



VISÃO GERAL E ESTRUTURA DOS LIPÍDIOS

Prof. Dr. Tiago R. Figueira
Disc. Bioquímica e Biofísica
EEFERP/USP

Objetivo

Conhecer os aspectos gerais e a estrutura dos
principais lipídios

Capítulo 10 (págs. 357-383)
em Lehninger 2014

Sumário

- 1. Introdução**
 - 2. Ácidos graxo, o lipídio mais simples**
 - 3. Lipídios contendo glicerol ou esfingosina**
 - 4. Colesterol: o principal esteroide**
- Recapitulação final

Definição

Lipídios (*lipos* = gordura em grego) – Lipídeo (grafia alternativa)

- classe heterogênea de compostos
- são caracterizados pela sua alta solubilidade em solventes orgânicos e baixa solubilidade em água
- são hidrofóbicos ou anfipáticos
- não há grupo funcional orgânico que seja comum a todos eles

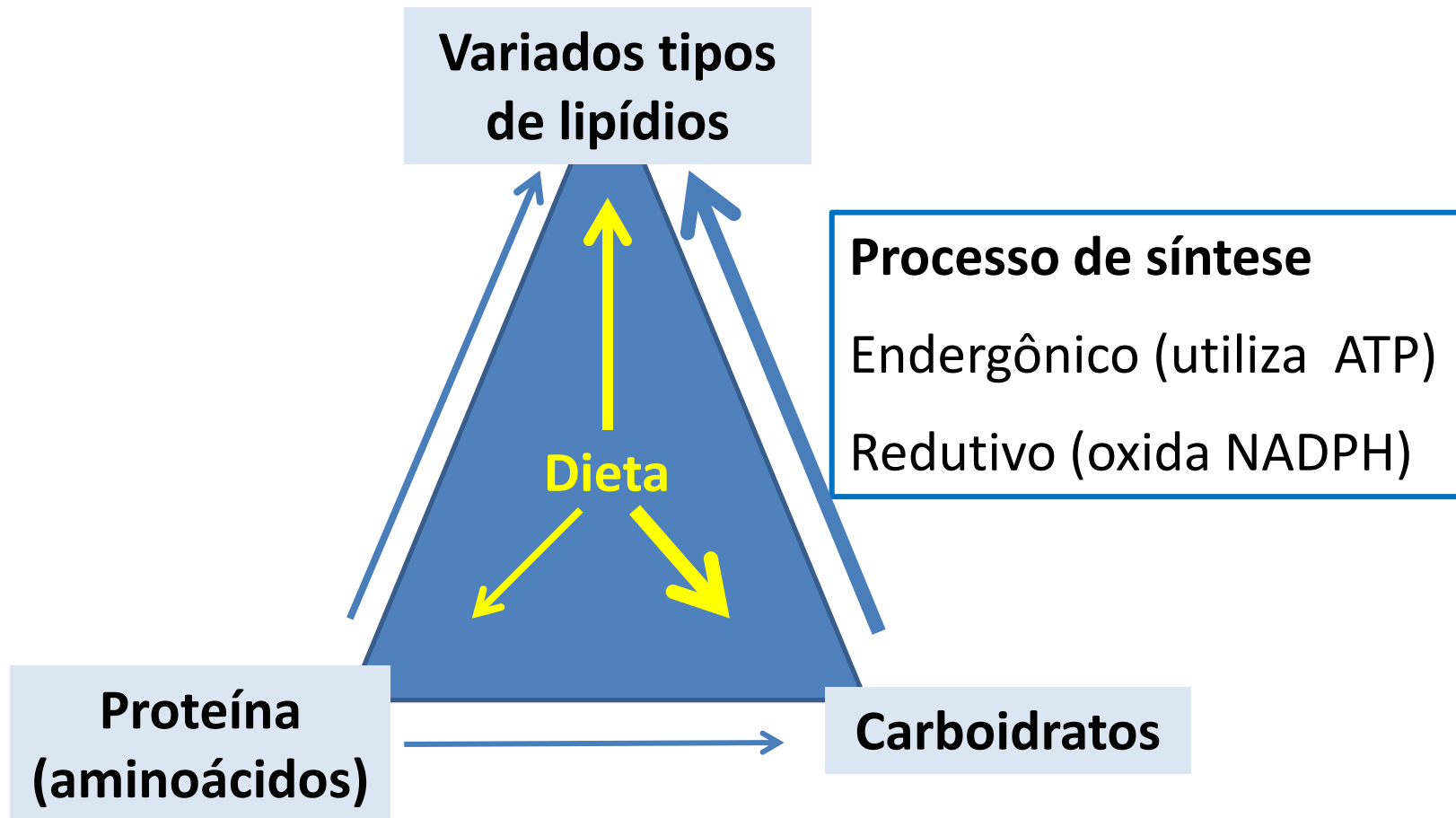
Tipos de lipídios

1. Ácidos graxos
2. Triacilgliceróis (triglicérides)
3. Glicerofosfolipídios e Gliceroglicolipídios
4. Esfingolipídios
5. Esteróis (esteróides)

Funções biológicas dos lipídios

- Substrato para o metabolismo energético
- Estrutural (ex. membranas)
 - Isolamento térmico e mecânico
- Sinalização: (e.g. hormônios e mediadores inflamatórios)
- Precursores de outras moléculas (e.g. vitaminas)
- Coenzimas
- Pigmentos (e.g. carotenóides)

Os lipídios são um dos três macronutrientes energéticos da dieta



Lipídios no cotidiano...

Triglicérides

Colesterol

Ácidos Graxos Livres (FFA)

Fosfolipídios e Esfingolipídios

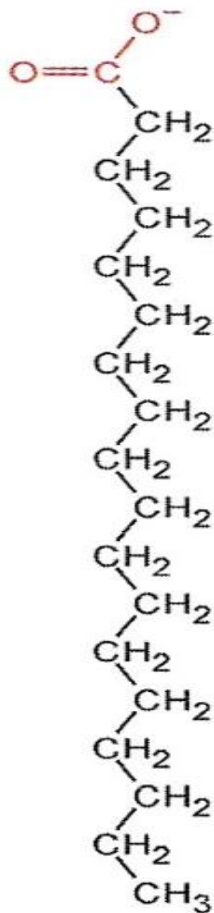
- grande publicidade e inserção nas discussões da vida cotidiana
- Níveis elevados de alguns lipídios no sangue aumentam risco de doenças cardiovasculares
- Apesar de ter imagem “pública” de vilão, o colesterol desempenha funções orgânicas fundamentais

Sumário

1. Introdução
- 2. Ácidos graxo, o lipídio mais simples**
3. Lipídios contendo glicerol ou esfingosina
4. Colesterol: o principal esteroide
 - Recapitulação final

Tipos de Lipídios e suas Estruturas

Ácidos graxos



} Grupo Carboxílico
(cabeça polar)

} Cadeia carbônica
(apolar)

Ácidos Graxos

Saturado

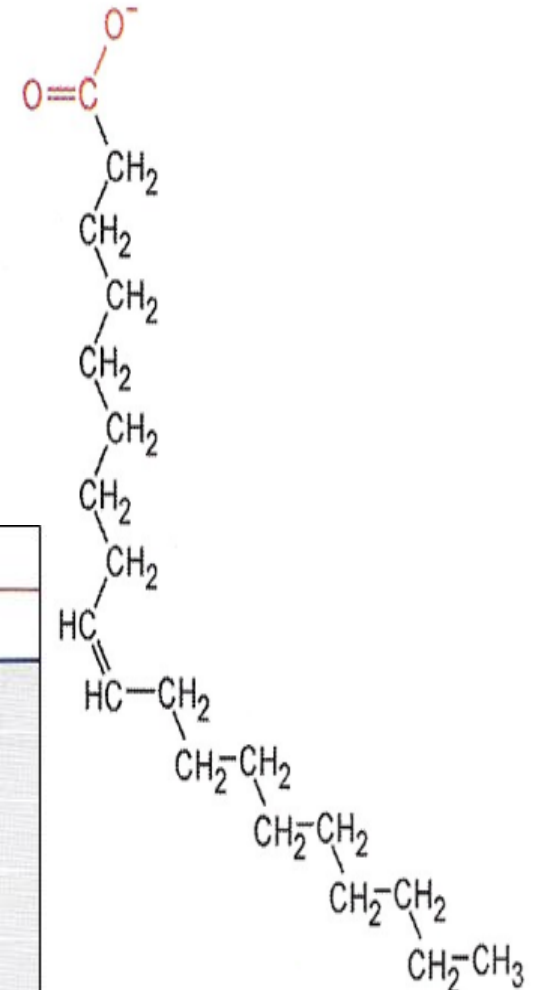
Tabela 6.1 Ácidos graxos naturais mais comuns.

Saturados **Número de átomos de carbono**

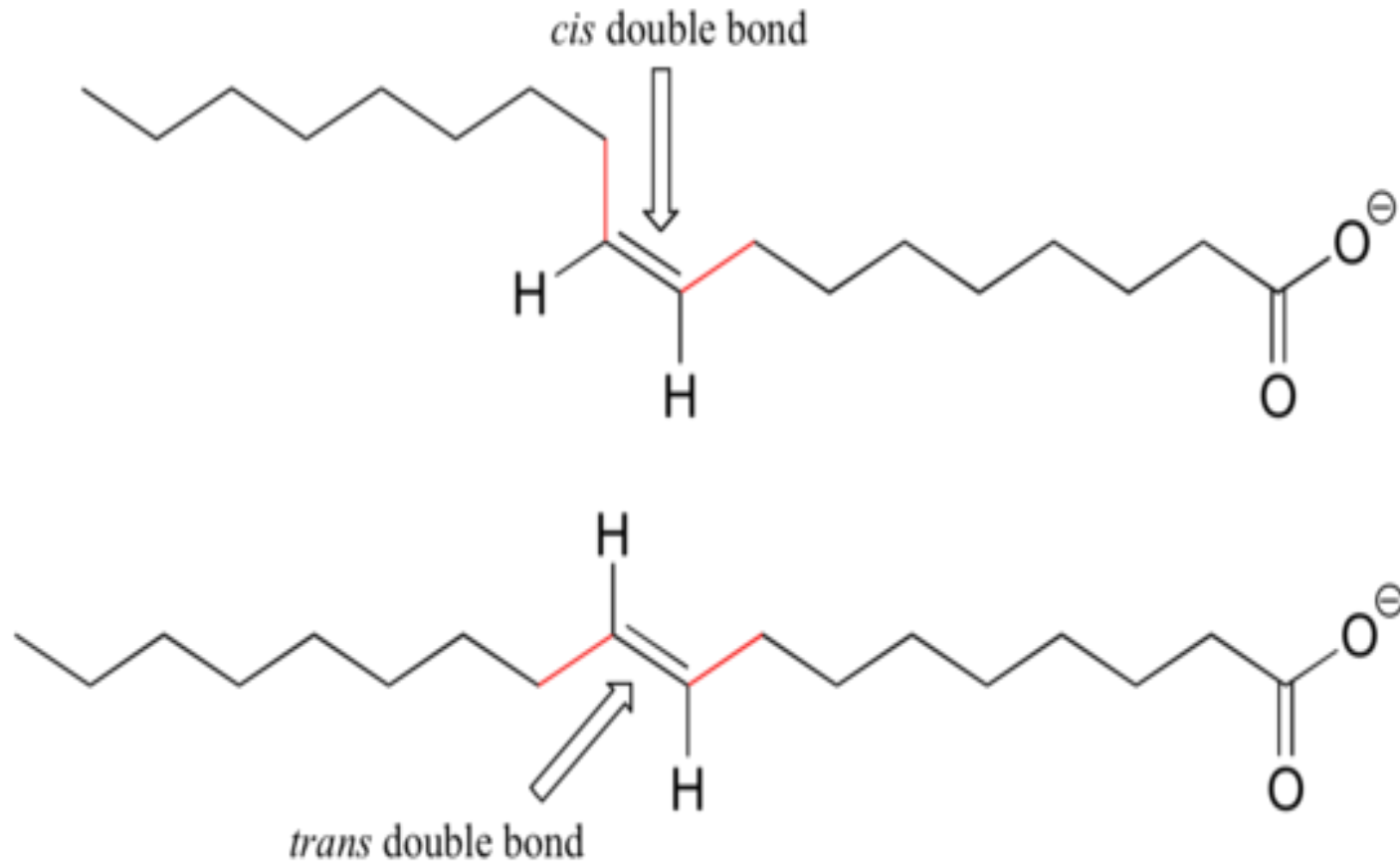
Mirístico	14
Palmítico	16
Esteárico	18
Araquídico	20
Lignocérico	24

Insaturado

Insaturados		Número de insaturações	abreviação
			Δ
Palmitoleico	16	1	16:1 Δ^9
Oleico	18	1	18:1 Δ^9
Linoleico	18	2	18:2 $\Delta^{9,12}$
α -Linolênico ¹	18	3	18:3 $\Delta^{9,12,15}$
γ -Linolênico ¹	18	3	18:3 $\Delta^{6,9,12}$
Araquidônico	20	4	20:4 $\Delta^{5,8,11,14}$



Ácidos graxos insaturados podem ser *cis* ou *trans*



cis and *trans* fatty acids

Consumo elevado de ácidos graxos trans pode gerar risco de doenças

- Humanos não sintetizam ácidos graxos trans
- Obtidos na dieta
 - Carne e leite de animais ruminantes
 - **Alimentos industrializados**

Ingestão relacionada a maior risco de doenças cardiovasculares
(<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22760981>)

- ↑ Cholesterol total, ↓ HDL-colesterol e ↑ LDL-colesterol

Conteúdo de ácidos graxos trans de alguns alimentos muito processados

TABELA 10-2 Ácidos graxos *trans* em alguns *fast-foods* e lanches

	Conteúdo de ácidos graxos <i>trans</i>	
	Em uma porção típica (g)	Em % de ácidos graxos totais
Batatas fritas	4,7-6,1	28-36
Hambúrguer de peixe empanado	5,6	28
<i>Nuggets</i> de frango empanados	5,0	25
Pizza	1,1	9
Salgadinhos de milho	1,6	22
Sonho	2,7	25
<i>Muffin</i>	0,7	14
Barra de chocolate	0,2	2

Fonte: Adaptada da Tabela 1 em Mozaffarian, D., Katan, M.B., Ascherio, P.H., Stampfer, M.J., & Willet, W.C. (2006). Trans fatty acids and cardiovascular disease. *N. Engl. J. Med.* **354**, 1604-1605.

Nota: Dados para alimentos preparados com óleo vegetal parcialmente hidrogenado nos Estados Unidos em 2002.

Recomendações:

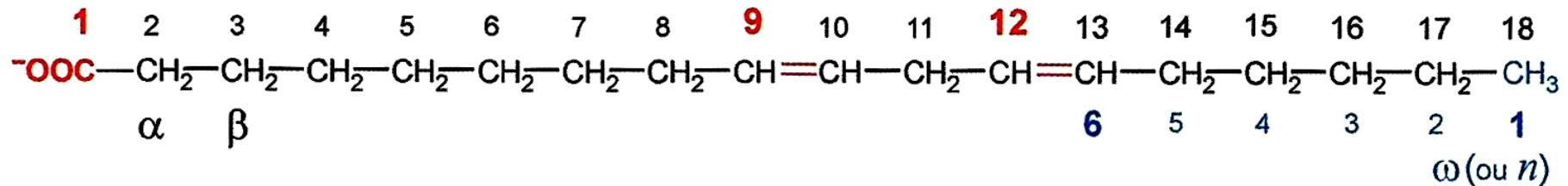
- < 1% VCT da dieta
- < 2% do total de lipídio da dieta

Wanders et al. (2017)
doi: 10.3390/nu9080840

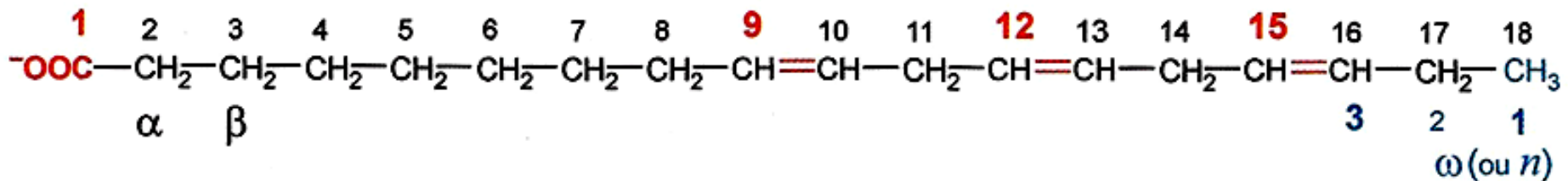
Comparando as três convenções de nomenclaturas abreviadas para ácidos graxos...

Ácidos Graxos ômega 3 e ômega 6

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



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



Qual sistema de nomenclatura de ácidos graxos insaturados lhe é mais útil?

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

Composição dos FFA no plasma humano

Supplemental Table 1A. Free (non-esterified) fatty acid composition of human plasma. A total of 31 fatty acids were included in the GC/MS screen. All measurements were performed in triplicate.

Common Name	Chain Length ¹	Mean (nmol/ml)	SEM (nmol/ml)	Mean (µg/dl)	SEM (µg/dl)
Lauric acid	12:0	0.719	0.029	14.4	0.6
Myristic acid	14:0	6.06	0.069	138	2
Pentadecanoic acid	15:0	0.653	0.004	15.8	0.1
Palmitic acid	16:0	63.8	0.400	1634	10
cis-9-palmitoleic acid	16:1	14.7	0.169	372	4
Margaric acid	17:0	1.20	0.003	32.3	0.1
10Z-heptadecenoic acid	17:1	1.03	0.057	27.7	1.5
Stearic acid	Estrutura 3D aqui	22.1	0.035	628	1
Oleic acid	Estrutura 3D aqui	80.3	9.331	2267	263
Linoleic acid	Estrutura 3D aqui	15.2	0.437	427	12
α-linolenic acid	18:3(ω-3)	0.115	0.004	3.20	0.11
γ-Linolenic acid	18:3(ω-6)	1.03	0.005	28.7	0.1
Stearidonic acid	18:4	0.016	0.001	0.44	0.03
Arachidic acid	20:0	0.238	0.002	7.43	0.06
11,14-eicosadienoic acid	20:2	0.352	0.029	10.9	0.9
11,14,17-eicosatrienoic acid	20:3 (ω-3)	0.341	0.016	10.4	0.5
Bishomo-γ-linolenic acid	20:3 (ω-6)	0.542	0.005	16.6	0.2
5,8,11-eicosatrienoic acid	20:3 (ω-9)	0.095	0.012	2.91	0.37
Arachidonic acid	20:4	2.94	0.058	89.4	1.8

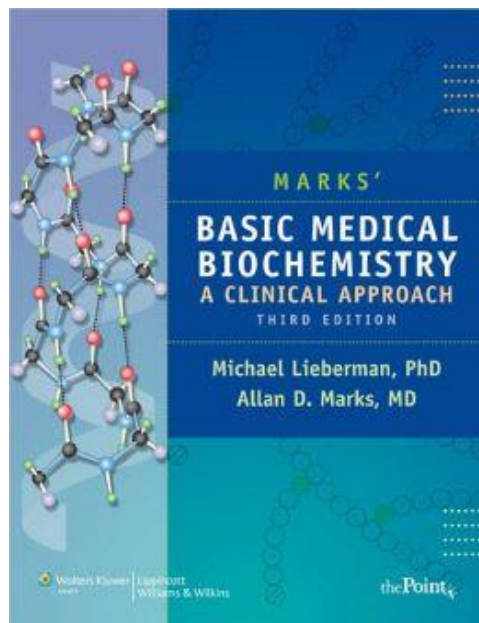
Sumário

1. Introdução
2. Ácidos graxo, o lipídio mais simples
- 3. Lipídios contendo glicerol ou esfingosina**
4. Colesterol: o principal esteroide
 - Recapitulação final

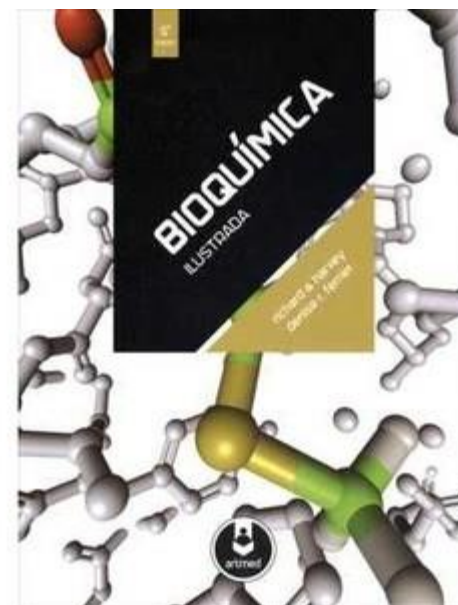
Referências



Nelson DL; Cox MM. Princípios de Bioquímica de Lehninger - 6ª Ed, 2014



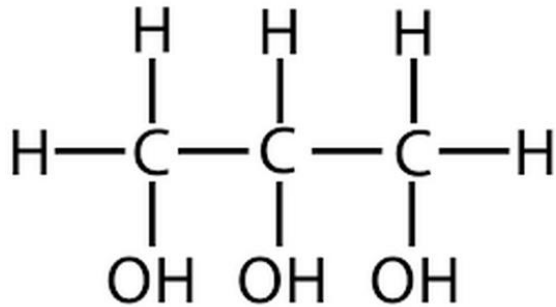
Lieberman MA, Marks A. Marks' Basic Medical Biochemistry, 5ª Ed, 2012.



Pamela C. Champe; Richard A. Harvey ; Denise R. Ferrier. Bioquímica Ilustrada - 5ª Ed., 2012.

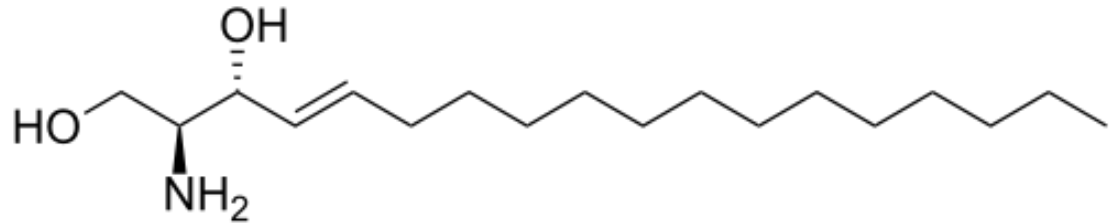
Glicerol e Esfingosina são Álcoois que formam lipídios compostos

Glycerol



Derivado de Glicose

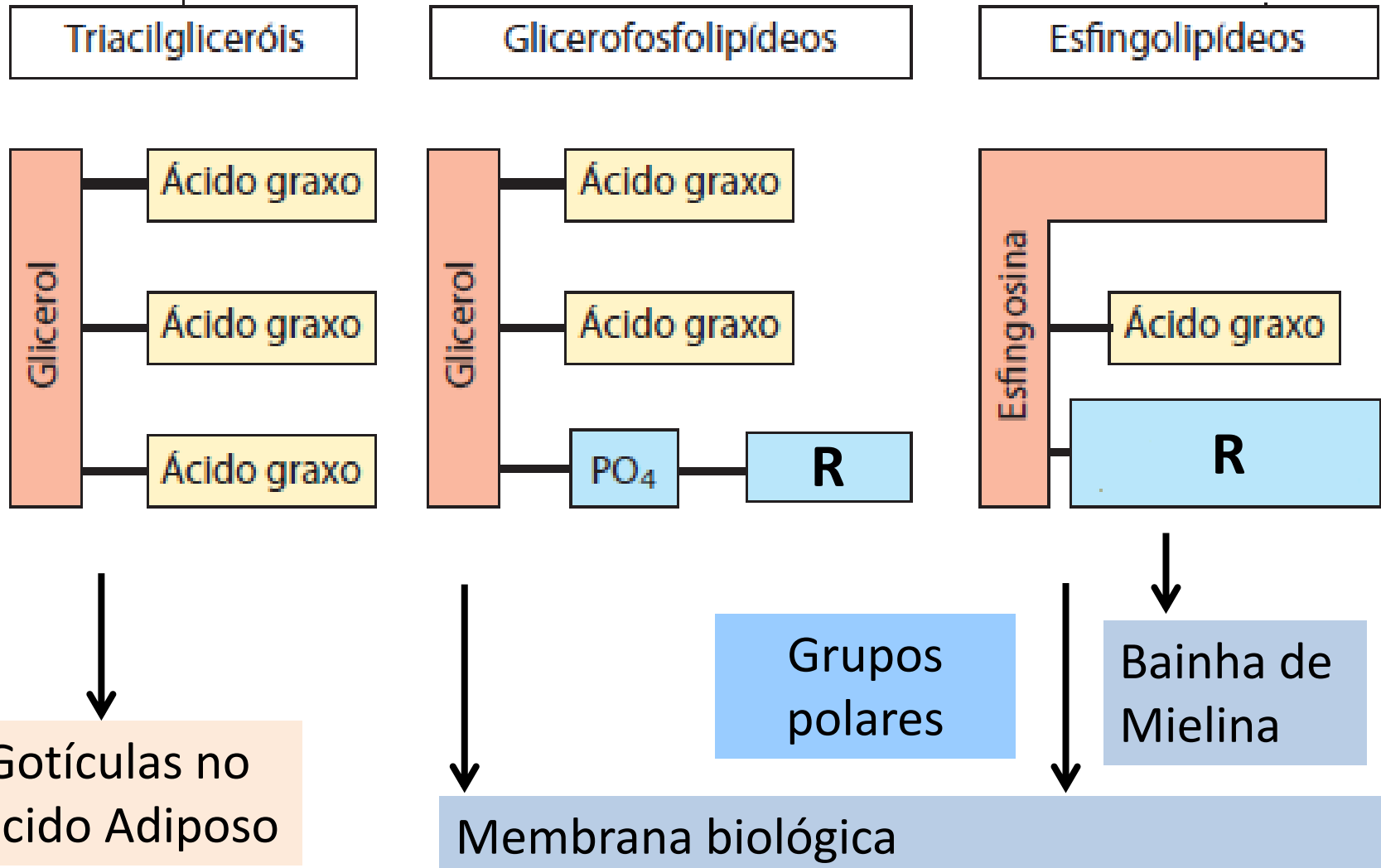
Esfingosina (C₁₈H₃₇NO₂)



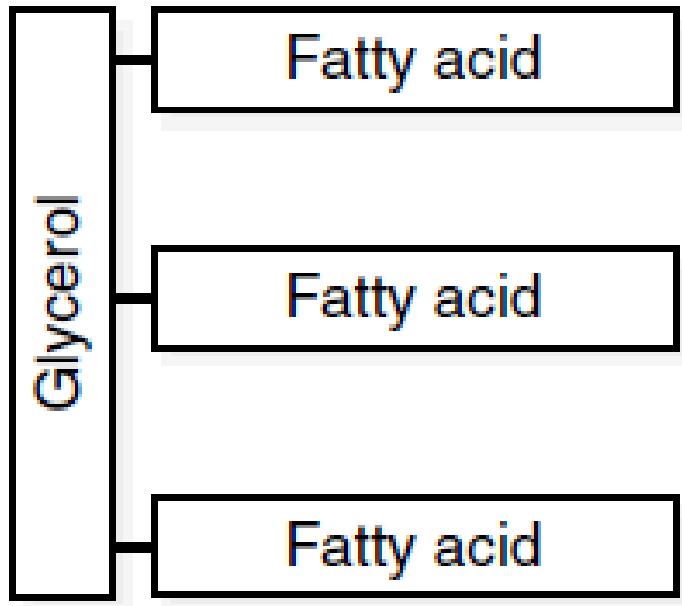
Derivado de
Palmitoleico e Serina

Eschema das estruturas dos lipídios que contêm glicerol ou esfingosina

Adaptado de Lehninger 2014

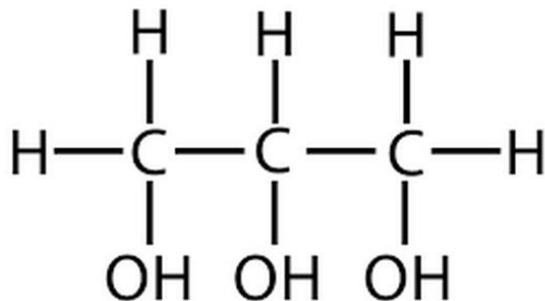


Triglicerídeos (*tri-acil-glicerol*)



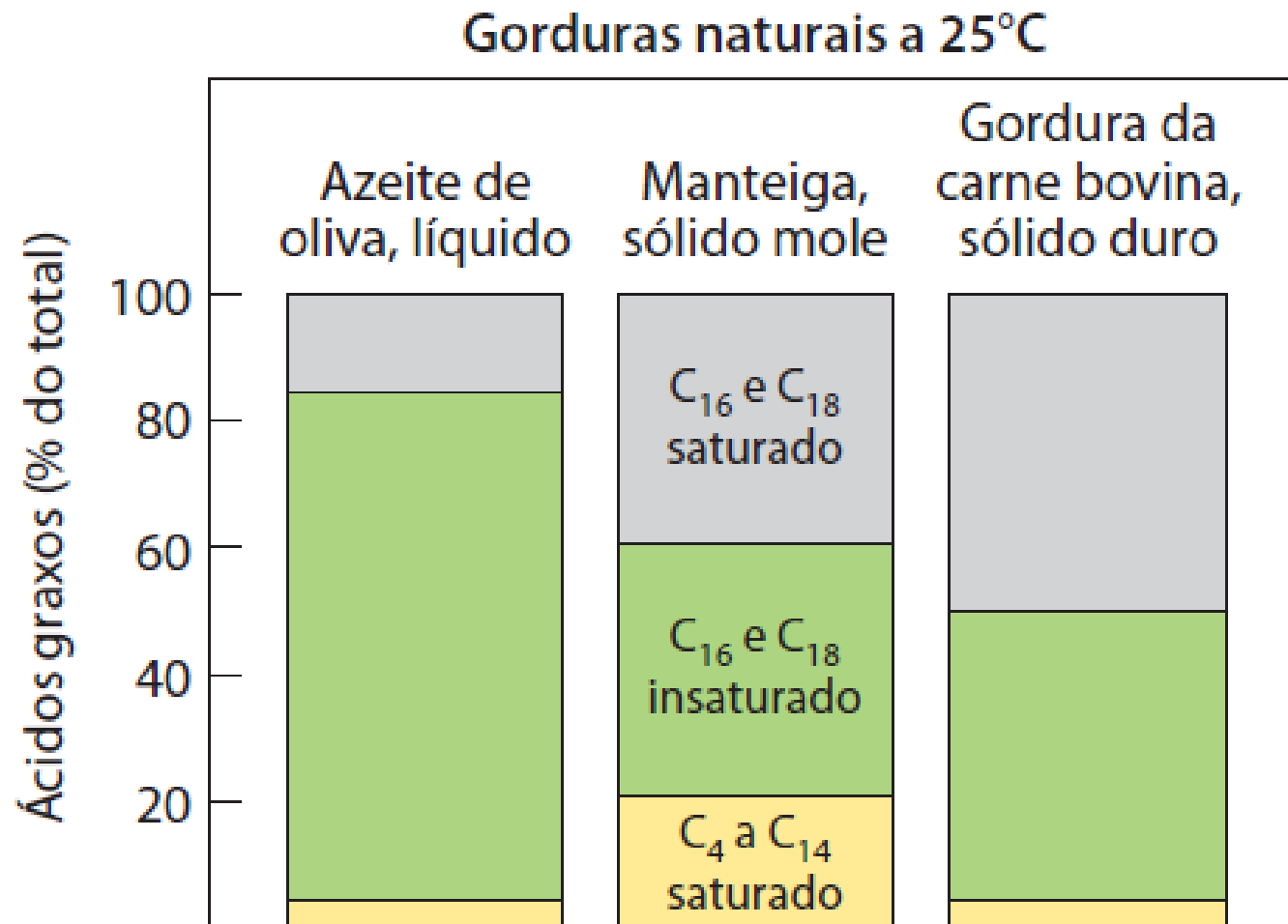
Di e **Mono** Acil-glicerol também ocorrem em menor proporção

Glycerol



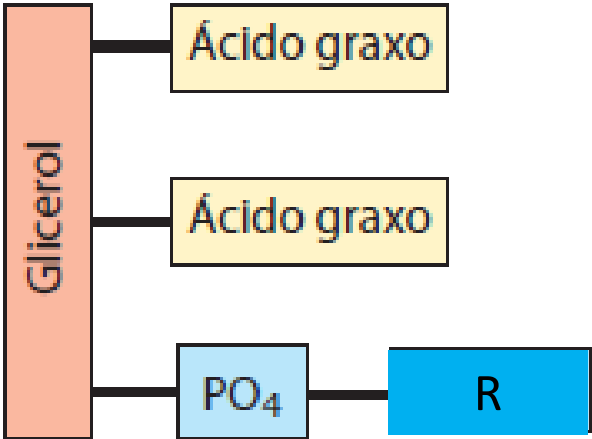
Função: compõe o tecido adiposo, que funciona como reserva energética e isolante térmico/mecânico);

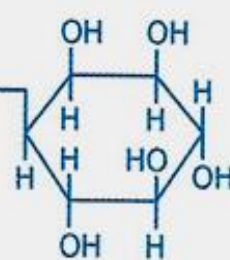
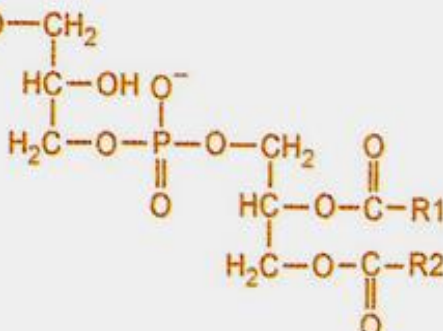
Composição de ácidos graxos de três gorduras alimentares



Fosfolipídios e

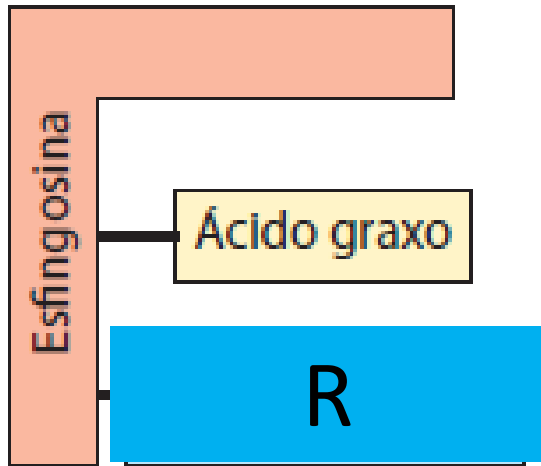
(Presentes nas M



Grupo Substituinte		Nome do glicerofosfolipídio
Água	—H	Fosfatidato
Etanolamina	$\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_3^+$	Fosfatidiletanolamina
Colina	$\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—N}^+(\text{CH}_3)_3$	Fosfatidilcolina
Serina	$\text{—CH}_2\text{—CH(NH}_3^+\text{)—COO}^-$	Fosfatidilserina
Glicerol	$\text{—CH}_2\text{—CH(OH)—CH}_2\text{—OH}$	Fosfatidilglicerol
Inositol		Fosfatidilinositol
Fosfatidilglicerol		Cardiolipina

Enfingolipídios

(Presentes nas Membranas)



Pode ser subclassificado em:

- Esfingofosfolipídio
- Esfingoglicolipídios

Nome do "R"	Fórmula do "R"
—	— H
Fosfocolina	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{— P — O — CH}_2\text{—CH}_2\text{—N}^+(\text{CH}_3)_3 \\ \\ \text{O}^- \end{array}$
Glicose	
Di-, tri- ou tetrassacarídeo	
Oligossacarídeo complexo	

Sumário

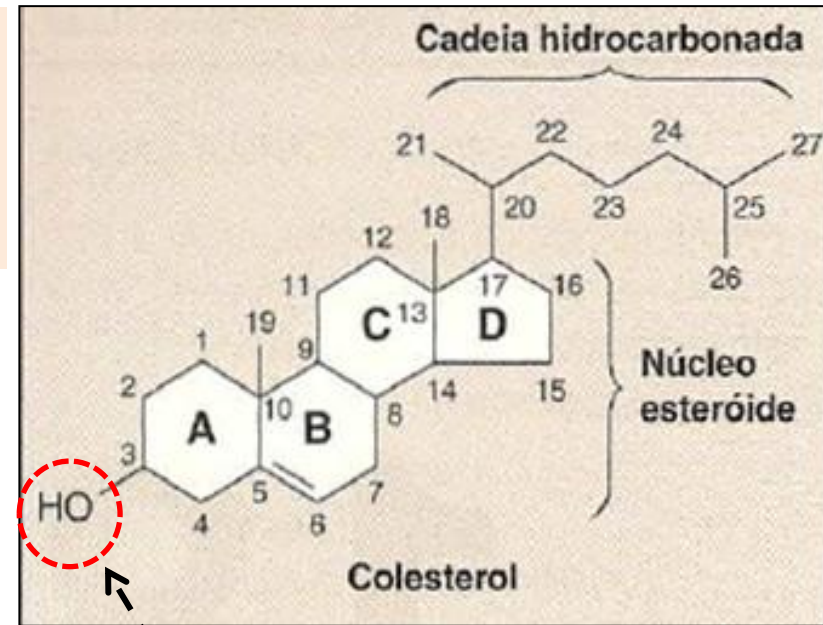
1. Introdução
2. Ácidos graxo, o lipídio mais simples
3. Lipídios contendo glicerol ou esfingosina
4. **Colesterol: o principal esteroide**
 - Recapitulação final

Colesterol: o principal esteroide

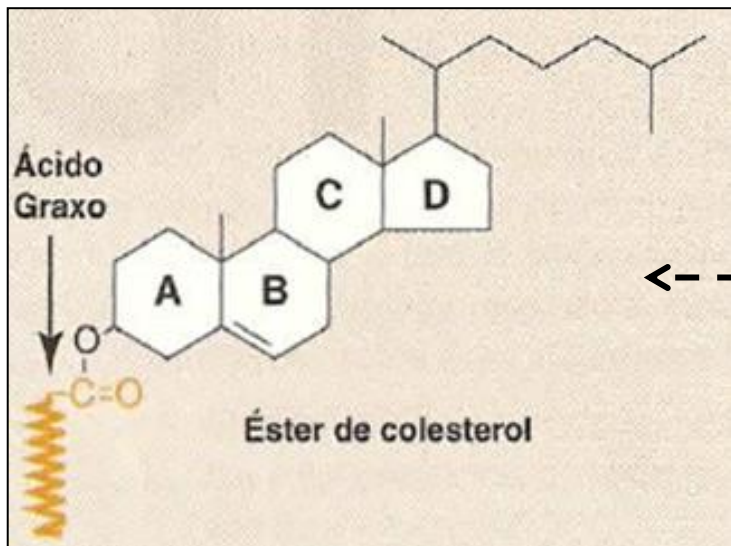
Um esteroide com funções fisiológicas fundamentais nos animais

- Bastante hidrofóbico

Obtido na dieta e há síntese endógena (fígado, intestino, córtex da supra renal e tecidos reprodutivos)



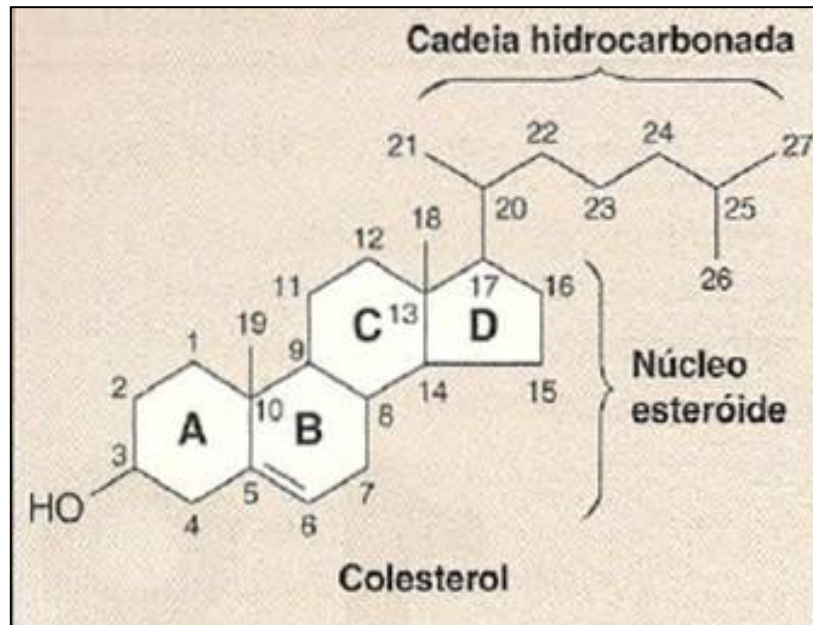
Grupo Polar



← Ester de Colesterol

- Ainda mais hidrofóbico
- Forma predominante nas LPLs
- Não ocorre nas membranas

Funções e destinos do Colesterol



- Utilizado como precursor de inúmeros hormônios esteroides
- Síntese de Membranas

• Em humanos, a estrutura cíclica do colesterol não pode ser degradada até CO_2 e H_2O

• O núcleo esterol é excretado intacto nas fezes

Sumário

1. Introdução
 2. Ácidos graxo, o lipídio mais simples
 3. Lipídios contendo glicerol ou esfingosina
 4. Colesterol: o principal esteroide
- **Lipídios no cotidiano e Recapitulação final**

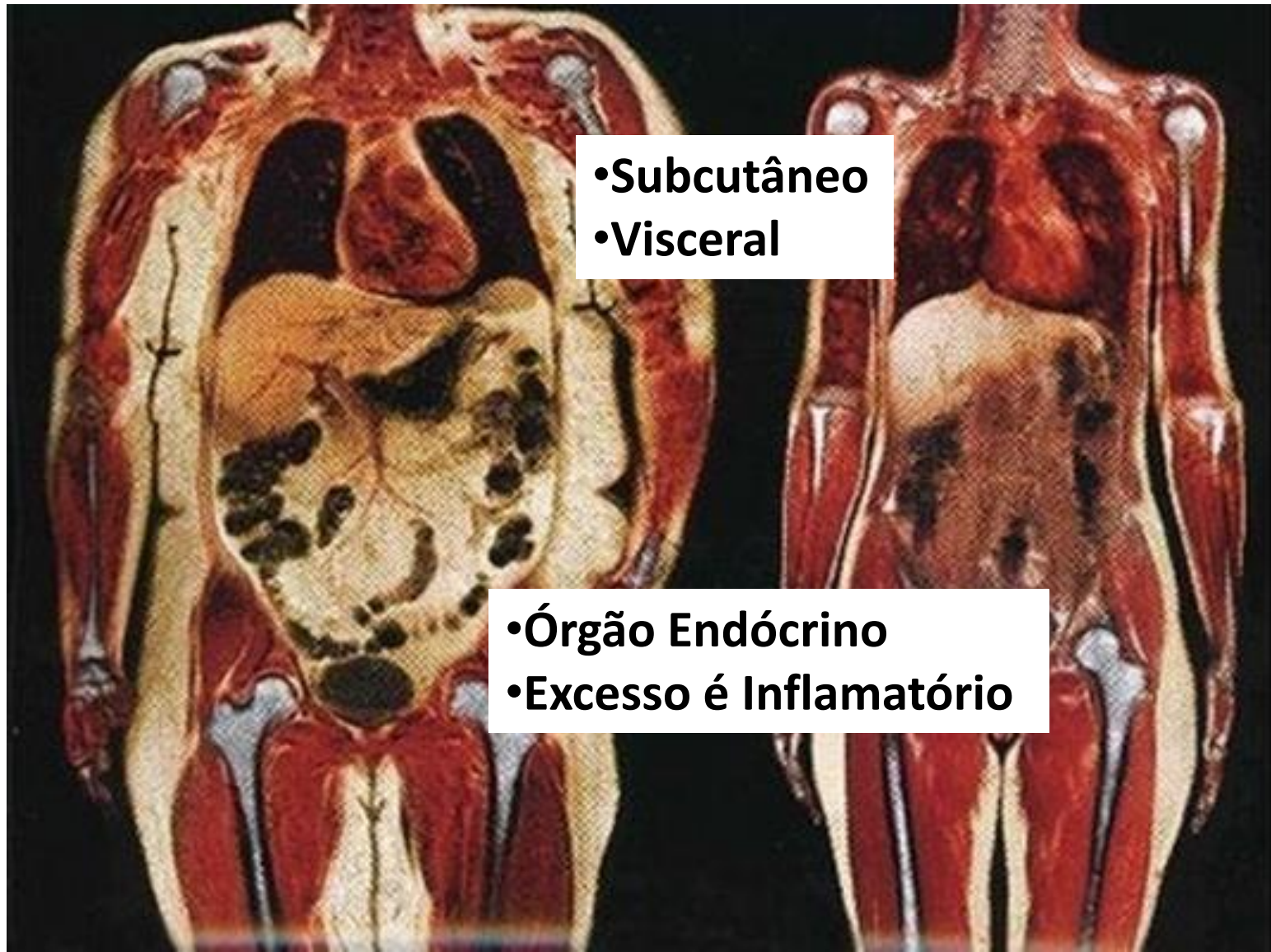
Principais Lipídios no Plasma Sanguíneo

Triglicérides: 0,7 - 1,7 mM

Colesterol: 2,0 - 5,0 mM

FFA: < 1,5 mM

O tecido adiposo branco armazena triglicérides, um tipo de lipídio

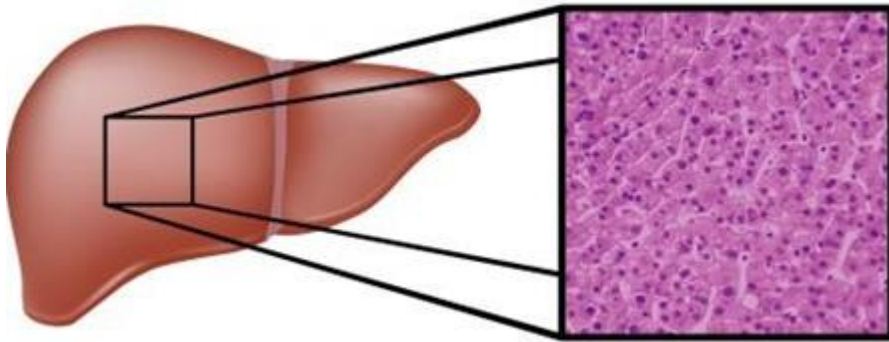


- Subcutâneo
- Visceral

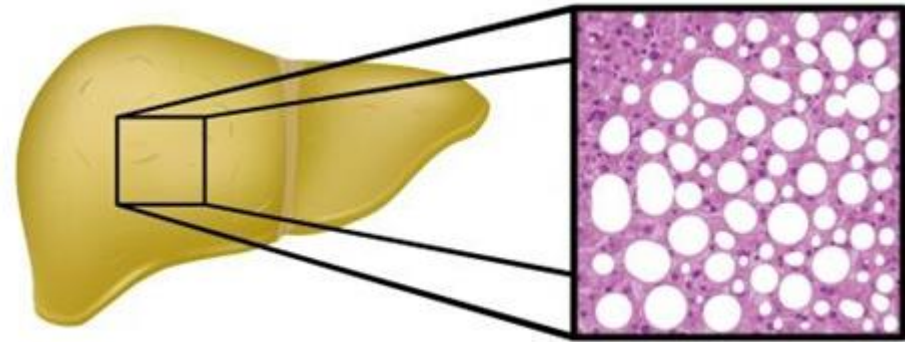
- Órgão Endócrino
- Excesso é Inflamatório

Fígado pode Acumular Lipídio em Excesso

(gotículas de triglicérides no citosol)

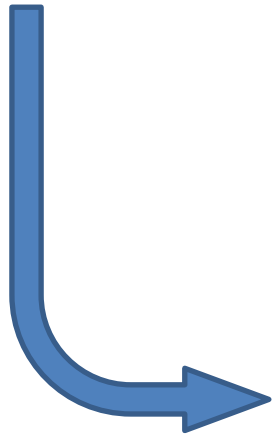


Fígado Saudável



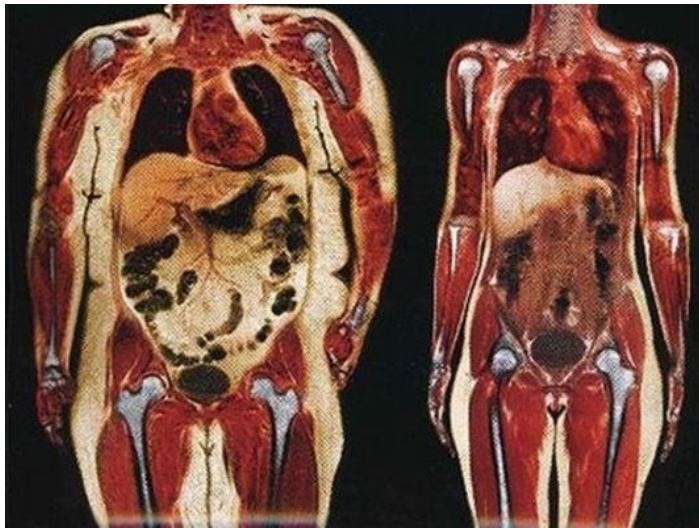
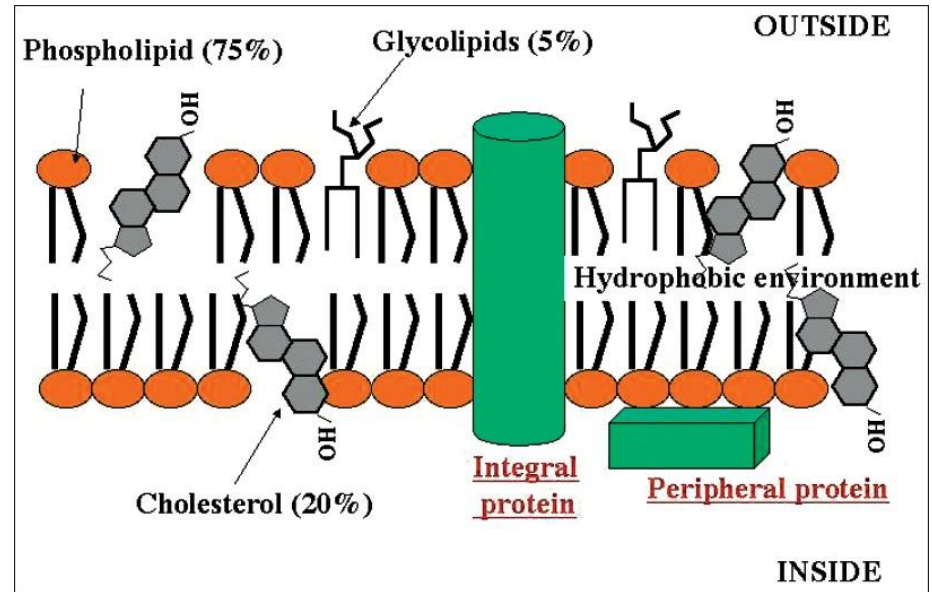
Fígado Gorduroso
(Esteatose Hepática,
Esteatohepatite)

O Processo de síntese de lipídios (lipogênese) ocorre principalmente no fígado e em menor grau no tecido adiposo



O fígado pode liberar na circulação, assim, distribuindo para outros tecidos

Em suma... cinco lipídios foram estudados e ocorrem em:



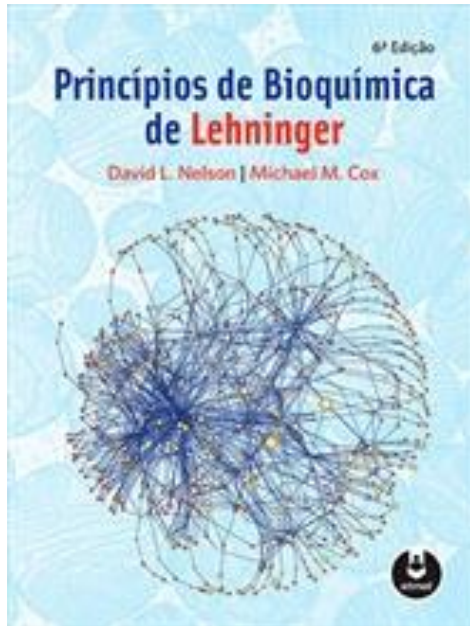
Circulação Sanguínea

Triglicérides: 0,7 - 1,7 mM

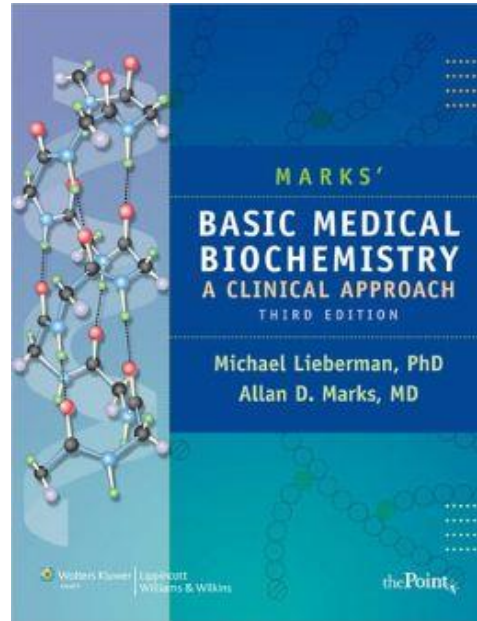
Colesterol: 2,0 - 5,0 mM

Ácido graxos livres: 0,07 - 0,9 mM

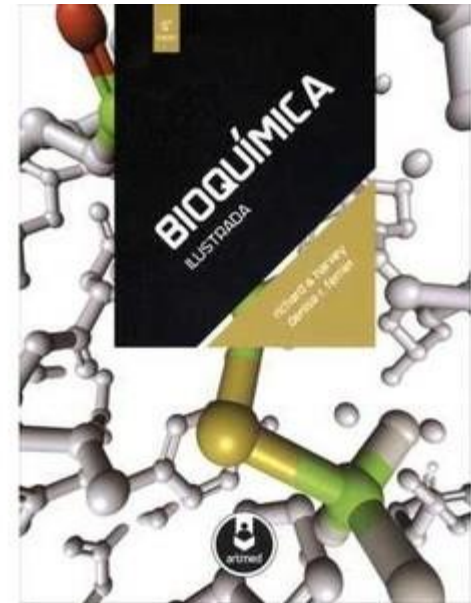
Referências



Nelson DL; Cox MM. Princípios de Bioquímica de Lehninger - 6ª Ed, 2014



Lieberman MA, Marks A. Marks' Basic Medical Biochemistry, 5ª Ed, 2012.



Pamela C. Champe; Richard A. Harvey ; Denise R. Ferrier. Bioquímica Ilustrada - 5ª Ed., 2012.