



Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"
Departamento de Ciências Biológicas

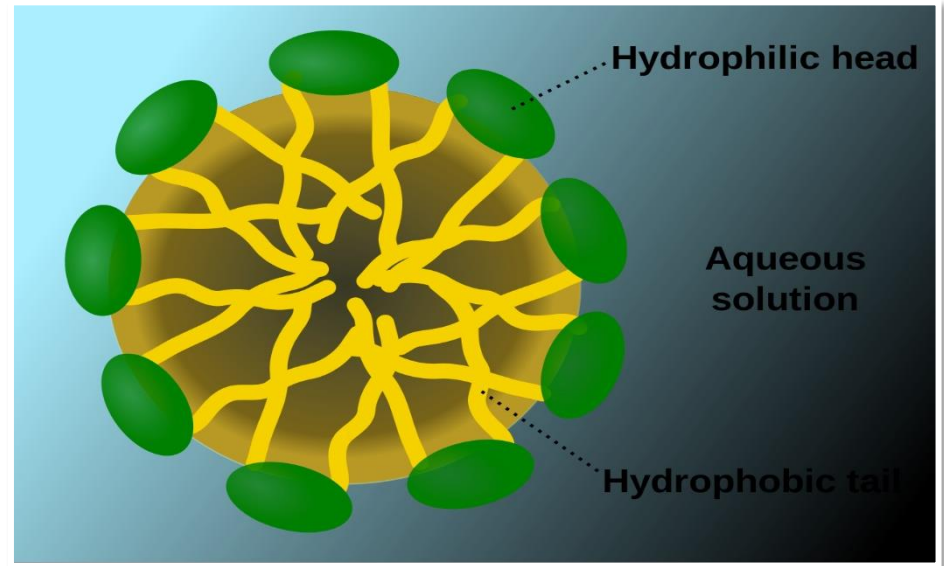
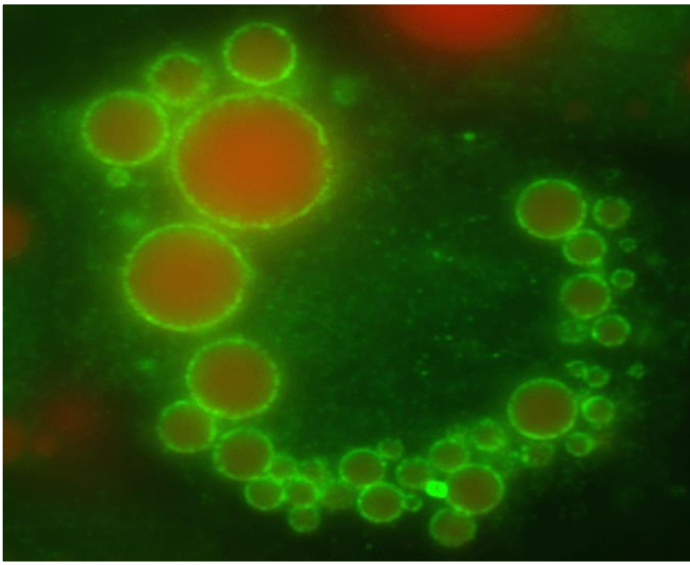


Lipídeos e Membranas

Professora: Nubia Eloy

Definição geral

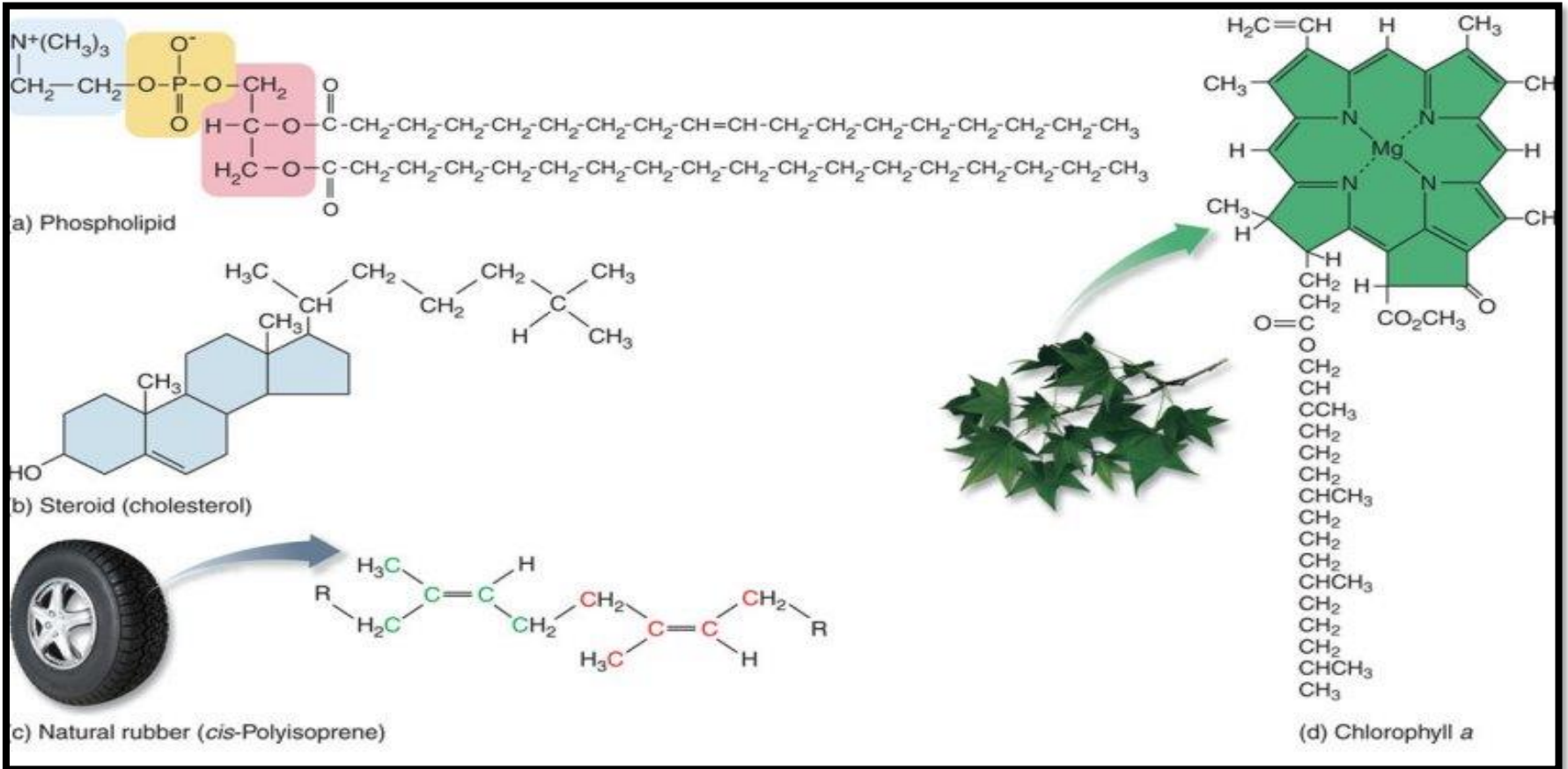
LIPÍDEOS são biomoléculas pouco solúveis ou insolúveis em água, e solúveis em solventes orgânicos (álcool, éter, clorofórmio, etc...). Possuem grande variedade de estrutura



Lipídeos são um grupo de substâncias com características químicas variadas e diferentes funções no organismo.

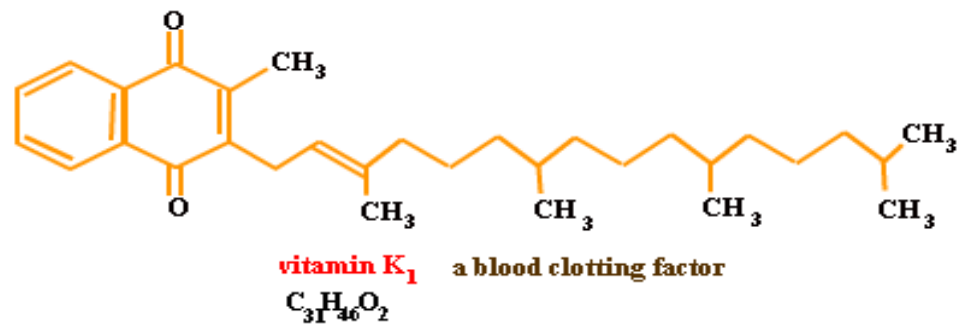
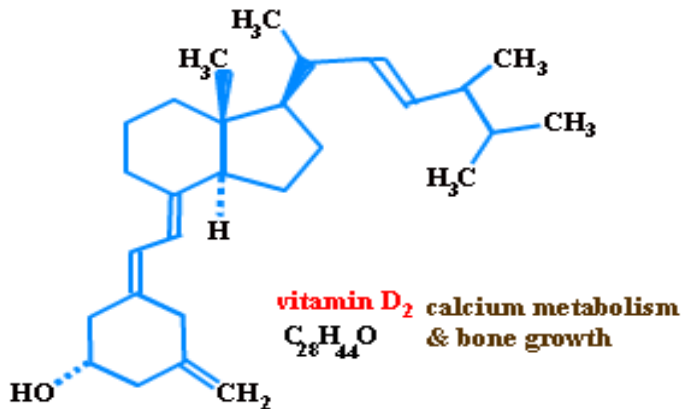
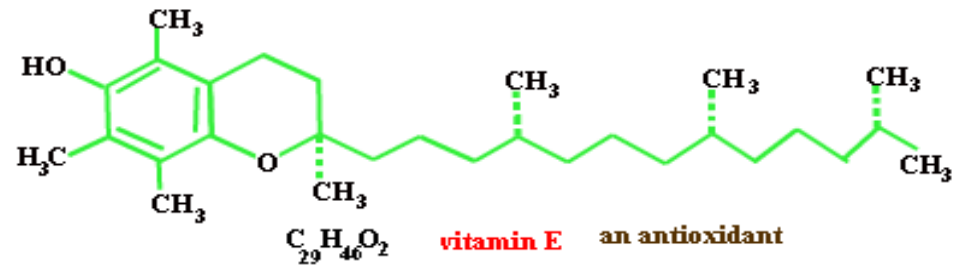
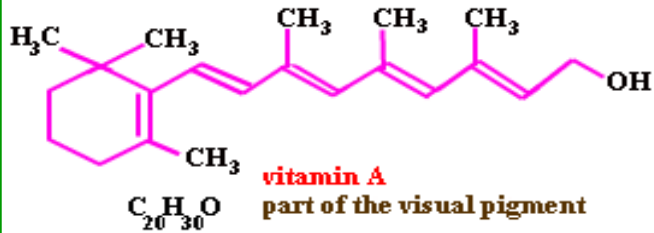
Ácidos graxos, triglicerídeos, esteróides, terpenóides.

Exemplos de lipídeos



Exemplos de lipídeos

Lipid Soluble Vitamins

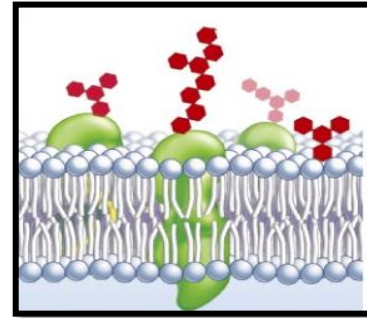


Funções dos lipídeos

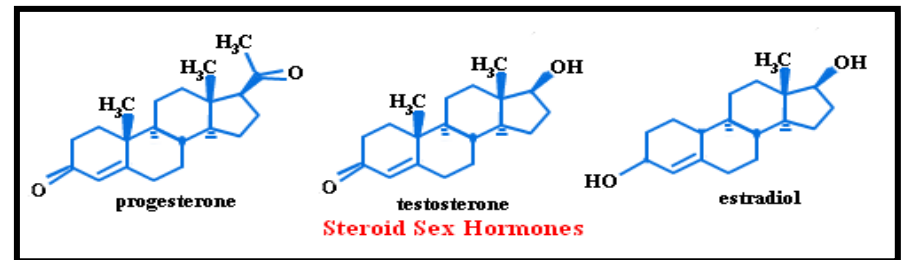
Reserva e geração de energia (9Kcal/g)



Estrutura da membrana celular: fosfolipídeos, glicolipídeos, colesterol



Precusores de Hormônios, mensageiros intracelulares, vitaminas lipossolúveis , e diversas biomoléculas de ação específica.



Palatabilidade dos alimentos (sabor).

Saciedade (aumenta o tempo de digestão).

Os lipídeos fornecem mais energia que as Proteínas e Carboidratos por causa da grande quantidade de ligação de hidrogênio na molécula

Classe	Composição Química Elementar (%)				K cal/g
	C	O	H	N	
Proteína	53	23	7	16	4
Carboidrato	44	49	6	-	4
Lipídeo	76	11	12	-	9

Exemplos de lipídeos

Fontes alimentares

Óleos e gorduras; Leite e derivados; Ovos; Carnes gordas; Peixes; Frutas; Sementes oleaginosas.

Lipids: Fats & Oils



AP Biology

Exemplos de lipídeos

Conteúdo de gordura

Manteiga e Margarina	81%	cereais	3-5%
Molhos de salada	40-70%	carne	16-25%
Leite fresco	3,7%	peixes	0,1 – 20%
Leite em pó	27,5%	ovos	12%
sorvetes	12%	chocolate	35%
frutas	0,1 a 1,0% (abacate 26%)	vegetais	0,1 a 1,2%

- Classificação

a) Ácidos graxos

b) Lipídeos Complexos

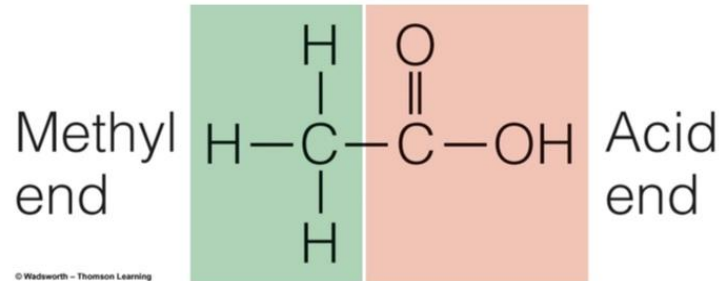
c) Lipídeos Simples

- Acilgliceróis
- Fosfoacilgliceróis
- Esfingolipídeos
- Ceras

- Terpenos
- Esteróides
- Eicosanóides

1 – Os lipídeos mais simples: **Ácidos Graxos**

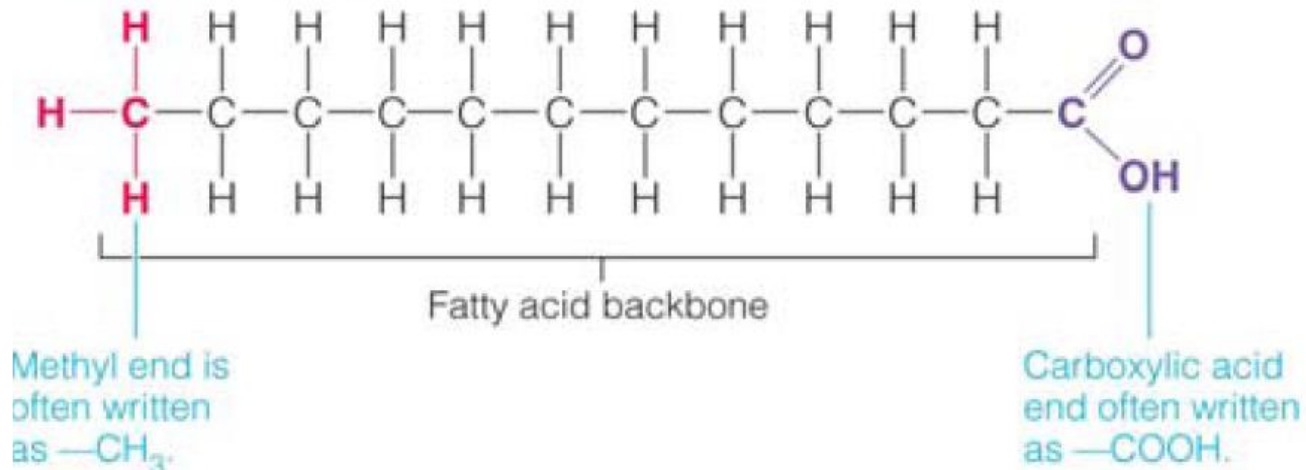
- Ácido orgânico alifático que possui um grupo ácido em uma extremidade e um grupo metila na outra



Ácido Láurico (12:0) ou Ácido Dodecanóico

Methyl or omega (ω) end

Carboxylic acid or alpha (α) end



Classificação

a) Quanto ao tipo de ligação (C-C)

Saturados

→ Ligações simples

Insaturados

Monoinsaturados → 1 =

Poliinsaturados → 2 ou mais =

ID → n° C
presença, n° e posição =

b) Quanto à síntese
(animais)

Essenciais

Poliinsaturados

linoléico (ω -6)

linolênico (ω -3)

Não essenciais

Saturados

Monoinsaturados

Palmitico,
estearico, oléico

ÁCIDOS GRAXOS

Saturados: somente ligações simples;

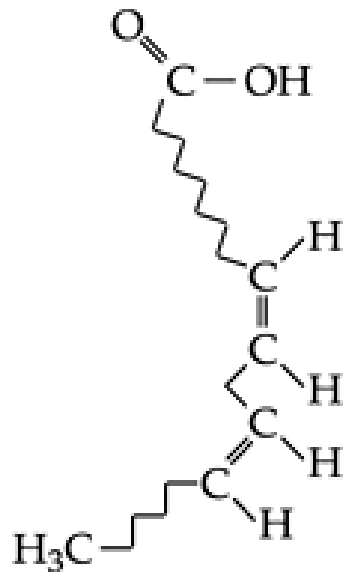
Monoinsaturados: uma ligação dupla;

Poliinsaturados: mais de uma ligação dupla.

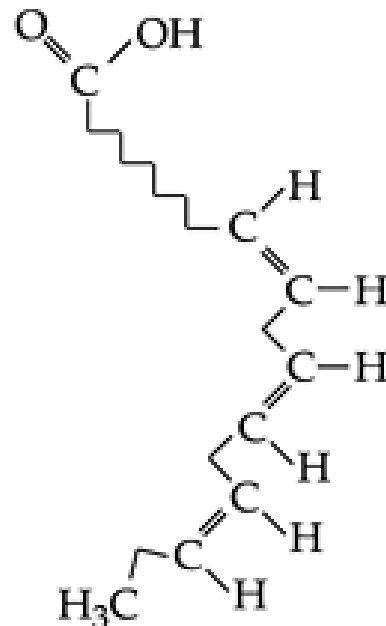
As insaturações e sua localização são importantes para determinar se o ácido graxo é essencial ou não.

Insaturações tornam o ácido graxo mais susceptível à oxidação

Ácido linoleico

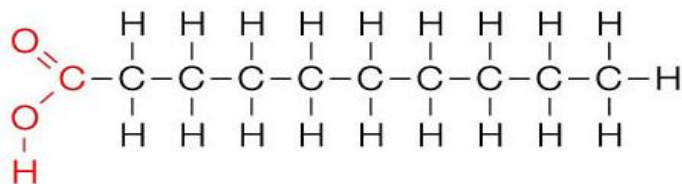


Ácido linolénico

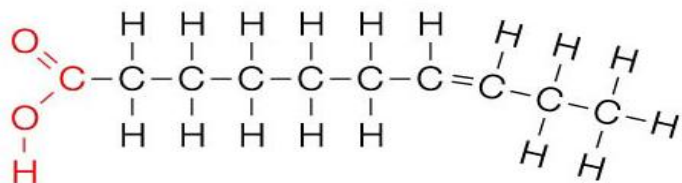


Ácidos graxos: saturação, insaturação

Saturado



Insaturado



Animal

Vegetal

(b) Hard fat (saturated): Fatty acids with single bonds between all carbon pairs

(c) Oil (unsaturated): Fatty acids that contain double bonds between one or more pairs of carbon atoms

TYPES OF FATTY ACIDS
(according to the number of double bonds)

saturado

monoinsaturado

poliinsaturado



Óleo de coco:
altamente saturado

Numeração e nomenclatura

ácidos graxos

- Nomenclatura

a) Nome usual

(numeração α)

Ácido palmítico 16:0

Ácido oléico 18: 1 Δ^9

Ácido linoléico 18: 2 $\Delta^{9,12}$

Ácido linolênico 18: 3 $\Delta^{9,12,15}$

b) Nome sistemático

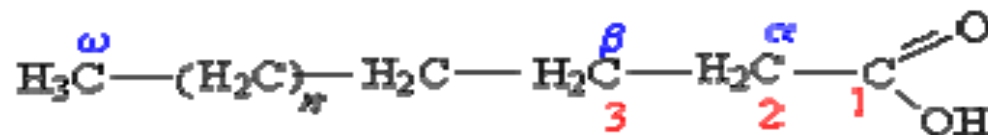
Ácido *n*-hexadecanóico

Ácido *cis*-9-octadecenóico

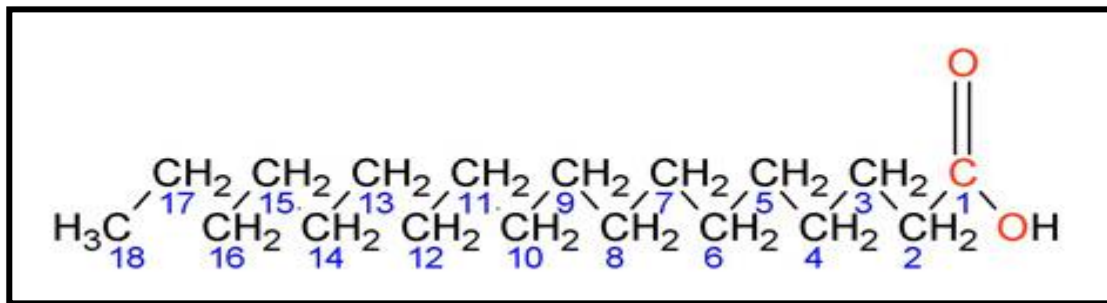
Ácido *cis-cis*-9-12- octadecatrienóico

Ácido *all-cis*-9-12-15- octadecatrienóico

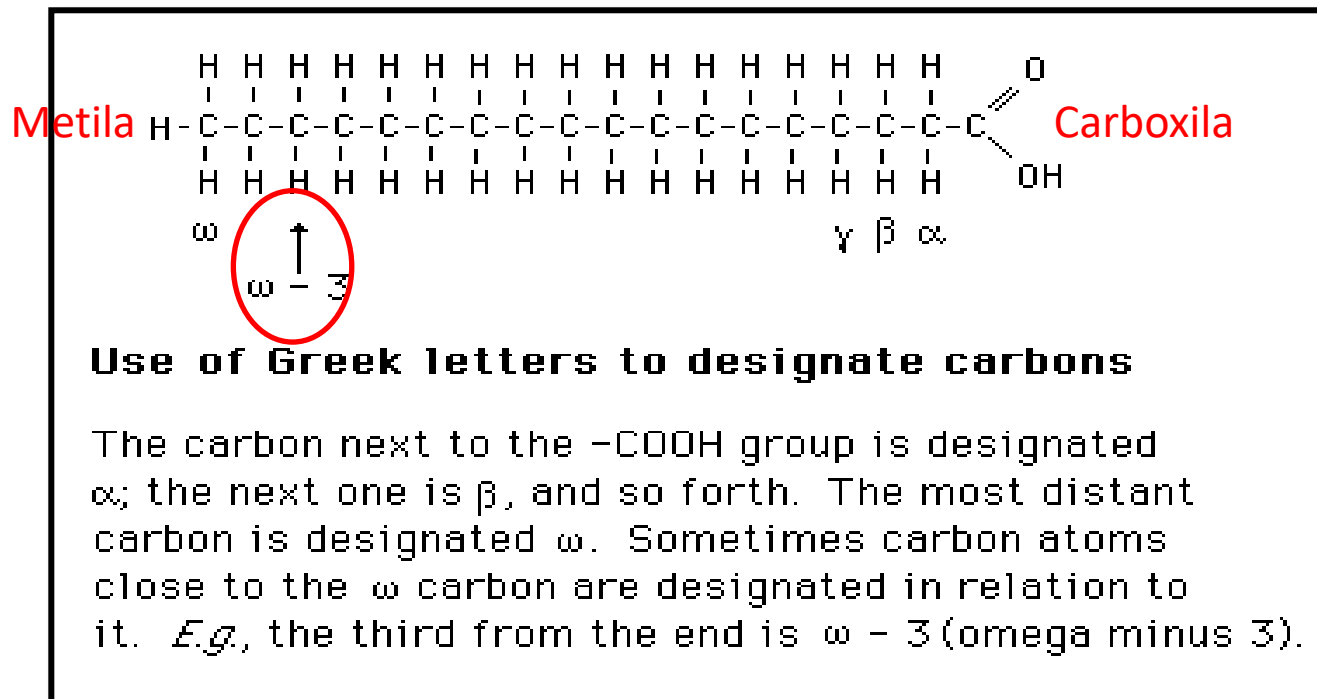
c) Nome conforme a numeração ω



Numeração e nomenclatura



18:0



Use of Greek letters to designate carbons

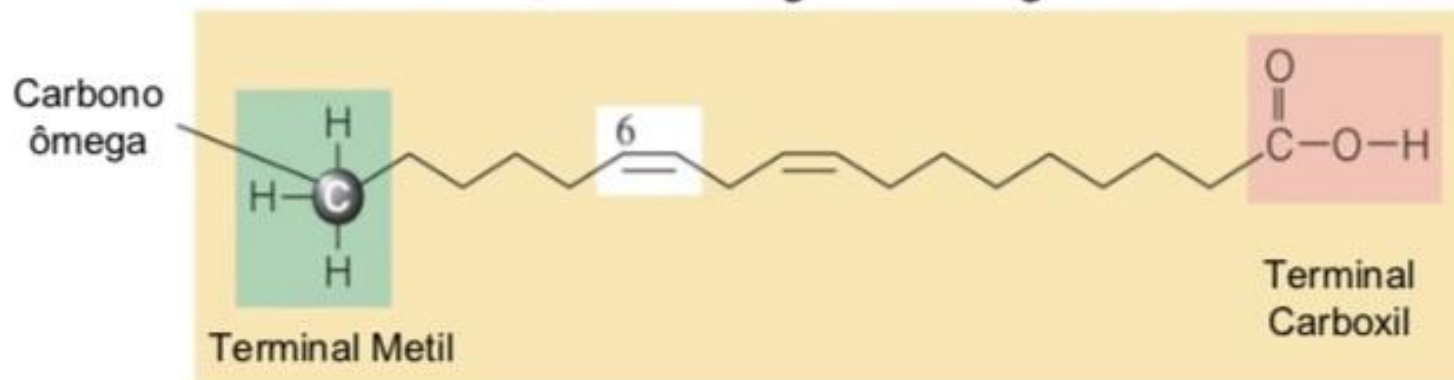
The carbon next to the $-\text{COOH}$ group is designated α ; the next one is β , and so forth. The most distant carbon is designated ω . Sometimes carbon atoms close to the ω carbon are designated in relation to it. *E.g.*, the third from the end is $\omega - 3$ (omega minus 3).

Ácidos graxos Ômega-3 e Ômega-6

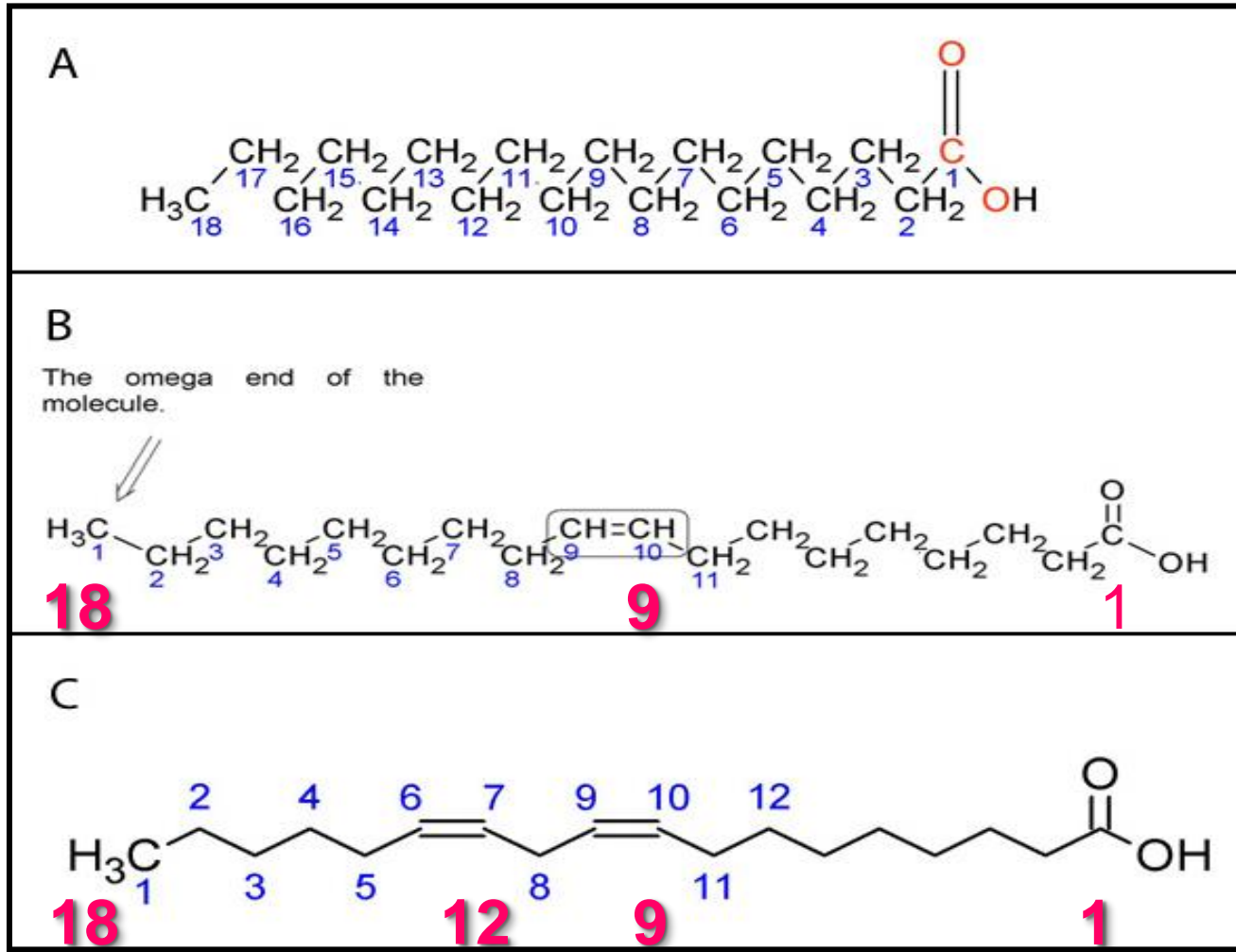
Ácido Linolênico, um ácido graxo ômega-3



Ácido Linoléico, um ácido graxo ômega-6



Numeração e nomenclatura



18: 0

Omega-9

18: 1; Δ^9

Omega-6

18: 2; $\Delta^{9,12}$

Numeração e nomenclatura

Name	Number of carbons	Number of double bonds Position of double bonds	
Formic acid	1: 0		
Acetic acid	2: 0		
Propionic acid	3: 0		
Butyric acid	4: 0		
Valerianic acid	5: 0		
Caproic acid	6: 0		
Caprylic acid	8: 0		
Capric acid	10: 0		
Lauric acid	12: 0		
Myristic acid	14: 0		
Palmitic acid	16: 0		
Stearic acid	18: 0		
Oleic acid	18: 1; 9		
Linoleic acid	18: 2; 9,12		
Linolenic acid	18: 3; 9,12,15		
Arachidic acid	20: 0		
Arachidonic acid	20: 4; 5,8,11,14		
Behenic acid	22: 0		
Erucic acid	22: 1; 13		
Lignoceric acid	24: 0		
Nervonic acid	24: 1; 15		

Not contained
in lipids

A. Fatty acids (long-chain carboxylic acids)

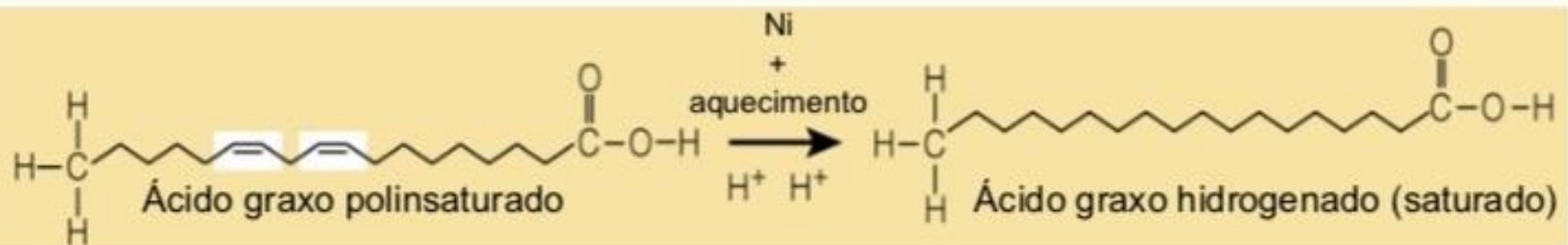


Essential in human nutrition

Ácidos Graxos podem ser:

- **Hidrogenados** – adição de hidrogênio a ácidos graxos insaturados
 1. Torna-os mais “sólidos” ou firme
 2. Aumenta sua estabilidade e protege contra oxidação
 3. Amplamente usado na indústria de alimentos em margarinas, shortening (gordura vegetal hidrogenada), manteiga de amendoim, produtos de panificação, snacks, dentre outros.

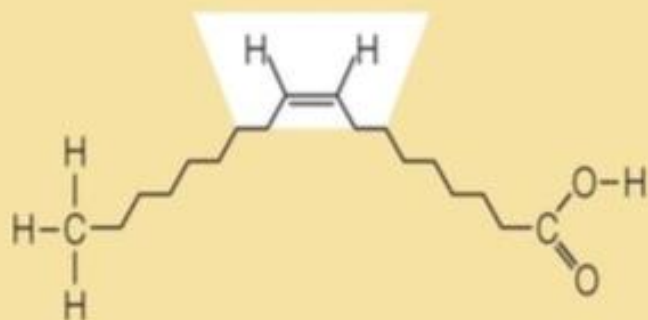
Hidrogenação



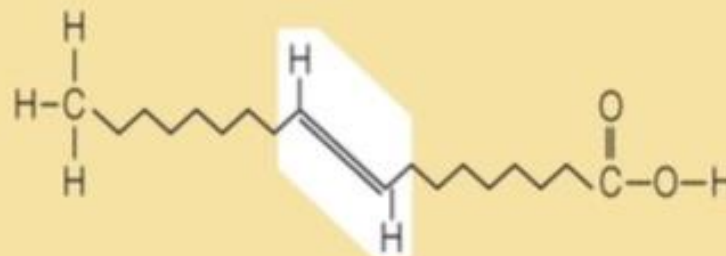
1. Ligações duplas carregam uma certa carga negativa e aceitam facilmente hidrogênio (carga positiva), gerando um ácido graxo saturado.
2. Em processos de hidrogenação parcial (mais frequente), ocorrem mudanças de conformação, e PF - ácidos graxos *trans*
3. Ex: C18:1 Oleico 16,3°C – Elaídico muda o PF para 44°C

Hidrogenação

- Ácidos graxos *cis* vs. *trans* (Efeitos colaterais da Hidrogenação)
1. Ao natural, a maior parte das duplas ligações são *cis*, o que significa que os hidrogênios próximos às duplas ligações estão do mesmo lado da cadeia carbônica
 2. Quando um ácido graxo é parcialmente hidrogenado algumas das ligações mudam a conformação de *cis* para *trans*
 3. Conformação *trans* é muito similar à saturada – saúde



Ácido graxo *cis*



Ácido graxo *trans*

Hidrogenação / Ácidos Graxos Trans

A hidrogenação dá origem a uma gordura com:

Ponto de fusão mais elevado

Por ser sólida, ela é mais fácil de ser utilizada do que o óleo vegetal.

Melhor qualidade de estocagem

É um tipo de gordura mais fácil de trabalhar e de estocar

Melhor palatabilidade e textura

Valoriza o aspecto dos alimentos. Pães e massas folhadas, por exemplo, ganham uma aparência mais dourada.

Maior vida de prateleira

Tem menor probabilidade de oxidação e não é tão perecível

Ácidos Graxos Trans

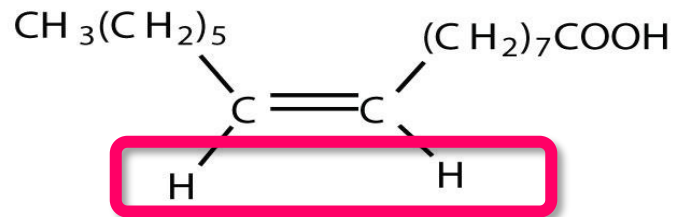
Os isômeros cis são os mais comuns na natureza;

Os isômeros **trans** surgem por fermentação bacteriana no rúmen de vacas e ovelhas ou por meios artificiais;

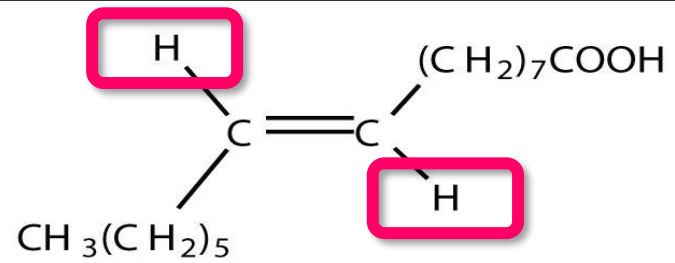
Os isômeros **trans inibem a conversão** dos ácidos linoléico e linolênico em EPA (Ác. Eicosapentaenoico) e DHA (Ác. Docosahexanóico).



Isomeria cis/trans

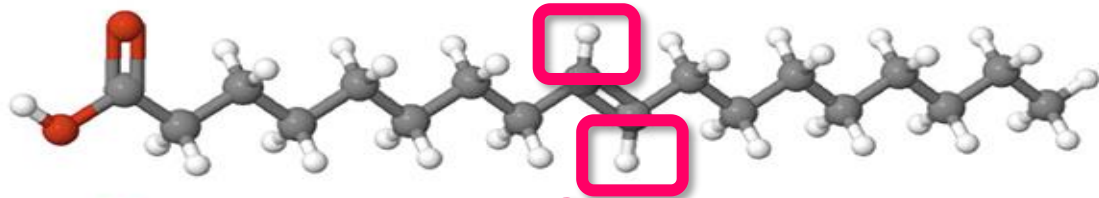


cis fatty acid

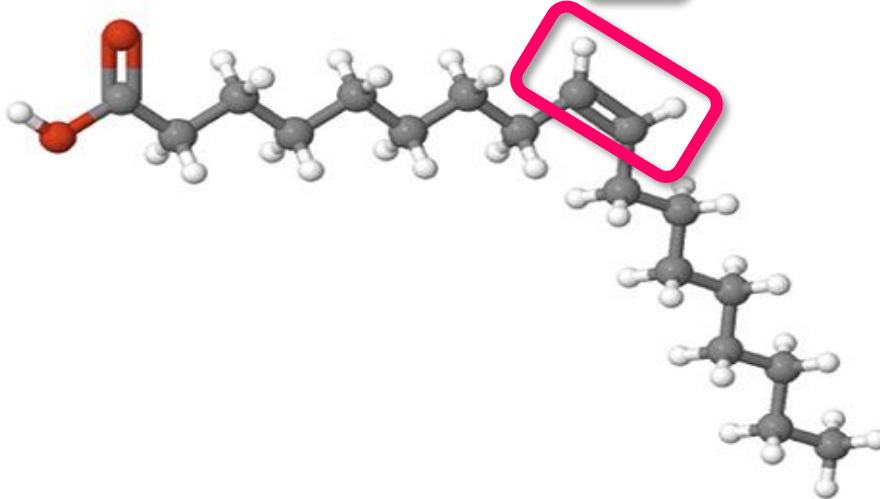


trans fatty acid

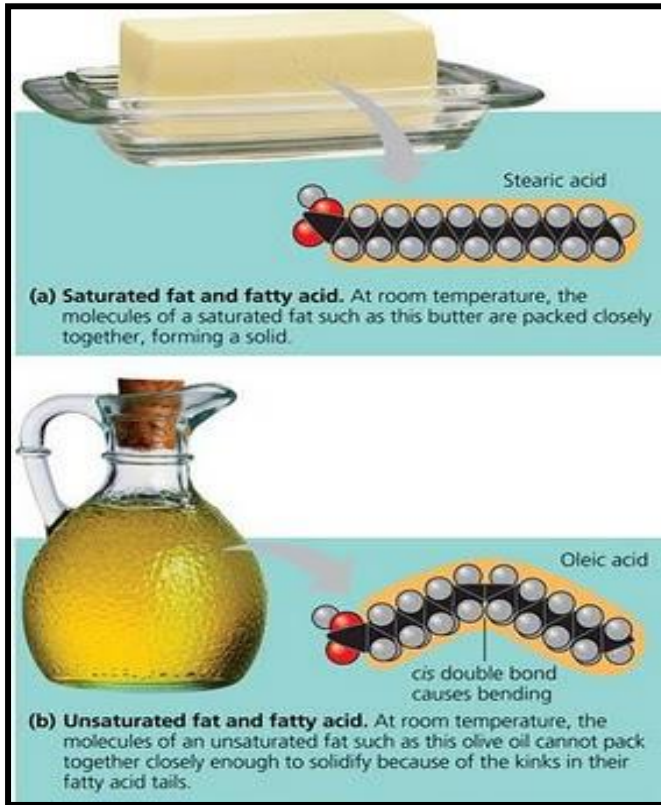
**Elaidic acid
(trans-unsaturated)**



**Oleic acid
(cis-unsaturated)**

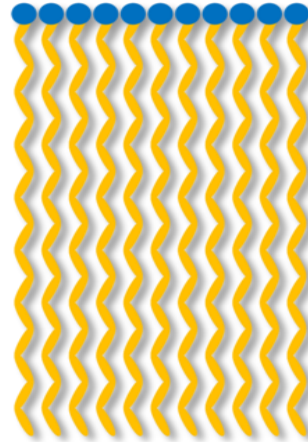


Ponto de fusão



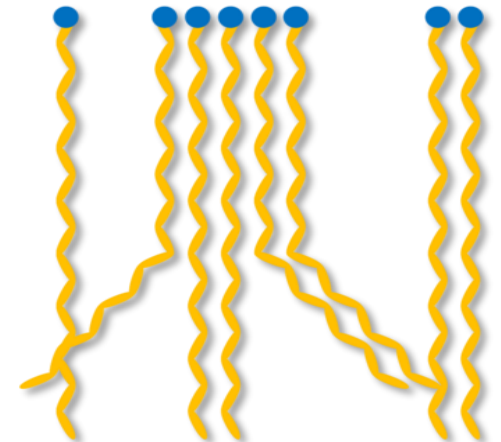
saturados

(a)



insaturados

(b)



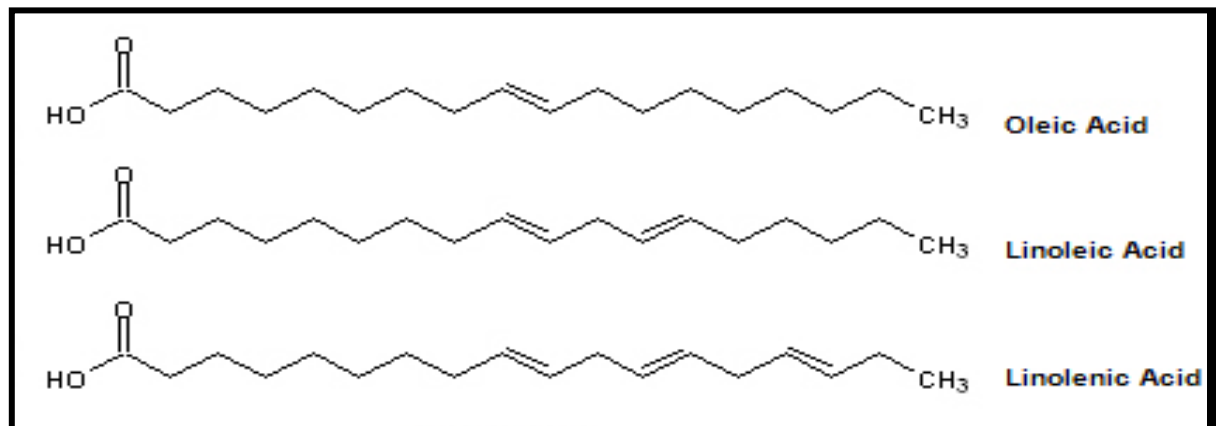
Saturados ↑ o número de carbonos ↑ interação ↑ temperatura de fusão

Insaturados ↑ o número de insaturações ↓ interação ↓ temperatura de fusão

Oxidação de lipídeos (Rancificação)



Quanto mais insaturado, mais facilmente oxidado



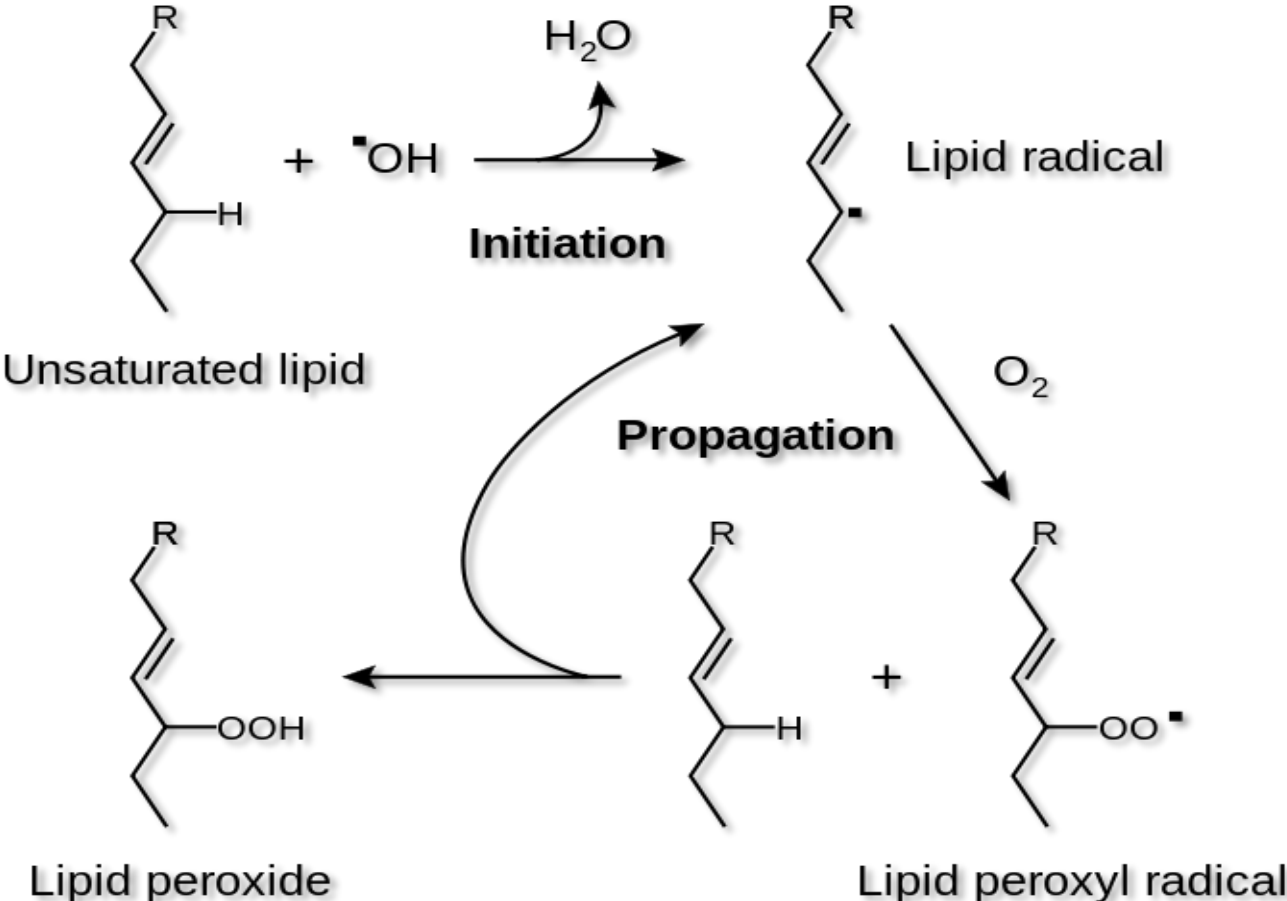
oxidação

1 vez

10 vezes

100 vezes

Oxidação de lipídeos (Rancificação)



Estrutura e propriedades dos lipídeos

Assim como os aminoácidos, também existem os **ácidos graxos essenciais**

Vários ácidos graxos poliinsaturados, mas principalmente o ácido linoléico (família ω -6 ou OMEGA-6) e o ácido linolênico (família ω -3 ou OMEGA-3) são considerados ácidos graxos essenciais.

❖ Não são produzidos pelo organismo

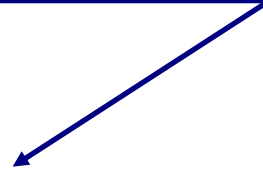
Ácido linoléico: convertido a ácido araquidônico

Ácido linolênico: convertido a ácido docohexaenóico (DHA) e eicosapentanóico (EPA)

Estrutura e propriedades dos lipídeos

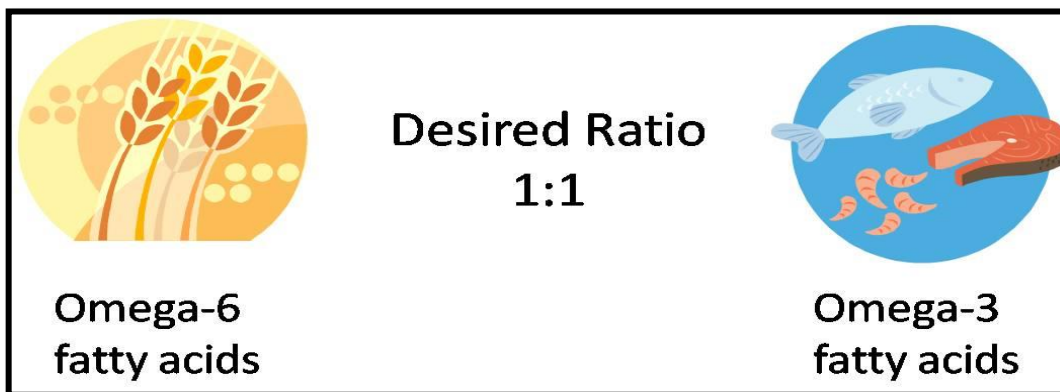
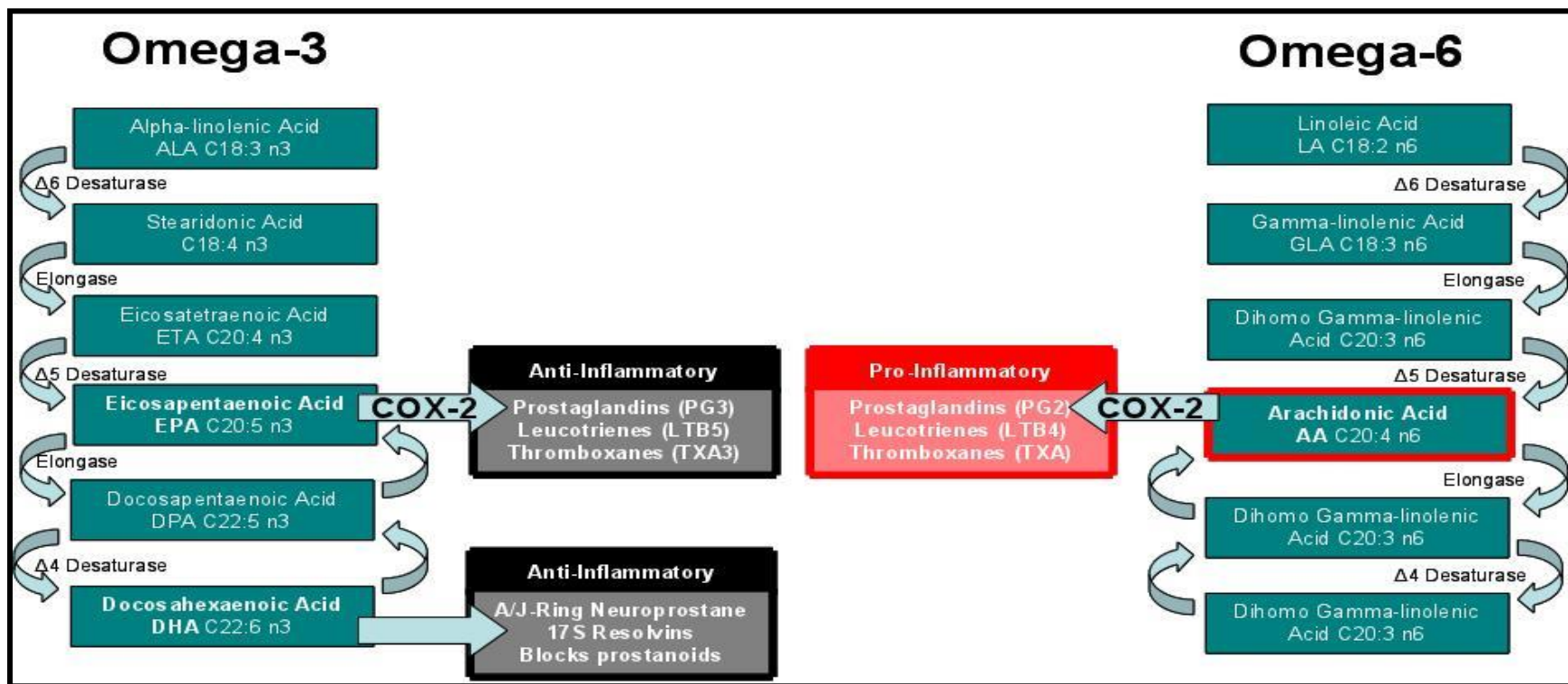
Ácido araquidônico: intermediário na síntese de prostaglandinas

EPA: intermediário na síntese de prostaglandinas e tromboxanos



Coagulação sanguínea, circulação (vasos dilatadores e relaxantes da musculatura lisa), função renal, processos inflamatórios e dor

Ácidos graxos essenciais

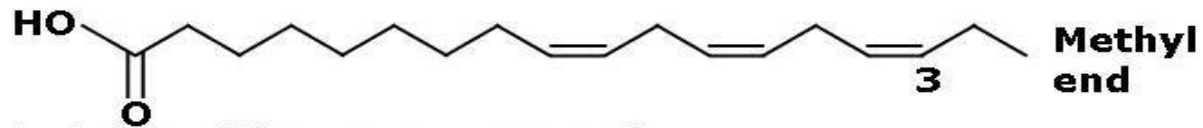


O que precisamos comer?

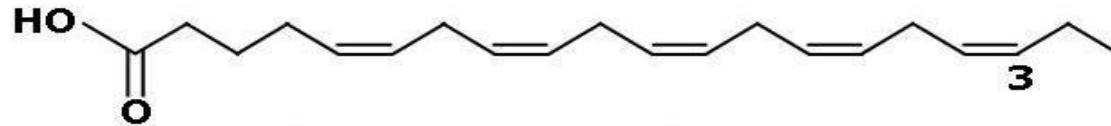
Ácidos graxos essenciais!

Ácidos graxos essenciais

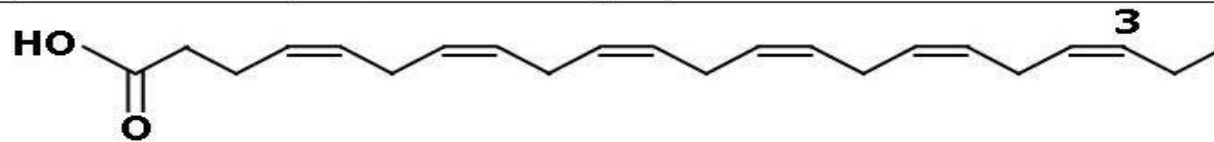
FIG. 1 OMEGA-3 AND OMEGA-6 FATTY ACIDS



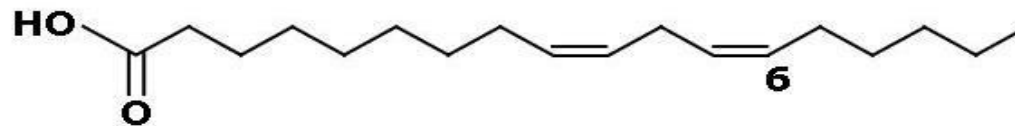
Alpha-linolenic acid (ALA, C18:3, omega-3)



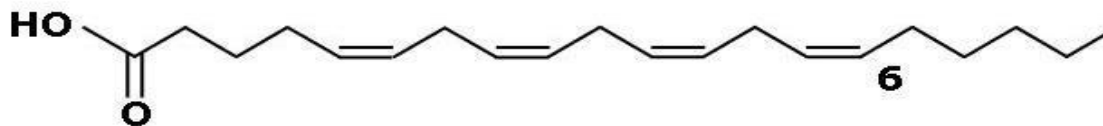
Eicosapentaenoic acid (EPA, C20:5, omega-3)



Docosahexaenoic acid (DHA, C22:6, omega-3)



Linoleic acid (LA, C18:2, omega-6)



Arachidonic acid (AA, C20:4, omega-6)

- Classificação

- a) Ácidos graxos

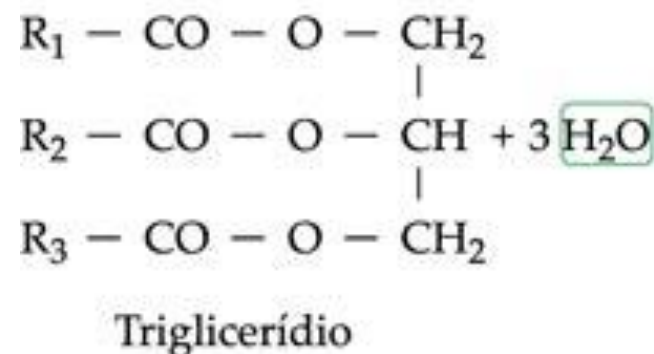
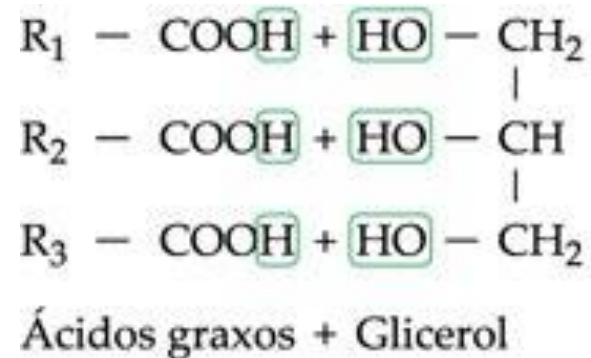
- b) Lipídeos Complexos

- Acilgliceróis
- Fosfoacilgliceróis
- Esfingolipídeos
- Ceras

- c) Lipídeos Simples

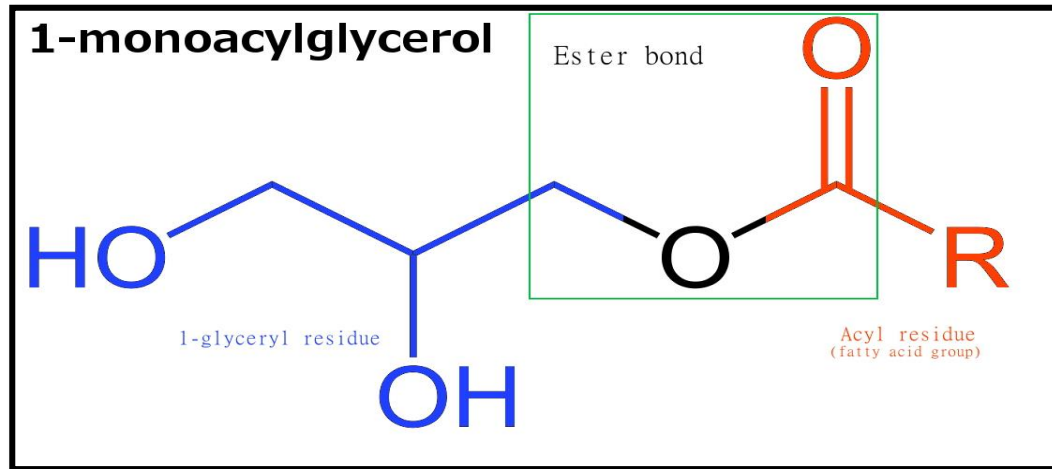
- Terpenos
- Esteróides
- Eicosanóides

Em conjunto com o glicerol, formam mono- di- e triésteres, que são os mono-, di- e triglicerídeos.

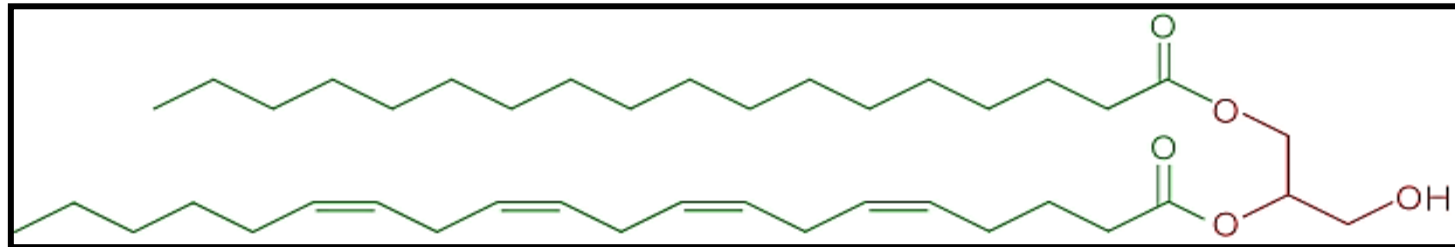


Mono- e diacilglicerois

Existem ainda os mono e diacilglicerois, derivados do glicerol com 1 ou 2 AG esterificados, respectivamente.

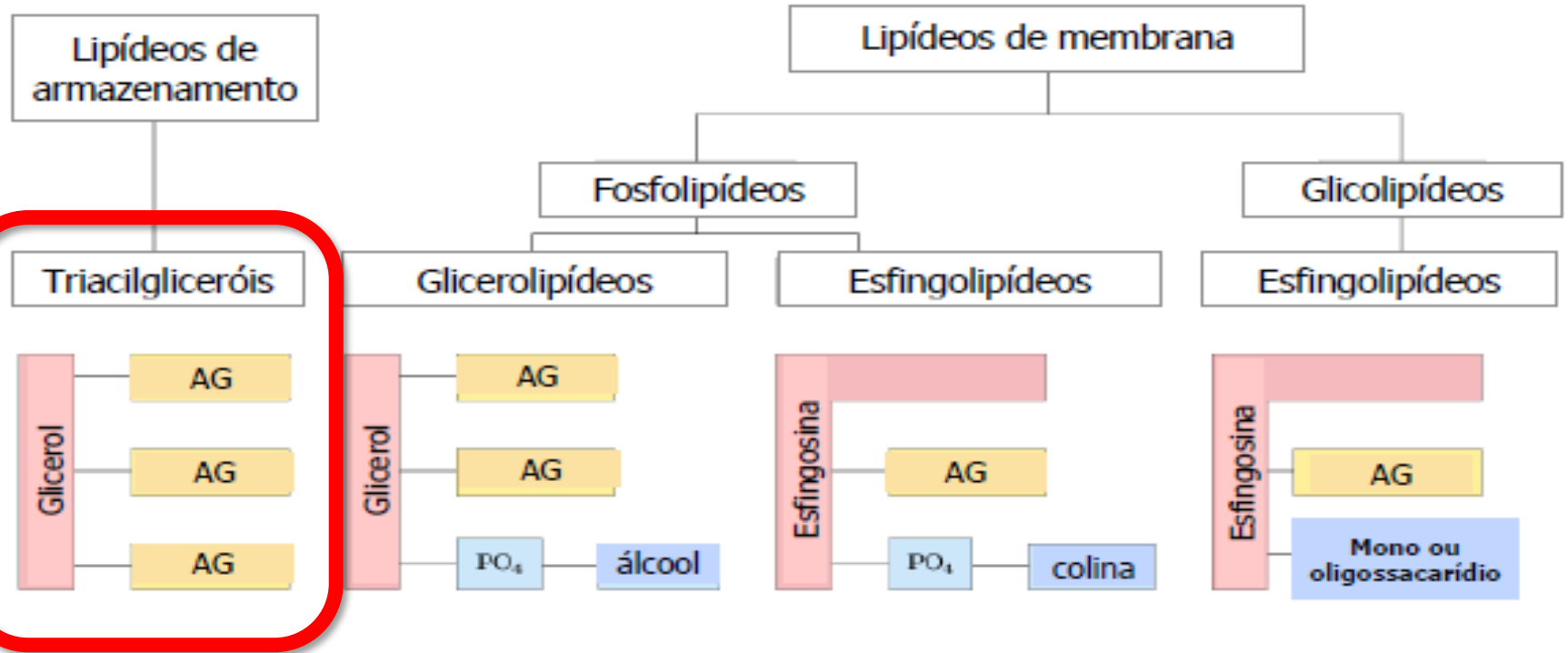


monoacilglicerol



diacilglicerol

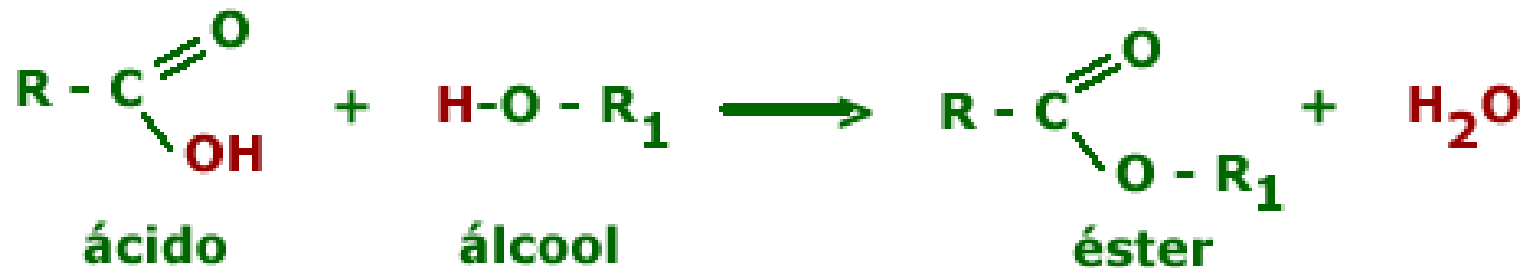
- Classificação - Lehninger



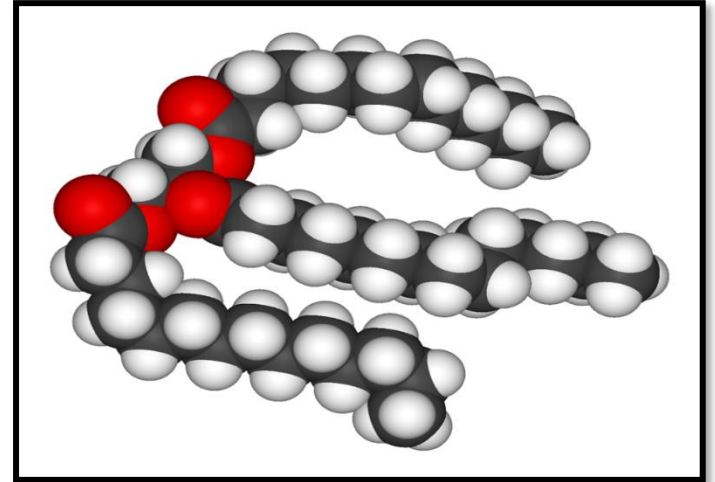
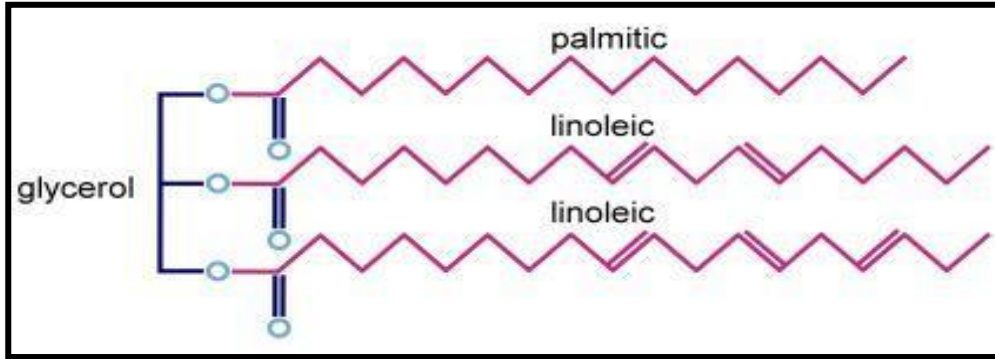
Estrutura e propriedades dos lipídeos

As “gorduras”: os Triacilgliceróis – Lipídeos Neutros

Definição: Moléculas formadas por **três ácidos graxos** unidos por ligação éster a uma molécula de **glicerol**.



Triacilglicerois

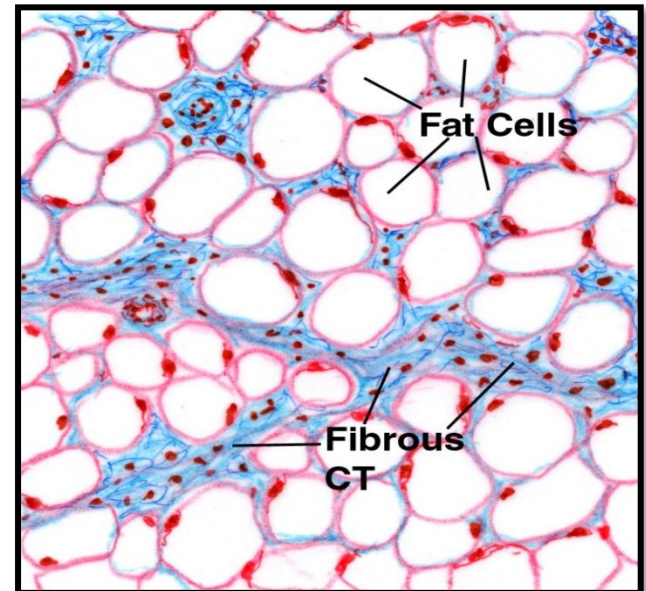


Os ácidos graxos de um triacilglicerol são geralmente diferentes entre si

A principal função é a de reserva de energia no tecido adiposo

Ácidos graxos: 9kcal/g

Glicídios e proteínas: 4 kcal/g



- Classificação

- a) Ácidos graxos

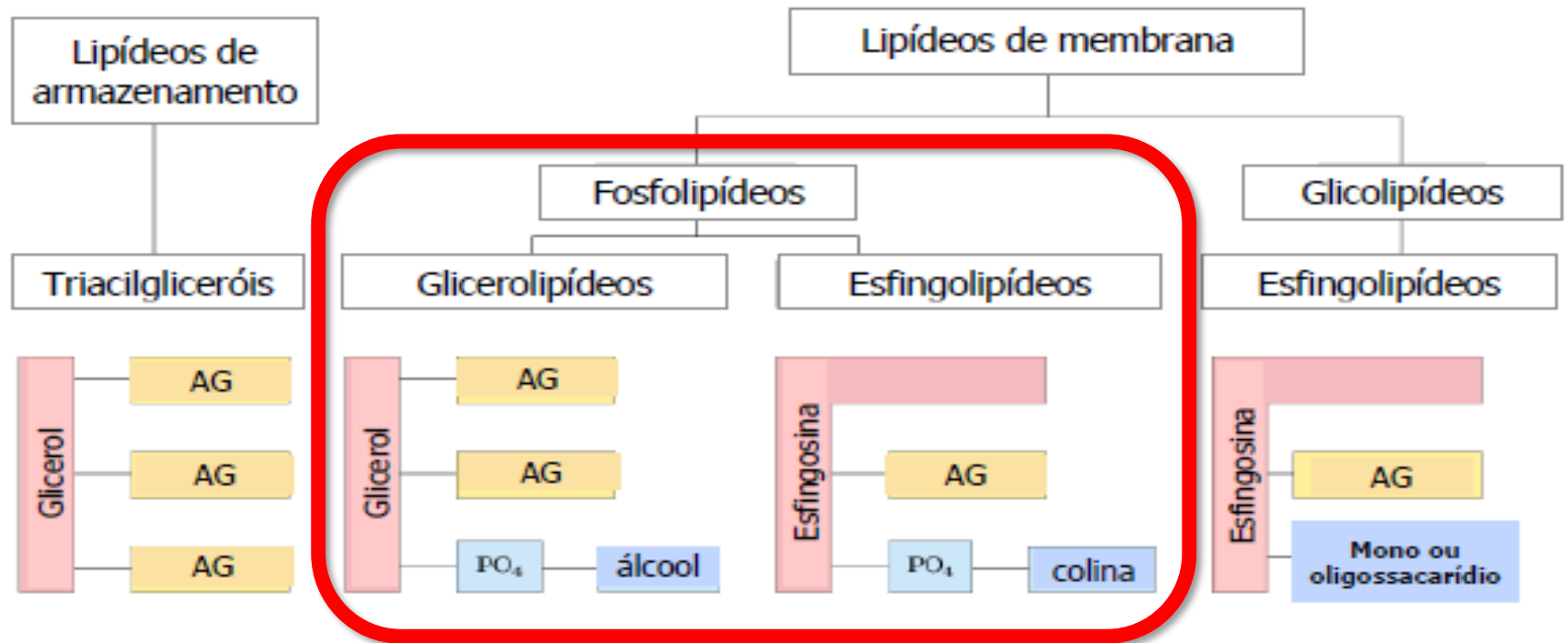
- b) Lipídeos Complexos

- Acilgliceróis
- Fosfoacilgliceróis
- Esfingolipídeos
- Ceras

- c) Lipídeos Simples

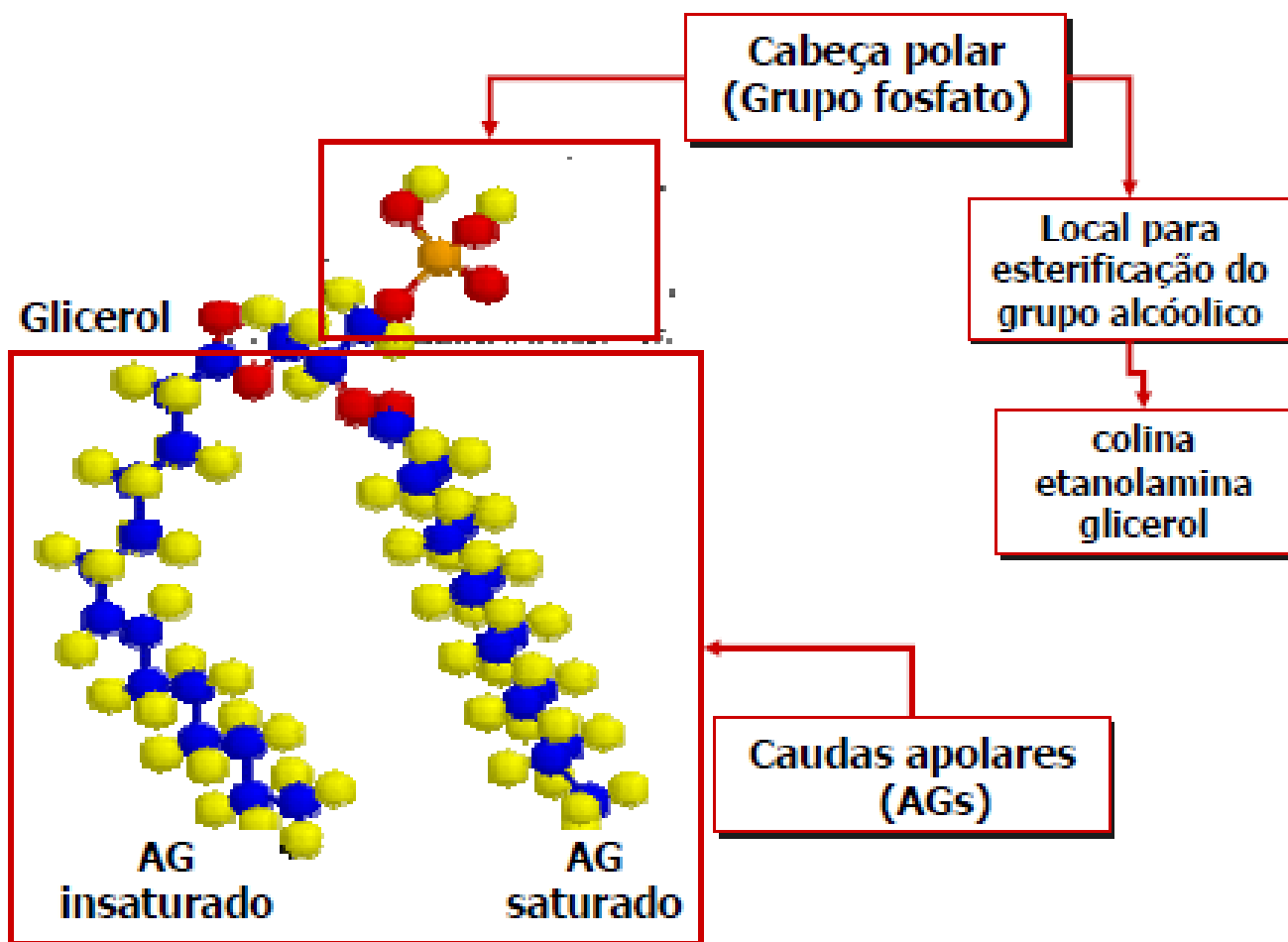
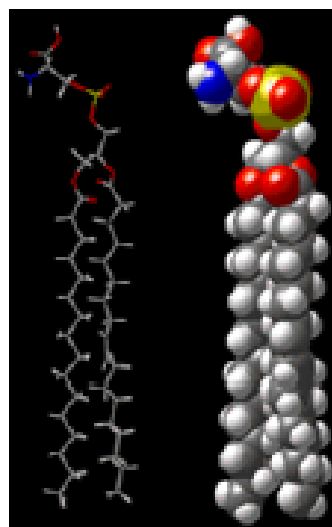
- Terpenos
- Esteróides
- Eicosanóides

- Classificação - Lehninger



Fosfoacilgliceróis

- Conceito
- Função



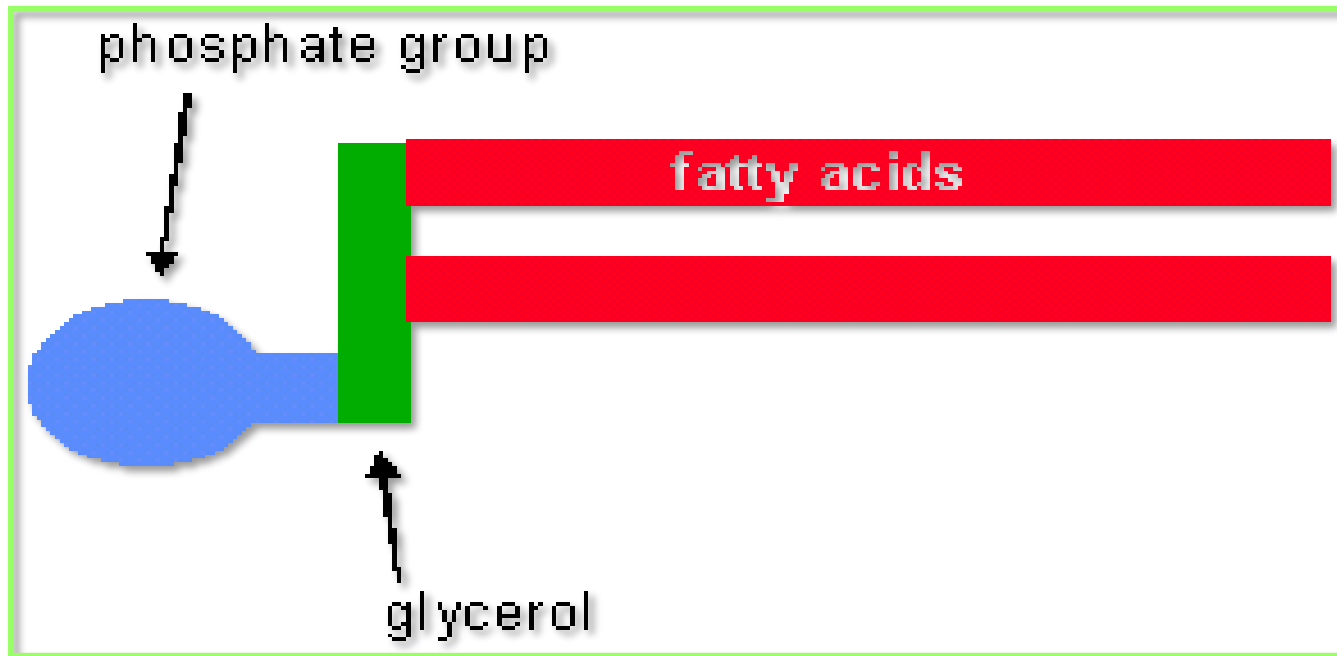
Ácido Fosfatídico

- Unidade básica

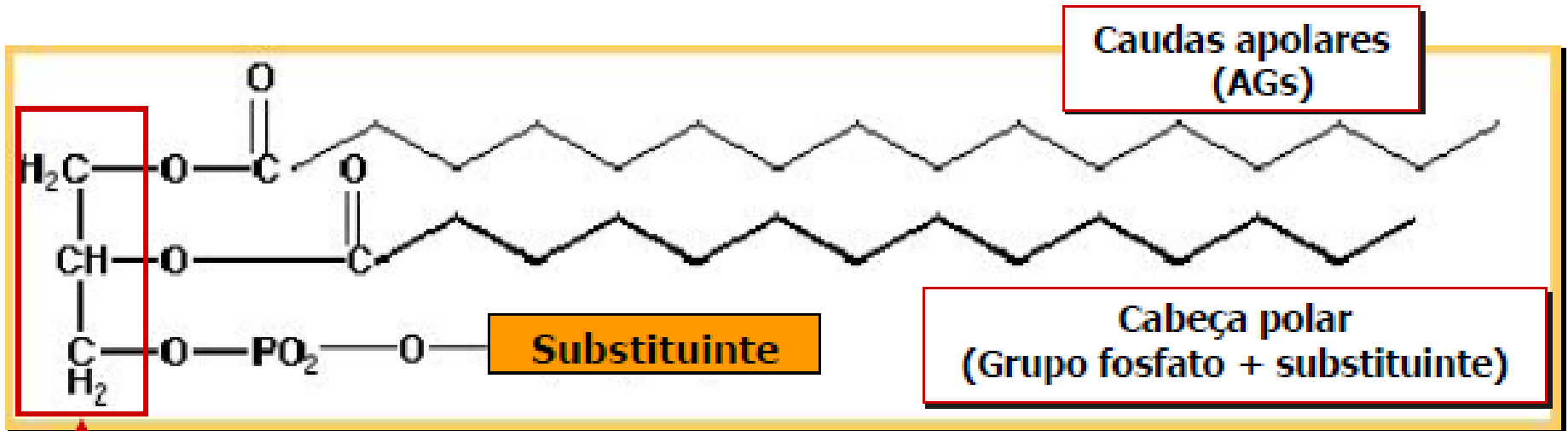
Fosfolipídeos

Ou "Lipídios Polares", são lipídios que contém fosfato na sua estrutura

Os mais importantes são derivados do glicerol - fosfoglicerídeos - o qual está ligado, geralmente a um composto orgânico (álcool), por uma ponte tipo fosfodiéster.

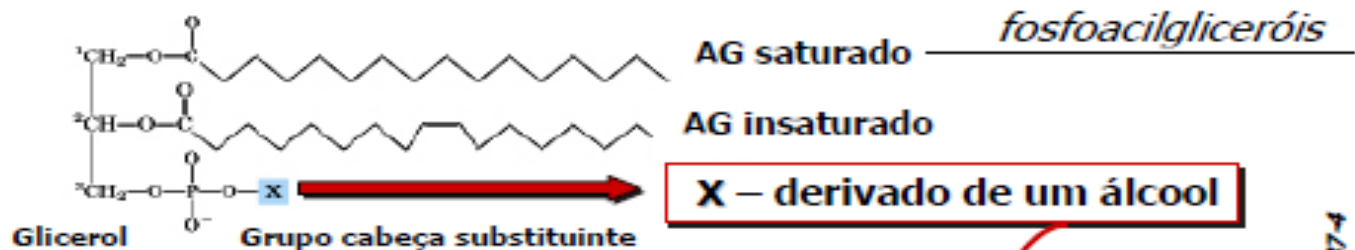


- Principal característica estrutural



Os FAG comuns são DAG unidos a grupos cabeça alcóolicos através de ligações fosfodiéster

• Exemplos



Nome do FAG	Nome de X	Fórmula de X	Carga líq. (pH 7)
Ác. fosfatídico	—	— H	-1
Fosfatidiletanolamina	Etanolamina	— CH ₂ —CH ₂ —NH ₂	0
Fosfatidilcolina	Colina	— CH ₂ —CH ₂ —N ⁺ (CH ₃) ₃	0
Fosfatidilserina	Serina	— CH ₂ —CH—NH ₂ COO ⁻	-1
Fosfatidilglicerol	Glicerol	— CH ₂ —CH—CH ₂ —OH OH	-1
Fosfatidilinositol 4,5-bisfosfato	Inositol 4,5- bisfosfato		-4
Cardiolipina	Fosfatidilglicerol		-2

- Classificação

- a) Ácidos graxos

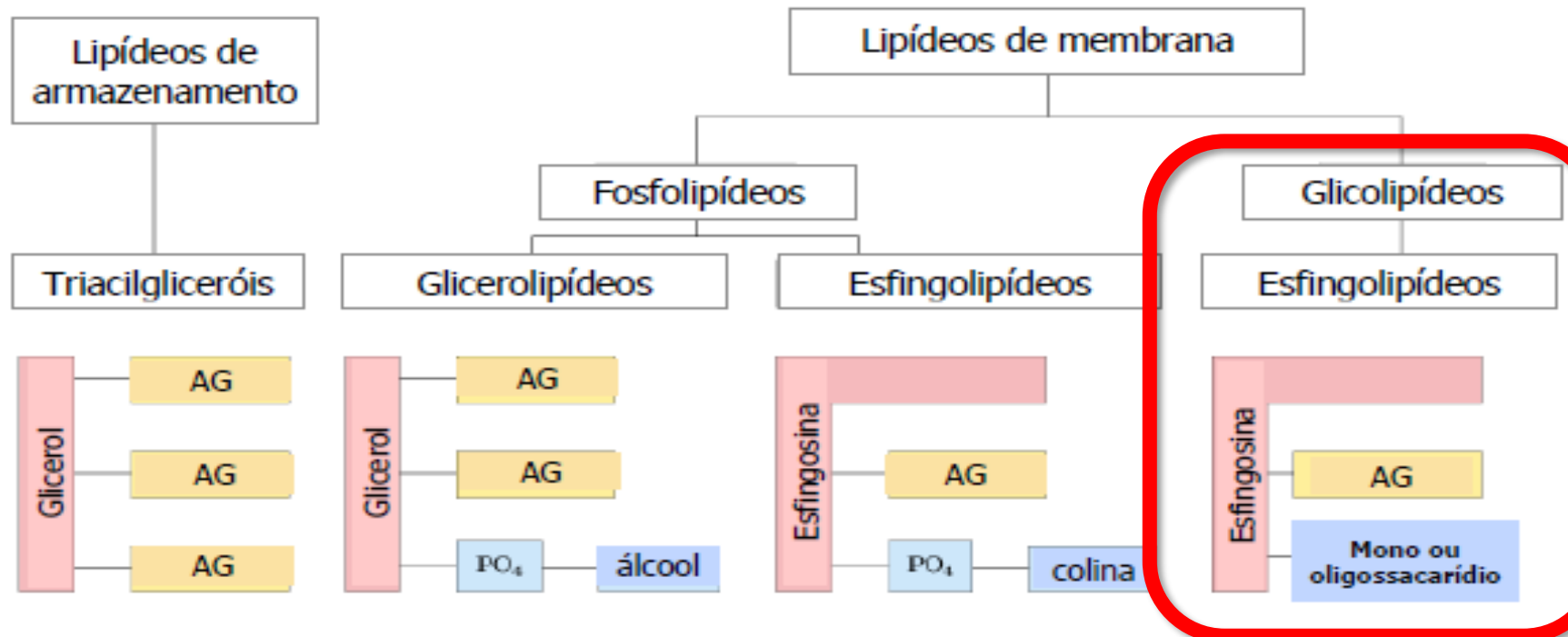
- b) Lipídeos Complexos

- Acilgliceróis
- Fosfoacilgliceróis
- **Esfingolipídeos**
- Ceras

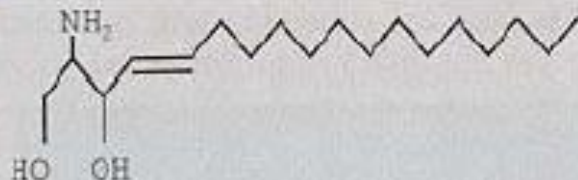
- c) Lipídeos Simples

- Terpenos
- Esteróides
- Eicosanóides

- Classificação - Lehninger



Esfingolipídeos



Esfingosina

álcool

- de 18C
- aminado no C₂
- insaturado

- Unidade básica

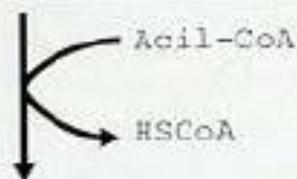
Ceramida



Esfingosina + ÁG ligado ao NH₂ do C₂ por ligação amida

- ≈ a um DAG
- 2 caudas apolares
- 1 cabeça polar

- Principal característica estrutural



Ácido Graxo



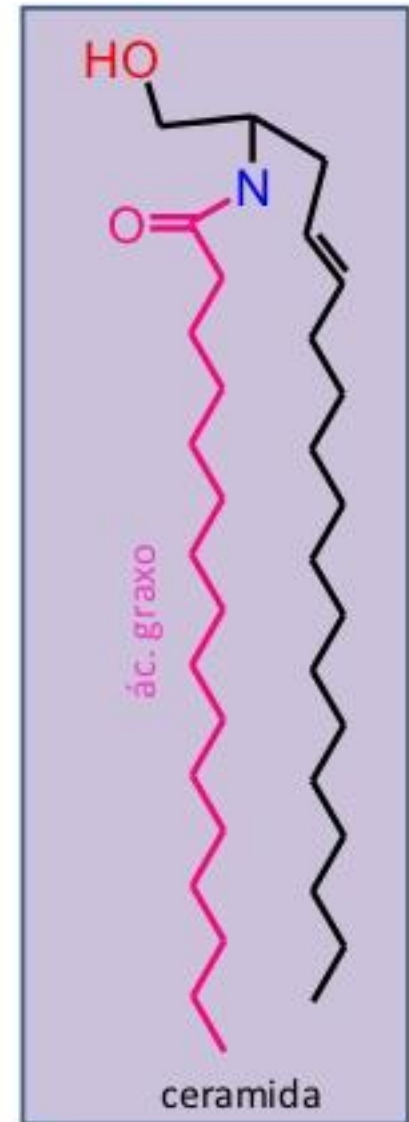
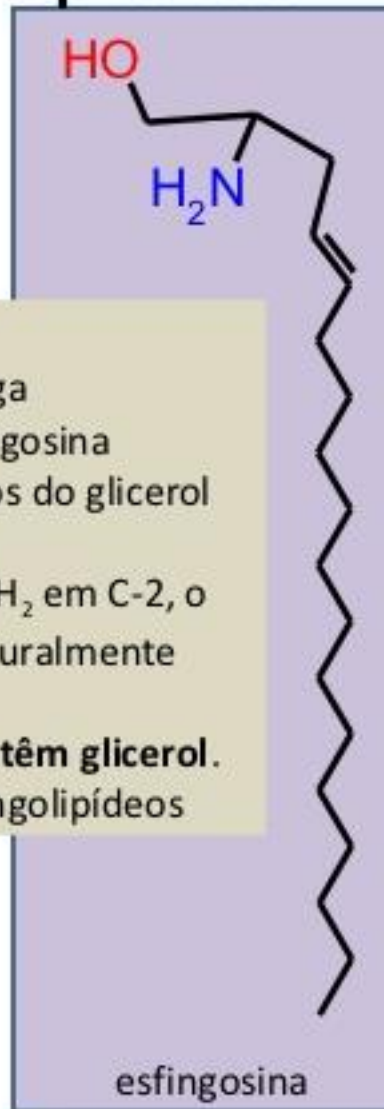
Ceramida (CER)

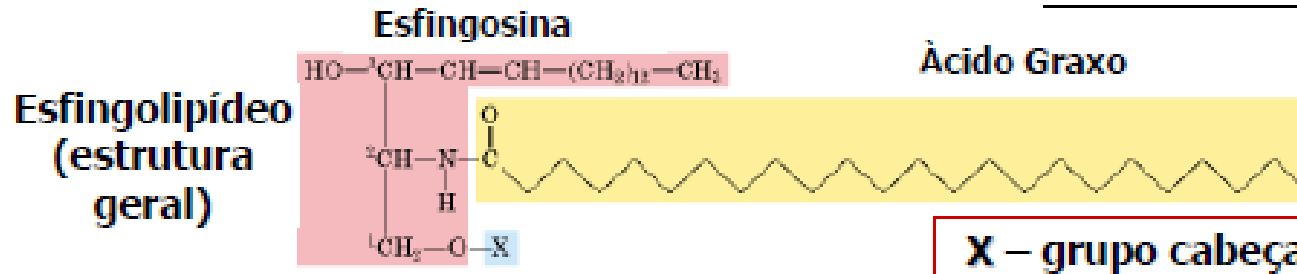
- Conceito
- Função

Esfingolipídios



- ✓ Derivados da esfingosina
- ✓ Esfingosina – um amino álcool de cadeia longa
- ✓ Carbonos C-1, C-2 e C-3 da molécula de esfingosina são estruturalmente similares aos três carbonos do glicerol nos glicerofosfolípidos
- ✓ Quando um ácido graxo se liga à amida ao NH_2 em C-2, o composto formado se chama **ceramida** (estruturalmente semelhante a um diacilglicerol)
- ✓ Ao contrário dos glicerofosfolípidos **não contêm glicerol**.
- ✓ **Ceramida** é “pai estrutural” de todos os esfingolipídeos





• Exemplos

Esfingolipídeo	Nome de X	Fórmula de X
Ceramida	—	—H
Esfingomielina	Fosfocolina	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{P}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \\ \\ \text{O}^- \end{array} $
Glicosilcerebrosídeo (um glicolipídeo neutro)	Glicose	
Lactosilceramida (um globosídeo)	Di, tri ou tetrassacarídeo	
Gangliosídeo	Oligossacarídeo complexo	

- Classificação

- a) Ácidos graxos

- b) Lipídeos Complexos

- Acilgliceróis
- Fosfoacilgliceróis
- Esfingolipídeos
- Ceras

- c) Lipídeos Simples

- Terpenos
- Esteróides
- Eicosanóides

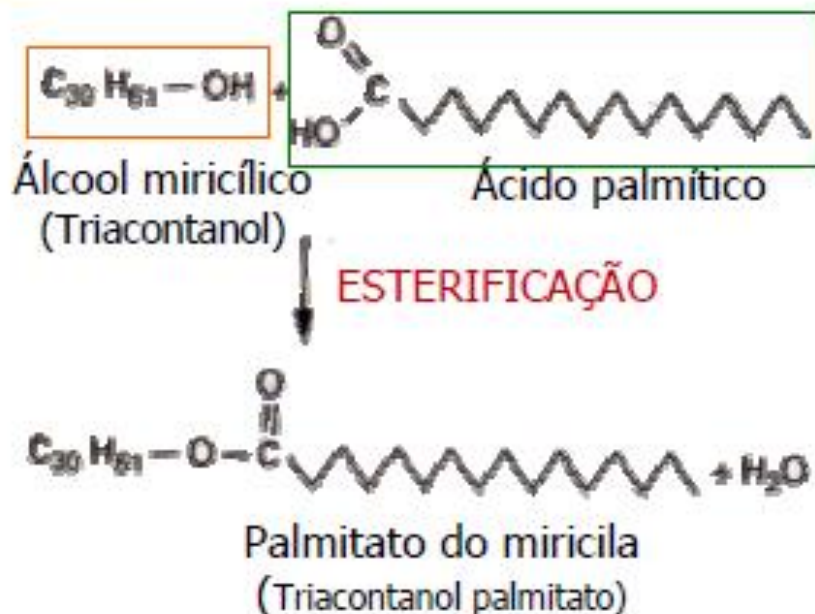
Ceras

- Conceito

- Cera é o ester de um ácido de cadeia longa com um álcool de cadeia longa

- Funções

- Possuem papel estrutural
- Funcionam como repelentes de água



principal componente de cera de abelha



- Classificação

- a) Ácidos graxos

- b) Lipídeos Complexos

- Acilgliceróis
- Fosfoacilgliceróis
- Esfingolipídeos
- Ceras

- c) Lipídeos Simples

- Terpenos
- Esteróides
- Eicosanóides

Terpenos

- Conceito

- Funções

- Exemplos



Isopreno



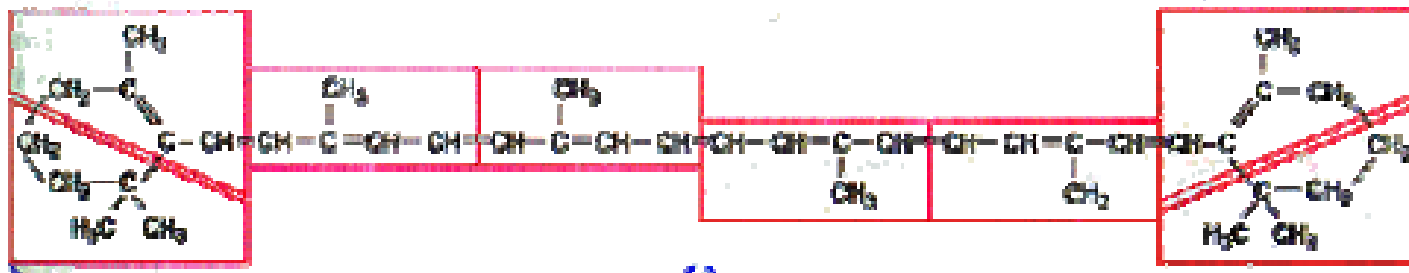
Geraniol (feromônio)



Fitol (clorofila)



Esqualeno (colesterol)

 β -caroteno (pró-vitamina A)

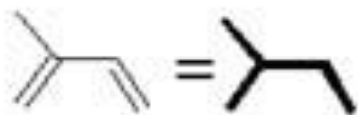
Derivados do isopreno (5C), tendo como precursor o ácido mevalônico (MVA), provenientes da união de unidades de acetil-CoA. Em plantas, terpenos são derivados de metileritritol fosfato (MEP), oriundo de unidades de piruvato e gliceraldeído-3P. Os mamíferos possuem apenas a via do MVA, enquanto que plantas biossintetizam terpenos através do MVA e do MEP

Terpenos

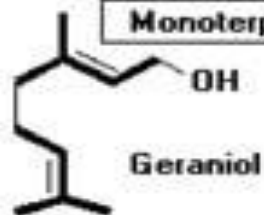
Fórmula geral $(C_5H_8)_n$ derivado do isopreno

# Isoprenos	# Átomos de C	Nome	Exemplos
1	5	Isopreno	Cadeia lateral das Cks
2	10	Monoterpeno	piretróides e óleos essenciais
3	15	Sesquiterpeno	ABA, lactonas
4	20	Diterpeno	GAs, taxol
6	30	Triterpeno	Esteróides (BR), saponinas
8	40	Tetraterpeno	Carotenóides
N	N	Polisopreno	Borracha

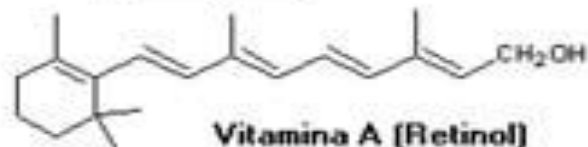
Isopreno = cadeia - chave



Monoterpeno



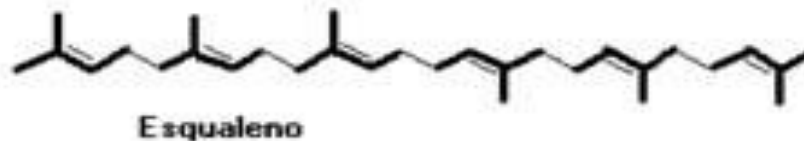
Diterpeno



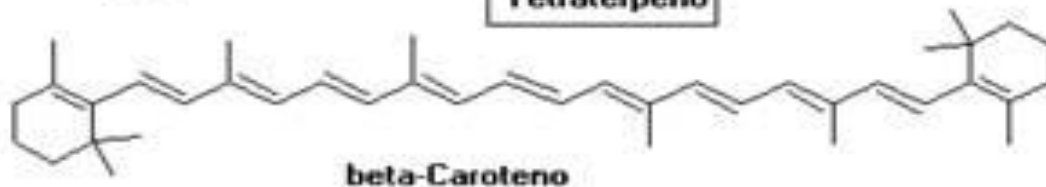
Sesquiterpeno



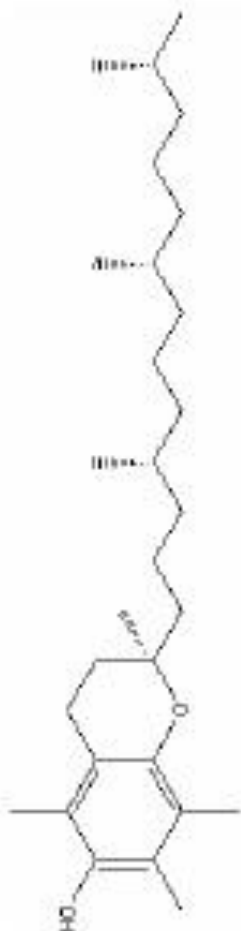
Triterpeno



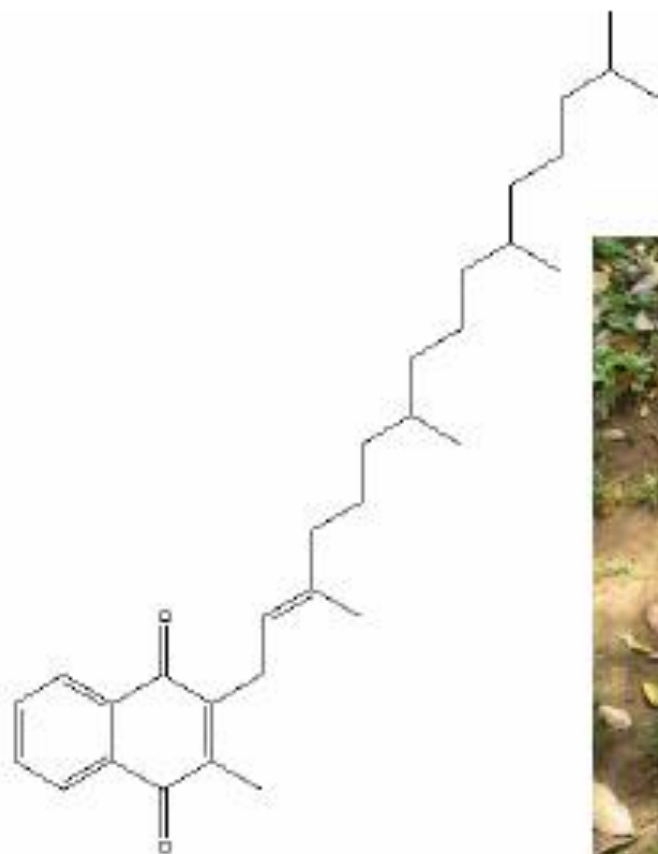
Tetraterpeno



• Exemplos



Vit E



Vit K



Vitaminas lipossolúveis A, E, K

**Quinonas: ubiquinona,
plastoquinona**

Borracha (politerpeno)

Esteróides

Conceito

❖ Estrutura básica de 17 átomos de carbono, dispostos em quatro anéis ligados entre si. Derivados de triterpenos

Funções

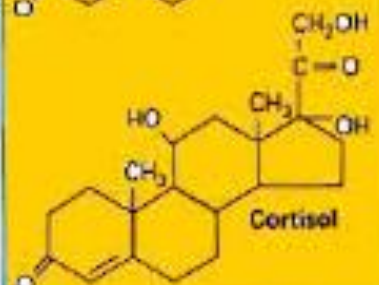
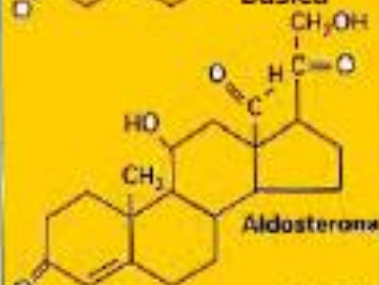
- Reg. do metabolismo
- Comp. de membranas
- Metab. de lipídeos

Exemplos

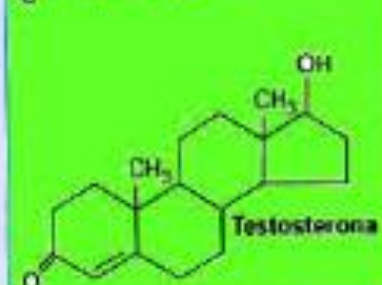
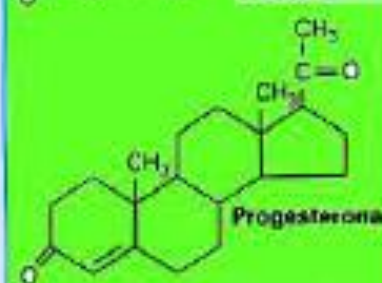
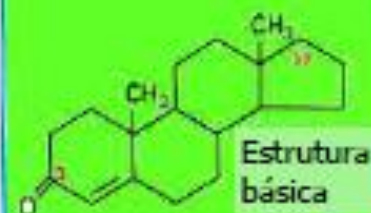
Estrutura básica geral
CICLOPENTANO
PERIDROFENANTRENO



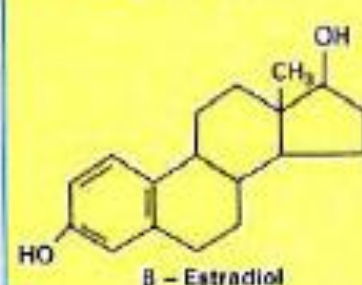
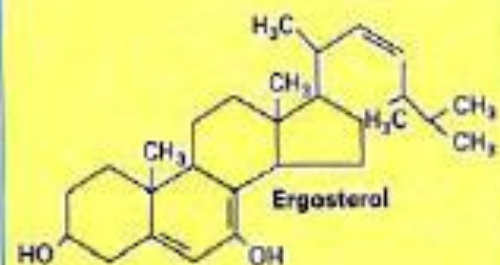
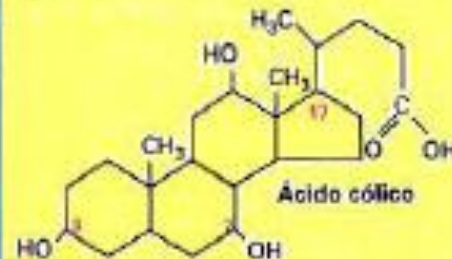
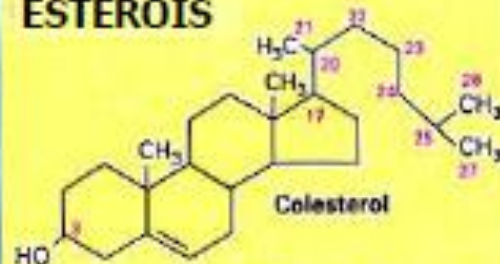
HORMÔNIOS
SUPRA RENAIIS



HORMÔNIOS SEXUAIS

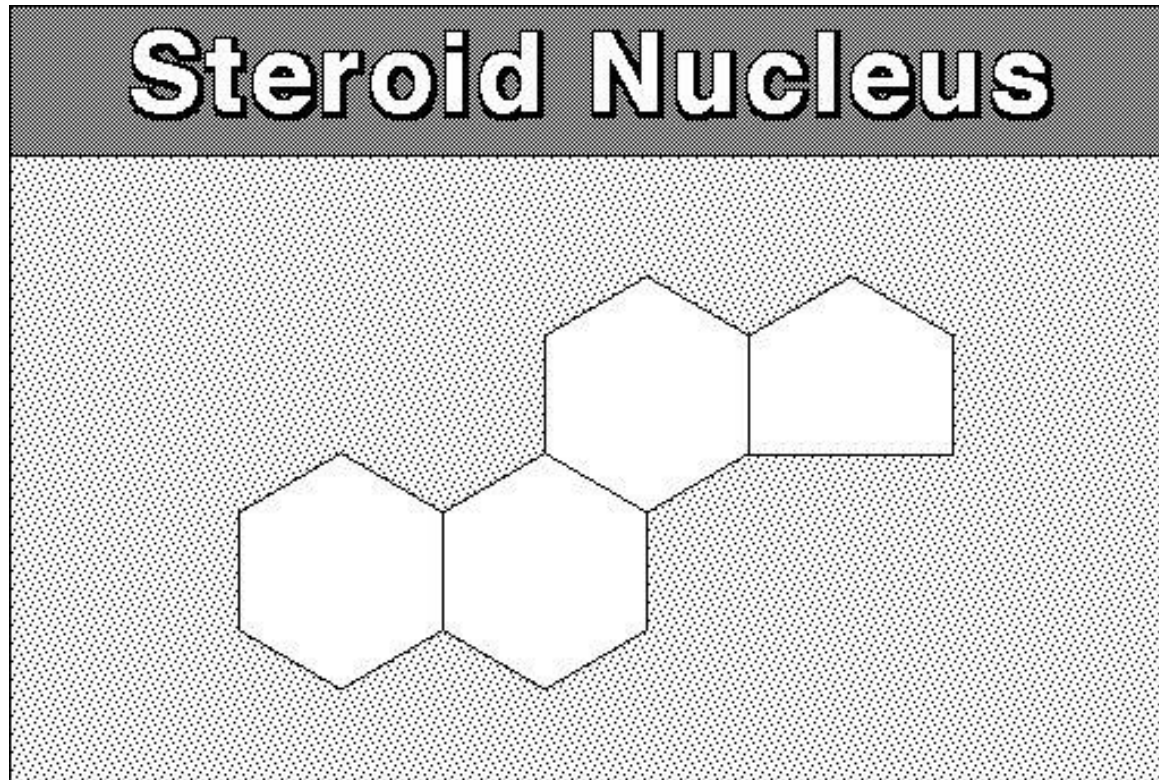


ESTERÓIS



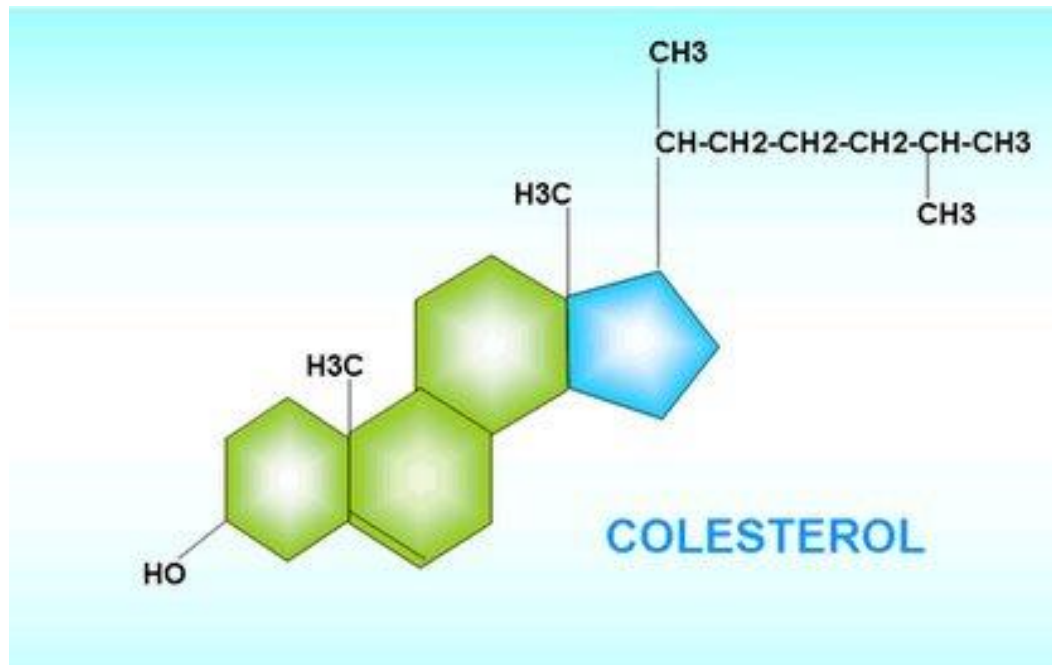
Esteróides

- Caracterizam-se pela presença do núcleo esteróide constituído de 4 anéis fundidos. Este núcleo é planar e relativamente rígido.



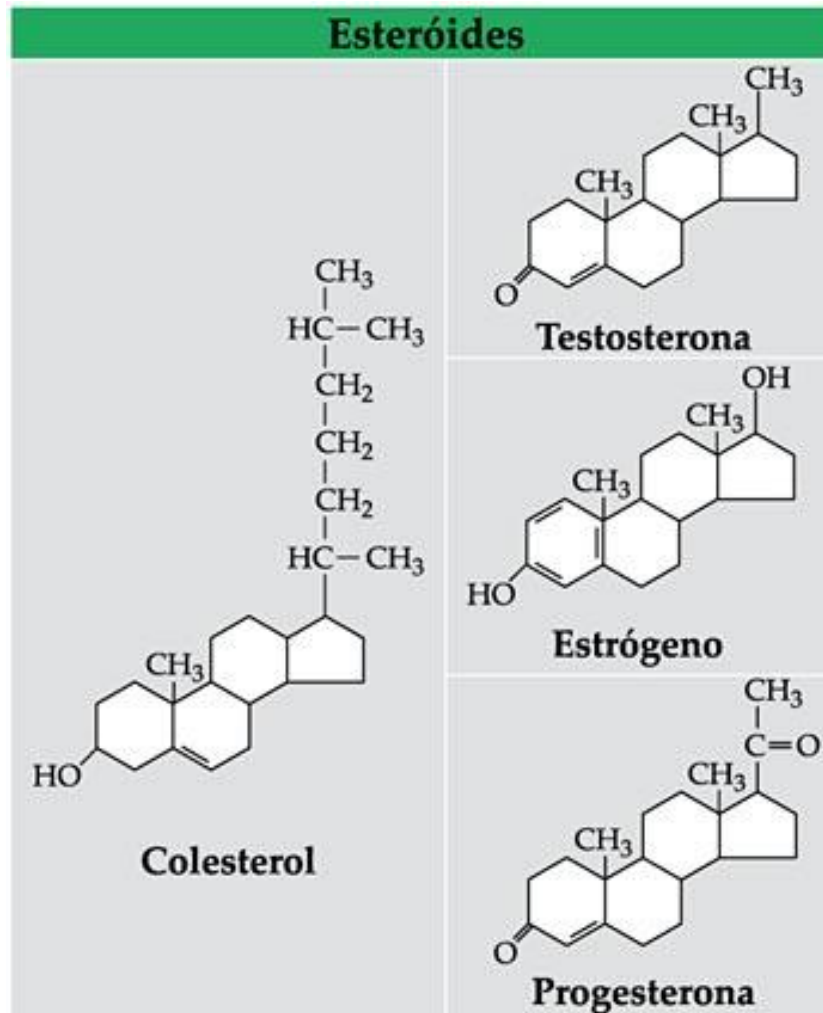
Esteróides

Constituinte das membranas celulares, sendo o principal esteróide de membrana em tecidos animais.



Esteróides

Precursor dos hormônios esteroides e de outras substâncias importantes para o organismo.

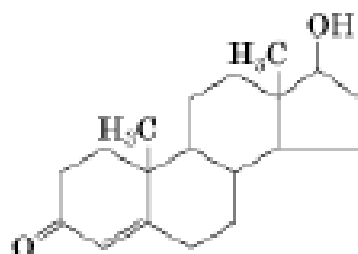


- Exemplos

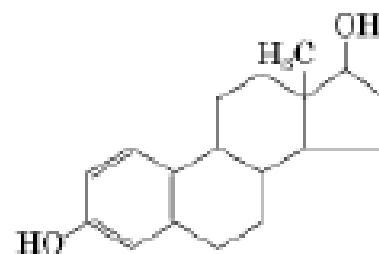
Hormônios sexuais



Testosterona (testículo)



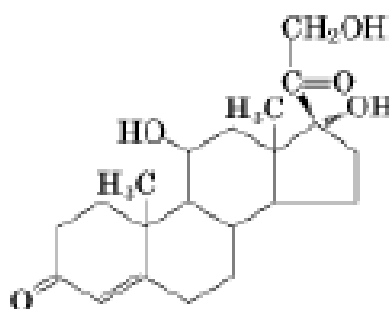
Estradiol (ovário e placenta)



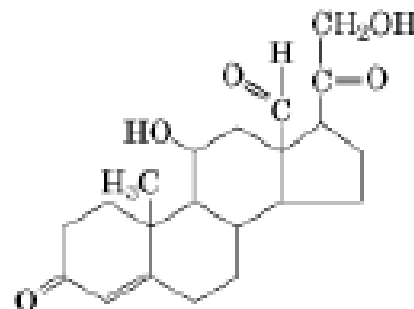
Hormônios córtex adrenal



Cortisol (reg. met. glicídios)



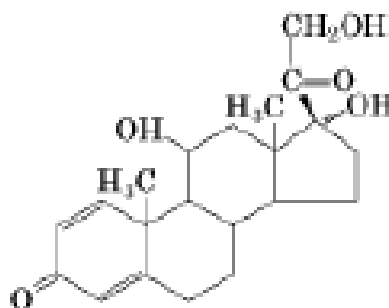
Aldosterona (reg. excr. salina)



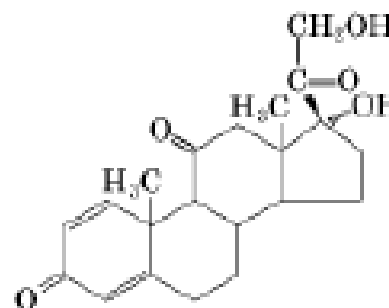
Drogas antiinflamatórias



Prednisolone



Prednisone

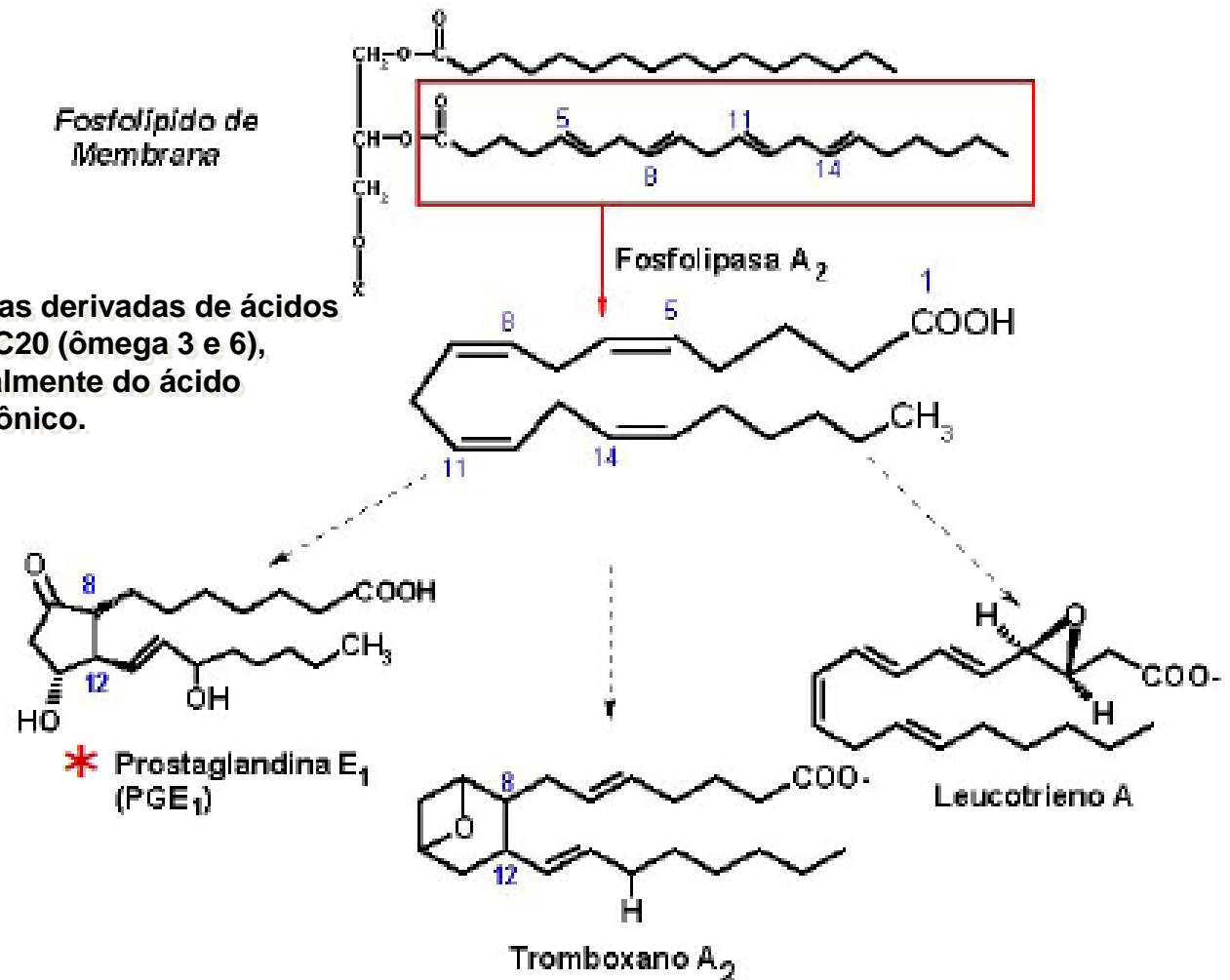


Eicosanóides

• Conceito

- ❖ Moléculas derivadas de ácidos graxos C20 (ômega 3 e 6), principalmente do ácido araquidônico.

• Classes



Principais Funções dos Eicosanóides

Prostaglandinas

- Controle da pressão arterial;
- Estimulação da contração da musculatura lisa;
- Indução da resposta inflamatória;
- Inibição da agregação plaquetária;

Tromboxanas

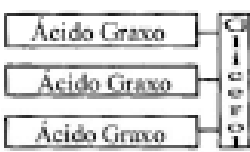

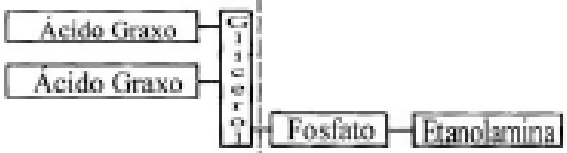
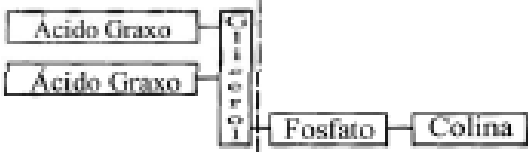
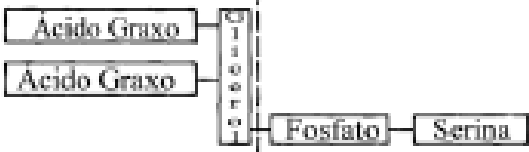
- Estimulação da contração da musculatura lisa;
- Indução da agregação plaquetária;

Leucotrienos

- Estimulação da contração da musculatura lisa;
- Indução da resposta alérgica;
- Indução da resposta inflamatória.

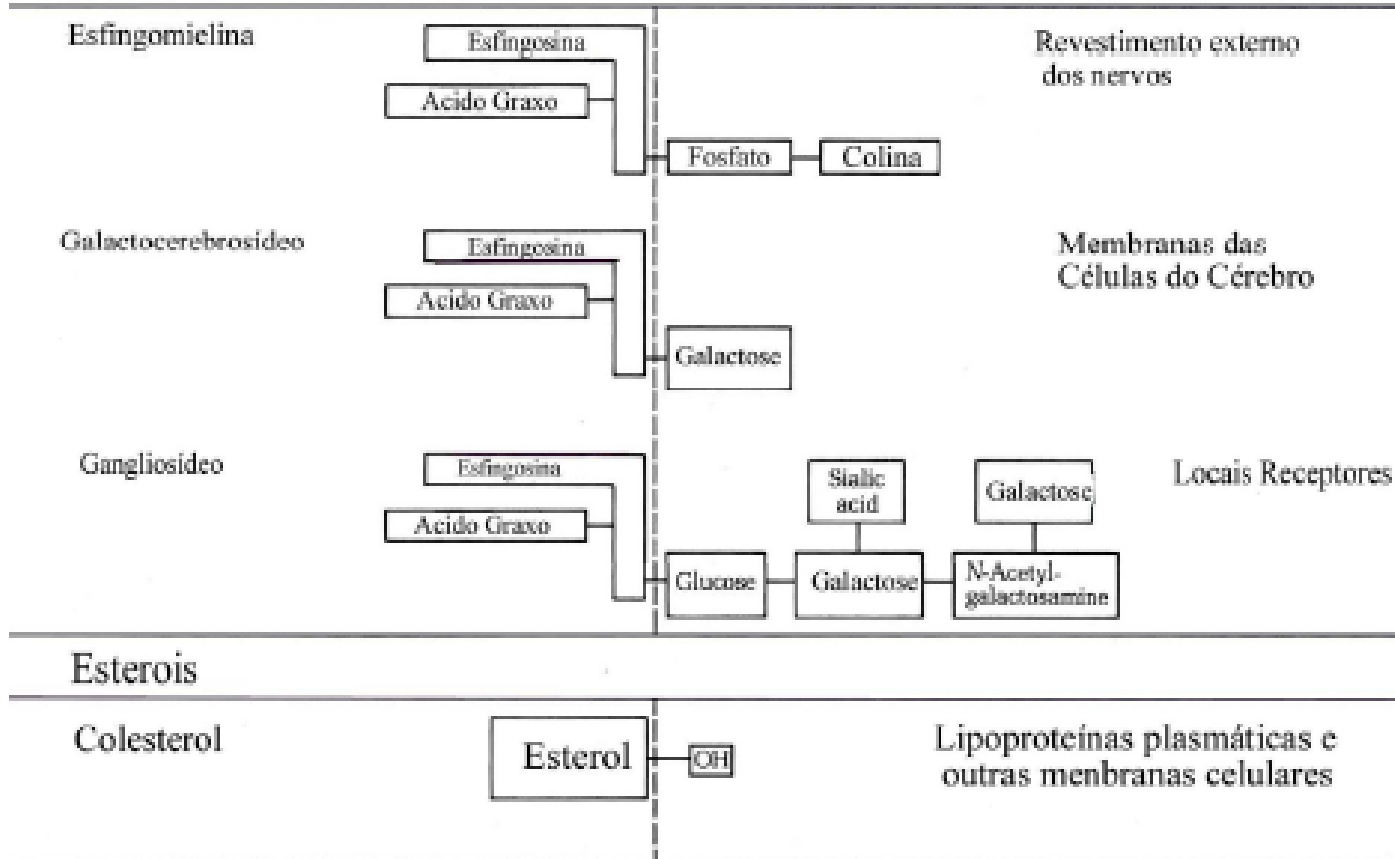
Resumo

Principais Tipos de Lipídeos

Classe	Estrutura		Princípio ou Função
	Hidrofóbica	Hidrofílica	
Triacilgliceróis			
	Ácido Graxo Ácido Graxo Ácido Graxo		Armazenamento de energia
Ceras			
	Ácido Graxo Alcool de Cadeia Longa		Revestimento Protetor
Fosfoglicerídeos			
Fosfatidiletanolamina	Ácido Graxo Ácido Graxo		Membranas
Fosfatidilcolina	Ácido Graxo Ácido Graxo		Membranas
Fosfatidilserina	Ácido Graxo Ácido Graxo		Membranas

Resumo

Esfingolipídeos



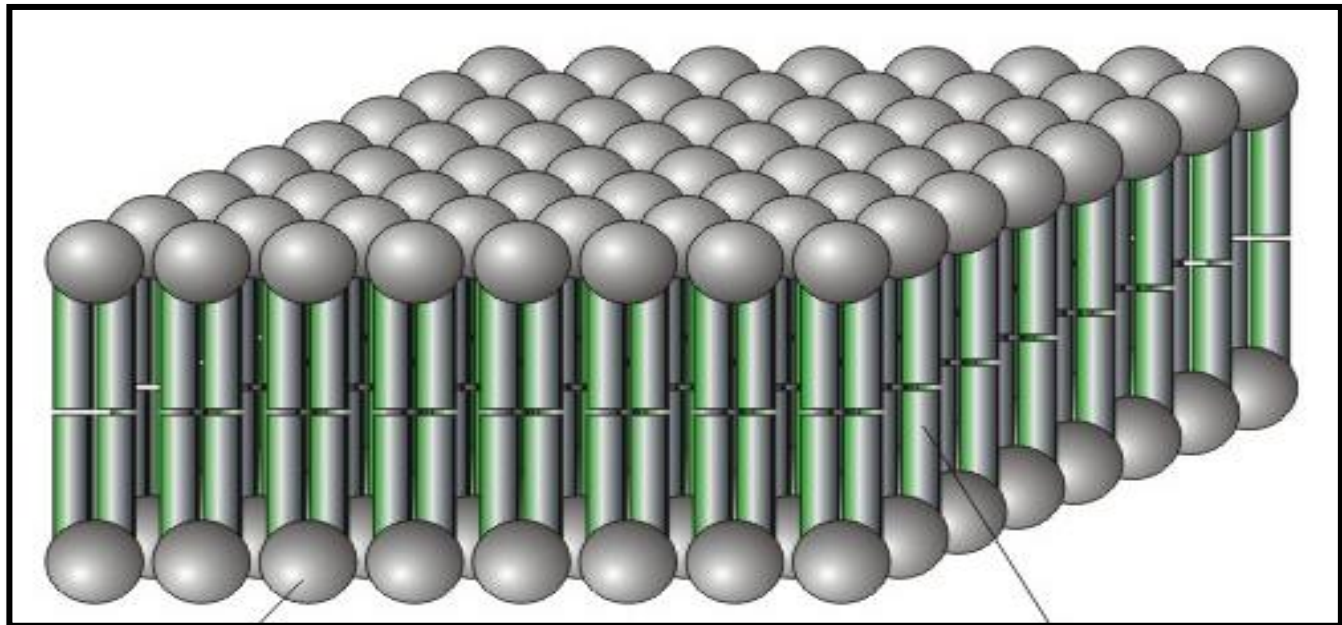
Membranas biológicas

Constituição da membrana

**Fosfolipídeos
(glicerolipídeos e
esfingolipídeos)**

Glicolipídeos

**Formam espontaneamente
bicamadas lipídicas**



Lipídios da membrana são anfipáticos

Membrana celular: Estrutura Química

Lipídios de membrana

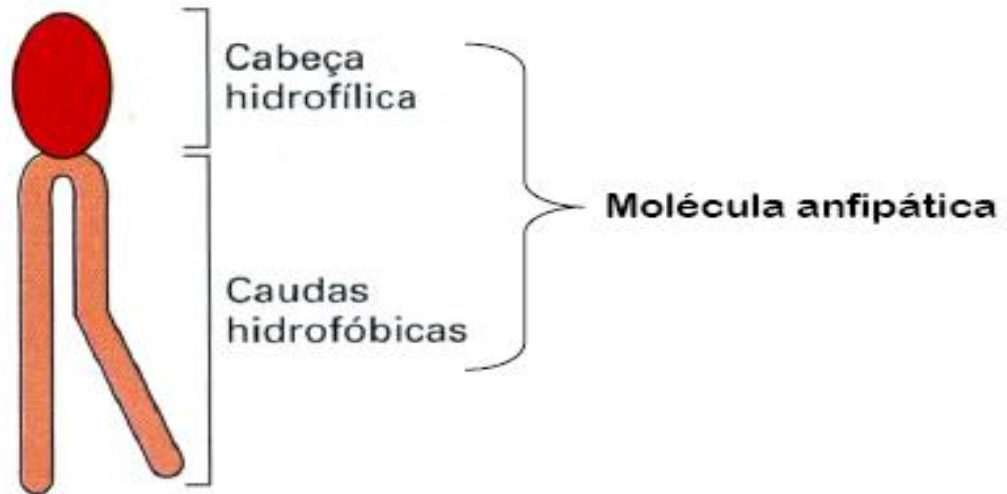
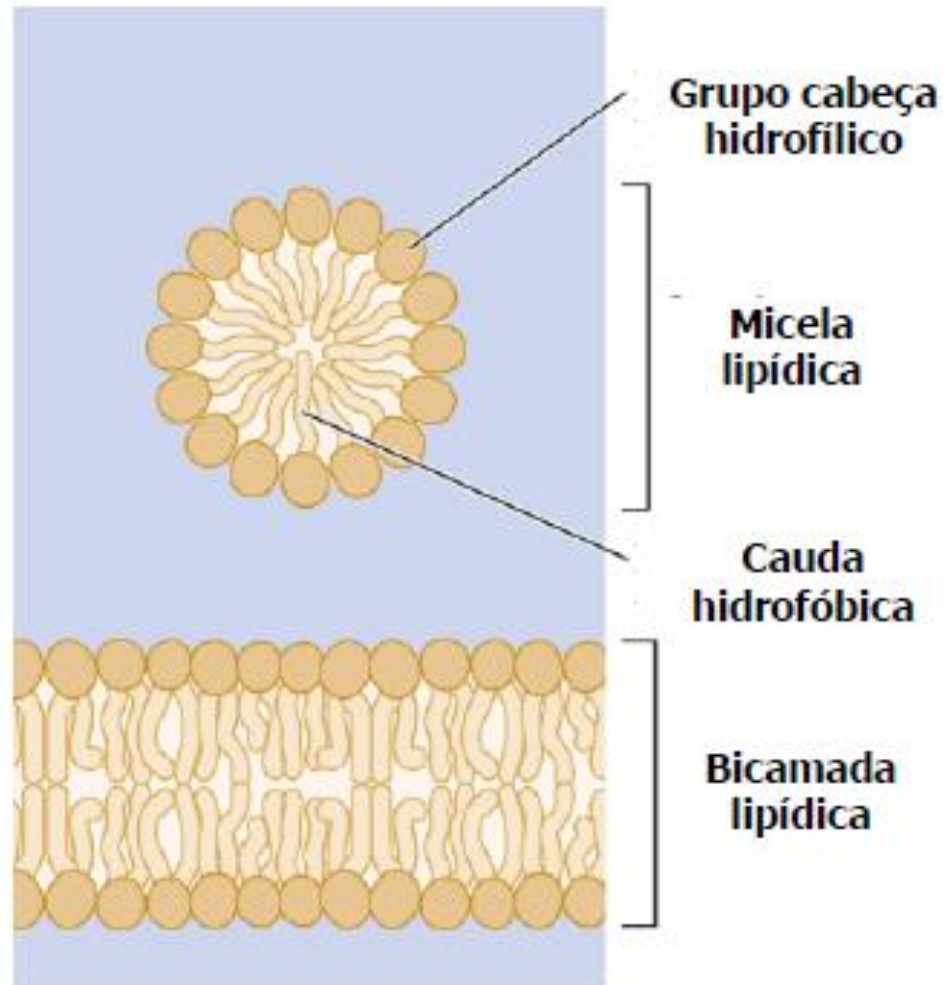
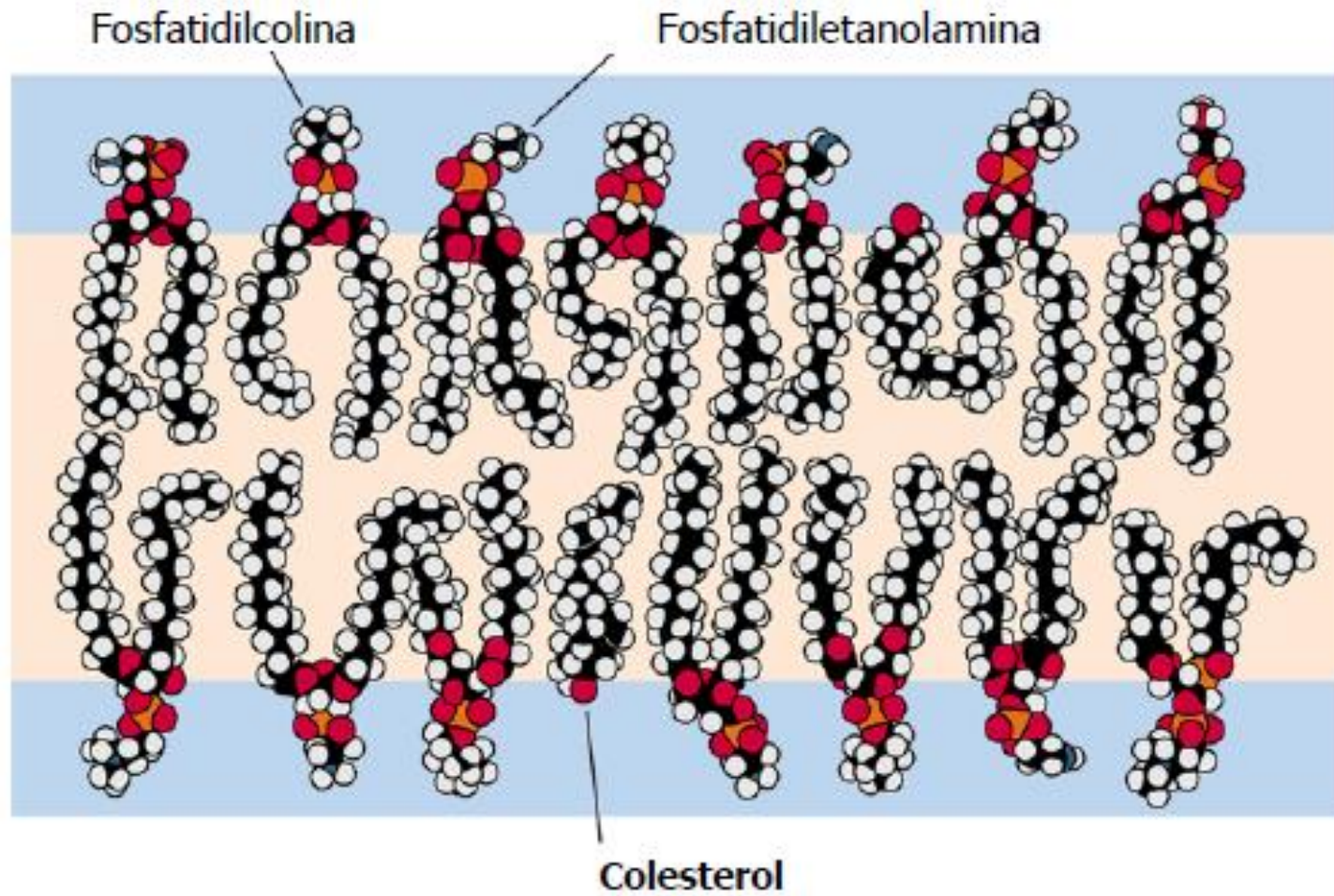
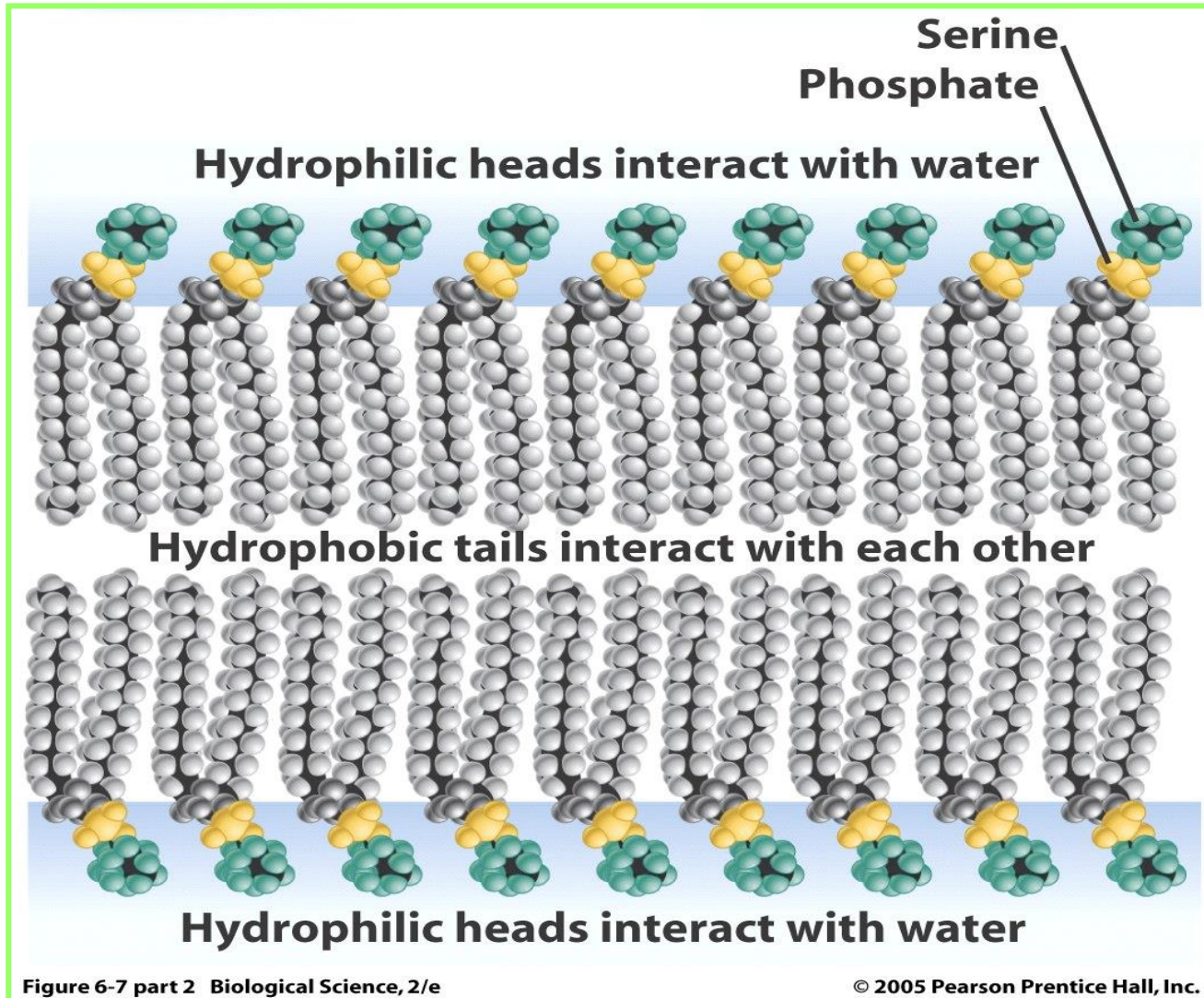


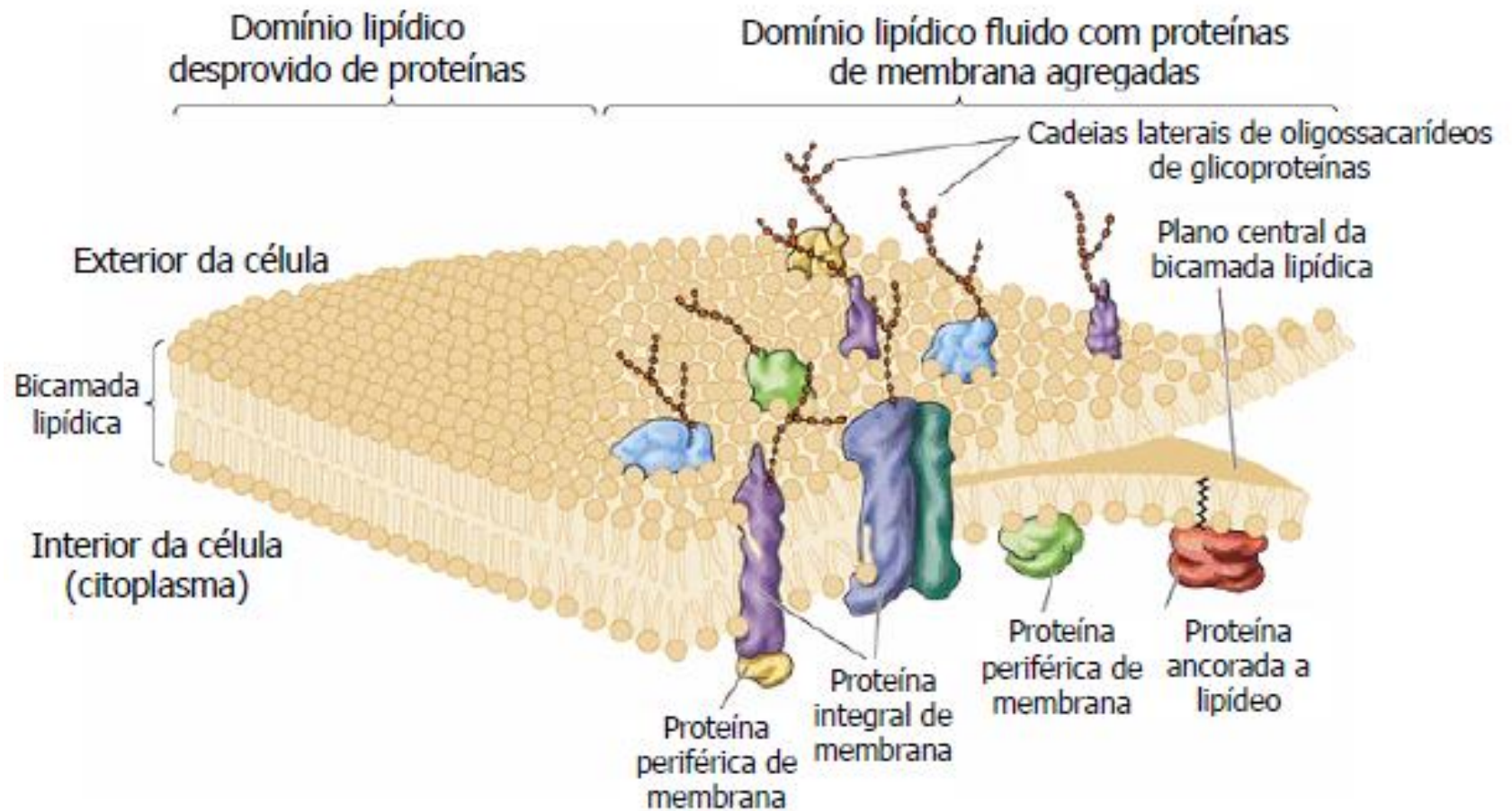
Figura 11-5 Desenho esquemático de uma molécula lipídica típica da membrana.





Formação da bicamada



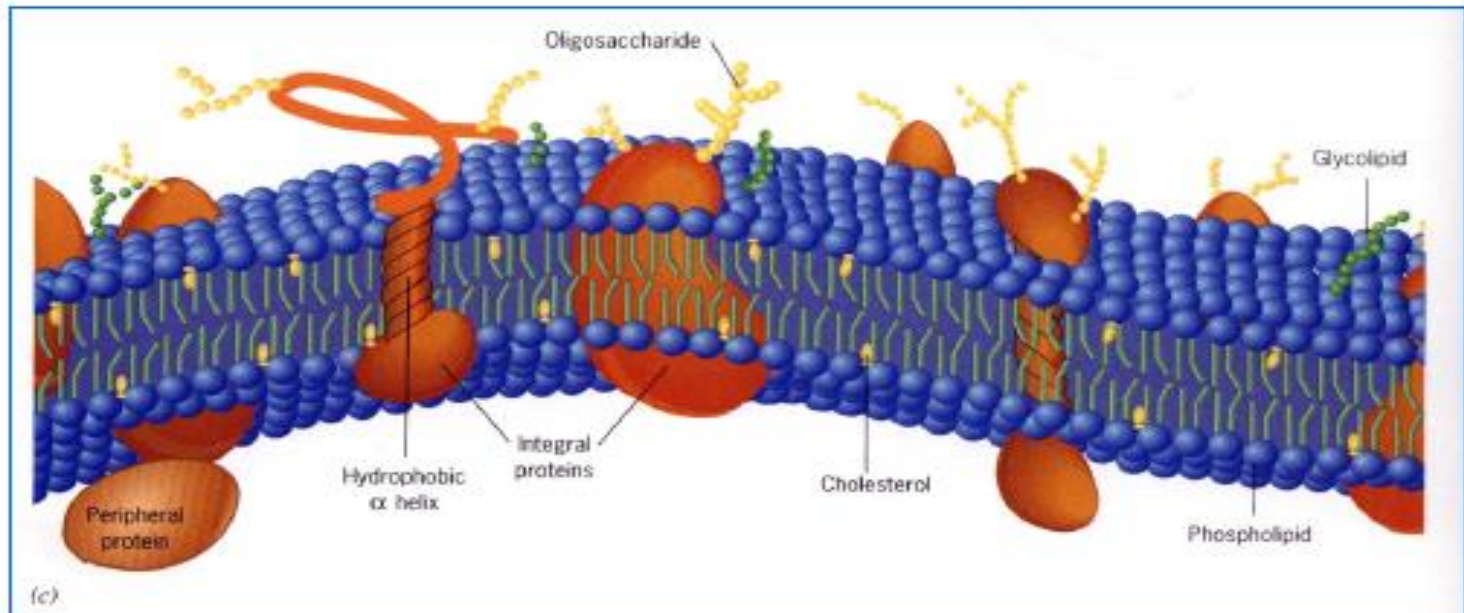


Formação da bicamada

- **Interações hidrofóbicas: principal força organizadora**
- **Forças de van der Waals entre as cadeias hidrofóbicas**
- **Pontes de hidrogênio entre as cabeças polares e água**
- **Bicamadas lipídicas tem tendência de serem extensas**
- **Estruturas fechadas e auto selantes**

Assimetria da bicamada...

Proteínas de membrana

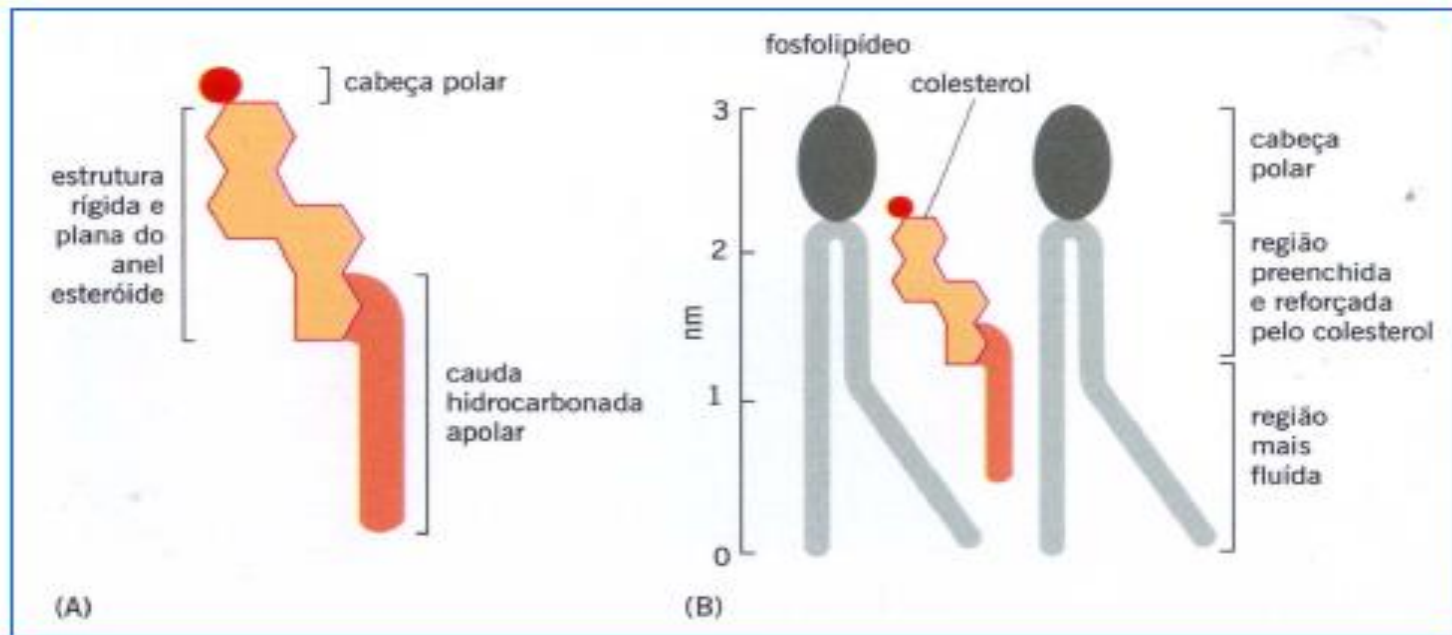


Propriedades físicas da bicamada...

Propriedades físicas da bicamada

Mobilidade de lipídios na membrana celular

Colesterol: reforça a bicamada tornando-a mais rígida e menos permeável



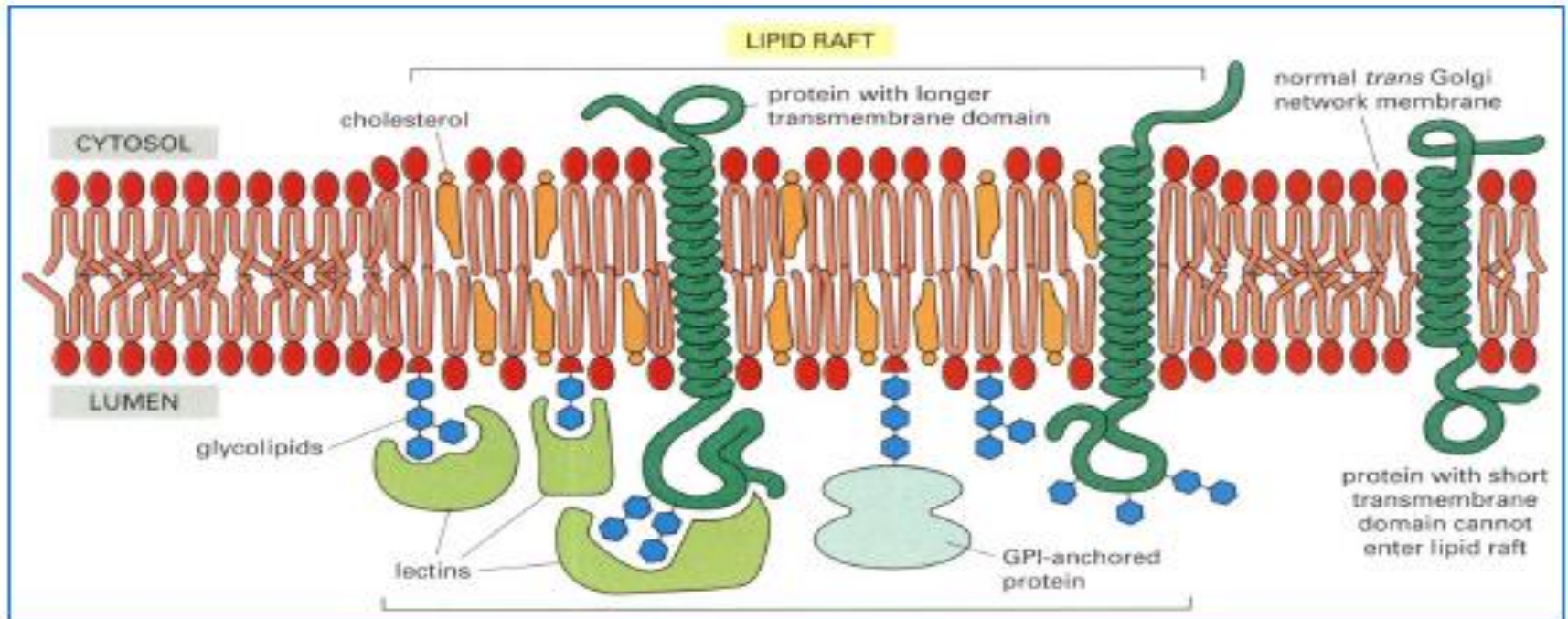
Fluidez da membrana:

- 1) Mobilidade de lipídios e proteínas;
- 2) Fusão de membranas e mistura de seus componentes;
- 3) Transporte através da membrana;

Propriedades físicas da bicamada

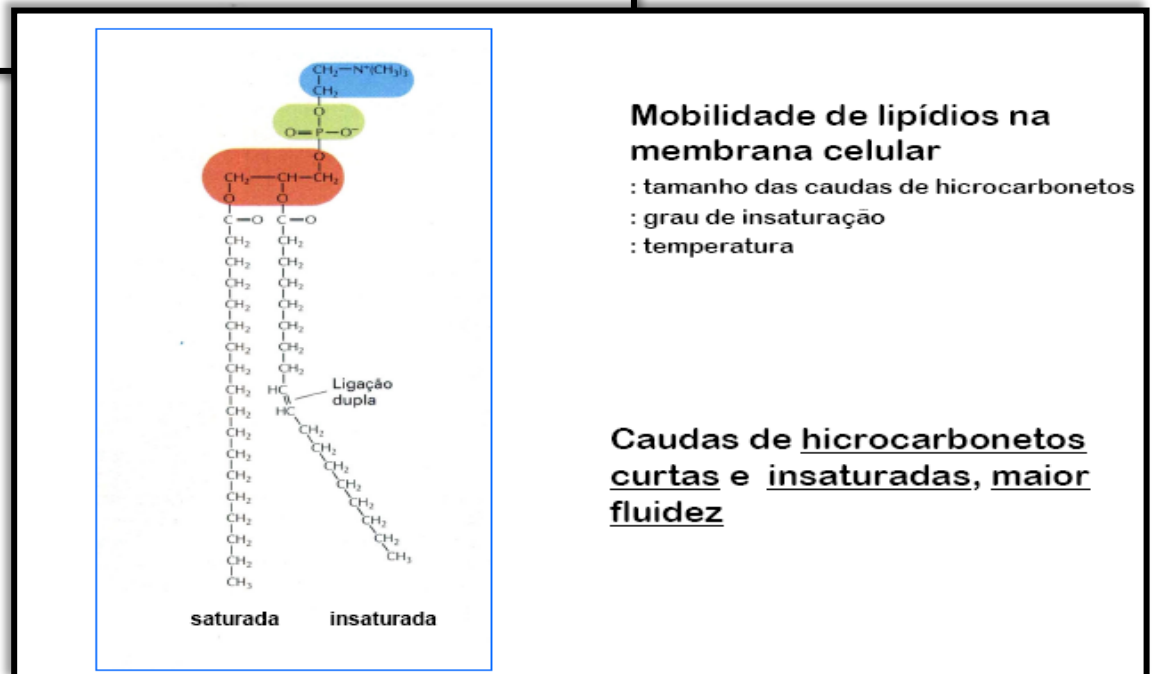
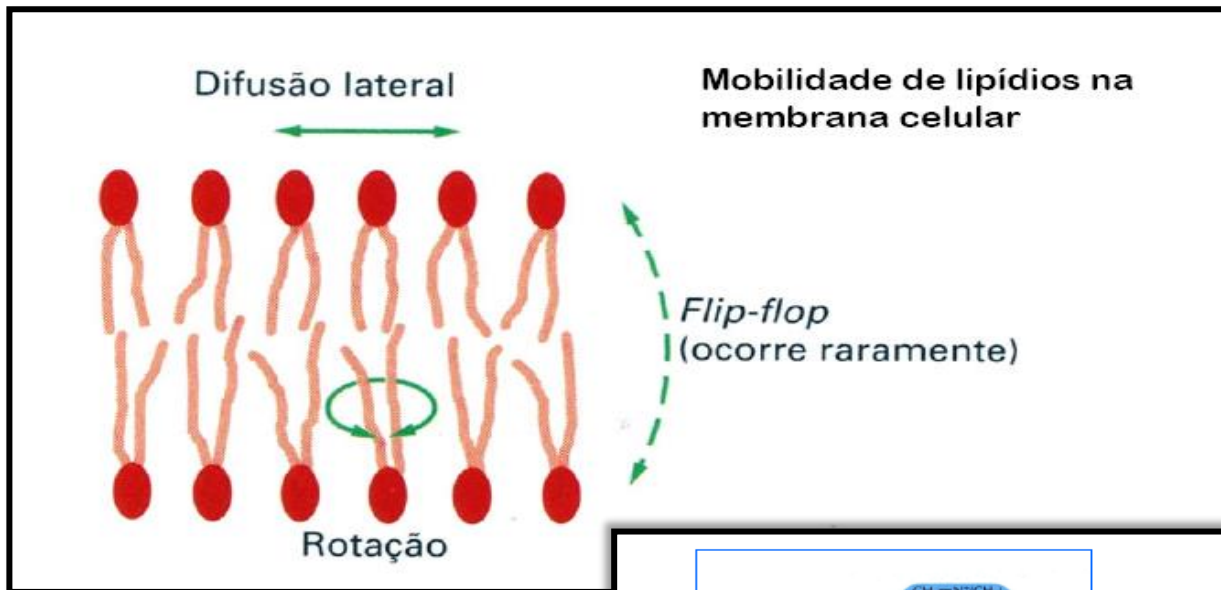
Mobilidade de lipídios na membrana celular

Colesterol: reforça a bicamada tornando-a mais rígida e menos permeável



“Balsa lipídica”: Caudas de lipídios longas e saturadas

Propriedades físicas da bicamada



Propriedades físicas da bicamada

Permeabilidade da bicamada lipídica

