

LIPÍDIOS: NÃO SÃO SOMENTE VILÕES, SÃO TAMBÉM UMA FONTE DE ENERGIA

Os lipídios, também conhecidos como gorduras, são muitas vezes desprezados. Porém, eles são a principal forma de armazenamento de energia no organismo, sendo acumulados no citoplasma das células de gordura, as chamadas células adiposas.

LIPÍDIOS - BREVE DESCRIÇÃO

Os lipídios definem um conjunto de substâncias químicas que, ao contrário das outras classes de compostos orgânicos, não são caracterizados por algum grupo funcional comum, e sim pela sua alta solubilidade em solventes orgânicos e baixa solubilidade em água. Fazem parte de um grupo conhecido como biomoléculas. Se encontram distribuídos em todos os tecidos, principalmente nas membranas celulares e nas células de gordura.

A maioria dos lipídios é derivada ou possui na sua estrutura ácidos graxos. Algumas substâncias classificadas entre os lipídios possuem intensa atividade biológica; incluem algumas das vitaminas e hormônios.

Embora os lipídios sejam uma classe distinta de biomoléculas, ocorrem geralmente combinados, seja covalentemente ou através de ligações fracas, como membros de outras classes de biomoléculas, para produzir moléculas híbridas, tais como glicolipídios, que contêm tanto carboidratos quanto grupos lipídicos, e lipoproteínas, que contêm tanto lipídios como proteínas. Em tais biomoléculas, as distintas propriedades químicas e físicas de seus componentes estão combinadas para preencher funções biológicas especializadas.

Existem diversos tipos de moléculas diferentes que pertencem à classe dos lipídios. Embora não apresentem nenhuma característica estrutural comum, todas elas possuem muito mais ligações carbono-hidrogênio do que as outras biomoléculas, e a grande maioria possui poucos heteroátomos. Isto faz com que estas moléculas sejam pobres em dipolos localizados (carbono e hidrogênio possuem eletronegatividade semelhante). Uma das leis clássicas da química diz que “o semelhante dissolve o semelhante”, daí a razão para estas moléculas serem fracamente solúveis em água ou etanol (solventes polares) e altamente solúveis em solventes orgânicos (geralmente apolares).



Ao contrário das demais biomoléculas, os lipídios não são polímeros, ou seja, não são repetições de uma unidade básica. Embora possam apresentar uma estrutura química relativamente simples, as funções dos lipídios são complexas e diversas, atuando em muitas etapas cruciais do metabolismo e na definição das estruturas celulares.

Os químicos podem separar os lipídios de uma amostra biológica através de uma técnica

conhecida como extração; um solvente orgânico é adicionado a uma solução aquosa da amostra e, com um auxílio de um funil de separação, obtém-se a fase orgânica rica em lipídios. Com a evaporação do solvente orgânico obtém-se o lipídio. É desta maneira que, em escala industrial, se obtém o óleo vegetal.

Alguns lipídios têm a habilidade de formar filmes sobre a superfície da água, ou mesmo de formar agregados organizados na solução; estes possuem uma região, na molécula, polar ou iônica, que é facilmente hidratada. Este comportamento é característico dos lipídios que compõem a membrana celular. Os lipossomos são “microenvelopes” capazes de envolver moléculas orgânicas e as entregar ao “endereço biológico” correto.

As principais fontes de lipídios nos alimentos se encontram em margarinas, milho, aveia, soja, gergelim, cevada, trigo integral, centeio, óleo de canola, óleo de soja e óleo de peixes.

Os lipídios são classificados em simples, compostos e derivados. Os lipídios simples são compostos que por hidrólise total dão origem somente a ácidos graxos e alcoóis. Esta categoria inclui os óleos e gorduras, representados pelos ésteres de ácidos graxos e glicerol, sendo denominados acilgliceróis; e as ceras, ésteres de ácidos graxos e monohidroxiálcoois de alto peso molecular geralmente de cadeia linear. Os lipídios compostos são aqueles que contêm outros grupos na molécula, além de ácidos graxos e alcoóis. Este grupo inclui os fosfolipídios (ou fosfatídios), que consistem de ésteres de ácidos graxos, que contêm ainda na molécula ácido fósfórico e um composto nitrogenado; e os cerebrosídeos (ou glicolipídios), compostos formados por ácidos graxos, um grupo nitrogenado e um carboidrato. São chamados lipídios derivados as substâncias obtidas na sua maioria por hidrólise dos lipídios simples e compostos. Este grupo inclui ácidos graxos; alcoóis, como glicerol, alcoóis de cadeia reta de alto peso molecular, e esteróis; hidrocarbonetos; vitaminas lipossolúveis; pigmentos; e compostos nitrogenados, entre os quais colina, serina, esfingosina e aminoetanol.

A melhor classificação para os lipídios é aquela baseada na presença ou

não de ácidos graxos em sua composição. Os lipídios com ácidos graxos em sua composição são saponificáveis, pois reagem com bases formando sabões. São as biomoléculas mais energéticas, fornecendo acetil-coA para o Ciclo de Krebs.

OS ÁCIDOS GRAXOS

Os ácidos graxos ocorrem na natureza como substâncias livres e esterificadas. A maior parte dos ácidos graxos naturais encontra-se esterificada com o glicerol, formando triglicerídeos ou triacilgliceróis, componentes dos óleos e gorduras comestíveis. As propriedades físicas, químicas e nutricionais dos óleos e gorduras dependem, fundamentalmente, da natureza, do número de átomos de carbono e da posição dos grupos acila presentes nas moléculas dos triacilgliceróis.

Com poucas exceções, os ácidos graxos livres ou esterificados nos lipídios dos alimentos são monocarboxílicos e possuem um número par de átomos de carbono, de 4 a 36, dispostos em uma cadeia linear. Em alguns ácidos graxos, estas cadeias são completamente saturadas (não possuem dupla ligação) e não são ramificadas; outros contêm uma ou mais duplas ligações. Com base no número de ligações duplas presentes na cadeia, os ácidos graxos são denominados mono-, di-, tri- e poliinsaturados.

Os ácidos graxos que ocorrem com mais frequência na natureza são

conhecidos pelos seus nomes comuns, como por exemplo, os ácidos araquídico, behênico, butírico, cáprico, esteárico, láurico, etc.

No sistema de nomenclatura oficial, o número de átomos de carbono é indicado por um prefixo grego. Assim, os ácidos láurico (C12), mirístico (C14), palmítico (C16), esteárico (C18), araquídico (C20) e behênico, por exemplo, são indicados, respectivamente, pelos prefixos dodeca-, tetradeca-, hexadeca-, octadeca-, eicosa- e docosa-. Os ácidos graxos saturados são distinguidos pelo sufixo anóico e os monoinsaturados pelo sufixo enóico; para os di- e os triinsaturados usam-se os sufixos dienóico e trienóico. Nos ácidos graxos insaturados, a posição da ligação dupla na cadeia de carbonos é definida por número arábico, atribuindo-se 1 ao carbono da carboxila ou o da carbonila da função éster correspondente ao ácido graxo. Assim, oficialmente, o ácido linoléico, por exemplo, é denominado de ácido 9(Z), 12(Z)-octadecadienóico. Essas especificidades podem ser melhor entendidas com a ajuda da leitura da Tabela 1.

Existe também uma nomenclatura simplificada dos ácidos graxos, na qual se especifica o comprimento da cadeia (número de átomos de carbono) e do número de duplas ligações, separado por dois pontos.

Por exemplo, o ácido palmítico saturado de 16 carbonos é abreviado como

TABELA 1 - PRINCIPAIS ÁCIDOS GRAXOS INSATURADOS

Nome comum	Nome sistemático	Símbolo numérico	Fórmula
Caproléico	9-decenóico	10:1	CH ₂ =CH.(CH ₂) ₇ .COOH
Lauroléico	9-dodecenóico	12:1	CH ₃ .CH ₂ .CH=CH.(CH ₂) ₇ .COOH
Miristoléico	9-tetradecenóico	14:1	CH ₃ .(CH ₂) ₃ .CH=CH.(CH ₂) ₇ .COOH
Palmitoléico	9-hexadecenóico	16:1	CH ₃ .(CH ₂) ₅ .CH=CH.(CH ₂) ₇ .COOH
Petroselinóico	6-octadecenóico	18:1	CH ₃ .(CH ₂) ₁₀ .CH=CH.(CH ₂) ₄ .COOH
Oléico	9-octadecenóico	18:1	CH ₃ .(CH ₂) ₇ .CH=CH.(CH ₂) ₇ .COOH
Vacênico	11-octadecenóico	18:1	CH ₃ .(CH ₂) ₅ .CH=CH.(CH ₂) ₉ .COOH
Linoléico	9,12-octadecadienóico	18:2ω6	CH ₃ .(CH ₂) ₄ .(CH=CH.CH ₂) ₂ .(CH ₂) ₆ .COOH
Linolênico	9,12,15-octadecatrienóico	18:3ω3	CH ₃ .CH ₂ .(CH=CH.CH ₂) ₃ .(CH ₂) ₆ .COOH
γ-linolênico	6,9,12-9,12,15-octadecatrienóico	18:3ω6	CH ₃ .(CH ₂) ₄ .(CH=CH.CH ₂) ₂ .(CH ₂) ₃ .COOH
Punícico	9,11,13-octadecatrienóico	20:3	CH ₃ .(CH ₂) ₃ .(CH=CH) ₃ .(CH ₂) ₇ .COOH
Gadoléico	9-eicosenóico	20:1	CH ₃ .(CH ₂) ₉ .CH=CH.(CH ₂) ₇ .COOH
Araquidônico	5,8,11,14-eicosatetraenóico	20:4ω6	CH ₃ .(CH ₂) ₄ .(CH=CH.CH ₂) ₄ .(CH ₂) ₂ .COOH
EPA	5,8,11,14,17-eicosapentaenóico	20:5ω3	CH ₃ .CH ₂ .(CH=CH.CH ₂) ₅ .(CH ₂) ₂ .COOH
Erúico	13-docosenóico	22:1	CH ₃ .(CH ₂) ₇ .CH=CH.(CH ₂) ₁₁ .COOH
DHA	4,7,10,12,16,19-docosahexaenóico	22:6ω3	CH ₃ CH ₂ (CH=CHCH ₂) ₆ (CH ₂)COOH

16:0 e o ácido oléico, um ácido insaturado com uma dupla ligação, é 18:1. As posições de qualquer dupla ligação são especificadas por números sobrescritos seguidos da letra grega Δ ; um ácido graxo de 20 carbonos com uma dupla ligação entre C-9 e C-10 (C-1 sendo o carbono carboxílico), e outra entre C-12 e C-13 é designado 20:2 (Δ 9,12).

Os ácidos graxos mais comuns possuem de 12 a 24 carbonos em uma cadeia não ramificada. A posição das duplas ligações também é regular, sendo na maioria dos monoinsaturados entre C-9 e C-10 (Δ 9) e dos poliinsaturados são geralmente Δ 12 e Δ 15. Estas duplas ligações dos poliinsaturados nunca são conjugadas, alternando com simples ligações.

Existe uma tendência, particularmente nas áreas de nutrição e bioquímica, em agrupar os ácidos graxos insaturados em famílias conhecidas como ω (ômega). Assim, aparecem as famílias ω -9, tendo como principal representante o ácido oléico, ω -6, representado pelo ácido linoléico, e ω -3, onde estão incluídos os ácidos α -linolênico, 5(Z), 8(Z), 11(Z), 14(Z), 17(Z)-eicosapentaenoico (EPA) e 4(Z), 7(Z), 10(Z), 13(Z), 16(Z), 19(Z)-docosahexaenoico (DHA). Nessa nomenclatura, o carbono do grupamento metila terminal da cadeia assume para efeito de classificação o número um, razão pela qual foi escolhido o símbolo ω , que é a última letra do alfabeto grego!

A ausência de ligações duplas na cadeia de grupos acila contribui para que os óleos e gorduras que contêm quantidades apreciáveis desta unidade de ácidos graxos saturados sejam mais estáveis diante do processo degradativo da rancidez autooxidativa. Os ácidos graxos com cadeia inferior a 10 átomos de carbono são líquidos a temperatura ambiente, enquanto que aqueles com 10 ou mais são sólidos, ocorrendo um aumento progressivo do ponto de fusão com o aumento do comprimento da cadeia de carbonos (veja Tabela 2).

Os ácidos graxos saturados que mais se encontram em óleos e gorduras são os ácidos láurico (C12), mirístico (C14), palmítico (C16) e esteárico (C18). Ácidos graxos saturados com mais de 24 átomos de carbono são raramente encontrados em óleos comestíveis, porém são encontrados em ceras. Ácidos

graxos de cadeia mais curta, tais como C4 a C10 são encontrados, junto com ácidos de cadeia mais longas, na gordura do leite.

Os ácidos graxos insaturados são encontrados livres ou ligados ao glicerol e apresentam uma ou mais duplas ligações entre os carbonos nas suas moléculas. Eles predominam sobre os saturados, particularmente, nas plantas superiores e em animais que vivem em baixas temperaturas. Diferem entre si quanto ao número de átomos de carbono, número de duplas ligações, localização das insaturações e configuração.

Na maioria dos ácidos monoinsaturados, a dupla ligação localiza-se entre os átomos de carbono 9 e 10. Nos ácidos poliinsaturados, a primeira insaturação situa-se, com frequência, no carbono 9, e as demais duplas ligações entre esta e a extremidade não carboxilada da cadeia hidrogerada, separadas por um grupo metileno (-CH₂-).

Os ácidos graxos insaturados apresentam isomeria. Os ácidos graxos isômeros, entre si, apresentam o mesmo número de átomos de carbono, de hidrogênio e de oxigênio, porém podem apresentar posição, disposição geométrica, arranjos linear e ramificado diferentes, resultando em propriedades físico-químicas diferentes. Os ácidos graxos com uma ou mais duplas liga-

ções podem apresentar dois tipos de isomeria, a de posição ou a geométrica. A primeira está relacionada com a localização das duplas ligações ao longo da cadeia. A isomeria geométrica ocorre devido à rotação restrita em torno de uma dupla ligação entre dois átomos de carbono. Assim, existem dois arranjos possíveis para os átomos em torno da ligação dupla. Em um dos arranjos, os átomos de hidrogênio estão do mesmo lado em relação à dupla (*cis*) e no outro estão em lados opostos (*trans*). Os dois compostos são estereoisômeros, que diferem em geral em seus pontos de fusão, solubilidade, propriedades biológicas e nutricionais. Por exemplo, para o ácido oléico (*cis*) o ponto de fusão é 14°C, enquanto para a sua forma *trans*, o ácido elaídico, o ponto de fusão passa para 44°C.

Para a maioria dos ácidos graxos encontrados em alimentos, a configuração em *cis* é a forma que ocorre naturalmente; porém podem passar para a configuração *trans* em função das condições de processo.

Os ácidos graxos poliinsaturados são divididos em duas grandes famílias, os ácidos graxos ω 3 e os ω 6, sendo que os primeiros apresentam a sua primeira dupla ligação entre os 3º e 4º carbonos, enquanto a família ω -6 apresenta a primeira dupla ligação entre o 6º e o 7º carbonos, a partir do último grupo metílico da molécula. Exemplo: o ácido linoléico (ácido 9,12 octadecadienoico) ácido 18:2 ω 6.

O ácido α -linolênico é o bioprecursor da família ω 3. As biorreações de alongamento da cadeia de carbono e desidrogenação geram os ácidos EPA (ácido α -linolênico, 5(Z), 8(Z), 11(Z), 14(Z), 17(Z)-eicosapentaenoico) e DHA (4(Z), 7(Z), 10(Z), 13(Z), 16(Z), 19(Z)-docosahexaenoico). Atualmente, os únicos alimentos que aparecem como fontes expressivas de ácidos graxos da família ω 3, com maior número de insaturações (EPA e DHA)

são os peixes e crustáceos. Entre os óleos vegetais comestíveis produzidos em grande escala, os óleos de soja e canola apresentam um conteúdo de ácido α -linolênico que, de acordo com a variedade e outros fatores externos, pode variar entre 5% a 10% do total de suas composições em ácidos graxos. Por conterem maiores quantidades de ácido α -linolênico do que os outros óleos vegetais comestíveis, são mais propensos à deterioração por rancidez autooxidativa.

Os ácidos graxos mais importantes da família ω 6 são os ácidos linoléico C18:2 (9,12), γ -linolênico C18:3 (9, 12, 15) e araquidônico C20:4 (5, 8, 11, 14). O metabolismo humano pode biossintetizar ácidos graxos saturados e insaturados da família ω 9, porém é incapaz de produzir os ácidos graxos insaturados das famílias ω 3 e ω 6. Os ácidos linoleico e araquidônico são ácidos graxos essenciais, ou seja, são indispensáveis ao organismo humano e, não sendo sintetizados pelo mesmo, devem ser ingeridos na dieta alimentar.

Ao lado dos ácidos graxos saturados e insaturados ainda existe uma categoria de ácidos graxos considerados como incomuns, na qual se enquadram aqueles com um número ímpar de átomos de carbono, como o ácido margárico (C17:1), por exemplo, e outros, de estrutura mais complexa. Aparecem em proporções bastante diminutas nos óleos e gorduras comuns e, portanto, são dificilmente detectados. Um ácido graxo incomum bastante conhecido é o ácido ricinoléico, o qual apresenta um grupo hidroxila no carbono 12, e ocorre em alta proporção no óleo de mamona (*Ricinus communis*). Cerca de 90% do óleo de mamona é composto por triglicerídeo, principalmente, da ricinoleína, que é o componente do ácido ricinoléico.

O ácido ricinoléico tem ligação insaturada, pertence ao grupo dos hidroxiácidos e se caracteriza por seu alto peso molecular (298) e baixo ponto de fusão (50°C). O grupo hidroxila presente na ricinoleína confere, ao óleo de mamona, a propriedade exclusiva de solubilidade em álcool.



encontrados em alimentos, mas podem ser produzidos a partir da hidrólise parcial dos triglicerídeos. Os óleos e gorduras são, quase sempre, uma mistura de triglicerídeos mistos, pois os demais constituintes aparecem em menores proporções.

Os triglicerídeos podem ser constituídos por ácidos graxos iguais ou diferentes. A posição 2 do triglicerídeo é mais impedida estericamente e é normalmente

ocupada por ácidos graxos de menor peso molecular e insaturados. A distribuição dos ácidos graxos nos triglicerídeos depende das vias de síntese de triglicerídeos em um dado organismo.

As plantas tendem a distribuir ácidos graxos saturados e de cadeia longa nas posições 1 e 3 e ácidos insaturados dienoicos na posição 2. Os animais tendem a distribuir ácidos saturados na posição 1, ácidos graxos de cadeia curta ou insaturados na posição 2 e ácidos graxos de cadeia longa na posição 3.

OS GLICERÍDEOS

As gorduras, quando aquecidas em soluções alcalinas, são parcialmente hidrolisadas e separadas em duas frações denominadas de fração saponificável (glicerol e sais alcalinos dos ácidos graxos livres) e fração insaponificável (esteróis, alcoóis, pigmentos e hidrocarbonetos). A fração saponificável dos lipídios é constituída por ésteres formados por ácidos graxos e glicerol, denominados glicerídeos.

Os glicerídeos, quimicamente, são definidos como produtos da reação de uma molécula de glicerol (glicerina) com até 3 moléculas de ácidos graxos.

O glicerol (1, 2, 3, propanotriol) é um líquido incolor, solúvel em água e etanol, com ponto de fusão de 17,9°C. Se o glicerol apresenta suas 3 hidroxilas esterificadas com ácidos graxos, fala-se neste caso em triglicerídeos, os quais são os principais componentes de óleos e gorduras. Os ácidos graxos podem ser obtidos a partir da hidrólise dos glicerídeos.

Os monoglicerídeos (glicerídeo com apenas uma hidroxila do glicerol esterificada com ácido graxo) e os diglicerídeos (com duas hidroxilas do glicerol esterificadas com ácidos graxos), representam quantidades inferiores a 2% dos lipídios

OS NÃO GLICERÍDEOS

Em todos os óleos e gorduras, encontram-se pequenas quantidades de componentes não glicerídeos; nos óleos vegetais refinados essa presença é inferior a 2%, já que no processo de refino alguns desses componentes são completamente removidos, outros parcialmente. Porém, aqueles que persistem, ainda que na forma de traços, podem afetar as características das gorduras, devido a alguma propriedade peculiar, como por exemplo, apresentar ação pró ou antioxidante, ser fortemente odorífero, ter sabor acentuado, ser altamente colorido. Convém mencionar, mais especificamente, os fosfatídios ou fosfolipídios, as ceras, os esteróis, e os não glicerídeos que afetam a aparência, a estabilidade, o sabor e o odor dos óleos e gorduras e, finalmente, os não glicerídeos de importância nutricional, ou vitaminas.

Os fosfatídios ou fosfolipídios

Os fosfatídios ou fosfolipídios são definidos pela presença de um poliálcool (usualmente, mas nem sempre, o glicerol) esterificado com ácidos graxos

TABELA 2 - PRINCIPAIS ÁCIDOS GRAXOS SATURADOS			
Nome comum	Nome sistemático	Símbolo numérico	Fórmula
Butírico	butanóico	4:0	CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH
Capróico	hexanóico	6:0	CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH
Caprílico	octanóico	8:0	CH ₃ (CH ₂) ₆ COOH
Cáprico	decanóico	10:0	CH ₃ (CH ₂) ₈ COOH
Láurico	dodecanóico	12:0	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH
Mirístico	tetradecanóico	14:0	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH
Palmítico	hexadecanóico	16:0	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH
Esteárico	octadecanóico	18:0	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH
Araquídico	eicoisanóico	20:0	CH ₃ (CH ₂) ₁₈ COOH
Behênico	docosanóico	22:0	CH ₃ (CH ₂) ₂₀ COOH
Lignocérico	tetracoisanóico	24:0	CH ₃ (CH ₂) ₂₂ COOH
Valérico	pentanóico	5:0	CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH
Enántico	heptanóico	7:0	CH ₃ (CH ₂) ₅ COOH
Pelargônico	nonanóico	9:0	CH ₃ (CH ₂) ₇ COOH
Undecílico	undecanóico	11:0	CH ₃ (CH ₂) ₉ COOH
Tridecílico	tridecanóico	13:0	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ COOH
Pentadecílico	pentadecanóico	15:0	CH ₃ (CH ₂) ₁₃ COOH
Margárico	heptadecanóico	17:0	CH ₃ (CH ₂) ₁₅ COOH
Nondecílico	nonadecanóico	19:0	CH ₃ (CH ₂) ₁₇ COOH

e com ácido fosfórico. O ácido fosfórico, por sua vez, apresenta-se também esterificado a um álcool aminado (colina, etanolamina), ou um aminoácido (serina), ou mesmo, a um poliálcool cíclico chamado inositol. Os derivados dos ácidos graxos, situados nas posições 1 e 2 do glicerol, variam em número de insaturações e comprimento da cadeia. A posição 2 é normalmente ocupada por ácidos graxos insaturados, e a posição 1 por ácidos saturados ou monoenóicos.

Os fosfolipídios são oxidados mais rapidamente do que os triglicerídeos. São constituintes importantes das membranas celulares, nervos e tecidos orgânicos, e no ovo encontram-se complexados com proteínas.

Todos os óleos e gorduras brutas contêm uma variedade de fosfatídios. Exemplo, o componente fosfatídico do óleo de soja consiste, aproximadamente, de 20% de lecitinas, 31% de cefalinas e 40% de fosfatidil inositol. Nas moléculas dos fosfatídios há uma região de grande afinidade pela água (hidrofílica) e outra, representada pelas cadeias hidrocarbonadas dos ácidos graxos, hidrofóbica. Quando a região hidrofílica é hidratada, os fosfatídios se insolubilizam e, nessa condição, são facilmente removidos (de-gomação) do óleo bruto. As “gomas”, resíduo desse processo, são fontes de lecitina comercial, ingredientes largamente utilizados como emulsificante nos mais diversos produtos alimentícios.

O óleo refinado é praticamente isento de fosfatídios. As esfingomielinas constituem uma classe de fosfatídios, no qual o glicerol encontra-se substituído por um poliálcool aminado mais complexo chamado esfingosina.

As ceras

As ceras são ésteres de ácidos graxos e monohidroxiálcoois de alto peso molecular. Apresentam um alto ponto de fusão e são mais resistentes à hidrólise do que os glicerídeos. Alguns óleos vegetais, incluindo os de milho, de arroz e de soja, apresentam quantidades suficientes de ceras (cerca de 0,005%), o que os tornam turvos quando resfriados. As ceras verdadeiras são ésteres de ácidos graxos e alcoóis de cadeia linear e alto peso molecular, como o palmitílico e estearílico.

Os esteróis

Os esteróis são alcoóis cristalinos de elevado ponto de fusão e de estrutura bastante complexa. O principal esteroide de origem animal é o colesterol. Os esteróis de origem vegetal são coletivamente designados “fitoesteróis”. O 3-sitosterol, o campesterol e o estigmasterol são os fitoesteróis de maior ocorrência nos óleos comestíveis mais comuns e compreendem, na maioria das vezes, a maior parte da chamada “matéria insaponificável”. Matéria insaponificável, é aquele material constituído principalmente de esteróis, hidrocarbonetos, alcoóis graxos, tocoferóis e de pigmentos extraíveis com éter etílico de gorduras exaustivamente tratadas com KOH, isto é, previamente saponificadas.

A estrutura básica do colesterol é a de um esteróide composto por quatro anéis (per-hidro-ciclo-pentano-fenantreno) ligado a uma cadeia lateral de oito átomos de carbono. É sintetizado a partir de uma série de reações de condensação envolvendo materiais lipídicos, iniciando com acetil-CoA. O colesterol é um constituinte essencial de muitas células, sobretudo da mielina, que reveste as células nervosas (cerca de um sexto do peso da matéria seca do tecido nervoso e cerebral), sendo encontrado em altas concentrações no fígado, onde é sintetizado e armazenado, e ainda existe nas formas livre e esterificada (aproximadamente 2/3 do colesterol sérico é esterificado a um ácido graxo) nas lipoproteínas do plasma. Sua importância biológica está ligada ao fato de que níveis elevados de colesterol estão associados à arteriosclerose e moléstias coronarianas.

Por serem incolores, inodoros, insípidos e relativamente inertes do ponto de vista químico, tanto as ceras quanto os esteróis não emprestam nenhuma propriedade organoléptica importante aos óleos. O mesmo ocorre com os hidrocarbonetos incolores, sendo que o de maior ocorrência é o esqualeno.

AS LIPOPROTEÍNAS

São associações entre proteínas e lipídios encontradas na corrente sanguínea, e que tem como função transportar

e regular o metabolismo dos lipídios no plasma.

A fração protéica das lipoproteínas denomina-se Apoproteína, e se divide em 5 classes principais - Apo A, B, C, D e E - e várias subclases.

A fração lipídica das lipoproteínas é muito variável, e permite a classificação das mesmas em 5 grupos, de acordo com suas densidades e mobilidade eletroforética: Quilomíron, é a lipoproteína menos densa, transportadora de triacilglicerol exógeno na corrente sanguínea; VLDL - “Lipoproteína de Densidade Muito Baixa” -, transporta triacilglicerol endógeno; a IDL - “Lipoproteína de Densidade Intermediária” -, é formada na transformação de VLDL em LDL; a LDL - “Lipoproteína de Densidade Baixa” -, é a principal transportadora de colesterol; seus níveis aumentados no sangue aumentam o risco de infarto agudo do miocárdio; e a HDL - “Lipoproteína de Densidade Alta” -, atua retirando o colesterol da circulação. Seus níveis aumentados no sangue estão associados a uma diminuição do risco de infarto agudo do miocárdio.

AS PROSTAGLANDINAS

Estes lipídios não desempenham funções estruturais, mas são importantes componentes em vários processos metabólicos e de comunicação intercelular.

Um dos processos mais importantes controlados pelas prostaglandinas é a inflamação.

Todos estas substâncias têm estrutura química semelhante a do ácido prostanoico, um anel de 5 membros com duas longas cadeias ligadas em trans nos carbonos 1 e 2. As prostaglandinas diferem do ácido prostanoico pela presença de insaturação ou substituição no anel ou da alteração das cadeias ligadas a ele.

A substância chave na biossíntese das prostaglandinas é o ácido araquidônico, que é formado através da remoção enzimática de hidrogênios do ácido linoléico. O ácido araquidônico livre é convertido a prostaglandinas pela ação da enzima ciclooxigenase, que adiciona oxigênios ao ácido araquidônico e promove a sua ciclização. No organismo, o ácido araquidônico é estocado sob a

forma de fosfolipídios, tal como o fosfoinositol, em membranas. Sob certos estímulos, o ácido araquidônico é liberado do lipídio o de estocagem (através da ação da enzima fosfolipase A2) e rapidamente convertido a prostaglandinas, que iniciam o processo inflamatório. A cortisona tem ação anti-inflamatória por bloquear a ação da fosfolipase A2. Este é o mecanismo de ação da maior parte dos anti-inflamatórios esteróides.

Existem outras rotas nas quais o ácido araquidônico é transformado em prostaglandinas; algumas envolvem a conversão do ácido em um intermediário, o ácido 5-hidroperoxy-6,8,11-eicosatetraenoico (conhecido como 5-HPETE), que é formado pela ação da 5-lipoxigenase. Os anti-inflamatórios não esteróides, como a aspirina, agem bloqueando as enzimas responsáveis pela formação do 5-HPETE. Desta forma, impedem o ciclo de formação das prostaglandinas e evitam a sinalização inflamatória.

PRINCIPAIS FUNÇÕES DOS LIPÍDIOS

Os lipídios são os principais depósitos de energia. Constituem o combustível celular ideal, pois cada molécula carrega grandes quantidades de energia por unidade de peso. Podem ser encontrados livres nas células como reserva energética e são as moléculas mais eficientes como reserva energética.

Os ácidos graxos são as biomoléculas mais calóricas, apesar dos carboidratos serem bem mais eficazes na produção de energia. O metabolismo energético dos lipídios acontece, portanto, secundariamente ao dos carboidratos, o que torna os lipídios que contêm ácidos graxos, notadamente os triacilgliceróis (triglicerídeos), as principais biomoléculas de reserva energética. Um grama de gordura contém cerca de nove calorias de energia, mais que o dobro da capacidade armazenadora de energia de uma quantidade igual de carboidratos e proteínas. A maior parte dessa gordura fica disponível para a produção de energia, especialmente durante o exercício prolongado. Os nutrientes em excesso,



composta de lipídios e proteínas. Os lipídios fornecem fluidez e facilitam os transportes passivos; os glicídios, externos, são associados às proteínas e lipídios, exercendo papel protetor e de reconhecimento de substâncias que tocam a célula. O colesterol, presente nas células animais, confere maior grau

de rigidez à membrana.

As mitocôndrias desempenham papel fundamental no fornecimento de energia para a manutenção do elevado índice de atividade metabólica, e os lipídios são armazenados como uma grande gotícula única central. O tecido adiposo escuro (ou pardo) distribui-se de forma mais escassa e é responsável pelo fornecimento de calor corporal, extremamente importante para recém nascidos e para mamíferos hibernantes. É um tecido rico em suprimento sanguíneo capilar. Suas células são relativamente pequenas, contêm enzimas coloridas (citocromos), as mitocôndrias são maiores e mais numerosas.

A gordura é fundamental para o desenvolvimento cerebral, porque é necessária para a mielinização e crescimento dos neurônios e também para o desenvolvimento da retina. Definem um conjunto de substâncias químicas que, ao contrário das outras classes de compostos orgânicos, não são caracterizadas por algum grupo funcional comum, e sim pela sua alta solubilidade em solventes orgânicos, éter, acetona e clorofórmio, e baixa solubilidade em água. Uma das leis clássicas da química diz que “o semelhante dissolve o semelhante”, daí a razão para estas moléculas serem fracamente solúveis em água ou etanol e altamente solúveis em solventes orgânicos. Os lipídios resultam da combinação de ácidos graxos com alcoóis. São, portanto, ésteres (os ésteres são produtos da combinação dos ácidos com alcoóis); são ésteres elaborados pelos organismos vivos que, por hidrólise, fornecem ácidos graxos ao lado de outros componentes. São estocados na forma de glicogênio no fígado e músculos, e esta reserva é utilizada para proporcionar um bom rendimento durante a prática de atividade física.

que não as gorduras, são transformados prontamente em gordura para serem armazenados. Dessa forma, a gordura funciona como principal depósito do excesso de energia alimentar. À semelhança do que ocorre com os carboidratos, a utilização de gorduras como combustível poupa proteínas para suas importantes funções de síntese e reparo dos tecidos.

Mas, apesar da enorme quantidade de energia acumulada nas gorduras, a velocidade com que estas são oxidadas para a produção de energia, principalmente em exercícios intensos de curta duração, é relativamente menor do que a dos carboidratos. Por isso, quando o organismo necessita de maior quantidade de energia por unidade de tempo, utiliza os carboidratos. Já nos exercícios de resistência (como corrida ou ciclismo), conforme diminui a intensidade do esforço, os lipídios passam a ser responsáveis por maior produção de energia. Cada grama de lipídio fornece nove calorias, enquanto cada grama de proteínas e de carboidratos fornece quatro calorias.

Apesar disso, os carboidratos são vistos como a principal e a mais eficiente fonte energética, já que necessitam menos oxigênio para a sua oxidação quando comparados aos lipídios e proteínas. São os principais componentes das membranas celulares; isto é especialmente importante porque as membranas são um dos maiores componentes estruturais e organizados das células. Presentes na constituição de estruturas celulares (fosfolipídios e colesterol), como as membrana plasmática, do retículo endoplasmático rugoso e liso em membranas dos organelos que as possuem (mitocôndrias, cloroplastos, etc.).

A membrana plasmática é um envoltório que delimita a célula. Quimicamente, a membrana plasmática é