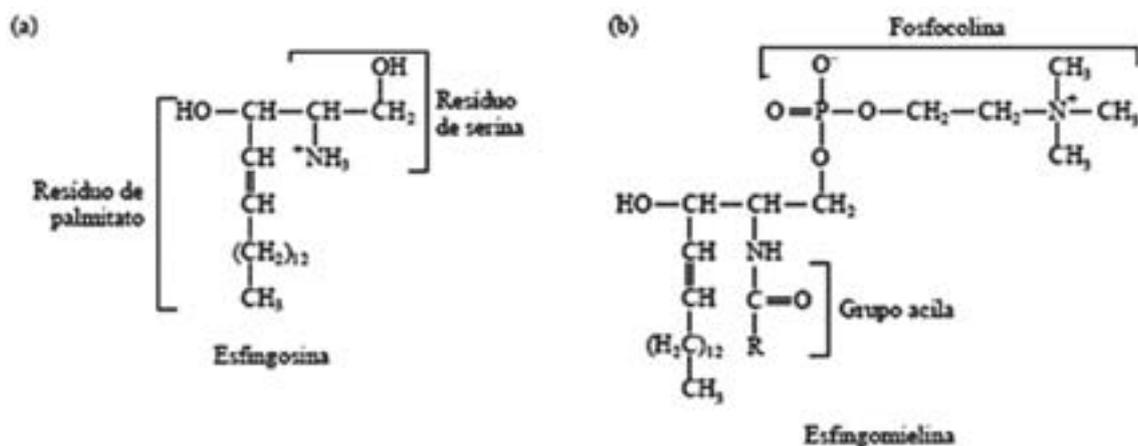


(Fonte: Nelson e Cox, 2002).

Figura 14. Estruturas dos esfingolipídios

ESFINGOMIELINAS

As esfingomielinas possuem a fosfocolina ou a fosfoetanolamina como seu grupo polar ligado ao C-1 da ceramida (Figura 10). As esfingomielinas estão presentes na membrana plasmática de células animais e na bainha de mielina (membrana que envolve e isola os axônios dos neurônios).



(Fonte: Motta, 2005).

Figura 15. Estruturas das esfingomielinas. (a) Estrutura da ceramida. (b) Estrutura da esfingomielina em que o grupo polar é a fosfocolina.

GLICOESFINGOLIPÍDIOS

Os glicosfingolipídios possuem uma ou mais unidades de monossacarídeos como grupo polar ligado à hidroxila (OH) do C-1 da ceramida. São agrupados em 4 classes: cerebrosídeos, globosídeos e gangliosídeos.

CEREBROSÍDEOS

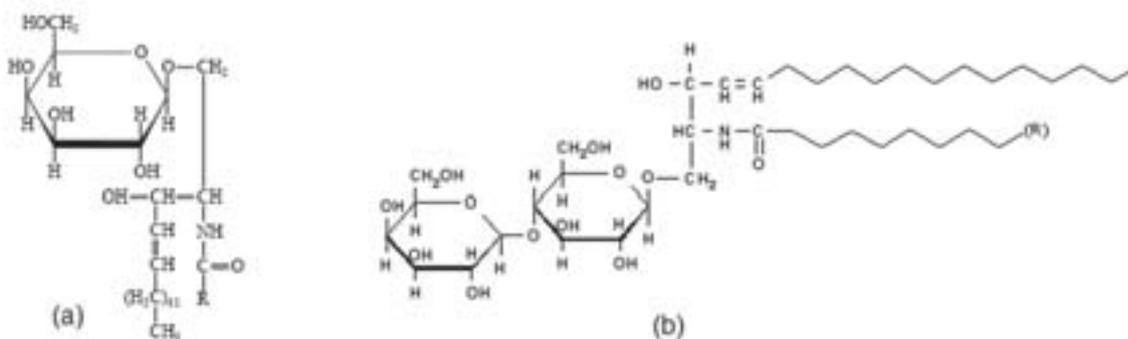
São glicosfingolipídios que apresentam apenas uma unidade de monossacarídeo ligado à ceramida. Os cerebrosídeos de galactose são encontrados na membrana plasmática de células dos tecidos nervoso. São denominados galactocerebrosídeo (Figura 16a). Os cerebrosídeos de glicose são encontrados em membranas de tecidos não neurais e são denominados glicocerebrosídeo (Figura 16a).

GLOBOSÍDEOS

São glicosfingolipídios formados por duas ou mais unidades de monossacarídeos, normalmente di, tri e tetrassacarídeos. Os monossacarídeos que entram na composição desses lipídios são D-glicose, D-galactose ou *N*-acetil-D-galactosamina. Os globosídeos são encontrados na face externa da membrana plasmática, voltando-se para a matriz extracelular (Figura 16b).

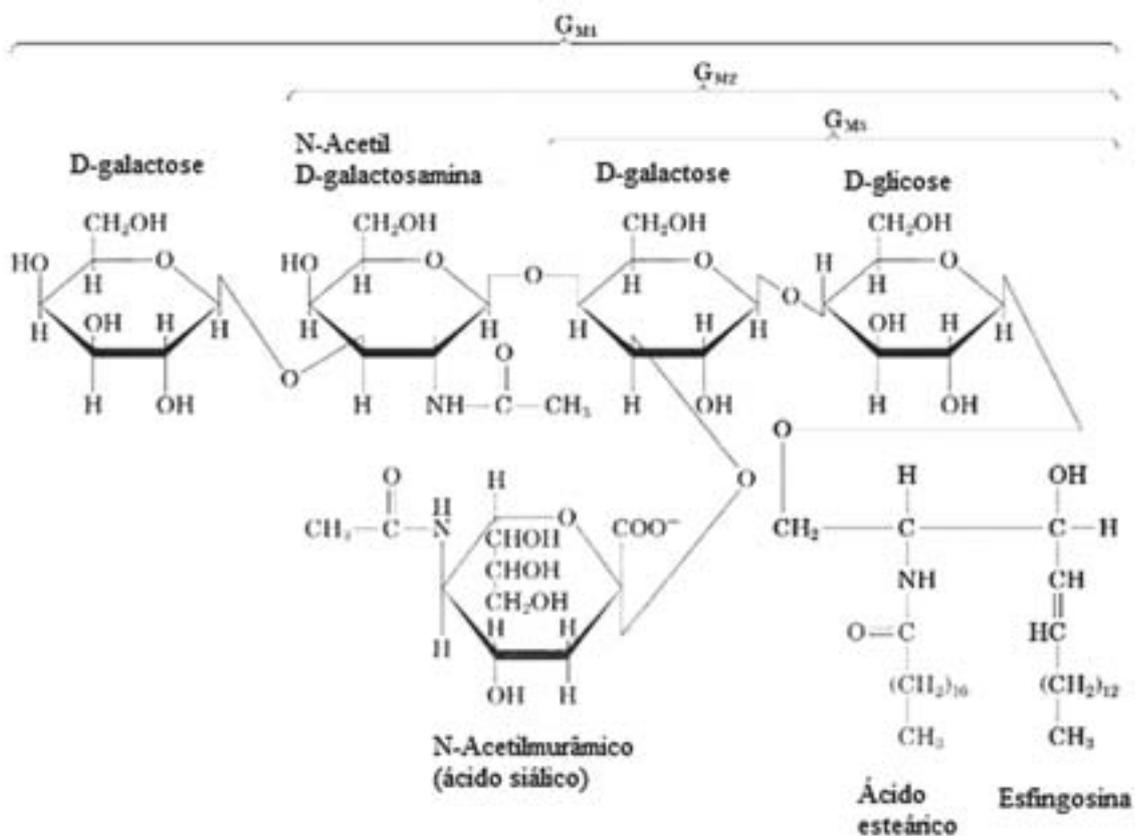
GANGLIOSÍDEOS

São os glicosfingolipídios que apresentam estruturas químicas bem mais complexas (Figura 13) quando comparados aos demais esfingolipídios. Nesses lipídios, o grupo polar é uma cadeia de oligossacarídeo formado por várias unidades de monossacarídeos que se ligam a OH do C-1. O que os diferencia dos globosídeos, é que nos gangliosídeos uma ou mais unidades de monossacarídeos são de ácidos *N*-acetilneuramínico (ácido siálico). Os gangliosídeos estão presentes em cerca de 6% da massa cinzenta do cérebro e em menores quantidades em tecidos não neurais. Os nomes dos gangliosídeos incluem letras e números subscritos. As letras M, D e T indicam que a molécula contém um, dois ou três resíduos de ácido siálico, respectivamente. Já os números designam a seqüência de açúcares ligados à ceramida. Os gangliosídeos GM1, GM2 e GM3 são os mais conhecidos (Figura 17).



(Fonte: Nelson e Cox, 2002).

Figura 16. (a) Cerebrosídeo. Esfingolipídio cujo grupo polar é uma unidade do monossacarídeo glicose, um galactocerebrosídeo. Fonte: Motta, 2005. (b) Globosídeo. Esfingolipídio cujo grupo polar é formado por uma unidade de um di, tri ou tetrassacarídeo.

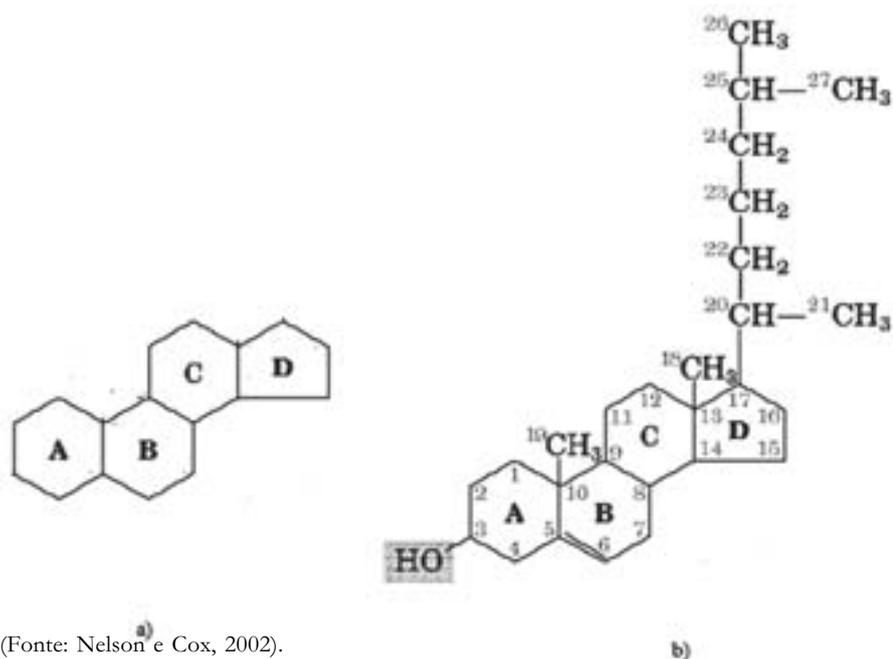


(Fonte: Nelson e Cox, 2002).

Figura 17. Estruturas químicas dos Gangliosídeos do tipo GM, que apresentam uma única unidade de ácido siálico.

ESTERÓIDES

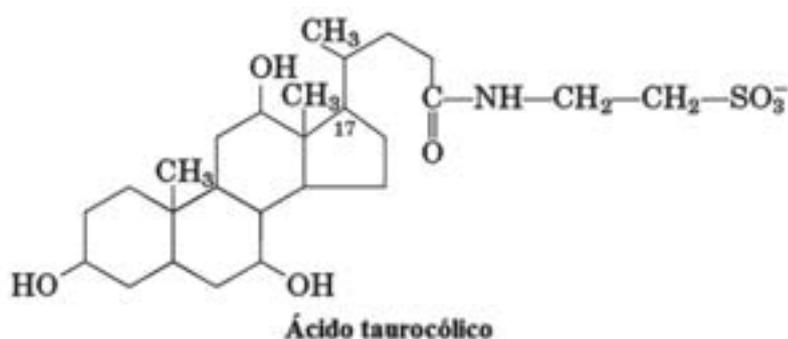
Os esteróides são lipídios que se caracterizam por conter o núcleo esteróide composto de quatro anéis fundidos, A, B, C e D (Figura 18a). Os esteróides não são formados por ácidos graxos. O colesterol é o principal esteróide presente nos tecidos animais, frequentemente encontrado nas membranas das células animais. O colesterol é uma molécula anfipática, cujo grupo polar é uma hidroxila que se liga ao C-3 do anel A. O grupo apolar do colesterol compreende tanto parte do núcleo esteróide quanto a longa cadeia hidrocarbonada que se liga ao carbono 13 do anel D (Figura 18b).



(Fonte: Nelson e Cox, 2002).

Figura 18. A. Núcleo dos esteróides, ou ciclo pentano peridro fenantreno. B Estrutura do Colesterol.

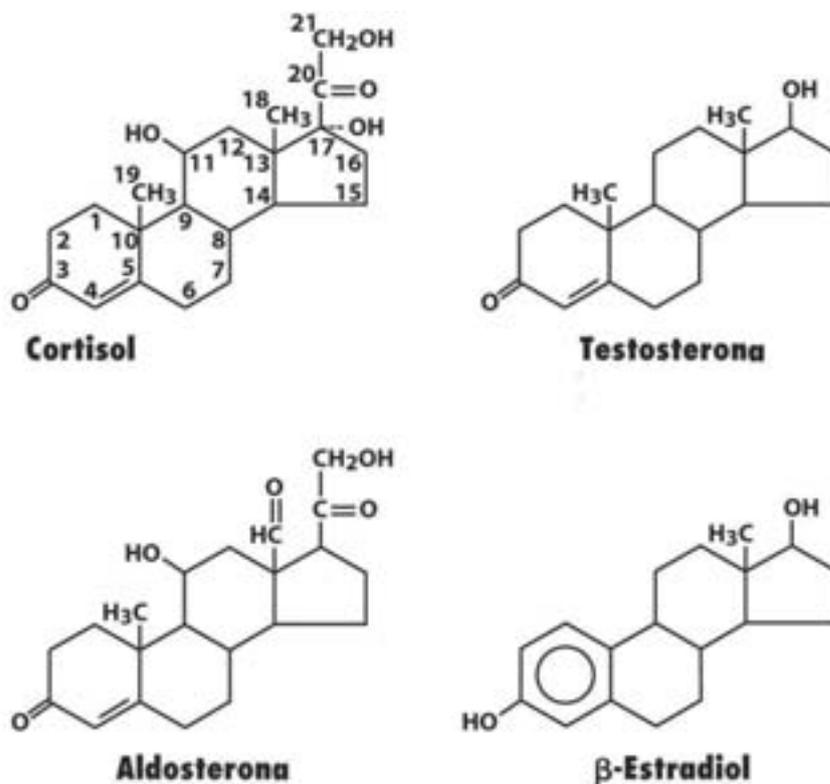
Os ácidos biliares são esteróides formados a partir do colesterol. Como exemplo, temos o ácido taurocólico (Figura 19), cuja cadeia lateral no C-17 do núcleo esteróide é hidrofílica. Os ácidos biliares atuam como detergentes nos intestinos, emulsificando as gorduras provenientes da dieta alimentar. Dessa forma, a ação dos agentes emulsificantes facilita a ação das lipases digestivas, enzimas que hidrolisam as gorduras obtidas da alimentação.



(Fonte: Nelson e Cox, 2002).

Figura 19. Ácido taurocólico, um constituinte da bile.

Os hormônios sexuais e do córtex da glândula adrenal são lipídios da classe dos esteróides (Figura 20). Exemplos dessa classe de esteróides são a testosterona (hormônio sexual masculino), o estradiol (hormônio sexual feminino), o cortisol e a aldosterona (hormônios do córtex adrenal).



(Fonte: Voet et al., 2000).

Figura 20. Hormônios esteroidais.

CONCLUSÃO

Os lipídios são biomoléculas com uma ampla variedade estrutural. Essas biomoléculas não se caracterizam por apresentar um grupo químico comum a todos eles, mas por sua solubilidade em solventes apolares. Classificam-se em triacilgliceróis, ceras, glicerofosfolipídios, esfingolipídios e esteróides. Os ácidos graxos são ácidos orgânicos mono carboxílico que entram na formação da maioria dos lipídios. Dentre os lipídios formados por ácidos graxos encontram-se os triacilgliceróis, que são ésteres de glicerol com três moléculas de ácidos graxos. As ceras ou graxas são ésteres de ácidos graxos de cadeia longa com álcool de cadeia longa. Duas outras classes de lipídios formadas por ácidos graxos são os glicero-

fosfolipídios e os esfingolipídios. Enquanto os glicerofosfolipídios são derivados do ácido fosfatídico, os esfingolipídios são derivados da ceramida. Os lipídios dessas duas classes são moléculas anfipáticas e entram na formação das membranas celulares. Os esteróides são lipídios que não apresentam ácidos graxos em suas estruturas. São formados por um núcleo de esteróide, comum a todos os lipídios dessa classe.

RESUMO

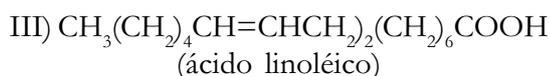
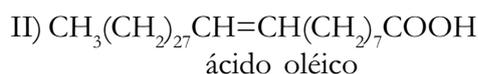
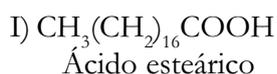
Os lipídios são uma classe bastante complexa de biomoléculas, que se caracterizam por sua solubilidade em solventes orgânicos apolares. São encontrados em tecidos de animais e vegetais. Nos animais, os lipídios são mais abundantes nas membranas celulares e nos adipócitos (células que armazenam triacilgliceróis ou gorduras). Eles desempenham diversas funções na natureza: atuam como reserva energética dos animais e plantas; são componentes estruturais das membranas biológicas; conferem isolamento térmico, elétrico e mecânico para células e órgãos e, ainda, são precursores de moléculas mensageiras, como hormônios e prostaglandinas. Os lipídios são classificados em triacilgliceróis, ceras (ou graxas), glicerofosfolipídios (ou fosfoglicerídeos), esfingolipídios e esteróides. A maioria dos lipídios é formada por ácidos graxos, cujo grupo carboxila se liga a uma longa cadeia hidrocarbonada. A cadeia hidrocarbonada dos ácidos graxos varia de tamanho, apresentado de 4 a 36 átomos carbonos e podem ser saturada ou insaturada. Os triacilgliceróis são lipídios apolares formados por uma unidade de glicerol e três unidades de ácidos graxos, desempenhando função de reserva energética, isolante térmico e participam na adaptação da flutuação da baleia cachalote. As ceras ou graxas são formadas por uma longa cadeia de ácido graxo e um álcool de cadeia longa. As ceras apresentam diversas funções, especialmente atuando como impermeabilizante, reserva energética e na proteção de plantas contra evaporação e ataque de predadores. Os lipídios que compõem as membranas das células são moléculas anfipáticas. São agrupados em três classes: glicerofosfolipídios, esfingolipídios e esteróides. Os glicerofosfolipídios ou fosfoglicerídios são derivados do ácido fosfatídico e são classificados de acordo com o álcool esterificado ao grupo fosfato em: fosfatidilcolina (lecitina), fosfatidiletanolamina (cefalina), fosfatidilglicerol e fosfatidilserina. Os esfingolipídios, todos derivados da ceramida, se classificam em duas classes: esfingomielinas e glicoesfingolipídios. Os glicoesfingolipídios, por sua vez, são subdivididos em globosídeos, cerebrosídeos e gangliosídeos. Os esteróides são lipídios que se caracterizam por conter o núcleo esteróide, que consiste de quatro anéis fundidos. O colesterol, ácidos biliares, os hormônios sexuais e do córtex da glândula adrenal, são exemplos de lipídios da classe dos esteróides.





ATIVIDADES

1. Explique porque o conceito de lipídios não os define com precisão nem os caracteriza como uma classe de biomoléculas.
2. Dados os ácidos graxos abaixo:



- a) Qual deles é um ácido graxo saturado? Por quê?
 - b) Quais deles são ácidos graxos insaturados?
3. O que são triacilgliceróis? Cite algumas de suas principais funções biológicas.
 4. Como são formadas as ceras ou graxas? Que funções biológicas esses lipídios exercem na natureza?
 5. O que são glicerofosfolipídios? Apresente alguns exemplos de lipídios desta classe.
 6. Descreva a estrutura dos esfingolipídios e cite as moléculas que fazem parte dessa classe de lipídios.
 7. O que são esteróides? Exemplifique-os.

COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

1. Como você deve ter percebido durante a leitura desta aula os lipídios formam uma classe diversa de biomoléculas e se diferenciam das outras biomoléculas como as proteínas, os ácidos nucleicos e os carboidratos por não apresentar uma unidade química comum a todos eles, nem formar estruturas poliméricas (como um colar de pérolas, por exemplo). A maioria dos lipídios apresenta em suas estruturas uma unidade de ácido graxo, mas os esteróides não são compostos de ácidos graxos. Assim, o melhor conceito para agrupar os lipídios como uma classe de biomoléculas é justamente o conceito da solubilidade dessas moléculas em solventes orgânicos apolares como clorofórmio, éter, benzeno, entre outros e sua insolubilidade em solventes polares como água e etanol. Muitas moléculas orgânicas podem ser solúveis em compostos apolares e no entanto não pertencerem à classe dos lipídios. Dessa forma um conceito baseado na solubilidade e insolubilidade dessas moléculas não os caracteriza como uma classe de biomoléculas.

2. a) Para responder esta atividade é necessário diferenciar os ácidos graxos saturados de ácidos graxos insaturados. Com a leitura do tópico dessa aula que trata da química dos ácidos graxos, você aprendeu que os ácidos graxos saturados são formados por carbono ligados covalentemente por ligação simples, enquanto os ácidos graxos insaturados apresentam um ou mais duplas ligações em suas estruturas. Assim, dos ácidos graxos apresentados nessa atividade, o único que não apresenta ligação dupla em sua estrutura é o ácido esteárico.

b) Certamente você deve ter percebido na estrutura desse ácido que ele apresenta um grupo CH_3 na extremidade da cadeia e dezesseis unidades intermediárias do grupo CH_2 (só apresentam ligações simples. Comparando a estrutura do ácido esteárico com a dos outros dois ácidos graxos oléico e linoléico, você pode constatar que esses dois últimos são os ácidos graxos insaturados.

3. Naturalmente você deve ter associado os triacilgliceróis a gorduras. E essa associação se deve a que essa classe de lipídios é a mais comentada atualmente, devido aos problemas relacionados com a obesidade. Os triacilgliceróis, também conhecidos como triglicérides, triglicerídeos ou gorduras são formados por três moléculas de ácidos graxos, que se ligam covalentemente às hidroxilas (OH) do álcool glicerol. Esses lipídios são armazenados nas células adipócitos na forma de gotículas de gorduras e desempenham diversas funções biológicas como reserva energética de animais e plantas e isolante térmico para animais de climas muito frios.

4. Certamente você não deve ter encontrado muitas dificuldades em reconhecer em termos químicos as ceras ou graxas. Naturalmente você identificou que as ceras são os lipídios que apresentam estruturas químicas mais simples. Essa classe de lipídios é formada por dois tipos de moléculas, quais sejam: uma cadeia de ácido graxo e outra de álcool de cadeia longa. Se você reconheceu que essas moléculas se unem por meio de ligação éster, então a sua identificação foi precisa. Dessa forma, as ceras são ésteres de ácidos graxos saturados ou insaturados de cadeia longa (com 14 a 36 átomos de carbonos), com alcoóis de cadeia longa (contendo de 16 a 30 carbonos). As ceras apresentam diversas funções na natureza, especialmente por ter propriedade repelente à água e sua consistência firme. Atuam como de reserva energética para a população de organismos plâncton, atuam como impermeabilizante para penas e colméias de abelhas. Para algumas plantas de clima muito quente as ceras atuam na proteção contra evaporação e ataque de parasitas.

5. Você deve ter reconhecido que os glicerofosfolipídios são lipídios anfipáticos, com função estrutural, apresentando estruturas químicas bem complexas. Deve ter apontado ainda que eles são formados por uma unidade de glicerol, duas cadeias de ácido graxo, uma ligação fosfato e um grupo polar. Detalhando mais ainda a sua resposta você deve ter identificado como essas moléculas se unem para formar os diferentes glicerofosfolipídios. Assim, os glicerofosfolipídios são lipídios anfipáticos derivados do ácido fosfatídico. O ácido fosfatídico é formado por uma molécula do álcool glicerol, duas unidades de ácidos graxos que se ligam as OH do C-1 e C-2 e um grupo fosfato que se liga a OH do C-3 do glicerol. Os diversos glicerofosfolipídios se diferenciam apenas no tamanho da cadeia dos ácidos graxos que entram na formação desses lipídios e na natureza química dos seus grupos polares que substituem um dos átomos de hidrogênio do grupo fosfato. Exemplos de glicerofosfolipídios são fosfatidilserina, fosfatidiletanolamina, cardiolipina, fosfatidilinositol, entre outros.

6. Certamente você reconheceu os esfingolipídios como uma classe de lipídios anfipáticos e com função estrutural, uma vez que eles entram na composição das membranas biológicas das células. Os esfingolipídios são lipídios derivados da ceramida, que é uma molécula formada por uma esfingosina (um aminoálcool) ligada ao ácido graxo. Os carbonos, C-1, C-2 e C-3 da molécula de esfingosina são estruturalmente análogos aos três grupos hidroxila do glicerol, diferindo apenas pelo fato de que no C-2 é encontrado um grupo amina (NH_2), em vez de uma OH. Os diversos esfingolipídios se diferenciam apenas na natureza química do grupo polar que se liga a OH do C-1 bem como no tamanho da cadeia hidrocarbonada do ácido graxo. Exemplos de esfingolipídios são esfingomielinas, cerebrosídeos e gangliosídeos.

7. Você deve ter apontado que os esteróides são os únicos lipídios que não apresentam ácidos graxos em suas estruturas. Certamente deve ter reconhecido o núcleo de esteróide, como a unidade básica comum a todos os lipídios dessa classe. Detalhando a estrutura do núcleo esteróide você indicou que ele consiste de 3 anéis hexagonais fundidos entre si e de um anel pentagonal. Essa estrutura é conhecida também por ciclo pentano peridro fenantreno. Exemplos de esteróides são as substâncias como ácidos biliares, colesterol, os hormônios sexuais masculinos e femininos, entre muitos outros.

PRÓXIMA AULA

O que são enzimas? Como elas são classificadas? Qual a função dessas biomoléculas nas células? Esses e outros questionamentos serão respondidos na próxima aula, então, até lá!



REFERÊNCIAS

- GILBERT, H. F. **Basic concepts in Biochemistry – A student’s survival guide**. 2nd. McGraw Hill: New York, 2000.
- MOTTA, V. T. **Bioquímica**, Editora EDUCS, 332p, 2005.
- NELSON, D. L.; COX, M. M. **Lehninger Princípios de Bioquímica**. 3 ed. São Paulo: Sarvier, 2002.
- VOET, D.; VOET, J. G.; PRATT, C. W. **Fundamentos de Bioquímica**. Porto Alegre: Artmed. 2000.