

ebook

BIOQUÍMICA DOS LIPÍDIOS

Introdução

ESTRUTURAS BÁSICAS dos Ácidos Graxos



ANDRÉ FREITAS
NUTRIÇÃO

 @andrefreitasprofessor

O que você vai aprender com este e-book:

- 02 Introdução
- 04 Os Ácidos Graxos
- 09 Classificação segundo o tamanho da cadeia
- 13 Classificação segundo a presença de insaturações
- 21 Ácidos Graxos Trans
- 23 Hidrogenação
- 24 Classificação segundo as posições ômega
- 28 Classificação segundo a essencialidade
- 30 Referências bibliográficas

Introdução

Neste livro você vai entender quais são as diferenças entre os ácidos graxos e como analisar a especificidade de cada um.



Eu sou André Freitas. Sou nutricionista há 9 anos e minha área de estudo é a metabologia de ácidos graxos e micronutrientes.

Trabalho com atendimento em consultório desde formado e há 5 anos com palestras, eventos e cursos de extensão para nutricionistas e estudantes de nutrição.

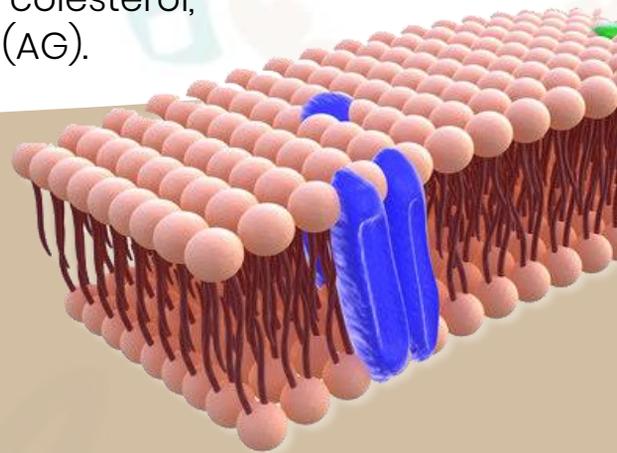
Hoje falaremos de mais um caso de terminologia química que se incorpora ao senso comum: **lipídios**. Ao contrário das outras classes de compostos orgânicos, lipídios são um conjunto de substâncias químicas que não são caracterizadas por algum grupo funcional comum, e sim pela sua alta solubilidade em solventes orgânicos e baixa solubilidade em água.

Lipídios não são polímeros, isto é, não são repetições de uma unidade básica, como os monossacarídeos em glicídios ou aminoácidos em proteínas.

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 integridade das estruturas celulares.

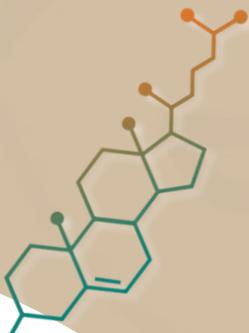
Podem ser divididos em muitos derivados funcionais como **esteróis**, **glicerofosfolípídios**, **glicerolipídios**, **esfingolipídios** e **ÁCIDOS GRAXOS**. Podem também ser divididos em subclasses segundo a configuração do grupo funcional, o peso molecular, a presença de ligações carbono-carbono e outros fatores.

Dos pontos de vista fisiológico e clínico, os lipídios biologicamente mais “relevantes” são os fosfolípídios, o colesterol, os triglicérides (TG) e os ácidos graxos (AG).



Fosfolípidos formam a estrutura básica das membranas celulares.

Colesterol é precursor dos hormônios esteróides, dos ácidos biliares e da vitamina D e atua como constituinte das membranas celulares.



Triglicérides são formados a partir de três ácidos graxos ligados a uma molécula de glicerol e constituem uma das formas de armazenamento energético mais importantes no organismo, depositados nos tecidos adiposo e muscular.

Neste Ebook falaremos sobre os **ÁCIDOS GRAXOS**

Os Ácidos Graxos

É o grupo mais abundante de lipídeos e são derivados de ácidos carboxílicos (carboxila ligada a um carbono).



Os próprios ácidos graxos podem ser classificados de diversas formas: tamanho da cadeia hidrocarbonada, presença de insaturações, posição ômega e ainda, essencialidade.

Ácidos graxos (AG) não são considerados estritamente energéticos. Ao contrário, são substâncias ativas e influenciam a expressão de genes específicos.

AG podem agir como ativadores ou inibidores de processos **aterogênicos**.

Vamos agora apresentar os principais ácidos graxos que encontramos na alimentação, mas para isso, antes precisamos aprender a simbologia e suas nomenclaturas.

Exemplo 1
um ácido graxo saturado

Ácido Palmítico

C16:0

Quantidade
de Carbonos

Quantidade
de Insaturações
(duplas ligações)



Exemplo 2

um ácido graxo insaturado

Ácido
Palmitoléico

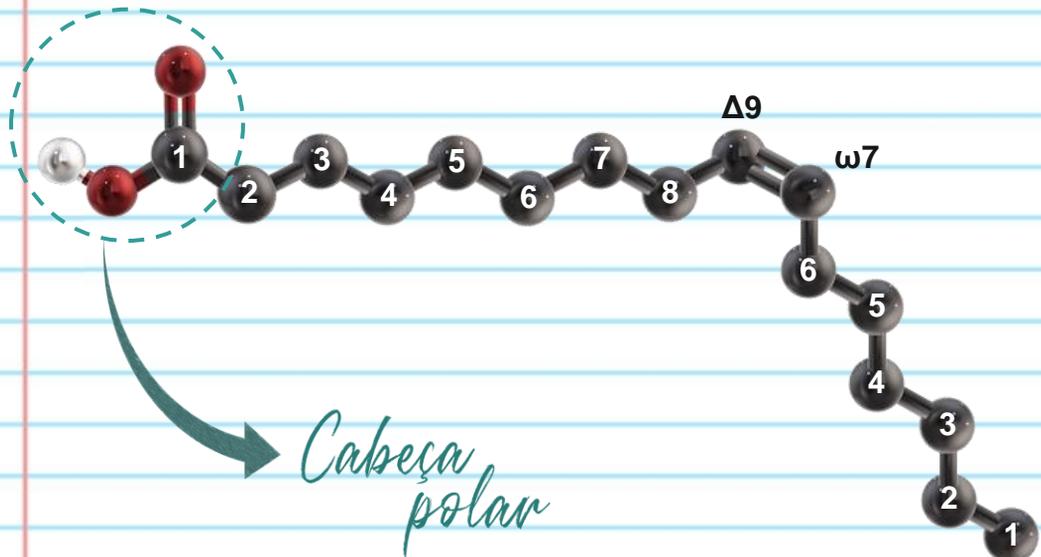
C16:1(9)ω7

Quantidade
de Carbonos

Posição da Dupla ligação
na posição 'Ômega'

Quantidade
de Insaturações
(duplas ligações)

Posição da Dupla ligação
na posição 'Delta'



Cabeça
polar

Posição Delta (Δ)

contagem da Cabeça polar para Cauda hidrocarbonada

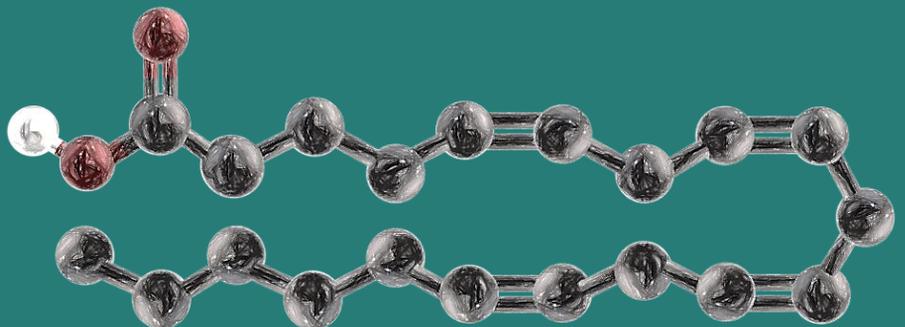
Posição Ômega (ω)

contagem da Cauda hidrocarbonada para Cabeça polar

SIMBOLOGIA	NOMENCLATURA IUPAC	NOME USUAL
C2:0	Ácido etanoico	Ácido acético
C3:0	Ácido propanoico	Ácido propílico
C4:0	Ácido butanoico	Ácido butírico
C5:0	Ácido pentanoico	Ácido valérico
C6:0	Ácido hexanoico	Ácido caprónico
C8:0	Ácido octanoico	Ácido caprílico
C10:0	Ácido decanoico	Ácido cáprico
C12:0	Ácido dodecanoico	Ácido láurico
C14:0	Ácido tetradecanoico	Ácido mirístico
C16:0	Ácido hexadecanoico	Ácido palmítico
C16:1(9)ω7	Ácido 9-hexadecenoico	Ácido palmitoléico
C18:0	Ácido octadecanoico	Ácido esteárico
C18:1(9)ω9	Ácido 9-octadecenoico	Ácido oléico
C18:2(9,12)ω6	Ácido 9,12-octadecadienoico	Ácido linoléico
C18:3(9,12,15)ω3	Ácido 9,12,15-octadecatrienoico	Ácido alfa-linolênico
C18:3(6,9,12)ω6	Ácido 6,9,12-octadecatrienoico	Ácido gama-linolênico
C18:3(9,11,13)ω5	Ácido 9,11,13-octadecatrienoico	Ácido punícico
C20:0	Ácido eicosanoico	Ácido araquídico
C20:4(5,8,11,14)ω6	Ácido 5,8,11,14-eicosatetraenoico	Ácido araquidônico
C20:5(5,8,11,14,17)ω3	Ácido 5,8,11,14,17-eicosapentaenoico	(EPA)
C22:0	Ácido docosanoico	Ácido behênico
C22:6(4,7,10,13,16,19)ω3	Ácido 4,7,10,13,16,19-docosahexaenoico	(DHA)

Quais as formas de se classificar os ácidos graxos?

- I. Tamanho da Cadeia
- II. Presença de Insaturações
- III. Posição Ômega
- IV. Essencialidade



Classificação segundo o tamanho da Cadeia

De acordo com o tamanho da cadeia hidrocarbonada, os ácidos graxos podem ser divididos em cadeia curta, média, longa ou muito longa.

Quanto maior o tamanho da molécula, maior será sua **insolubilidade** em água.

Ácidos Graxos de Cadeia Curta

Cadeia com 2 a 5 carbonos.

Encontrados em produtos da fermentação de Fibras Solúveis.

C2:0 **Ácido etanoico** Ácido acético

C3:0 **Ácido propanoico** Ácido propílico

C4:0 **Ácido butanoico** Ácido butírico

C5:0 **Ácido pentanoico** Ácido valérico



Classificação segundo o tamanho da Cadeia

Ácidos Graxos de Cadeia Média

Cadeia com 6 a 12 carbonos.

Encontrados nos lipídios da Manteiga, Coco, Banha de Porco e Leites de Cabra

C6:0	Ácido hexanoico	Ácido capróico
C8:0	Ácido octanoico	Ácido caprílico
C10:0	Ácido decanoico	Ácido cáprico
C12:0	Ácido dodecanoico	Ácido láurico



Os ácidos graxos C6:0, C8:0 e C10:0 têm seus nomes usuais com derivação 'capr' por serem substâncias altamente presentes no **Leite de Cabra**.



Já o C12:0 (ácido láurico) é um ácido graxo altamente presente no **Coco** e seus derivados.

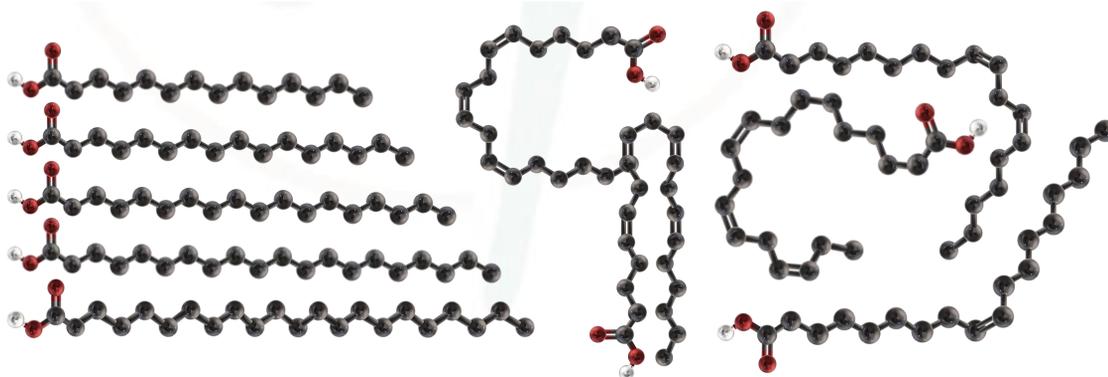
Classificação segundo o tamanho da Cadeia

Ácidos Graxos de Cadeia Longa

Cadeia com 14 a 20 carbonos.

Encontrados na maioria dos Óleos Vegetais e Gorduras Animais.

C14:0	Ácido tetradecanoico	Ácido mirístico
C16:0	Ácido hexadecanoico	Ácido palmítico
C16:1₍₉₎ω7	Ácido 9-hexadecenoico	Ácido palmitoléico
C18:0	Ácido octadecanoico	Ácido esteárico
C18:1₍₉₎ω9	Ácido 9-octadecenoico	Ácido oléico
C18:2_(9,12)ω6	Ácido 9,12-octadecadienoico	Ácido linoléico
C18:3_(9,12,15)ω3	Ácido 9,12,15-octadecatrienoico	Ácido alfa-linolênico
C18:3_(6,9,12)ω6	Ácido 6,9,12-octadecatrienoico	Ácido gama-linolênico
C18:3_(9,11,13)ω5	Ácido 9,11,13-octadecatrienoico	Ácido punício
C20:0	Ácido eicosanoico	Ácido araquídico
C20:4_(5,8,11,14)ω6	Ácido 5,8,11,14-eicosatetraenoico	Ácido araquidônico
C20:5_(5,8,11,14,17)ω3	Ácido 5,8,11,14,17-eicosapentaenoico	[EPA]



Classificação segundo o tamanho da Cadeia

Ácidos Graxos de Cadeia Muito Longa

Cadeia com 22 ou mais carbonos.

Encontrados na maioria dos Óleos Vegetais e Peixes.

C22:0

Ácido docosanoico

Ácido behênico

C22:6_(4,7,10,13,16,19)ω3

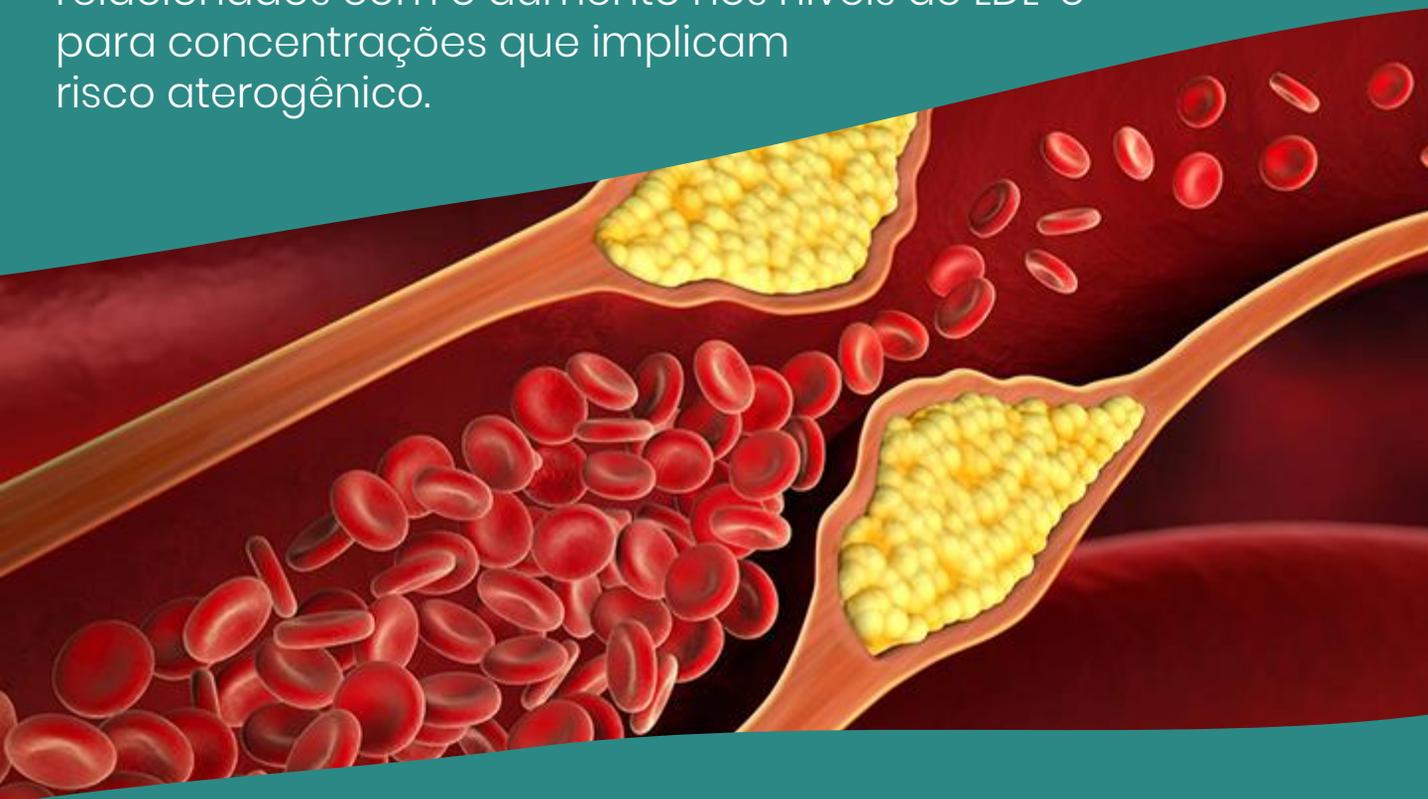
Ácido 4,7,10,13,16,19-docosahexaenoico (DHA)



Classificação segundo a presença de insaturações

Pela ausência de duplas ligações na cadeia hidrocarbonada, os SAFA são 'protegidos' da rancificação oxidativa, sendo então menos propensos a toxicidade pois nunca serão transformados em gorduras *trans* – motivo este que faz com que muitos achem que as gorduras saturada são 'mais saudáveis'.

Os SAFA são encontrados em alimentos de origem animal e derivados do coco. Entre outros efeitos, estão relacionados com o aumento nos níveis de LDL-c para concentrações que implicam risco aterogênico.

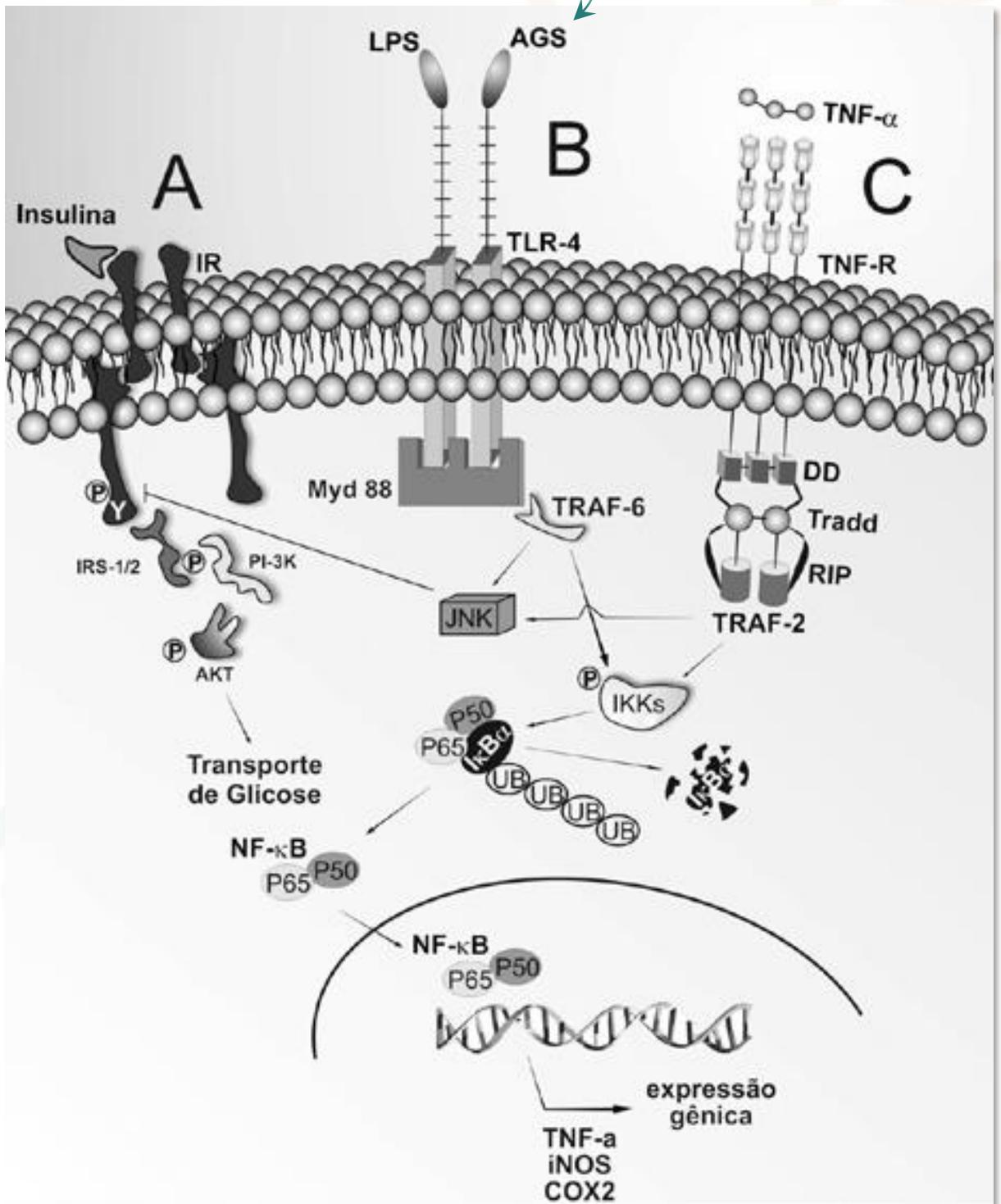


Em adição, SAFA são constituintes dos lipopolissacarídios (LPS), frações de reconhecimento imunológico para vias inflamatórias (especialmente de receptores do tipo *Toll Like Receptor* – TLR).

Estas vias, quando muito estimuladas, exercem grandes prejuízos em importantes outras vias de sinalização, como da insulina e leptina.

Classificação segundo a presença de insaturações

Ácidos Graxos Saturados



Classificação segundo a presença de insaturações

Ácidos Graxos Insaturados

Os Ácidos Graxos Insaturados apresentam uma dupla ligação (monoinsaturados - MUFA) ou mais (poliinsaturados - PUFA).

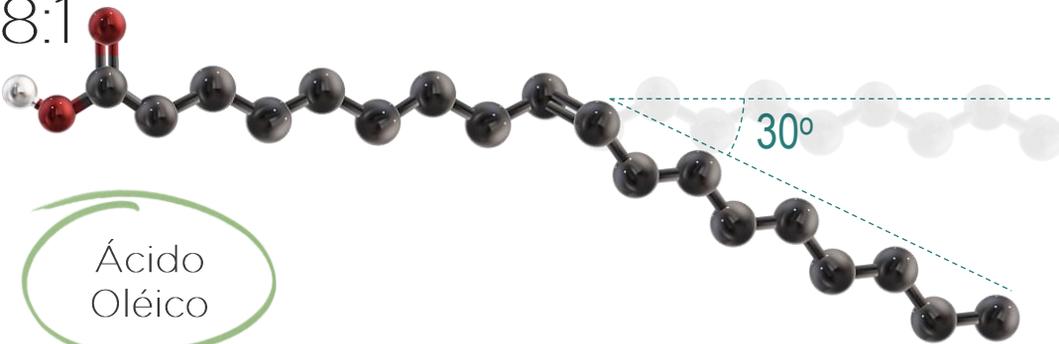
Cada dupla ligação no ácido graxo forma uma dobra de aproximadamente 30° na molécula, deixando-a com uma estrutura não-linear (contrário dos ácidos graxos saturados).

C18:0



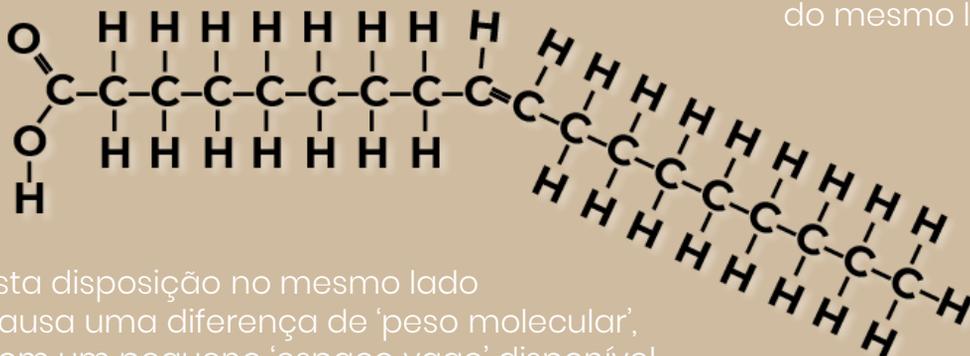
Ácido Esteárico

C18:1



Ácido Oléico

Esta dobra ocorre pois pela isomeria geométrica, em suas duplas ligações, os hidrogênios permanecem do mesmo lado na molécula numa distribuição espacial (conformação cis).



Esta disposição no mesmo lado causa uma diferença de 'peso molecular', com um pequeno 'espaço vago' disponível para uma distorção estrutural (dobra).

Classificação segundo a presença de insaturações

Ácidos Graxos Insaturados (monoinsaturados)

Os MUFA apresentam um evidente efeito protetor na saúde cardiovascular. Ainda que não sejam essenciais, vantajosamente são encontrados em alta gama de alimentos, como óleos de oliva, abacate e oleaginosas.



Dos vários MUFA existentes, é destacado o ácido oléico ($\omega 9$), presente especialmente do azeite de oliva e abacate, que apresenta ação direta no aumento da transcrição de IL-10, a mais potente interleucina antiinflamatória.

Classificação segundo a presença de insaturações

Ácidos Graxos Insaturados (poliinsaturados)

Amplamente estudados, os AG poliinsaturados (PUFA) da família $\omega 3$ e $\omega 6$ dominam a literatura científica. Originam-se, respectivamente, dos AG alfa-linolênico e linoléico, essenciais para humanos.

Ácido alfa-linolênico ($\omega 3$)

Encontrado nos óleos vegetais de Linhaça, Chia e Soja



Ácido linoléico ($\omega 6$)



Encontrado nos óleos vegetais de Girassol, Milho, Soja e nas Oleaginosas

Classificação segundo a presença de insaturações

Ácidos Graxos Insaturados (poliinsaturados)

Agora, embora sejam não-essenciais (o organismo humano é capaz de produzir), os principais PUFA com **atividade metabólica** no organismo são: ácido araquidônico ($\omega 6$), encontrado em gorduras animais e amendoim; ácidos eicosapentaenóico/EPA e ácido docosahexaenóico/DHA (ambos $\omega 3$), encontrados em peixes marinhos gordurosos.



Ácido alfa-linolênico ($\omega 3$)
**essencial*



Ácido linoléico ($\omega 6$)
**essencial*

Metabolismo

Metabolismo

EPA/DHA
($\omega 3$)

Ácido araquidônico
($\omega 6$)

Eicosanoides
Antiinflamatórios

Eicosanoides
Proinflamatórios

Prostaglandinas (COX)
Tromboxanos (COX)
Leucotrienos (LOX)

Equilíbrio orgânico

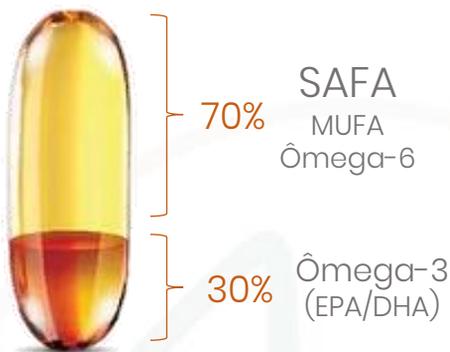


Classificação segundo a presença de insaturações

Ácidos Graxos Insaturados (poliinsaturados)

Quanto maior a quantidade de insaturações nas cadeias hidrocarbonadas, maior a dificuldade de interação molecular, fazendo com que, em temperatura ambiente, estes se apresentem de forma geral no estado líquido.

Cápsulas de Óleo de Peixe convencionais



FAÇA O TESTE

Congele suas cápsulas de Óleo de Peixe!

Se solidificarem, a cápsula apresenta mais **Gordura Saturada** do que deveria!
(Produto de baixa qualidade!!)



Agora, definido que as duplas ligações, em locais específicos, que conferem as propriedades funcionais dos ácidos graxos, vale enfatizar um **grande detalhe**.

Um ponto de relevância nestas moléculas é que as duplas ligações são locais alvo de ataque de Radicais Livres, ou seja, quanto maior a quantidade de insaturações, maior a propensão à rancificação oxidativa e formação de ácidos graxos *trans*.

Ácidos Graxos Trans

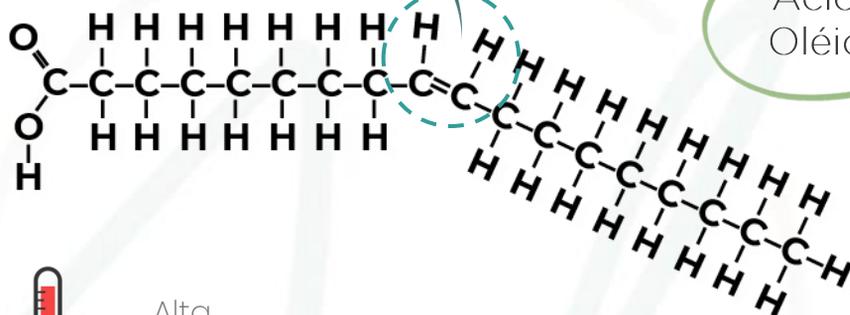


Quimicamente falando, uma ligação trans ocorre quando os grupos ligantes iguais de uma dupla ligação ficam de lados opostos do plano espacial.

Os ácidos graxos insaturados, tanto MUFA quanto PUFA, são naturalmente compostos por conformação *Cis* (mesmo lado). Estas ligações são facilmente ser convertidas em *Trans* (lados opostos) pela alta temperatura, como a das frituras.

Nesta situação, quando conversamos sobre moléculas de ácidos graxos, o fato de termos um ligante em cada lado faz com que 'peso molecular' da molécula seja o mesmo em cada lado, não causando então a quebra na estrutura tridimensional da molécula.

Conformação cis



Ácido Oléico

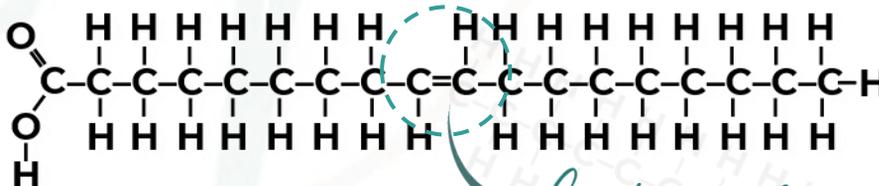


C18:1(9)ω9



Alta Temperatura (Fritura)

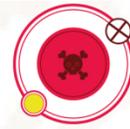
Ácido Elaídico



Conformação trans

C18:1(*trans*-9)ω9

Ácidos Graxos Trans



Já repararam que um óleo, poliinsaturado, depois de uma fritura fica mais viscoso?

Agora vocês sabem que é pelo fato de que parte dos ácidos graxos foram transformados pelo calor em *Trans* – com natureza linear e de fácil empacotamento molecular.

Em resumo, num ácido graxo *trans* teremos uma cadeia linear similar à de um SAFA e, da mesma maneira, então, inflamatório.

E além disso, teremos insaturações como às dos MUFA ou PUFA correspondentes, passíveis então de rancificação oxidativa e toxicidade.



Entendem por que um Ácido graxo *Trans* é tão agressivo?

Por que as frituras são muito faladas em termos de saúde?

Ela concentra o risco e o lado negativo das gorduras saturadas e das insaturadas ao mesmo tempo.



Hidrogenação

Agora temos um processo industrial. Ácidos graxos insaturados são facilmente convertidos em saturados através da hidrogenação catalítica (adição de Hidrogênio na molécula). Este processo é realizado com calor excessivo e com a utilização industrial de catalizadores e outras moléculas químicas, obtendo assim a chamada Gordura Vegetal Hidrogenada.

A margarina, por exemplo, é obtida através da hidrogenação de um lipídio líquido (óleo de soja ou de milho), poliinsaturado.



Em abordagens de bromatologia, a grande questão aqui não é a Gordura Vegetal Hidrogenada propriamente dita, mas sim os **ácidos graxos *trans*** que são formados durante o processo.

Não podemos dizer que gordura vegetal hidrogenada **É** gordura *trans*, mas sim que **NELA há gordura *Trans*!!**

Classificação segundo a posição ômega

Como vimos, as posições das duplas ligações nos ácidos graxos são nomeadas de acordo com o sentido da contagem de Carbonos.

Se contarmos os carbonos a partir da cabeça polar da molécula, teremos os carbonos 'deltas'. Agora, se contarmos do final da cadeia para a cabeça polar, teremos os carbonos 'ôegas'.

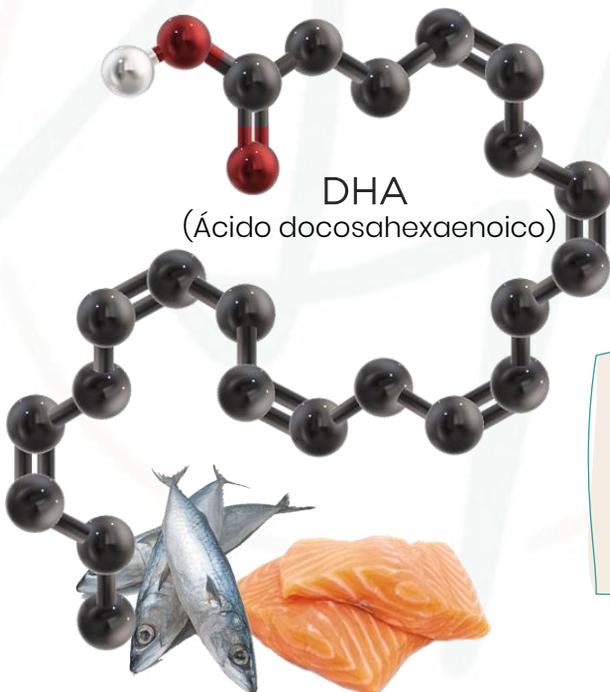
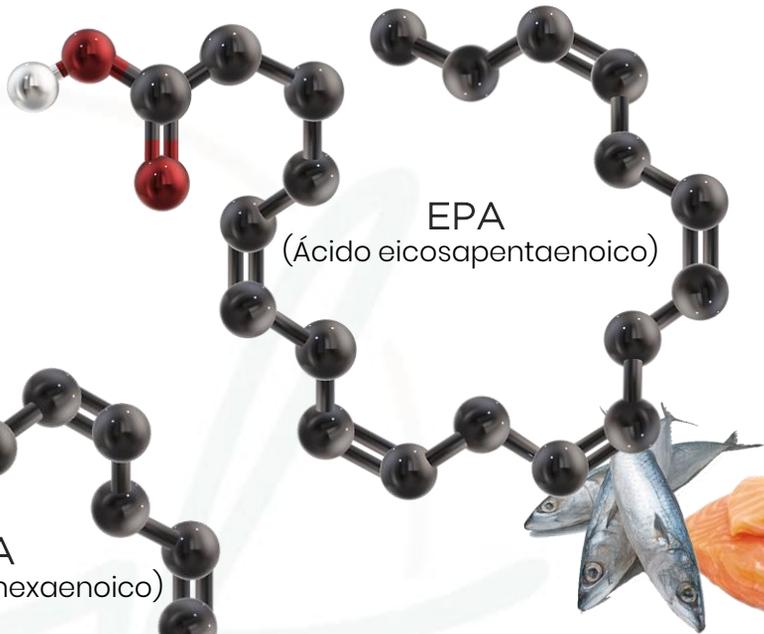
Consideramos um ácido graxo específico um Ômega-3 quando ele tiver sua primeira dupla ligação no terceiro carbono (contando do final da cadeia para a cabeça polar) ou Ômega-6 quando a primeira dupla ligação da molécula for no sexto carbono.



Observação:

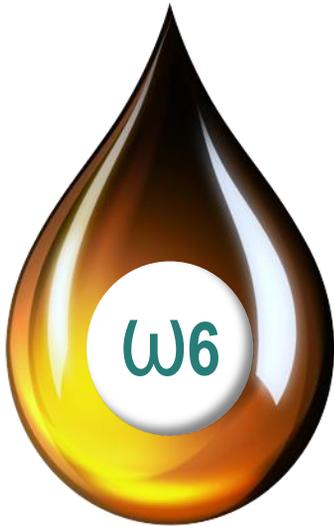
Como conseguimos entender até então, Ômega-3, substância tão falada atualmente, não é uma única molécula, mas sim um grupo de moléculas. O mesmo vale para o Ômega-6. Encontramos na alimentação três diferentes tipos de Ômega-3, três diferentes tipos de Ômega-6, e um tipo de Ômega-9, de Ômega-7 e de Ômega-5.

Classificação segundo a posição ômega



Lembrando de que apesar de encontrados em alimentos, o EPA/DHA podem ser produzidos no organismo humano a partir de ALA.

Classificação segundo a posição ômega



Ácido linoléico



GLA
(Ácido gama-linolênico)



Óleo de Prímula



AA
(Ácido araquidônico)



Classificação segundo a essencialidade

Dos ácidos graxos apresentados, apenas dois podem ser considerados de fato Ácidos graxos Essenciais, ou seja, não são produzidos pelo organismo humano.

Dos 3 tipos de Ômega-3, apenas um é essencial: o **Ácido Alfa-Linolênico**, encontrado especialmente em óleos vegetais como os de Soja, Linhaça e Chia.

Dos 3 tipos de Ômega-6, apenas um é essencial: o **Ácido Linoléico**, encontrado especialmente em óleos vegetais como os de Girassol, de Milho e de Soja.

Sendo assim, ao contrário do que muitos pensam, os famosos EPA e DHA não são essenciais!

O corpo humano consegue produzir seu próprio EPA e DHA a partir de Ácido Alfa-linolênico, contudo, para o organismo, é **muito mais fácil** consumir EPA e DHA diretamente.

Os peixes marinhos são as reais fontes de EPA e DHA!

Pois estes peixes se alimentam de **plâncton**, organismos marinhos que se encontram na base da cadeia alimentar dos ecossistemas aquáticos.



Classificação segundo a essencialidade



E os peixes marinhos criados em cativeiro? Possuem Ômega-3?



SIM!!! Isso é muito respeitado pela aquicultura! A aquicultura é a área de tratamento aquático para criação de peixes, mariscos e etc.



Ômega-3 faz parte da **biologia celular** dos peixes. Sendo assim, as rações são enriquecidas de Ômega-3.

Lembram-se de que gorduras poliinsaturadas não se solidificam?

O organismo dos peixes deve possuir ômega-3 para que suas gorduras não se solidifiquem pelas baixas temperaturas dos oceanos ou cativeiros.

Referências

- Bittencourt Jr., PIH; Senna, SM. Ácidos graxos e aterosclerose. In: Curi, R; Pompéia, C; Miyasaka, CK; Procopio, J. **Entendendo as gorduras: os ácidos graxos**. São Paulo: Manole, 2002. p.537-54.
- CECCHI, HA. **Fundamentos teóricos e práticos em análise de alimentos**. Campinas: UNICAMP. 2001.
- Cintra DE. Efeitos da nutrição na obesidade e diabetes. In: Cintra DE, Ropelle ER, Pauli JR. **Obesidade e diabetes - fisiopatologia e sinalização celular**. São Paulo: Sarvier, 2011. p.257-285.
- Gregor MF; Hotamisligil GS. **Inflammatory mechanisms in obesity**. *Annu Rev Immunol*: 29:415-45, 2011.
- Hooper L; Martin N; Abdelhamid A *et al.*, **Reduction in saturated fat intake for cardiovascular disease**. *Cochrane Database Syst Rev*: 10 (6), 2015.
- Hussain G; Anwar H; Rasul A, *et al.* **Lipids as biomarkers of brain disorders**. *Crit Rev Food Sci Nutr*: 7:1-24, 2019.
- Milanski M; Degasperi G; Coope A *et al.* **Saturated fatty acids produce an inflammatory response predominantly through the activation of TLR4 signaling in hypothalamus: implications for the pathogenesis of obesity**. *J Neurosci*. 2009;29(2):359-70.
- Ordóñez, JA. **Tecnologia de Alimentos. Vol 1 – Componentes dos alimentos e processos**. São Paulo: Artmed, 2007.
- Sears B; Ricordi C. **Anti-inflammatory nutrition as a pharmacological approach to treat obesity**. *J Obes*: 1-14, 2011.



Siga-nos no Instagram
@andrefreitasprofessor



Conheça nosso Portal
www.portalandrefreitas.com.br



Conheça nossos Cursos
Escola André Freitas

