

Os lípidos



1 Os lípidos

Os **lípidos** son biomoléculas orgánicas de longas cadeas hidrocarbonadas constituídos por C, H e O e en múltiples ocasións tamén por P e N. A diferenza dos glúcidos, a cantidade de O nestes compostos é moi inferior en proporción á cantidade de C e H, circunstancia que determina algunha das súas propiedades, como por exemplo, a súa **insolubilidade** en auga (Figura 1).

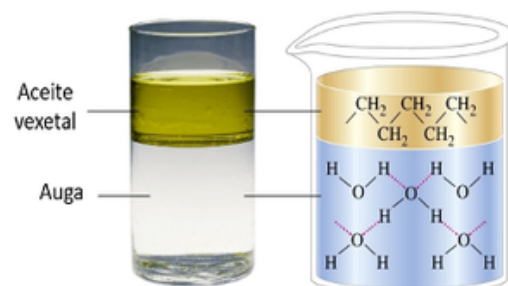


Figura 1. Insolubilidade do aceite.

Os lípidos segundo estean ou non formados por ácidos graxos clasifícanse en saponificables e insaponificables (Figura 2).

- Os **lípidos saponificables** conteñen na súa molécula ácidos graxos, e reciben este nome porque ao ter ácidos graxos poden dar lugar á formación de xabóns. Estes a súa vez poden ser:
 - Os **lípidos saponificables simples** se están formados unicamente por C, H e O.
 - Os **lípidos saponificables complexos** se ademais de estar formados por C, H e O tamén conteñen outros bioelementos como o P.
- Os **lípidos insaponificables**, non conteñen ácidos graxos e polo tanto non poden formar xabóns.



Figura 2. Clasificación dos lípidos segundo a súa estrutura molecular.

2 Os ácidos graxos

Os **ácidos graxos** están formados por longas cadeas hidrocarbonadas que conteñen un grupo carboxilo terminal (-COOH), e un número par de átomos de carbonos. Os máis comúns son os que conteñen entre 16 e 18 carbonos. A fórmula xeral é $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$, sendo n un número par de carbonos (Figura 3).

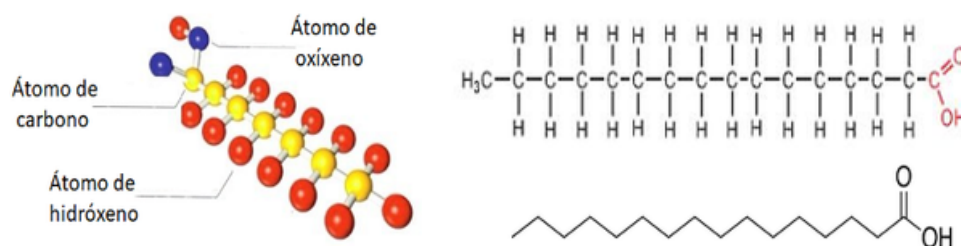


Figura 3. Á esquerda, modelo atómico dun ácido graxo. Na imaxe superior dereita represéntase a estrutura extendida do ácido palmítico (16C). Abaixo o mesmo ácido graxo representado de xeito simplificado onde cada vértice da cadea representa un átomo de carbono.

• Clasificación dos ácidos graxos

Os ácidos graxos non existen libres na natureza como tales, senón que forman parte dos lípidos saponificables. Xeralmente diferéncianse pola presenza ou ausencia de dobres enlaces na cadea hidrocarbonada, clasifíandose en saturados e insaturados.

- Os **ácidos graxos saturados** non conteñen dobres enlaces entre carbono e carbono polo que a súa cadea é lineal. Teñen temperaturas de fusión elevadas e por iso son sólidos a temperatura ambiente. Abundan nas graxas animais (nata da leite, touciño, ...). Os máis coñecidos son o ácido palmítico (16 C) e o ácido esteárico (18 C) (Figura 4).

Ácido esteárico

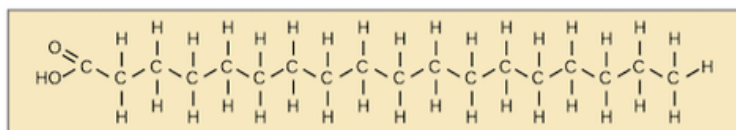


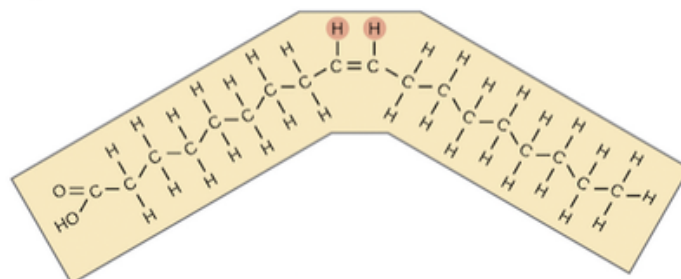
Figura 4. Cadea lineal dun ácido graxo saturado de 18 átomos de carbono (ácido esteárico).

- Os **ácidos graxos insaturados** presentan un ou máis dobres enlaces na súa cadea hidrocarbonada, sendo monoinsaturados e poliinsaturados, respectivamente.

A súa temperatura de fusión é máis baixa polo que adoitan ser líquidos a temperatura ambiente e son abundantes en substancias graxas de orixe vexetal. Como exemplo máis destacado atópase o ácido oleico do aceite de oliva (18 C). Nos ácidos graxos insaturados a posición do dobre enlace pode ir en cis ou en trans: un ácido graxo insaturado é cis, se posúe os grupos H no mesmo lado do dobre enlace; e é trans se os H se dispoñen un a cada lado do dobre enlace (Figura 5).

A xeometría das moléculas é diferente segundo o dobre enlace sexa cis ou trans. Na posición cis a molécula está dobrada, mentras que na posición trans non hai impedimentos e é recta. Os dobres enlaces cis son propios dos lípidos obtidos de maneira natural, os trans obtéñense artificialmente.

Ácido oleico cis



Ácido oleico trans

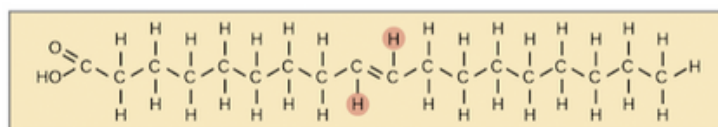


Figura 5. Cadea lineal dun ácido graxo insaturado cis e trans de 18 átomos de carbono (ácido oleico).

Algúns ácidos graxos poliinsaturados son **esenciais**, é dicir, o noso corpo non pode sintetizalos, polo que debemos inxerilos na dieta. Os ácidos graxos esenciais son o linoleico (omega-6), o α -linolénico (omega-3) e o araquidónico (omega-6).

A denominación en omega comeza polo final, pois omega (Ω) é a última letra do alfabeto grego. Por exemplo, un ácido omega-6 é o que presenta o primeiro dobre enlace no carbono 6 comezando a contar polo final da cadea hidrocarbonada (extremo oposto ao grupo carboxilo) (Figura 6).

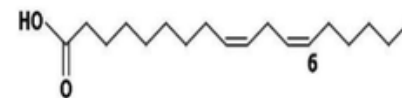


Figura 6. Estrutura do ácido graxo esencial omega-6.

Na seguinte táboa enuméranse os ácidos graxos máis importantes dun ser vivo (Figura 7).

Nome	Símbolo	Formula molecular	Tº fusión
Láurico	12:0	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$	44'2
Mirístico	14:0	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COOH}$	53'9
Palmitico	16:0	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$	63'1
Esteárico	18:0	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$	69'6
Araquídico	20:0	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{18}-\text{COOH}$	76'5
Oleico	18:1 ⁹	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	13'4
Linoleico	18:2 ^{9,12}	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_2-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$	-5
Linolénico	18:3 ^{9,12,15}	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_3-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$	-11
Araquidónico	20:4 ^{5,8,11,14}	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_4-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$	-49'5

Figura 7. Táboa dos ácidos graxos máis importantes. A nomenclatura abreviada consiste en dous números separados por dous puntos. O primeiro número indica a lonxitude da cadea hidrocarbonada, mentres que o segundo indica o número de dobres enlaces que contén. No caso de existir máis dun dobre enlace, é necesario indicar en que carbonos se sitúa; e para iso indícase cun superíndice no segundo número.

• Funcións dos ácidos graxos

Os ácidos graxos teñen unha función enerxética xa que experimentan unha oxidación na matriz mitocondrial, denominada beta-oxidación dos ácidos graxos, que permite obter moléculas enerxéticas como o ATP. Tamén poden actuar como precursores de moitas hormonas como por exemplo, as prostaglandinas (hormonas de acción local que se sintetizan polas células no mesmo lugar no que actúan sen chegar a verterse no sangue).

• Propiedades dos ácidos graxos

Os ácidos graxos presentan as seguintes propiedades físico-químicas:

1.- Comportamento anfipático en disolución

Os ácidos graxos son moléculas **anfipáticas**, é dicir, na súa estrutura molecular hai unha parte polar hidrófila e outra apolar hidrófoba (molécula bipolar) (Figura 8). A zona polar hidrófila correspóndese co grupo carboxilo (-COOH), é a parte chamada **cabeza**, que pode establecer enlaces de ponte de H coa auga.

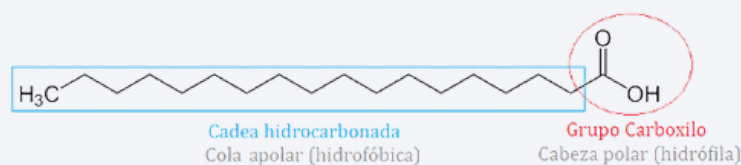


Figura 8. Estrutura e comportamento dun ácido graxo cando se atopa en disolución.

A zona apolar hidrófoba é a cadea hidrocarbonada máis ou menos longa, chamada **cola**, que é atraída debilmente, por forzas de Van der Waals, por outras cadeas hidrocarbonadas de ácidos graxos adxacentes.

Por ser anfipáticos, os ácidos graxos (e os lípidos saponificables, por extensión) poden formar en disolución acuosa monocapas superficiais, bicapas, micelas ou liposomas, xa que se dispoñen orientadas co grupo hidrófilo dirixido cara a auga, mentres que a rexión hidrófoba afástase dela, adoptando sempre a forma máis estable.

Tamén é posible a formación de vesículas esféricas formadas por unha dobre membrana chamadas liposomas (Figura 9).

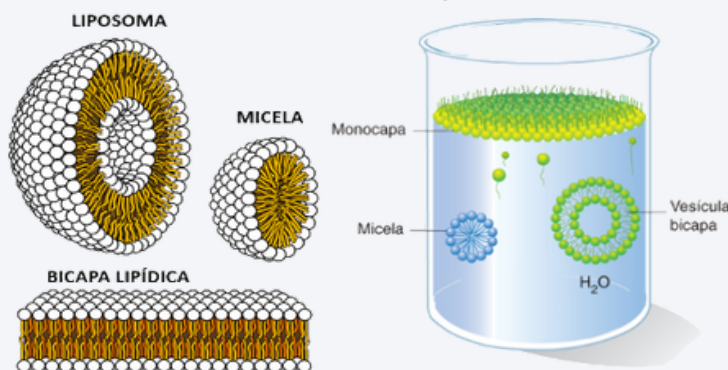


Figura 9. Formación de micelas, liposomas, monocapas e bicapas de ácidos graxos cando se atopan en disolución.

2.- Punto de fusión

O grao de insaturación e a lonxitude das colas hidrocarbonadas determinan o **punto de fusión**. O punto de fusión aumenta coa lonxitude da cadea xa que as interaccións de Van der Waals con outras cadeas incrementanse. Porén, a presenza de dobres enlaces orixina ángulos nas moléculas que supón unha diminución do punto de fusión ao reducir o número de interaccións de Van der Waals coas outras cadeas de ácidos graxos (Figura 10).



Figura 10. Canto maior sexa o grao de insaturación menor é o seu punto de fusión.

3.- Reactividade química

Os ácidos graxos poden interaccionar con outras moléculas mediante unha serie de reaccións químicas.

Por exemplo, os ácidos graxos únense con alcois dando un éster e auga. Esta reacción recibe o nome de **esterificación**.

Os ácidos graxos tamén se poden reaccionar cunha base forte, como por exemplo o hidróxido sódico ou potásico e dar lugar á formación dun xabón e auga. Esta reacción recibe o nome de **saponificación** (Figura 11).

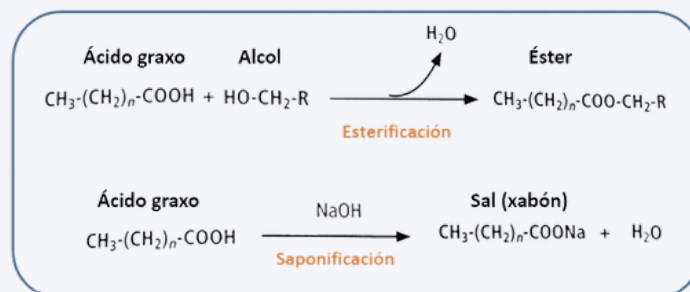


Figura 11. Reaccións de esterificación e saponificación dun ácido graxo.

Por outro lado, os ácidos graxos insaturados pódense oxidar espontaneamente, e romper a nivel dos dobres enlaces orixinando grupos aldehídos de cheiro desagradable. Este proceso coñécese como **autooxidación** ou **enranciamiento** (Figura 12).

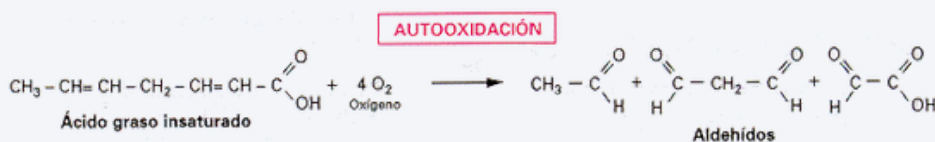


Figura 12. Reacción de autooxidación dos ácidos graxos.

3 Os lípidos saponificables simples

Todos os lípidos saponificables simples (ou tamén chamados hololípidos) fórmanse por unha reacción de esterificación entre os ácidos graxos e un alcol. A unión de cada $-OH$ do grupo carboxilo do ácido graxo ao $-OH$ do alcol forma un enlace éster $-O-CO-$ e libérase unha molécula de auga. Dentro dos lípidos saponificables simples diferéncianse os acilglicéridos e os céridos.

• Os acilglicéridos ou glicéridos

Os **glicéridos ou acilglicéridos** son os resultado da esterificación da glicerina (propanotriol) con 1, 2 ou 3 ácidos graxos formándose un mono-, di- ou triglicérido, respectivamente (Figura 13).

Os **triglicéridos o triacilglicéridos** son os máis abundantes e chámanse a miúdo **graxas** neutras, porque non queda libre ningún grupo hidroxilo da glicerina, polo tanto son apolares e insolubles en auga.

Os glicéridos, a temperatura ambiente, poden ser líquidos ou sólidos en función do tipo de ácido graxo que conteñan:

- Os líquidos son os **aceites** e conteñen ácidos graxos insaturados. Principalmente, encóntranse nos froitos dalgunhas plantas, como nas olivas, e nas sementes, como as de xirasol.
- As sólidas son os **sebos e manteigas** e conteñen ácidos graxos saturados. Abundan nos animais (graxas animais, manteiga, etc.).

As acilglicéridos son lípidos saponificables, polo tanto deles obtéñense xabóns. A reacción de saponificación dun acilglicérido consiste en romper o enlace éster mediante hidrólise alcalina ao engadir unha base forte (KOH ou NaOH). Como consecuencia fórmanse tres moléculas de xabón, que son a sal do ácido graxo, e unha molécula de glicerina (Figura 14). Nos animais a hidrólise das graxas é enzimática e prodúcese no tubo dixestivo mediante as lipasas que rompen os enlaces éster do triacilglicérido obténdose así tres ácidos graxos e unha molécula de glicerina. Esta hidrólise serve para dixerir os acilglicéridos inxeridos na alimentación (Figura 15). A principal función dos acilglicéridos é de **reserva enerxética**, que supón 9,4 Kcal/g. Os animais almacenan a maior parte da enerxía en forma de graxas, que se acumulan no citoplasma dos adipocitos do tecido adiposo, porque, ao ser máis enerxéticas que os glúcidos (4 Kcal/g), acumulan en menos volumen maior cantidade de enerxía.

Outra función é a de servir de **illante térmico** e protección, xa que, baixo a pel acumúlase unha capa de graxa formando o panículo adiposo. En animais que viven en zonas moi frías, como focas e pingüíns, este panículo está máis desenvolvido, evitando a perda de calor corporal ao exterior. Moitos órganos vitais, como os riles, tamén se encontran rodeados de graxa que lles **protexe** dos golpes (Figura 16).

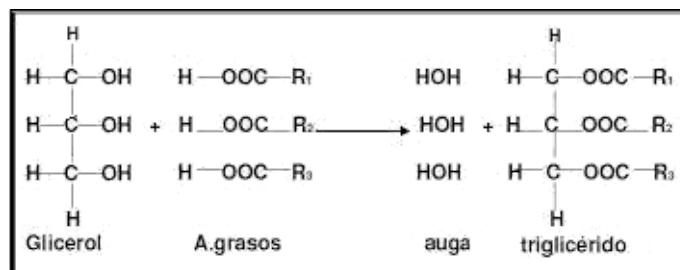


Figura 13. Formación dun triacilglicérido.

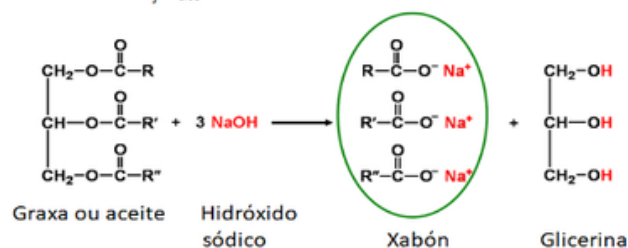


Figura 14. Reacción de saponificación dun triacilglicérido.



Figura 15. Mecanismo de acción dunha lipasa intestinal.



Figura 16. Os triacilglicéridos son bos amortecedores mecánicos, polo que protexen estruturas sensibles ou que sofren un continuo rozamento.

• Os céridos

Os **céridos** ou **ceras** están formados pola unión dun ácido graxo cun monoalcol de cadea longa, mediante enlace éster (Figura 17).

Ao ter os dous cadeas longas apolares, a do alcol e a do ácido graxo, as ceras son totalmente insolubles en auga, polo que se encontran recubrendo e protexendo as superficies externas dos seres vivos. É dicir, os céridos teñen función impermeabilizante e protectora. Encóntanse por exemplo na superficie da pel, do exoesqueleto dos artrópodos, recubrendo as follas das plantas, etc... Un claro exemplo, é a función protectora do cerume do oído externo dos mamíferos xa que retén partículas de pó que poderían entrar no oído e taponalo, mantendo deste xeito a humidade do conduto auditivo interno.



Figura 17. Formación dun cérido mediante a esterificación dun ácido graxo e un monoalcol de cadea longa.

4 Os lípidos saponificables complexos

Os lípidos saponificables complexos (tamén chamados heterolípidos) están formados por ácidos graxos, pero a diferenza dos lípidos simples conteñen outros elementos químicos como por exemplo fósforo ou xofre. Dentro dos lípidos saponificables complexos incluímos aos fosfolípidos e os esfingolípidos.

• Os fosfolípidos, fosfoglicéridos ou fosfoacilglicéridos

Os fosfoglicéridos, fosfoacilglicéridos ou máis coñecidos como **fosfolípidos** están formados pola unión da glicerina a dous ácidos graxos e a un grupo fosfato. O alcohol do C1 da glicerina está esterificado mediante un enlace éster cun ácido graxo saturado mentres que o C2 o fai cun ácido graxo insaturado. O fosfato esterifícase co alcol do carbono 3 mediante un enlace ester fosfórico. Este é o fosfolípido máis sinxelo e chámase ácido fosfatídico (Figura 18).

O resto de fosfolípidos fórmanse engadindo ao grupo fosfato do ácido fosfatídico, un substituínte polar, normalmente un aminoalcol (na imaxe represéntase o substituínte polar cunha R, de radical).

Como todos os fosfolípidos son derivados do **ácido fosfatídico**, nomeanse co prefixo fosfatidil máis o nome do substituínte polar unido ao grupo fosfato. Por exemplo: si se une colina chámase fosfatidilcolina (Figura 19).

Os fosfolípidos son moléculas **anfipáticas** porque posúen unha zona polar e outra apolar. A cabeza polar ou hidrofílica está formada polo glicerol, o grupo fosfato e o aminoalcol. As colas apolares ou hidrófobas son as correspondentes ás cadeas dos dous ácidos graxos. Normalmente, a parte polar represéntase mediante un círculo e a apolar mediante dúas liñas.

A natureza anfipática dos fosfolípidos fai que cando estes se atopan en disolución acuosa formen micelas, monocapas ou bicapas. Por esta razón os fosfolípidos son os constituíntes fundamentais das membranas plasmáticas. Para formar estas membranas dispóñense os grupos polares cara o medio acuoso e as partes apolares oríéntanse cara o interior formando unha bicapa lipídica (Figura 20).

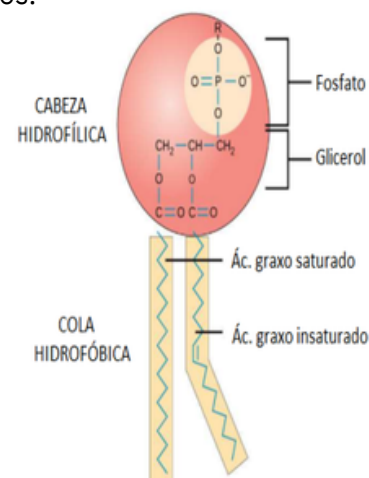


Figura 18. Estrutura do ácido fosfatídico.

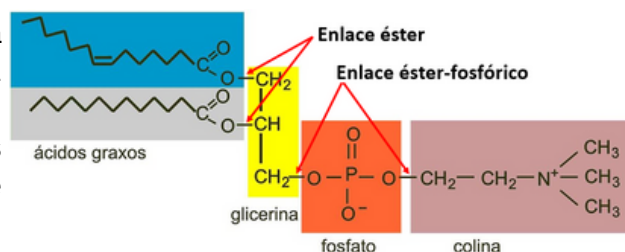


Figura 19. Estrutura da fosfatidilcolina.

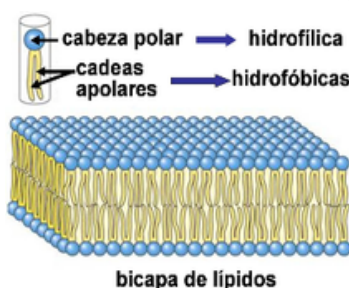


Figura 20. Disposición dos fosfolípidos nas membranas celulares formando unha bicapa lipídica. Os fosfolípidos das membranas celulares posúen diferentes movementos libres o que lles confire a estas estruturas unha certa fluidez. Por outro lado tamén son os responsables de conferirle a asimetría, xa que os fosfolípidos que forman a cara interna e externa das membranas son diferentes.

• Os esfingolípidos

Os esfingolípidos son lípidos saponificables complexos que están formados por (Figura 21):

- Un aminoalcol de cadea longa de 18 átomos de carbono denominado esfingosina.
- Un ácido graxo de cadea longa.
- Un substituínte polar, que pode ser de diferente natureza, por exemplo, un aminoalcol ou un glícido.

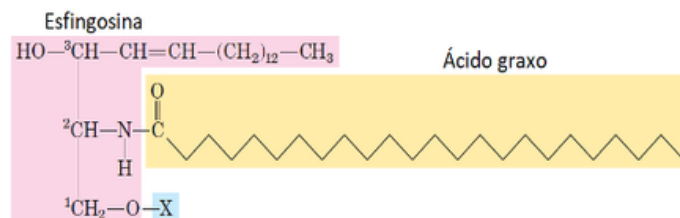


Figura 21. Representación da estrutura dun esfingolípido. Na imaxe a letra X representa un substituínte polar, por exemplo, un aminoalcol ou un glícido.

O composto formado pola esfingosina e o ácido graxo denomínase **ceramida** (Figura 22). Sobre a ceramida constitúense todos os esfingolípidos ao unirse o substituínte polar ao grupo hidroxilo do C1 da esfingosina.

A ceramida ten dúas cadeas apolares, unha correspondente ao ácido graxo e a outra á esfingosina, e unha zona polar. Este **carácter anfipático** é semellante ao dos fosfolípidos e por iso cando se sitúan en medio acuoso dispóñense formando micelas, bicapas ou monocapas. Por iso, tamén forman parte das membranas biolóxicas.

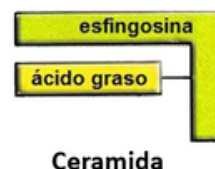


Figura 22. Estrutura da ceramida.

Dentro dos esfingolípidos diferenciamos dous tipos en función de cal sexa o substituínte polar que se une á ceramida: esfingomielinas e esfingoglicolípidos (Figura 23).

- As **esfingomielinas** fórmanse se a ceramida se une a un grupo fosfato que leva acoplado un aminoalcol (colina, etanolamina,...). Atopámonas na vaina de mielina que recobre o axón das neuronas (Figura 24).
- Os **esfingoglicolípidos** fórmanse cando o substituínte polar que se une á ceramida é un glícido. Se o glícido é un monosacárido, denomínanse **cerebrósidos** e se é un oligosacárido, **gangliósidos**.

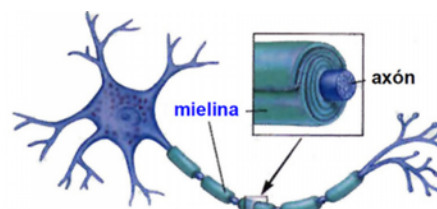


Figura 24. O axón das neuronas está recuberto dunha vaina de esfingomielinas.

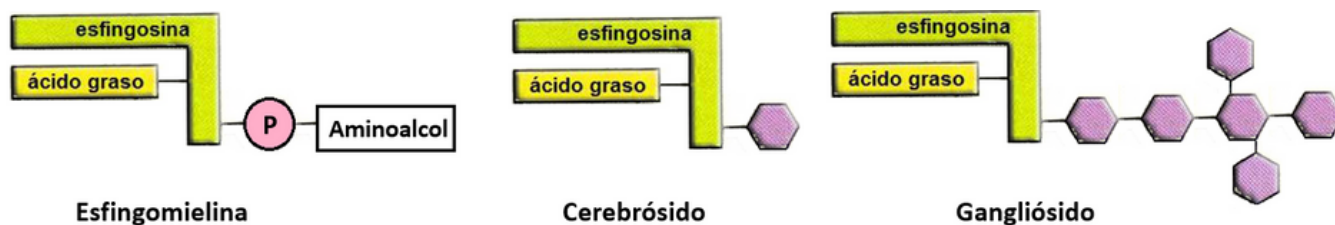


Figura 23. Estrutura dos esfingolípidos: esfingomielinas e esfingoglicolípidos. Ambos forman parte das membranas plasmáticas e actúan como marcadores biolóxicos e de recoñecemento celular.

5 Os lípidos insaponificables

Os lípidos insaponificables non están formados por ácidos graxos e ademais non son quen de orixinar xabóns cando se mesturan cunha base forte.

Dentro dos lípidos insaponificables inclúense os terpenos (ou isoprenoides) e os esteroides.

• Os terpenos ou isoprenoides

Os **terpenos ou isoprenoides** son lípidos insaponificables, que quimicamente están formados pola repetición de unidades de isopreno (2-metil-1,3-butadieno) que é unha molécula de 5 carbonos con dous dobres enlaces (Figura 24).

Os terpenos debido a súa natureza hidrocarbonada son substancias hidrofóbicas e polo tanto insolubles en auga.

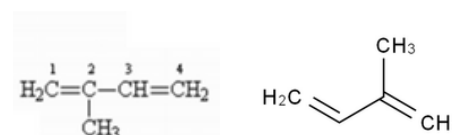


Figura 24. Estrutura molecular do isopreno (esquerda) e representación molecular do mesmo (dereita).

Os terpenos clasifícanse segundo as unidades de isopreno que conteñen tal e como se recolle na seguinte táboa (Figura 25) e (Figura 26):

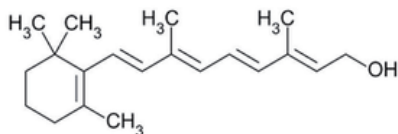


Figura 26. Estrutura da Vitamina A ou retinol (diterpeno).

Terpenos máis destacados			
Nome	Nº de isoprenos	Función	Exemplo
Monoterpeno	2	Aromas e esencias de plantas	Xeraniol, mentol, alcanfor
Diterpeno	4	Forman pigmentos e vitaminas	Fitol (clorofila); Vitamina A, K e E
Triterpeno	6	Precusores do colesterol	Escualeno, Lanosterol
Tetraterpeno	8	Pigmentos vexetais que captan a luz	Xantofilas e carotenos
Politerpeno	miles	Aillantes	Látex, caucho

Figura 25. Clasificación dos terpenos en función do número de isoprenos que conteñen.

• Os esteroides

Os **esteroides** son lípidos insaponificables que derivan dun composto cíclico chamado esterano ou ciclopentanoperhidrofenantreno, cuxa estrutura está composta por un anelo de ciclopentano unido a tres aneis de ciclohexano (Figura 27).

O esteroide máis importante é o **colesterol** (Figura 28).

A molécula do colesterol é ríxida e forma parte das membranas celulares das células animais, polo tanto, ten función estrutural. Sitúase entre os fosfolípidos e reduce a súa mobilidade, polo que diminúe a fluidez da membrana. O colesterol debido a súa insolubilidade transpórtase no plasma sanguíneo unido a lipoproteínas.

Se se encontra en exceso no torrente sanguíneo, deposítase en forma de placas nas paredes das arterias, e orixina o que se coñece como **arteriosclerose**. Pódese inxerir na dieta, pero tamén se sintetiza no fígado.

O colesterol é o precursor doutras moléculas como:

- a **vitamina D**, que se encarga de regular o metabolismo do calcio e do fósforo e a súa absorción a nivel intestinal. Estes minerais son indispensables para a formación dos ósos. A falta desta vitamina produce raquitismo en nenos e osteomalacia en adultos (Figura 29). Sintetízase a partir do colesterol cando a pel se expón á luz solar.
- os **ácidos biliares** fórmanse no fígado e almacénanse na bile como sales biliares. Axudan á dixestión das graxas, posto que as sales biliares actúan como un xabón emulsionando as graxas e dispersándoas en gotas máis pequenas, que poderán ser atacadas máis facilmente polas lipasas.
- as **hormonas esteroideas** como as hormonas adrenocorticais e as sexuais.
 - Dentro das hormonas adrenocorticais destacan os glicocorticoides e mineralocorticoides que regulan o metabolismo e regulan a saída ao exterior de auga e sales minerais, respectivamente.
 - En canto ás hormonas sexuais destacan os andróxenos como a testosterona dos testículos responsable dos caracteres sexuais masculinos (voz grave, máis masa muscular, barba...) e os estróxenos e a proxesterona dos ovarios e placenta que interven no ciclo menstrual e producen os caracteres sexuais femininos (Figura 30).

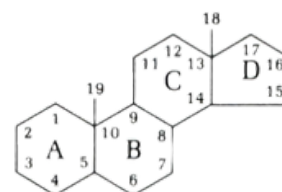


Figura 27. Estrutura molecular do esterano.

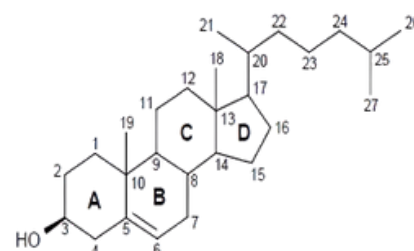


Figura 28. Estrutura molecular do colesterol.

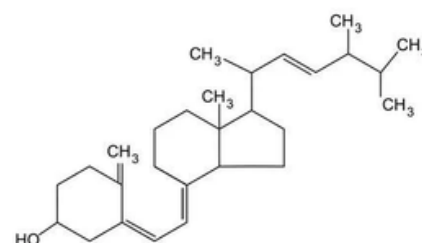


Figura 29. Estrutura molecular da vitamina D.

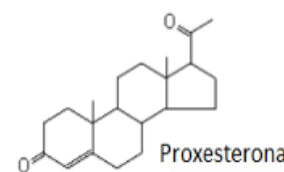
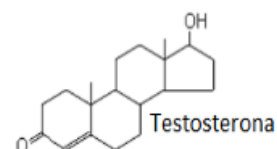


Figura 30. Estructuras moleculares das hormonas esteroideas.

6 Funcións biolóxicas dos lípidos

Entre as funcións dos lípidos destacan (Figura 31):

- **Estrutural**, dado que os lípidos son os compoñentes fundamentais das membranas celulares. Entre os lípidos de membrana encóntrase os fosfolípidos, esfingolípidos e o colesterol.
- **Enerxética**, como os ácidos graxos. Unha vez que os ácidos graxos dos triacilglicéridos se separaron do glicerol, na matriz mitocondrial das células experimentan o proceso da beta-oxidación dos ácidos graxos para orixinar enerxía en forma de ATP.
- **Reserva enerxética**, como os triacilglicéridos que se acumulan nos adipocitos.
- **Illante** como os céridos que recobren os pelos e follas ou os esfingolípidos que recobren por exemplo os axóns das neuronas dos vertebrados.
- **Hormonal** como por exemplo as hormonas esteroideas ou as prostaglandinas derivadas dos ácidos graxos.
- Outras como a emisión de cheiros (monoterpenos), absorción de luz solar (tetraterpenos), etc.

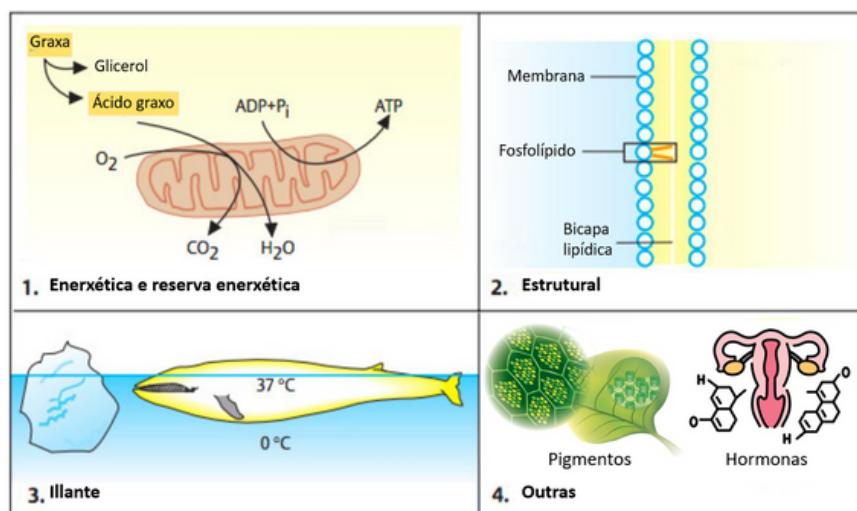


Figura 31. Funcións biolóxicas máis importantes dos lípidos.