

LIVRO 1

# BIOMOLÉCULAS

CARBOIDRATOS, PROTEÍNAS E LIPÍDEOS

BIOQUÍMICA



# BIOMOLÉCULAS

**EVERLANE FERREIRA MOURA**

## **PRODUÇÃO DO MATERIAL DIDÁTICO-PEDAGÓGICO**

Núcleo de Educação a Distância (NEaD) do Centro Universitário do Rio Grande do Norte (UNI-RN)

## **REVISÃO GRAMATICAL**

João Maria de Lima

## **DESIGNER INSTRUCIONAL**

José Lucas de Paiva Victor

## **PROJETO GRÁFICO E DIAGRAMAÇÃO**

Marina Beatriz de Medeiros Santos



© 2021 Centro Universitário do Rio Grande do Norte  
Qualquer parte desta publicação pode ser  
reproduzida, desde que citada a fonte.

## **REITOR:**

Daladier Pessoa Cunha Lima

## **VICE-REITORA:**

Ângela Maria Guerra Fonseca

## **PRÓ-REITORA ACADÊMICA:**

Fátima Cristina de Lara M. Medeiros

## **DIRETORA ACADÊMICA:**

Wannise de Santana Lima

## **COORDENADORA INSTITUCIONAL:**

Carla Andressa de Azevedo Costa

## **COORDENADOR DE PESQUISA E**

## **PÓS-GRADUAÇÃO:**

Alúcio Alberto Dantas

## **ASSESSORIA DE PLANEJAMENTO:**

Alcir Veras

## **NÚCLEO DE EDUCAÇÃO A DISTÂNCIA:**

Coordenação e designer instrucional  
Wannise de Santana Lima

Designers instrucionais

Cristiane Clébia Barbosa

Everlane Ferreira Moura

José Lucas de Paiva Victor

Especialistas do Ambiente Virtual de  
Aprendizagem (AVA)

Leonardo Gonçalves de Almeida

Luciano Medeiros de Araújo

Audiovisual

Artur Torres de Oliveira Bezerra

Vanessa Lima da Silva Melo

Desenvolvimento

Bruno Marques Sales

Projeto gráfico e diagramação

Marina Beatriz de Medeiros Santos

Equipe multimídia

Ana Karla Araújo da Silva Ferreira

Fernando Roberto Brandão da Silva

Ivanildo Soares da Silva

Catalogação na Publicação - Biblioteca UNI-RN  
Setor de Processos Técnicos

Moura, Everlane Ferreira.

Biomoléculas: carboidratos, proteínas e lipídeos, livro 1: bioquímica /  
Everlane Ferreira Moura; Revisão gramatical: João Maria de Lima;  
Projeto gráfico e diagramação: Marina Beatriz de Medeiros Santos;  
Produção do material didático-pedagógico: Núcleo de Educação a  
Distância (NEaD) do Centro Universitário do Rio Grande do Norte (UNI-  
RN). – Natal: UNI-RN, 2021.

82 p.

ISBN: 978-65-88305-03-4

1. Biomoléculas. 2. Propriedades biomoleculares. 3. Carboidrato. 4.  
Proteínas. 5. Enzimas. 6. Lipídeos. I. Lima, João Maria de. II. Santos,  
Marina Beatriz de Medeiros. III. Núcleo de Educação a Distância (NEaD).  
III. Título.

RN/UNI-RN/BC

CDU 637.047

## **SOBRE A AUTORA**



**Everlane Ferreira Moura** é professora das disciplinas de Bioquímica Básica, Bioquímica da Nutrição e Química, no Centro Universitário do Rio Grande do Norte – UNI-RN, onde atua desde 2005. Possui Graduação em Química Industrial pela Universidade Federal do Ceará - UFC, Mestrado e Doutorado em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN. Tem experiência na área de Tecnologia de Tensoativos e Microemulsão pela UFRN. Possui Especialização em Design Instrucional pelo Senac-SP e Especialização em Tecnologia Educacional pela UFRN. Atualmente, é professora titular no Centro Universitário do Rio Grande do Norte - UNI-RN em cursos Presenciais e Híbridos e na Pós-Graduação. Também atua em pesquisas sobre contaminantes químicos em alimentos pelo curso de Nutrição do UNI-RN.

## CONHECIMENTOS

- Conhecer as estruturas, classificação e funções das principais biomoléculas: carboidratos, aminoácidos, proteínas, enzimas, lipídeos e água.
- Fazer avaliações apropriadas sobre as propriedades das biomoléculas, estabelecendo uma relação entre propriedades químicas, saúde e nutrição.
- Aprender os conceitos básicos e os mecanismos da digestão e absorção dos nutrientes.
- Entender o processo de bioenergética e os destinos metabólicos dos nutrientes absorvidos.

## HABILIDADES

- Aplicar os conhecimentos adquiridos para desenvolver ações de prevenção, manutenção e reabilitação da saúde humana, bem como adoção de estilo de vida fisicamente ativo e saudável, ao longo do curso e em sua vida profissional.
- Atuar como agente multiplicador dos conhecimentos, reconhecendo o seu papel de educador, desenvolvendo a sua capacidade de atuar em equipe multidisciplinar numa perspectiva da interdisciplinaridade.
- Tomada de decisões apropriadas em condutas clínicas ao cumprimento da profissão, fundamentada em evidências científicas para elaborar, criticamente, diagnósticos e intervenções, considerando as questões clínicas, científicas, filosóficas, éticas, políticas, sociais e culturais.

## ATITUDES

- Organizar o tempo para estudar e classificar os materiais estudados para consulta posterior.
- Colaborar e cooperar com os colegas para a construção coletiva do conhecimento.
- Primar pelos princípios éticos na produção do conhecimento científico atentando para a necessidade de combate ao plágio.

# SUMÁRIO

## **08** INTRODUÇÃO À BIOQUÍMICA

## **09** CARBOIDRATOS

**10** Classificação dos carboidratos

**18** Formação das estruturas dos carboidratos complexos

**26** Hidrólise de carboidratos - Digestão

**29** Importância dos carboidratos no nosso organismo

## **30** PROTEÍNAS

**32** Aminoácidos

**39** Formação dos peptídeos e proteínas

**46** Classificação das proteínas

**50** Hidrólise e desnaturação proteica

## **52** ENZIMAS

**53** Propriedades das enzimas

**60** Classificação e nomenclatura das enzimas

## **64** LIPÍDEOS

**65** Estrutura e classificação e propriedades

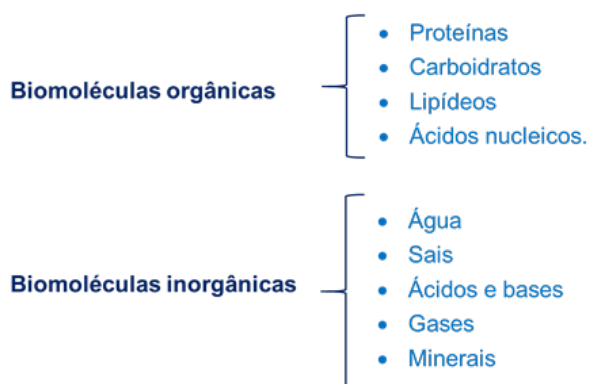
**78** Hidrólise e lipídeos

## **81** REFERÊNCIAS

# INTRODUÇÃO À BIOQUÍMICA

A bioquímica estuda todas as formas de vida em uma perspectiva molecular – isto é, explica o funcionamento das células através das reações químicas. Este conhecimento facilita a compreensão do funcionamento fisiológico do corpo, explicando: mecanismo químico de uma doença; a produção de energia para as funções biológicas; o gasto energético durante uma atividade física; os destinos metabólicos dos nutrientes ingeridos; o funcionamento da resposta imunológica durante uma invasão por agentes patogênicos etc. Além disso, o conhecimento bioquímico ajuda os pesquisadores a desenvolverem medicamentos para cura/prevenção de muitas doenças.

Foi através dos estudos bioquímicos, ao longo dos séculos, que chegamos ao entendimento como todas os organismos são quimicamente semelhantes ao nível molecular. E esta semelhança se deve aos tipos de compostos químicos encontrados em todas as formas de vida, formados, basicamente em sua maioria, pelos mesmos elementos químicos: carbono (C), oxigênio (O), hidrogênio (H) e nitrogênio (N). Tais elementos químicos são responsáveis por uma infinidade de rearranjos estruturais, formando uma variedade muito grande de biomoléculas – todos os compostos que estão presentes nos organismos vivos. As principais biomoléculas podem ser subdivididas em classes de compostos orgânicos e inorgânicos (Figura 1):

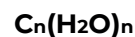


**Figura 1:** Classificação das biomoléculas

Neste ebook, estudaremos apenas as principais classes das biomoléculas orgânicas, começando pelos carboidratos.

## CARBOIDRATOS

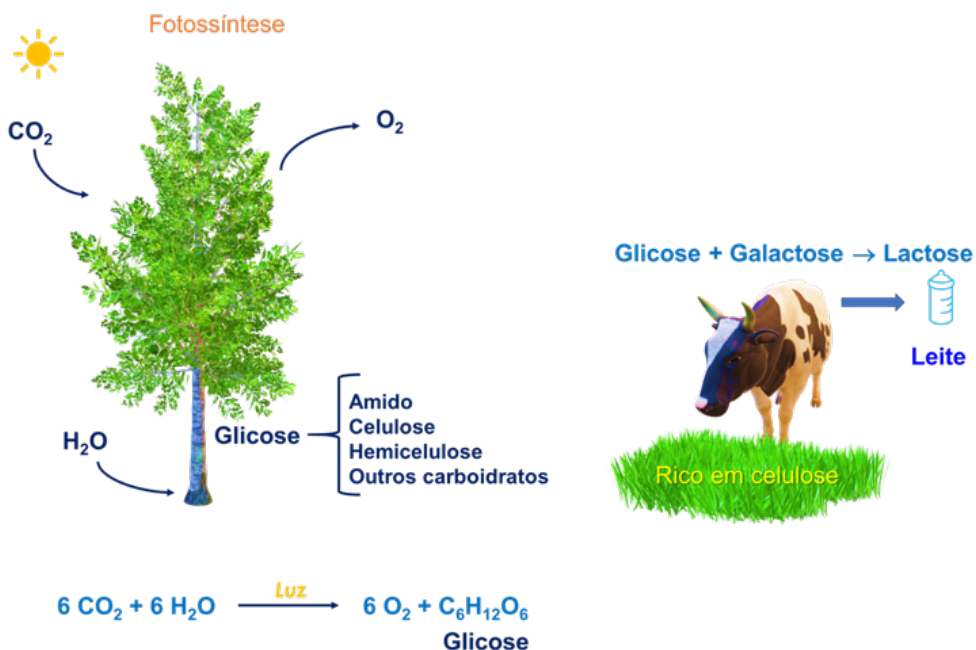
Carboidratos são moléculas orgânicas formadas por cadeias carbônicas hidratadas, por isso o nome carboidrato ou hidrato de carbono. Sua fórmula geral é



Quanto à importância na biosfera, os carboidratos representam a maior parte da ingestão calórica dos humanos e da maioria dos animais e microrganismos. De forma geral, os carboidratos são produzidos na natureza a partir da fotossíntese. A glicose é formada pela reação da água com o gás carbônico, catalisada pela ação da luz solar (Figura 2).

No final do processo de fotossíntese, os vegetais liberam o oxigênio (O<sub>2</sub>) para atmosfera e produzem as moléculas de glicose. As glicoses também passarão por outras séries de reações químicas enzimáticas até se transformarem em carboidratos mais complexos nos vegetais (amido, celulose, hemicelulose e outros carboidratos). Mas nem todos os carboidratos são produzidos pelas plantas! A **Lactose**, por exemplo, é um tipo de carboidrato produzido nas glândulas mamárias dos mamíferos, através de uma reação enzimática que une galactose à glicose.





**Figura 2:** Esquema genérico da origem dos carboidratos – fotossíntese. **Fonte:** da autora, usando elementos gráficos Microsoft 365.

A lactose também é conhecida como o “açúcar do leite” – um tipo de carboidrato mais complexo do que os seus constituintes, chamado dissacarídeo.

O **amido** e a **celulose** são dois tipos de carboidratos bem mais complexos e os mais abundantes na natureza. Nós os consumimos em nosso cotidiano através da ingestão dos alimentos vegetais.

Vejamos a seguir como os carboidratos são classificados.

## 1. CLASSIFICAÇÃO DOS CARBOIDRATOS

Os carboidratos são classificados de acordo com o número de unidades sacarídeas (açúcares simples) que compõem a sua estrutura molecular em: **monossacarídeo**, **dissacarídeo**, **oligossacarídeo** ou **polissacarídeo** (Figura 3).



**Figura 3:** Classificação dos carboidratos quanto ao número de unidades sacarídeas. **Fonte:** da autora.

## 1.1. MONOSSACARÍDEOS

Os **monossacarídeos** são as unidades mais simples que compõem todos os demais carboidratos. Por exemplo, duas moléculas de glicose (monossacarídeo) podem se unir para formar uma maltose, um tipo de carboidrato mais complexo classificado com **dissacarídeo**. Representam as unidades básicas (unidades fundamentais) dos carboidratos, formadas por átomos de Carbonos (C), Hidrogênio (H) e Oxigênio (O). Estes átomos são organizados em estruturas químicas conhecidas por poli-hidroxialdeídos e poli-hidroxicetonas (Figura 4):

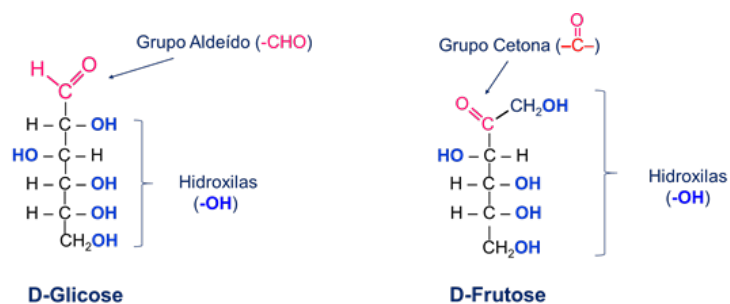


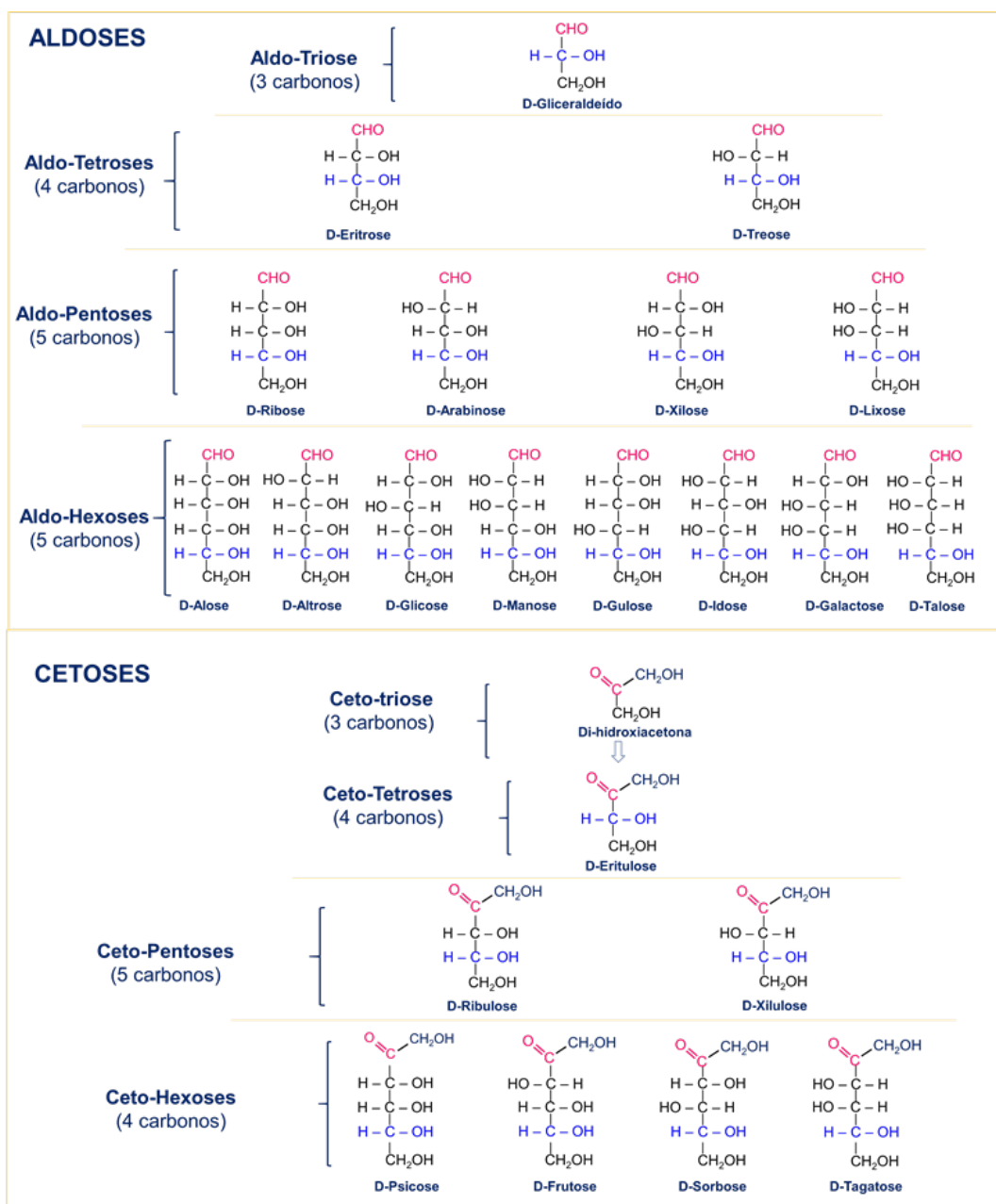
Figura 4: Estrutura química dos poli-hidroxialdeídos (aldoses) e dos poli-hidroxicetonas (cetoses).

Fonte: da autora.

Os **poli-hidroxialdeídos** são monossacarídeos com estruturas químicas que apresentam grupos aldeídos (-CHO) e hidroxilas (-OH) na mesma cadeia hidrocarbônica. Vejamos o exemplo da estrutura da glicose (Figura 4), ela apresenta um grupo aldeído e várias hidroxilas (OH) na mesma cadeia. A presença do grupo aldeído determina a classificação dos monossacarídeos em **ALDOSES**. Portanto a glicose é uma aldose.

Os **poli-hidroxicetonas** são os monossacarídeos que apresentam grupos cetonas ( $\text{-C(=O)-}$ ) e grupos hidroxilas ( $\text{-OH}$ ) na mesma cadeia hidrocarbônica, semelhantes à Frutose (Figura 4). A presença do grupo cetona determina a classificação dos monossacarídeos em **CETOSSES**.

Os monossacarídeos podem conter de 3 a 6 átomos de carbonos em sua estrutura molecular, podendo chegar a um máximo de 7 carbonos. Essa variação quanto ao número de carbonos gera uma subclassificação das aldoses e cetoses (Figura 5). Por exemplo: um monossacarídeo que contenha 5 carbonos e possua grupo aldeído é classificado como **Aldo-pentose** (= **Aldo-**de aldose, **pent** se refere a 5 carbonos na cadeia e sufixo **-ose** é a terminação usada para nomear carboidratos).



**Figura 5:** Classificação das estruturas dos monossacarídeos em aldoses e cetoses quanto ao número de carbonos na cadeia. **Fonte:** da autora, baseada em Tymoczko et al. (2011, p. 129).



## OBSERVAÇÃO

A letra **D**, nos nomes dos monossacarídeos (Figura 5), se refere à nomenclatura de isomeria ótica. Todos os monossacarídeos apresentam isomeria ótica, ou seja, conseguem desviar o plano da luz polarizada no sentido horário (para direita ou **D**estrogiro – **D**) ou anti-horário (para esquerda ou **L**evógiro – **L**). Os monossacarídeos reconhecidos pelas enzimas do nosso corpo são todos **D**estrogiros. Não entraremos nos detalhes deste tema em nossos estudos.

Os monossacarídeos mais importantes do ponto de vista nutricional são as hexoses: glicose, frutose e galactose (MCARDLE et al., 2011; NELSON e COX, 2011; CONN e STRUPF, 2004):

- **Glicose** – produzida pelas plantas através da fotossíntese. Serve de matéria-prima para produção dos demais carboidratos complexos, por exemplo, amido e celulose. A glicose é facilmente absorvida no intestino delgado, como todos os monossacarídeos. Após sua absorção, encontra-se livre na corrente sanguínea, sendo distribuída para todos os tecidos do corpo. A glicose é uma fonte de energia imediata para as células. É armazenada no fígado e músculos esqueléticos na forma glicogênio (polissacarídeo). Industrialmente é conhecida como dextrose, sendo obtida a partir da hidrólise amido (quebra das ligações glicosídicas para liberar as moléculas de glicoses).
- **Frutose** – monossacarídeo sintetizado pelas frutas. Encontra-se livre nas frutas e no mel. Também é encontrada em carboidratos complexos como sacarose, alguns oligossacarídeos e polissacarídeos. Nestes casos, a frutose está ligada quimicamente a outros monossacarídeos. Semelhante à glicose, também é facilmente absorvida no intestino delgado, mas, diferente da glicose, o seu destino é o fígado, em vias metabólicas específicas e na produção de energia.
- **Galactose** – monossacarídeo que não ocorre livre na natureza. No organismo, ela faz parte de vias metabólicas específicas com ponto de interligação à via metabólica da glicose. Nas glândulas mamárias dos mamíferos, a galactose se encontra disponível para síntese da Lactose quando se liga quimicamente à glicose.

## 1.2. DISSACARÍDEOS

Os dissacarídeos são carboidratos formados por duas unidades de monossacarídeos através de uma ligação química chamada de **ligação glicosídica**. Os dissacarídeos comumente encontrados em nossa alimentação são sacarose, maltose e lactose (MCARDLE et al., 2011; NELSON e COX, 2011; CONN e STRUPF, 2004):

- **Sacarose** – formada por uma ligação glicosídica entre uma glicose e uma frutose. Principais fontes de sacarose são a cana-de-açúcar, beterraba e mel. Os açúcares conhecidos como “açúcar de mesa” (refinados ou não refinados) também são sacaroses.
- **Maltose** – formada por uma ligação glicosídica entre duas moléculas de glicose. As principais fontes são beterraba, cereais e sementes em fase de germinação. Sementes germinadas produzem enzimas capazes de catalisar reações de quebra de polissacarídeos em açúcares menores como a maltose e glicose – um exemplo é o processo de produção do malte da cerveja através da germinação induzida do grão de cevada.
- **Lactose** – formada por uma ligação glicosídica entre galactose e glicose. A lactose é encontrada exclusivamente no leite sendo produzida naturalmente pelas glândulas mamárias dos mamíferos. É conhecida pelo termo “açúcar do leite”.

## PODER DE DOÇURA DOS SACARÍDEOS

Uma importante característica organoléptica (propriedades que podem ser percebidas pelos nossos sentidos) dos carboidratos é o seu sabor doce que é facilmente sentido pelos receptores existentes na ponta de nossas línguas. A diferença de doçura entre os tipos de carboidratos pode ser medida de acordo com uma escala, na qual a sacarose é considerada o padrão (grau de doçura padrão 100% ou poder de doçura relativa - grau 1,00). A Tabela 1 apresenta o grau de doçura relativa dos principais carboidratos e de outras substâncias não-carboidratos usadas como adoçantes. (MCARDLE et al., 2011). Observe que a frutose chega a quase o dobro de doçura da sacarose, enquanto o adoçante sucralose é 600 vezes mais doce do que a sacarose.

**Tabela 1:** Doçura relativa de monossacarídeos, dissacarídeos e de alguns adoçantes alternativos.

TIPO DE ADOÇANTE	SUBSTÂNCIA	DOÇURA RELATIVA
Açúcares	Lactose	0,2
	Maltose	0,4
	Glicose	0,7
	<b>Sacarose</b>	<b>1,0</b>
	Açúcar invertido	1,3
	Frutose	1,2 – 1,8

Açúcar do álcool	Sorbitol	0,6
	Manitol	0,6
	Xilitol	0,75
Adoçantes alternativos	Ciclamato	30
	Aspartame	200
	Sacarina	500
	Sucralose	600

Fonte: dados extraídos de McArdle et al. (2011). p.6. Quadro 1.2.

### 1.3. OLIGOSSACARÍDEOS

Os oligossacarídeos são carboidratos de estruturas intermediárias, com poucas unidades sacarídeas interligadas quimicamente por ligações glicosídicas. Por exemplo, algumas poucas glicoses interligadas podem formar a **maltodextrina** – um tipo de oligossacarídeos contendo de 3 a 20 unidades de glicoses.

Ex: **glicose – glicose – glicose – glicose – glicose --**

Alguns autores sugerem que os próprios dissacarídeos sejam também classificados como oligossacarídeos. Diferente dos dissacarídeos, a maioria dos oligossacarídeos de 3 ou mais unidades sacarídeas não ocorrem livres, mas ligados a outras estruturas moleculares de não-carboidratos, formando classes mistas de biomoléculas, como por exemplo as **glicoproteínas** – uma mistura de oligossacarídeo ligado lateralmente à estrutura química de uma proteína. Os oligossacarídeos mais conhecidos são a maltodextrina e a isomaltose, sendo este último um dissacarídeo. Vejamos os principais oligossacarídeos segundo Conn e Strupf (2004), McArdle et al. (2011) e Nelson e Cox (2011):

- **Maltodextrina** – formada através da hidrólise parcial da estrutura do amido (um polisacarídeo). Sua estrutura química contém entre 2 a 20 unidades de glicoses ligadas por ligações glicosídicas. A hidrólise pode ser feita industrialmente (pela hidrólise do amido de milho ou da fécula) ou ocorrer de forma natural (durante o processo de digestão do amido contido na alimentação). A maltodextrina comercial é um pó branco, facilmente solúvel em água e de fácil digestão e absorção pelo organismo. É bastante usada pela indústria de alimentos e em energéticos.

- **Isomaltose** – um tipo de dissacarídeo também considerado oligossacarídeo. É semelhante à maltose, mas diferindo apenas no tipo de ligação glicosídica entre as moléculas

de glicoses – enquanto a maltose possui ligação glicosídica do tipo  $\alpha(1 \rightarrow 4)$ , a isomaltose apresenta ligação glicosídica do tipo  $\alpha(1 \rightarrow 6)$ . *Veremos os detalhes sobre tipos de ligações glicosídicas nos tópicos mais adiante!*

## 1.4. POLISSACARÍDEOS

Os polissacarídeos são as estruturas com maiores pesos moleculares entre os carboidratos. Isso ocorre porque são formados por muitas unidades sacarídeas (monossacarídeos) ligadas por ligação glicosídica. Os polissacarídeos mais abundantes na natureza são o **amido** e a **celulose**, encontrados nos vegetais. O **glicogênio** é um polissacarídeo encontrado no fígado e músculos dos animais. Tanto o amido, quanto a celulose e o glicogênio são formados apenas por unidades de glicoses ligadas por ligações glicosídicas e podem conter milhares de unidades de glicoses. Vejamos algumas características dos principais polissacarídeos, de acordo com Conn e Strupf (2004), McArdle et al. (2011) e Nelson e Cox (2011):

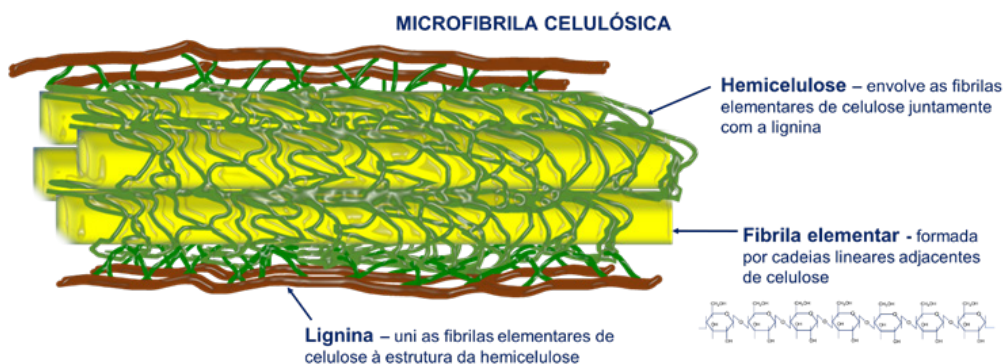
- **Amido** – substância granular formada por dois tipos polissacarídeos interligados, a **amilose** (polissacarídeo de estrutura linear formada por unidades de glicoses ligadas) e a **amilopectina** (polissacarídeo de estrutura ramificada também formada por unidades de glicoses ligadas). As duas estruturas juntas formam o grânulo de amido, uma forma de energia armazenada de células vegetais em sementes, caules e raízes das plantas. Fontes de amido: milho, batata, arroz, feijão, mandioca, trigo e outros cereais dos quais são feitas as farinhas para produção de massas e pão.
- **Glicogênio** – polissacarídeo ramificado semelhante à amilopectina do amido. No entanto, sua origem é animal, sendo sintetizado no fígado e nos músculos. Sua função é fornecer energia de reserva imediata para os animais, diferente do amido que funciona como reserva energética para os vegetais.
- **Celulose** – polissacarídeo fibroso diferente do amido que é granular, mas também formado por moléculas de glicoses. É responsável pela composição das fibras das paredes celulares das folhas, troncos, raízes, sementes e cascas das frutas. É uma dentre as moléculas orgânicas mais abundantes na terra. A celulose é uma fibra insolúvel que, durante a digestão, funciona aumentando o trânsito dos nutrientes não degradados através do intestino grosso. Isto reduz os riscos de contato do organismo com as toxinas dos alimentos não digeridos.

### POLISSACARÍDEOS FIBROSOS

Além da celulose, existem outros polissacarídeos fibrosos que são classificados, conforme a sua afinidade por água, em **fibras hidrossolúveis** (gomas, pectinas e inulina) e **fibras insolúveis** em água (celulose e hemicelulose). Veja os detalhes de cada tipo, baseados em Conn e Strupf

(2004), Mcardle et al. (2011), Nelson e Cox (2011), Tymoczko, Berg e Stryer (2011), Capriles e Arêas (2012), Canteri et al. (2012) e Dossiê Gomas (2015):

- **Pectina** – polissacarídeo hidrossolúvel com capacidade *aglutinante*. Formado pelos monossacarídeos arabinose e galactose, e a maior parte pelo ácido galacturônico. Ela forma um gel em contato com o açúcar e com ácidos. É encontrada nas cascas das frutas, como das maçãs, laranja e limão. A pectina permite melhor digestão e absorção dos nutrientes devido a sua capacidade de lentificar o trânsito gastrointestinal dos alimentos ingeridos.
- **Goma** – polissacarídeo hidrossolúvel que produz efeitos de *gelatinização* ou *espessamento*. É utilizada como aditivo em alimentos industrializados. Existem vários tipos de gomas e muitas são encontradas nas sementes e nos exsudados das plantas (líquidos orgânicos liberados pelas membranas celulares nas paredes vegetais), mas podem ser encontradas, também, em algas marinhas ou serem produzidas por microrganismos. Exemplos: Goma-arábica (constituída por arabinose, galactose, ácido glicurônico e ramnose) e a goma guar (constituída por manose e galactose).
- **Inulina** – polissacarídeo hidrossolúvel formado por uma cadeia de frutoses. Está presente em frutas e vegetais, como banana, chicória, tupinambos, cebola, alho, alho-poró e trigo. Sua extração em escala industrial é feita a partir da chicória. No trato gastrointestinal, a inulina é fermentada pela microbiota intestinal, estimulando o crescimento e atividade bacteriana benéficas ao organismo. Esta propriedade a classifica como um ingrediente alimentar *prebiótico*.
- **Hemicelulose** - polissacarídeo insolúvel em água constituído por monossacarídeos de xiloses no lugar de glicoses. Em conjunto com a celulose, forma as paredes das células vegetais – ou fibras vegetais. Tais fibras de celulose e hemicelulose são revestidas por uma substância não-carboidrato conhecida por *lignina* (Figura 6), a qual serve para unir a celulose à hemicelulose, conferindo rigidez e impermeabilização às paredes celulares



**Figura 6:** Representação esquemática de uma microfibrila celulósica da parede celular vegetal.

**Fonte:** da autora, baseada em Carvalho et al. (2009).

De uma forma geral, as fibras dietéticas de carboidratos ajudam no funcionamento gastroin-

testinal. Elas exercem uma ação de limpeza sobre as células da parede intestinal, ajudando a arrastar as toxinas, bem como reduzindo o “trânsito intestinal”. A maioria dos alimentos fibrosos contém mais fibras insolúveis do que fibras solúveis. As fibras hidrossolúveis conferem a sensação de saciedade, devido à capacidade espessante e de formação de géis em meio ácido, enquanto as fibras insolúveis em água permanecem intactas até o final do processo, mas ajudam as células do intestino grosso a reabsorverem a água dos resíduos alimentares, reduzindo o tempo de trânsito dos resíduos alimentares no intestino (MCARDLE et al., 2011; TYMOCZKO, BERG e STRYER, 2011; CAPRILES e ARÊAS, 2012; CANTERI et al., 2012; BERNAUD e RODRIGUES, 2013).

## 2. FORMAÇÃO DAS ESTRUTURAS DOS CARBOIDRATOS COMPLEXOS

---

Os carboidratos complexos (dissacarídeos, oligossacarídeos e polissacarídeos) são formados pela união química entre monossacarídeos, através de uma ligação covalente conhecida por **ligação glicosídica**. São estas ligações químicas que precisam ser quebradas (hidrolisadas) durante a digestão dos carboidratos de nossa dieta. Mas, antes de explicarmos como ocorre a hidrólise dos nutrientes, precisamos que você entenda, primeiramente, como estas ligações glicosídicas são formadas na natureza. Vejamos nos próximos tópicos!

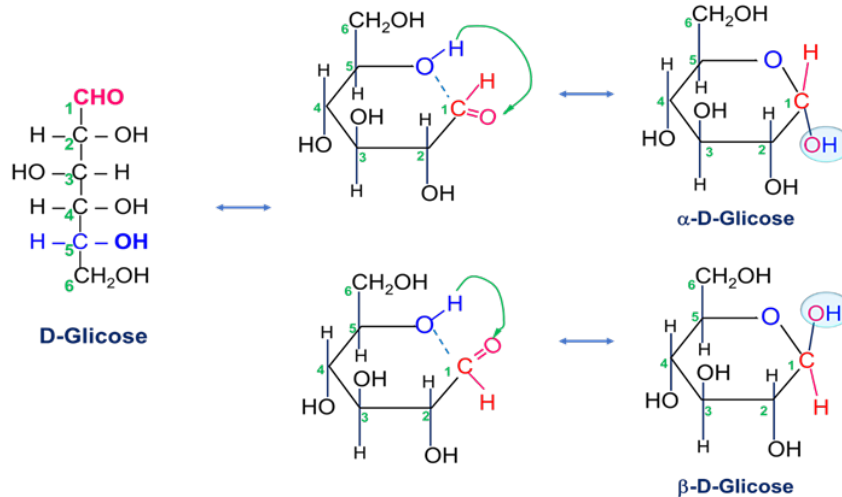
### 2.1. CICLIZAÇÃO DAS CADEIAS DOS MONOSSACARÍDEOS

Para que um carboidrato complexo possa ser formado, é necessário que as unidades monossacarídeas formadora de sua estrutura passem, primeiramente, por um fenômeno químico natural chamado de **ciclização**. Durante o fenômeno de ciclização, a cadeia carbônica aberta de um monossacarídeo sofre uma reação química intramolecular (entre os grupos funcionais de sua própria cadeia molecular), fazendo com que suas extremidades sejam interligadas. Em outras palavras, o monossacarídeo deixa de ter uma estrutura molecular com cadeia carbônica linear (aberta), torna-se estrutura cíclica (fechada). O fenômeno de ciclização resulta na formação de duas estruturas isômeras do monossacarídeo. Veja no exemplo da ciclização da glicose (Figura 7):

- **CICLIZAÇÃO DA ESTRUTURA MOLECULAR DA GLICOSE**

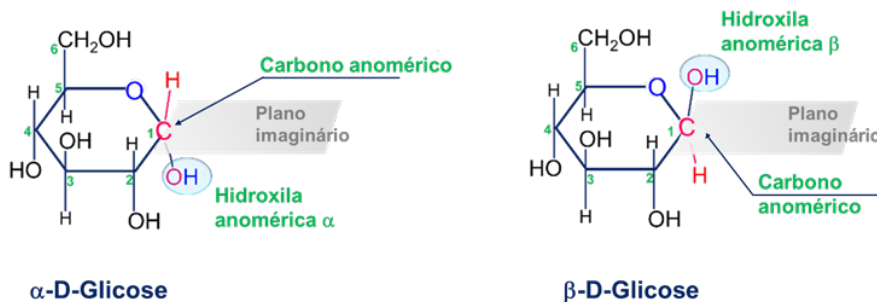
A afinidade química entre **aldeído** (CHO) e **hidroxila** (-OH) faz com que a cadeia de glicose se feche. O fenômeno ocorre em etapas. Primeiro, a cadeia se curva (dobramento da cadeia

carbônica), fazendo com que os grupos com afinidades químicas se encontrem. Depois, os grupos com afinidade reagem ligando as extremidades. Como resultado, surge a cadeia fechada – uma estrutura geométrica de seis lados (Figura 7).



**Figura 7:** Ciclicação da molécula de glicose gerando duas novas estruturas:  $\alpha$ -glicose e  $\beta$ -glicose. **Fonte:** da autora.

Dependendo da posição do grupo aldeído no momento do fechamento da cadeia, haverá a probabilidade de formação de duas estruturas isômeras, chamadas de **anômeros**. Veja que, no caso da glicose, existe a probabilidade de formação de qualquer um dos seguintes anômeros:  $\alpha$ -D-Glicose ou  $\beta$ -D-Glicose (Figura 8).



**Figura 8:** Estruturas anoméricas  $\alpha$  e  $\beta$  da D-glicose. **Fonte:** da autora.

Quem determina se o anômero é alfa ( $\alpha$ ) ou beta ( $\beta$ ) é a posição da hidroxila (OH) ligada ao **carbono anomérico** (carbono responsável pelo fechamento da cadeia). Na glicose, o anomérico é o carbono nº 1, como mostra na Figura 8.

- No anômero  **$\alpha$ -D-Glicose** a hidroxila (OH) anomérica fica na posição para baixo do plano da estrutura molecular.
- No anômero  **$\beta$ -D-Glicose** a hidroxila (OH) anomérica fica na posição para cima do plano da estrutura molecular.

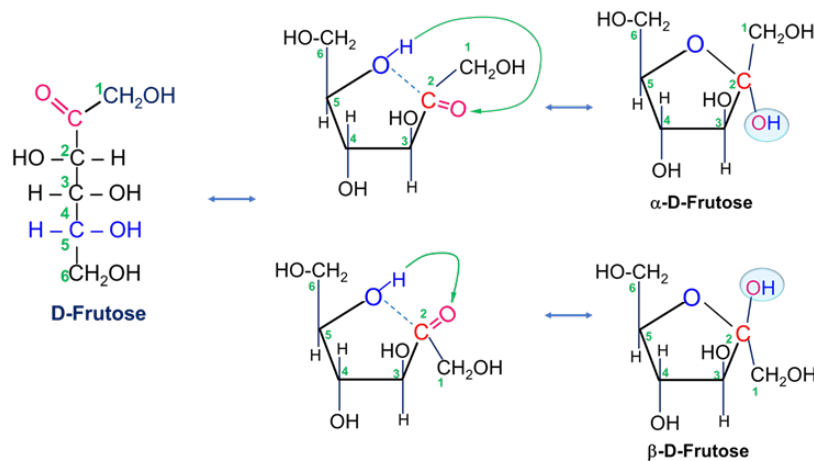
Uma única molécula de glicose pode fechar a sua cadeia, resultando em única estrutura fechada, que pode ser um anômero alfa ou beta. Duas moléculas de glicose têm a probabilidade de formar as duas estruturas, uma alfa e a outra beta. Se existirem 100 moléculas de glicoses, um percentual se transforma em anômeros  $\alpha$ -glicoses, e outro percentual em anômeros  $\beta$ -glicoses. Diferentes anômeros resultam na formação de ligações químicas distintas. É por isso que na natureza existe uma variedade de carboidratos, formados unicamente por moléculas de glicoses.

Todos os monossacarídeos são capazes de fechar as suas cadeias carbônicas, podendo gerar **anômeros alfa ( $\alpha$ ) e beta ( $\beta$ )**. O carbono que fecha a cadeia é chamado de **carbono anomérico** e a hidroxila ligada a ele também é referida como **hidroxila anomérica** (Figura 8).

O fenômeno da ciclização ocorre com a maioria dos monossacarídeos na natureza, sendo responsável pela existência de uma variedade de carboidratos complexos. Vejamos o exemplo da ciclização da frutose (uma ceto-hexose), no próximo tópico.

#### • CICLIZAÇÃO DA ESTRUTURA MOLECULAR DA FRUTOSE

A Frutose também pode gerar dois anômeros -  **$\alpha$ -frutose** e  **$\beta$ -frutose**, mas, neste caso, as estruturas ciclizadas apresentam apenas 5 lados (Figura 9). Os dois grupos  $-\text{CH}_2\text{OH}$  dos respectivos carbonos 1 e 6 da frutose ficaram fora da cadeia fechada. Isto se deve à presença do grupo cetona que não fica na extremidade de sua cadeia carbônica. Desta forma, a ciclização reduz o tamanho da cadeia fechada de 6 para 5 lados:



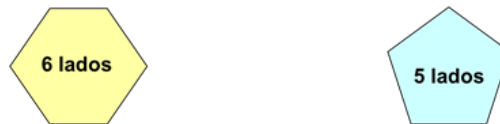
**Figura 9:** Ciclização da frutose com formação dos anômeros:  $\alpha$ -frutose e  $\beta$ -frutose.

Fonte: da autora.

Além disso, as hidroxilas dos anômeros de frutose (alfa e beta) ficam ligados ao carbono 2 da cadeia e não ao carbono 1, como acontece nos anômeros de glicose. Isso ocorre porque a natureza escolhe as formas estruturais mais estáveis, para garantir a estabilidade do composto.

A natureza selecionou duas possibilidades de estruturas cíclicas estáveis para formar anô-

meros de monossacarídeos: as cadeias de 5 ou de 6 lados (Figura 10). Glicoses, galactoses e manoses formam anômeros de 6 lados, enquanto frutose e ribose formam anômeros de 5 lados.



**Figura 10:** Possíveis arranjos estruturais cíclicos dos monossacarídeos: 6 lados e 5 lados

**Fonte:** da autora.

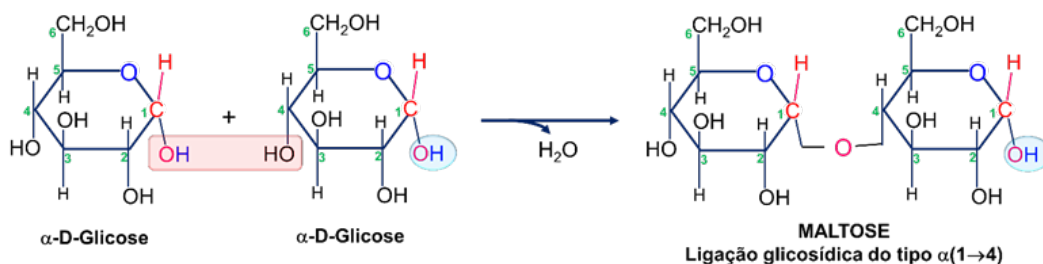
**Mas por que é importante saber tudo isso?** As ligações glicosídicas dos carboidratos complexos (dissacarídeos, oligossacarídeos e polissacarídeos) dependem dessa geometria molecular. Durante o processo de digestão, tais estruturas irão requerer enzimas específicas para cada tipo de anômeros ligados quimicamente. Daí a importância de entendermos como são formadas as ligações glicosídicas a partir dos anômeros gerados na ciclização dos monossacarídeos.

## 2.2. FORMAÇÃO DA LIGAÇÃO GLICOSÍDICA - SÍNTESE POR DESIDRATAÇÃO

A **Ligação Glicosídica** é formada quando dois ou mais monossacarídeos ciclizados (anômeros) se unem através de uma reação de síntese por desidratação. As estruturas anômeras alfa- $\alpha$  ou beta- $\beta$  são bastante reativas devido à presença das hidroxilas anoméricas. Quando a hidroxila anomérica de um dos monossacarídeos reage com qualquer uma das hidroxilas de um outro monossacarídeo, ocorre a ligação glicosídica - um tipo específico de ligação covalente entre monossacarídeos ciclizados. Veja as reações para formação dos dissacarídeos, a seguir:

### MALTOSE

Dissacarídeo formado por uma ligação glicosídica do tipo  $\alpha(1\rightarrow4)$  entre duas glicoses:



**Figura 11:** Formação da ligação glicosídica do tipo  $\alpha(1\rightarrow4)$  da maltose. **Fonte:** da autora.



## OBSERVAÇÃO

**Lembre-se!** Hidroxilas anoméricas são aquelas ligadas aos carbonos que fazem parte do fechamento da cadeia para formar os anômeros (alfa ou beta). Hidroxilas dos carbonos que não participaram do fechamento da cadeia não recebem o nome de anoméricas, eles estão sempre na mesma posição, na estrutura química, diferente das anoméricas que podem ser **alfa** ou **beta**.

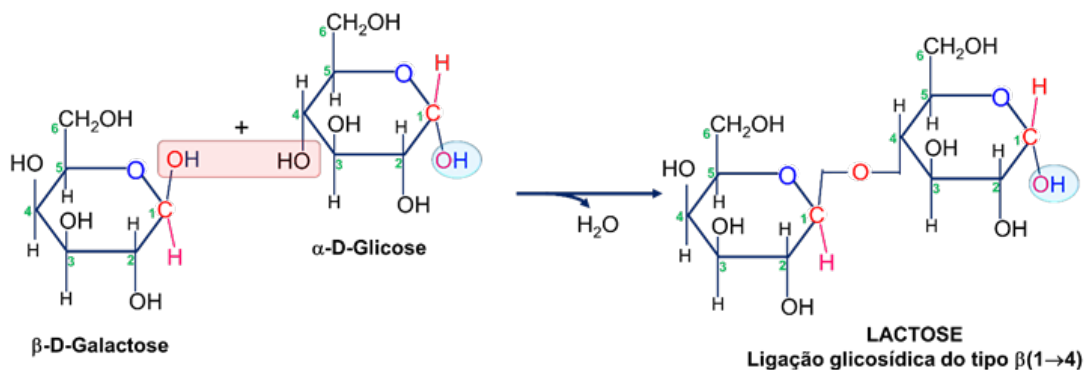
Durante a síntese da Maltose (Figura 11), uma hidroxila anomérica (-OH do carbono n° 1 da  $\alpha$ -D-glicose) reage com outra hidroxila não anomérica (-OH pertencente ao carbono n° 4 de outro anômero de  $\alpha$ -D-glicose). A reação de síntese da Maltose resulta na perda de uma molécula água (H<sub>2</sub>O), equivalente um átomo de oxigênio e dois de hidrogênio das hidroxilas que participaram da reação, como mostra a Figura 11. Um dos oxigênios permanece entre os anômeros, fazendo a ligação glicosídica do tipo  $\alpha(1 \rightarrow 4)$  da maltose.

**O que significa tipo  $\alpha(1 \rightarrow 4)$ ?** “ $\alpha$ ” se refere a hidroxila anomérica na posição alfa, enquanto “(1  $\rightarrow$  4)” corresponde à ligação que parte do carbono 1, de uma  $\alpha$ -D-glicose, ao carbono 4 de outra  $\alpha$ -D-glicose.

RESUMINDO: a reação de síntese por desidratação une dois monossacarídeos de cadeias fechadas (anômeros), resultando na perda de uma molécula de água para formar a ligação glicosídica, que é específica – depende da posição das hidroxilas na cadeia carbônica. Vejamos a síntese por desidratação de outros dissacarídeos:

## LACTOSE

Dissacarídeo formado por uma ligação glicosídica do tipo  $\beta(1 \rightarrow 4)$  entre o anômero  $\beta$ -D-galactose e o anômero  $\alpha$ - ou  $\beta$ -D-glicose. Observe, na Figura 12, que tanto faz a glicose ser alfa ou beta, pois não envolve a sua hidroxila anomérica que continua livre após a reação. Isto também pode ser verificado na formação da maltose que mostramos anteriormente.

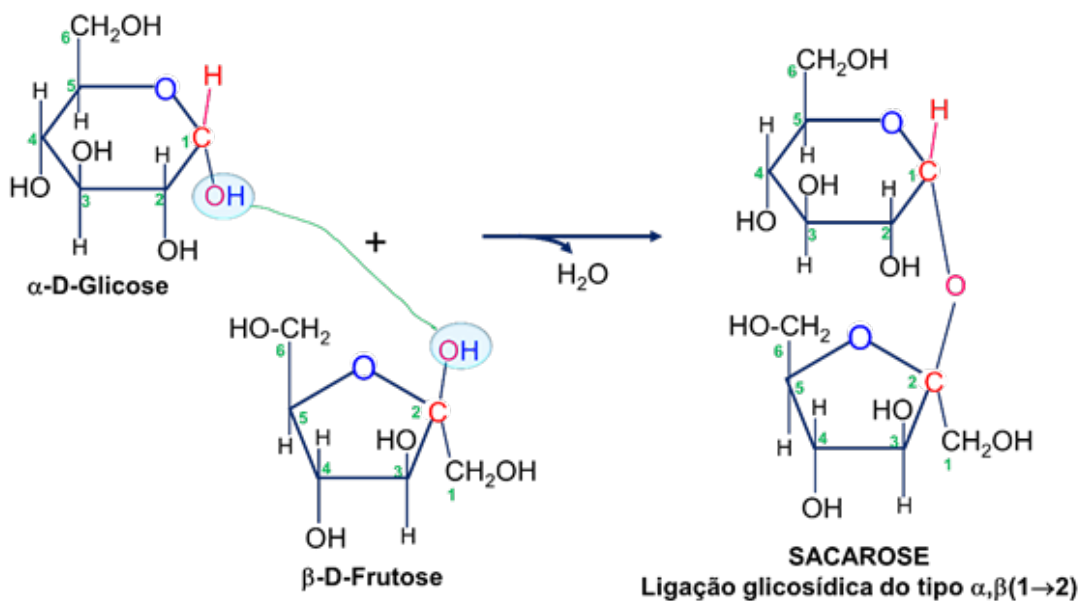


**Figura 12:** Formação da ligação glicosídica do tipo  $\beta(1 \rightarrow 4)$  da lactose. **Fonte:** da autora.

Para formação da lactose (Figura 12), a hidroxila anomérica da  $\beta$ -D-galactose (-OH ligada na posição beta do carbono 1 do anômero  $\beta$ -D-galactose) reage com a hidroxila não anomérica da  $\alpha$ -D-glicose (-OH do carbono 4 da  $\alpha$ -D-glicose). O resultado é a formação da ligação glicosídica do tipo  $\beta(1 \rightarrow 4)$ .

## SACAROSE

Dissacarídeo formado por uma ligação glicosídica do tipo  $\alpha,\beta(1 \rightarrow 2)$  entre uma hidroxila anomérica da  $\alpha$ -D-glicose e outra hidroxila anomérica da  $\beta$ -D-frutose. Observe que, neste caso, as duas hidroxilas são anoméricas, por isso que a ligação glicosídica é do tipo alfa e beta (Figura 13).



**Figura 13:** formação da ligação glicosídica do tipo  $\alpha,\beta(1 \rightarrow 2)$  da sacarose.

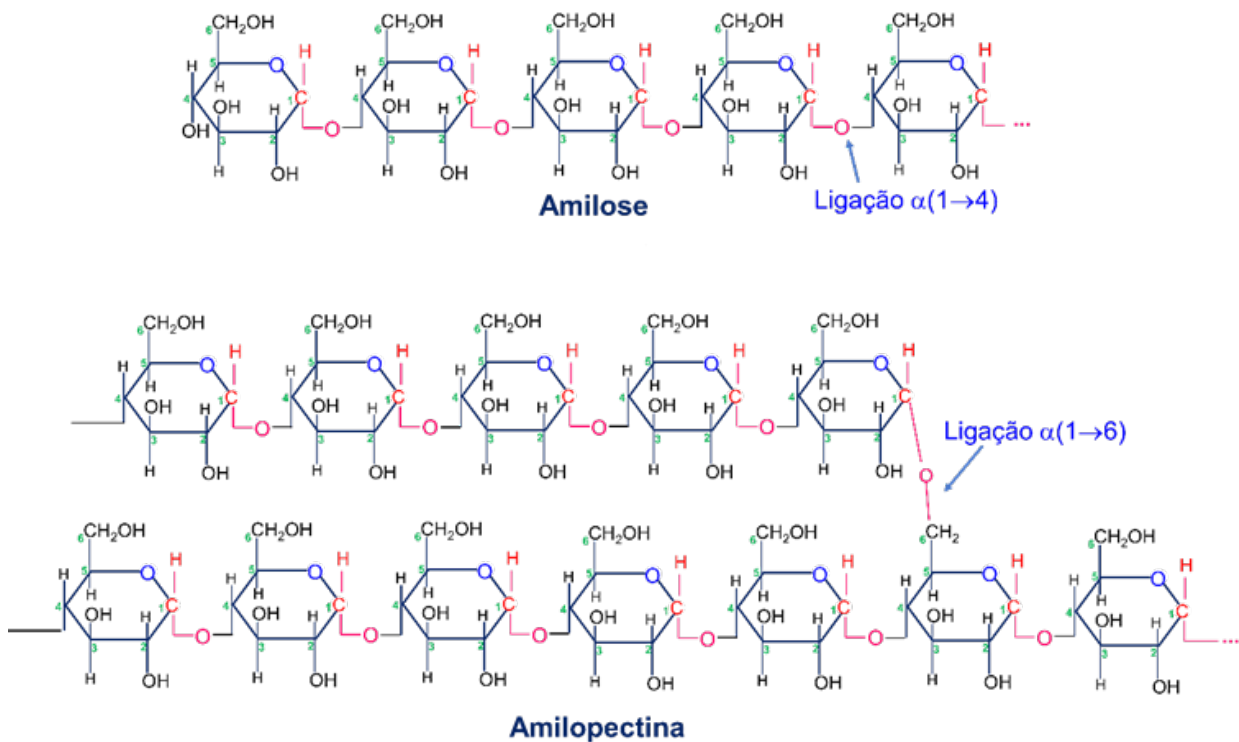
Fonte: da autora.

O detalhe, na síntese da sacarose, é que a frutose (uma cetose) fecha a sua cadeia no carbono 2 (carbono anomérico) deixando o carbono nº1 (carbono não anomérico) fora da estrutura cíclica.

## Estrutura químicas dos principais polissacarídeos

### AMIDO

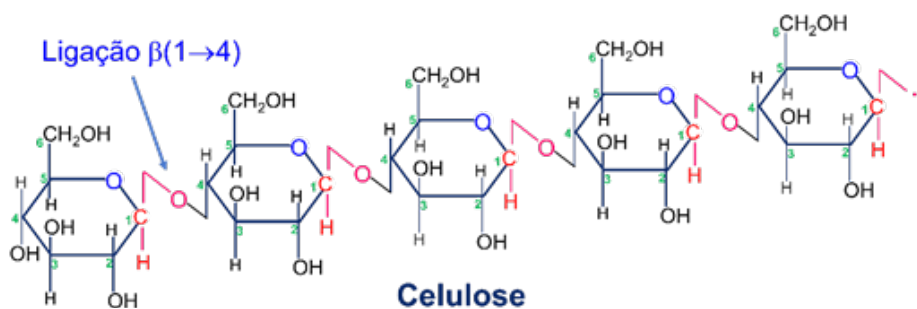
Constituído por dois tipos de estruturas polissacarídeas: **amilose** e **amilopectina**. Na **amilose**, as  $\alpha$ -D-glicoses formam ligações glicosídicas do tipo  $\alpha(1 \rightarrow 4)$ , enquanto na **amilopectina**, as  $\alpha$ -D-glicoses formam ligações glicosídicas dos tipos  $\alpha(1 \rightarrow 4)$  e  $\alpha(1 \rightarrow 6)$  (Figura 14).



**Figura 14:** Formação da ligação glicosídica do tipo  $\alpha(1 \rightarrow 4)$  e  $\alpha(1 \rightarrow 6)$  nos polissacarídeos constituintes do amido: amilose e amilopectina. **Fonte:** da autora.

### CELULOSE

É um polissacarídeo formado por  $\beta$ -D-glicoses em ligações glicosídicas do tipo  $\beta(1 \rightarrow 4)$ .



**Figura 15:** Formação da ligação glicosídica do tipo  $\beta(1 \rightarrow 4)$  da celulose. **Fonte:** da autora.

## GLICOGÊNIO

Polissacarídeo formado por ligações glicosídicas dos tipos  $\alpha(1 \rightarrow 4)$  e  $\alpha(1 \rightarrow 6)$  entre  $\alpha$ -D-glicoses, **semelhante à amilopectina** do amido. O que o diferencia do amido é a quantidade de ramificações na cadeia formadas por ligações  $\alpha(1 \rightarrow 6)$ .

O Quadro 1 apresenta os principais carboidratos com seus respectivos tipos de ligações glicosídicas e algumas informações relevantes.

Quadro 1: Os principais carboidratos e suas respectivas características, tipos de ligações e fontes.

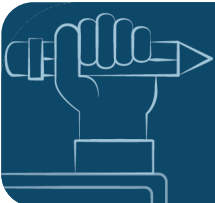
POLISSACARÍDEOS	Composto	Unidades sacarídeas formadoras	Tipo de ligação glicosídica	Principais Fontes
	AMIDO (amilose + amilopectina)	Moléculas de glicoses	$\alpha(1 \rightarrow 4)$ na amilose $\alpha(1 \rightarrow 4)$ e $\alpha(1 \rightarrow 6)$ na amilopectina	Vegetais, batata, arroz, trigo, milho etc.
	GLICOGÊNIO		$\alpha(1 \rightarrow 4)$ e $\alpha(1 \rightarrow 6)$	Reserva de energia animal nos músculos e fígado
	CELULOSE (Fibra não solúvel)		$\beta(1 \rightarrow 4)$	Paredes celulares das plantas
	HEMICELULOSE (Fibra não solúvel)	Xiloses + outras pentoses e ácidos urônicos.	$\beta(1 \rightarrow 4)$ Cadeias lineares e ramificadas	Cascas de frutas farelo de trigo, cereais inteiros, pães integrais, feijão, folhosos etc
	PECTINA (Fibra solúvel)	Ácidos galacturônicos, ramnoses, arabinoses e galactoses.	$\beta(1 \rightarrow 4)$ Cadeias ramificadas	Aveias, legumes, cevadas, arroz integral, ervilhas, cenouras, psílio e várias frutas
	GOMAS (Fibra solúvel)	<b>Goma Arábica</b> - D-galactose, L-arabinose, L-ramnose + alguns ácidos derivados e glicoproteínas <b>Goma guar</b> - Manoses e galactoses	$\beta(1 \rightarrow 3)$ e $\beta(1 \rightarrow 4)$ Cadeias lineares formam soluções viscosas; Cadeias ramificadas formam géis.	

OLIGOSSACARÍDEOS	DEXTRINA	3 a 15 unidade de glicoses	$\alpha(1\rightarrow 4)$	Sementes. Resultante da modificação da amilopectina.
	MALTODEXTRINA	Maltoses + dextrinas	$\alpha(1\rightarrow 4)$	Resultante da hidrólise do amido
	SACAROSE	Glicose + frutose	$\alpha,\beta(1\rightarrow 2)$	Cana-de-açúcar, frutas e beterraba.
	LACTOSE	Galactose + glicose	$\beta(1\rightarrow 4)$	Leite e derivados
	MALTOSE	Glicose + glicose	$\alpha(1\rightarrow 4)$	Beterraba, cereais, sementes em germinação.
	ISOMALTOSE	Glicose + glicose	$\alpha(1\rightarrow 6)$	Produzido a partir da sacarose da Beterraba
MONOSSACARÍDEOS	GLICOSE	Glicose	-	No sangue Nos alimentos na forma ligada.
	FRUTOSE	Frutose	-	Frutas
	GALACTOSE	galactose	-	Leite e derivados

Fonte: informações extraídas de Conn e Strupf (2004), McArdle et al. (2011) e Nelson e Cox (2011).

### 3. HIDRÓLISE DE CARBOIDRATOS - DIGESTÃO

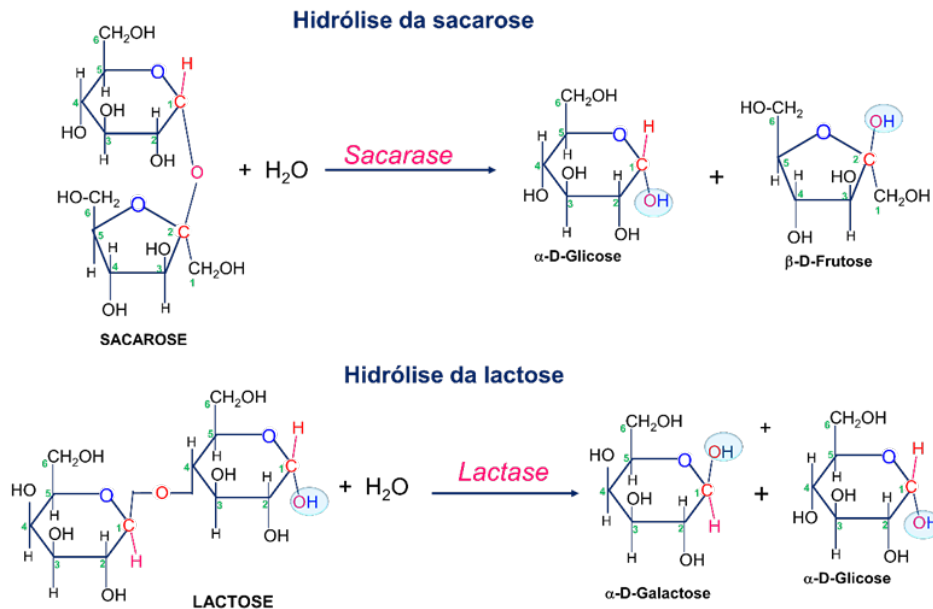
Durante o processo de digestão dos nutrientes, ocorre uma reação química chamada de **hidrólise**. A reação de hidrólise é o contrário da síntese por desidratação, mas não é, simplesmente, o sentido inverso da reação síntese, pois cada tipo de reação precisa de uma enzima específica. No caso das reações de hidrólise, elas irão requerer as enzimas do tipo **hidrolase**. Enzimas são biocatalisadores naturais que aceleram as reações químicas no organismo de todos os seres vivos.



#### OBSERVAÇÃO

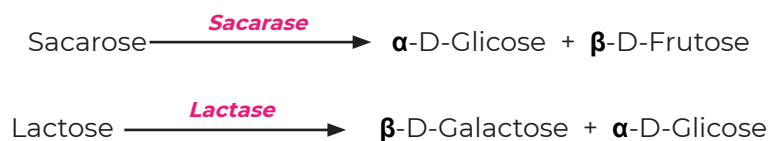
No capítulo sobre **enzimas**, contaremos mais detalhes sobre esse tipo de biomoléculas!

A **hidrólise** é a reação química entre um composto e uma ou mais moléculas de água, em presença da enzima específica (biocatalisador da reação). Quando um dissacarídeo é submetido à hidrólise, a sua ligação glicosídica é quebrada (clivada), liberando os monossacarídeos (os anômeros de origem) como produtos da reação (Figura 16):



**Figura 16:** Reações de hidrólise da sacarose e da lactose. **Fonte:** da autora.

Na hidrólise da sacarose, uma molécula de água reage com sua ligação glicosídica em presença da enzima *sacarase*; assim como na lactose, a reação ocorre em presença da *lactase*. Com a quebra da ligação, os átomos de oxigênio e hidrogênios da molécula H<sub>2</sub>O serão incorporados às estruturas dos monossacarídeos livres, os quais voltarão à sua condição de anômeros de origem:



Durante a digestão, todos os carboidratos que contêm mais de uma unidade sacarídea (disacarídeos, oligossacarídeos e polissacarídeos) podem sofrer reações de hidrólise no organismo. As exceções são para os carboidratos não digeríveis (fibras não digeríveis), como por exemplo a celulose, e para os carboidratos cujas enzimas não são produzidas (ou produzidas de forma ineficientes) pelo organismo de pessoas intolerantes a carboidratos, por exemplo, na intolerância à lactose.

Já os monossacarídeos (glicose, galactose ou frutose) são absorvidos diretamente pelo organismo, pois são as unidades elementares dos carboidratos.

Cada carboidrato precisará de uma enzima biocatalisadora específica ao seu tipo de ligação

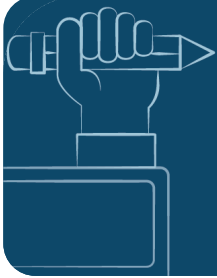
(Quadro 2). Durante a digestão, cada enzima é produzida e liberada em um local específico dentro do sistema digestório e atuará em um carboidrato específico. Por exemplo:

- *alfa-amilase salivar* atua na boca como biocatalisadora da hidrólise do amido.
- *alfa-amilase pancreática* atua no duodeno como biocatalisadora da hidrólise dos resíduos de amido ainda não digeridos.
- *lactase, maltase, sacarase* atuam no intestino delgado como biocatalisadoras de hidrólises dos respectivos dissacarídeos, lactose, maltose e sacarose.
- *isomaltase, dextrinases,  $\alpha(1 \rightarrow 6)$  glicosidase* atuam no intestino delgado como biocatalisadoras de hidrólises de carboidratos ramificados ou com ligações do tipo  $\alpha(1 \rightarrow 6)$ .

Quadro 2: Principais enzimas hidrolases para digestão dos carboidratos.

Carboidrato	Tipo de ligação glicosídica	Tipo de enzima hidrolase (local de produção)	Local da hidrólise	Produtos liberados
<b>Amido</b> (Amiloses e Amilopectinas)	$\alpha(1 \rightarrow 4)$	<i><math>\alpha</math>-amilase salivar</i> (glândulas salivares)	Boca	Maltose e resíduos ramificados
		<i><math>\alpha</math>-amilase pancreática</i> (pâncreas)	Duodeno	Glicoses, maltoses e maltodextrinas
	$\alpha(1 \rightarrow 6)$	<i><math>\alpha(1 \rightarrow 6)</math> glicosidase</i> (intestino)	Intestino delgado	Glicoses e maltoses
<b>Celulose</b> e demais fibras não-solúveis	$\beta(1 \rightarrow 4)$ e outras ligações químicas	<b>NÃO OCORRE HIDRÓLISE NO ORGANISMO</b>		
<b>Sacarose</b> (glicose + frutose)	$\alpha, \beta(1 \rightarrow 2)$	<i>Sacarase</i> (intestino)	Intestino delgado	Glicose e frutose
<b>Maltose</b> (glicose + glicose)	$\alpha(1 \rightarrow 4)$	<i>Maltase</i> (intestino)		Glicoses
<b>Lactose</b> (galactose + glicose)	$\beta(1 \rightarrow 4)$	<i>Lactase</i> (galactoseidase) (intestino)		Galactose e glicose
<b>Dextrina</b> e Resíduos ramificados do amido	$\alpha(1 \rightarrow 4)$ e $\alpha(1 \rightarrow 6)$	<i>Dextrinases <math>\alpha(1 \rightarrow 6)</math> glicosidase</i> (intestino)		Glicoses e maltoses
<b>Maltodextrina</b>	$\alpha(1 \rightarrow 4)$	<i><math>\alpha</math>-amilase pancreática</i> (pâncreas) Dextrinase (intestino)		Glicoses
<b>Isomaltose</b>	$\alpha(1 \rightarrow 6)$	<i>Isomaltase</i> (intestino)		Glicoses

Fonte: informações extraídas de Conn e Strupf (2004), McArdle et al. (2011) e Nelson e Cox (2011).



### OBSERVAÇÃO

Todos os monossacarídeos já se encontram em suas formas livres que podem ser absorvidas pelo organismo, ou seja, não precisam ser hidrolisados por não haver ligação glicosídica para ser quebrada durante a digestão.

## 4. IMPORTÂNCIA DOS CARBOIDRATOS NO NOSSO ORGANISMO

---

**Por que os carboidratos são tão importantes para o nosso organismo?** O organismo prioriza o uso de glicose como fonte de energia para os processos vitais, ou seja, ela fornece a maior parte da energia necessária às células para realizarmos nossas funções fisiológicas e atividades diárias. O sistema nervoso central necessita de glicose como fonte de energia. O cérebro prioriza a glicose como fonte de energia.

A ingestão diária de carboidrato, de forma equilibrada, mantém as reservas de glicogênio hepático e musculares abastecidos. No entanto, como tais reservas são limitadas em nosso corpo, um consumo de carboidratos além de nossa capacidade de armazená-lo ou utilizá-lo imediatamente, pode acionar uma rota alternativa de armazenamento dos carboidratos na forma de gordura.

A ingestão de carboidratos também preserva as proteínas dos tecidos, pois uma escassez de glicose, por exemplo, uma dieta de restrição de carboidratos pode desencadear o uso de alguns aminoácidos para sintetizar moléculas de glicose – processo conhecido por gliconeogênese.

O nível baixo de glicose também pode causar a oxidação anormal das gorduras, resultando em um catabolismo incompleto dos ácidos graxos com produção de corpos cetônicos em excesso. Tais substâncias, em níveis elevados, são prejudiciais ao organismo.

## PROTEÍNAS

As proteínas são biomoléculas fundamentais ao organismo. Constituem a base estrutural de todos os tecidos e órgão. São as macromoléculas mais importantes das células. Elas conferem a cada tipo de tecido funcionalidades fisiológicas e metabólicas específicas, como a contração muscular, executada pelas proteínas actina e miosina; ou o processo de hidrólise, que ocorre em presença de proteínas biocatalisadoras (as enzimas). As proteínas são responsáveis por mais de 50% do peso seco de muitos organismos. A sua estrutura complexa pode conter centenas, milhares ou milhões de aminoácidos interligados por ligações peptídicas, mas somente **20 tipos de aminoácidos** (Quadro 3) são usados, em variadas combinações e sequências, para formar todas as proteínas em todas as espécies, com poucas exceções. (MAUGHAN E GLEESON, 2007, MCARDLE et al., 2011; NELSON e COX, 2011; TYMOCZKO, BERG e STRYER, 2011).

**Quadro 3:** Os vinte tipos de aminoácidos que compõem as proteínas.

Aminoácidos essenciais	Não essencial
Fenilalanina (Phe)	Arginina (Arg)
Histidina (Hys)	Alanina (Ala)
Isoleucina (Ile)	Asparagina (Asn)
Leucina (Leu)	Aspartato (Asp)
Lisina (Lys)	Cisteína (Cys)
Metionina (Met)	Glutamato (Glu)
Treonina (Thr)	Glutamina (Gln)
Triptofano (Trp)	Glicina (Gly)
Valina (Val)	Prolina (Pro)
	Serina (Ser)
	Tirosina (Tyr)

**Fonte:** informações extraídas de Tymoczko, Berg e Stryer (2011).

Enquanto a maioria dos microrganismos conseguem sintetizar todos os 20 tipos de aminoácidos distintos, os humanos não são capazes de sintetizar 9 deles, conhecidos por **aminoácidos essenciais** – aqueles que precisamos obter através da dieta por não conseguirmos sintetizá-los. Os demais aminoácidos são classificados como **aminoácidos não essenciais** – aminoácidos que podemos sintetizar em nosso organismo.

O fato é que os aminoácidos não essenciais também dependem da presença dos essenciais para a sua síntese, por isso é fundamental ingerirmos todos os tipos de aminoácidos através da alimentação diária. Além disso, alguns tipos de aminoácidos estão, particularmente, ligados a condições fisiológicas específicas para serem classificados como essencial ou não, por exemplo, **histidina** e **arginina** podem ser sintetizados por adultos jovens, mas os lactentes não podem sintetizar a histidina, enquanto as crianças e idosos não conseguem sintetizar arginina de forma eficiente (TYMOCZKO, BERG e STRYER, 2011, MCARDLE *et al.*, 2011).

As fontes de proteínas consideradas completas ou **“proteínas de alta qualidade”** são aquelas que contêm todos os aminoácidos essenciais, em quantidade e a relação corretas de aminoácidos para manutenção do organismo humano. São fontes de alta qualidade: ovos, leite, carnes, peixes e aves. As fontes consideradas incompletas ou **“proteínas de baixa qualidade”**, não contêm um ou mais aminoácidos essenciais. São as proteínas de origem vegetal. Uma dieta pobre em quantidade e composição correta de todos os aminoácidos necessários, pode resultar em desnutrição proteica. No entanto, a ingestão de uma grande variedade e quantidade de alimentos de origem vegetal (cereais, frutas e vegetais) pode resultar no fornecimento de todos os aminoácidos essenciais e necessários ao funcionamento do organismo (MCARDLE *et al.*, 2011).

As proteínas não são somente as mais abundantes no organismo, mas também as mais versáteis em funções intrínsecas, pois atuam como:

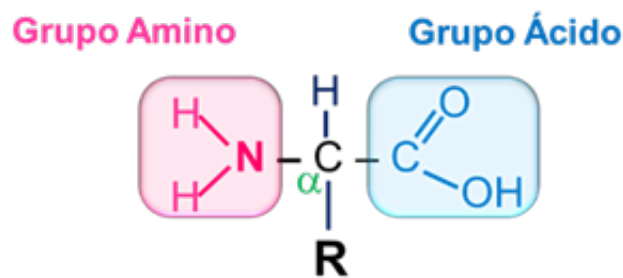
- **Enzimas** – biocatalisadores em reações metabólicas.
- **Hormônios** –efeitos fisiológicos de controle metabólico de órgão e tecidos.
- **Estrutura tecidual** – compõem estrutura de tecidos.
- **Transportadoras** – transporte de substâncias através da corrente sanguínea.
- **Unidades motoras** – na contração muscular.
- **Coagulação sanguínea** – na formação de coágulos
- **Defesa** – como inibidores enzimáticos em vegetais, venenos em anfíbios, anticorpos em mamíferos, antibióticos em microrganismos.

As funções e propriedades bioquímicas das proteínas são dependentes do seu nível de organização estrutural, a qual depende do sequenciamento dos aminoácidos, específicos na cadeia proteica e ligados por ligação peptídica. Vejamos neste capítulo o que são os aminoácidos e como eles se ligam para formar as estruturas tridimensionais proteicas capazes de exercer tantas funções complexas no organismo.

## 5. AMINOÁCIDOS

---

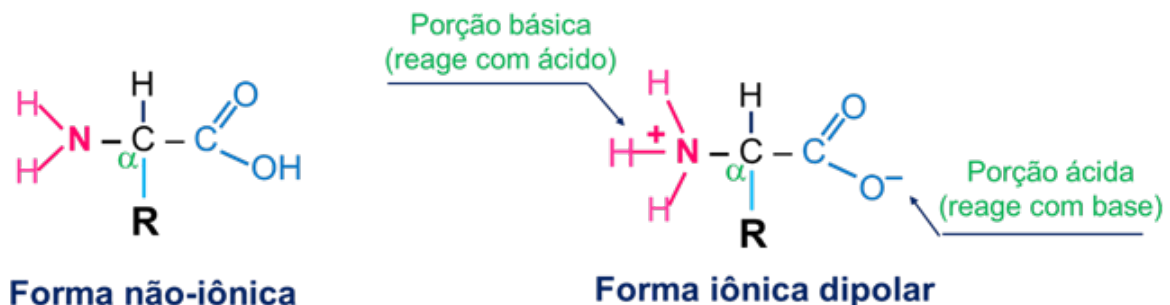
Aminoácidos são as unidades elementares da estrutura molecular de uma proteína. São formados, basicamente, pelos elementos químicos de Carbono (C), Hidrogênio (H), Oxigênio (O) e Nitrogênio (N). Sua estrutura molecular mista apresenta dois grupos funcionais, um ácido carboxílico (-COOH) e um amino (-NH<sub>2</sub>), interligados por um carbono central, ou carbono alfa (Figura 17). Também se encontra ligado ao carbono alfa, o grupo R (cadeias carbônicas distintas para cada tipo de aminoácido). Aliás, o que diferencia um aminoácido de outro é, justamente, a presença de grupos **R** distintos.



**Figura 17:** Representação do aminoácido. **Fonte:** da autora.

Cada aminoácido possui o seu grupo **R** característico, como se fosse uma impressão digital. Os grupos **R** são determinantes na classificação e propriedades dos aminoácidos. As proteínas formadas por tais aminoácidos também recebem a interferência desses grupos **R** em suas propriedades proteicas.

Outra característica química dos aminoácidos é que são passíveis de sofrerem ionização em seus grupos aminos e carboxílicos, quando entram em contato com a água. Significa dizer que ele pode perder ou ganhar prótons, **H<sup>+</sup>**, para o meio aquoso, tornando-se uma estrutura quimicamente ácida ou básica, dependendo do meio onde se encontra (Figura 18). **Mas qual a importância disso?** Esta característica dos aminoácidos também irá influenciar as propriedades e funções das estruturas químicas das proteínas, por exemplo, a função biocatalisadora de uma enzima que dependa do pH do meio.



**Figura 18:** Formas não iônica e iônica de um aminoácido genérico.

**Fonte:** da autora.

RESUMINDO: Aminoácidos são iguais em relação aos seus grupos aminos e carboxílicos, os quais são ionizáveis, dependendo do pH do meio. O que diferencia um aminoácido de outro são os grupos **R** distintos. Tanto as formas ionizáveis quanto os grupos **R** interferem nas propriedades e funções de uma proteína. Veja, a seguir, como os aminoácidos são classificados, baseados nos tipos de grupos **R**.

## 5.1. CLASSIFICAÇÃO DOS AMINOÁCIDOS QUANTO À PRESENÇA DOS GRUPOS-R

Os aminoácidos são classificados de acordo com o seu tipo de Grupo **R** (ou cadeia lateral do aminoácido) em aminoácidos: **apolares** (hidrofóbicos), **polares** (hidrofílicos sem cargas), e os **hidrofílicos com cargas** (ácidos e básicos). Veja cada tipo, baseado em Nelson e Cox (2011) e Tymoczko, Berg e Stryer (2011):

### AMINOÁCIDOS APOLARES

Aminoácidos apolares são aqueles cujos grupos **R** são hidrofóbicos (sem afinidades por água). Eles podem fazer interações químicas apolares (interações químicas fracas) com outro aminoácido apolar. Seus grupos **R** são formados por cadeias hidrocarbônicas apolares (Figura 19):

- Cadeias alifáticas (aberto ou cíclicos): alanina, valina, leucina, isoleucina e prolina.
- Cadeias Aromáticas: fenilalanina e triptofano.
- Cadeia heterogênea (enxofre, S, não ionizável entre os carbonos): metionina.

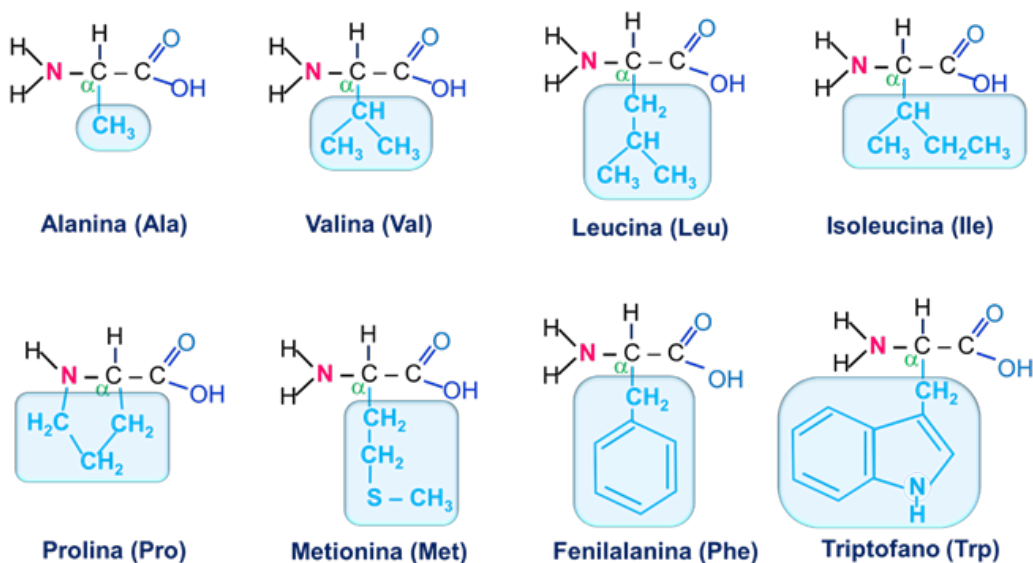


Figura 19: Aminoácidos com grupos **R** apolares (hidrofóbicos). Fonte: da autora.

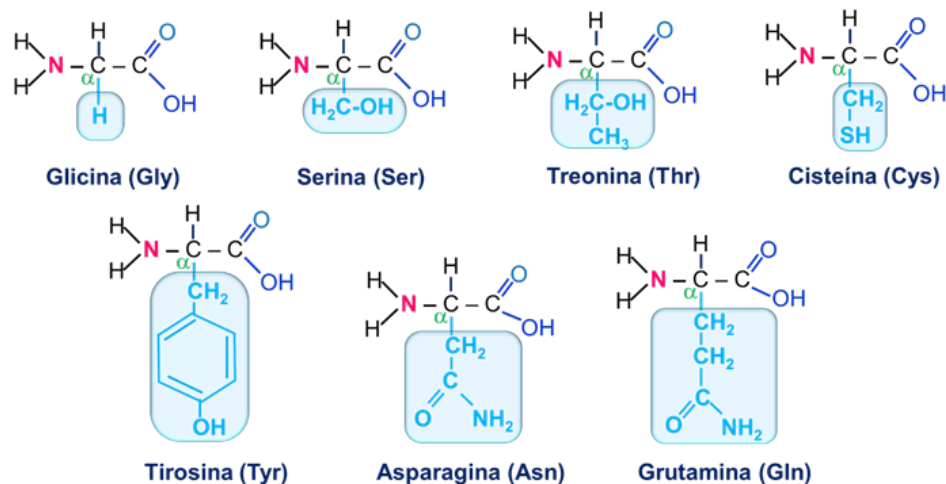
### OBSERVAÇÃO

**Interações químicas** não são o mesmo que **ligação química**! Nas ligações químicas existe a doação, compartilhamento ou deslocamento de elétrons entre átomos, resultante de reações entre moléculas; enquanto nas interações químicas existe uma aproximação de moléculas "atração" ou distanciamento "repulsão" devido à natureza elétrica das moléculas.

## AMINOÁCIDOS POLARES – HIDROFÍLICOS NÃO CARREGADOS

Aminoácidos polares são hidrofílicos (apresentam afinidades por água). Podem fazer interações químicas polares com molécula de água ou entre com outro aminoácido polar. Suas interações polares são ligações de hidrogênio (ou “pontes de hidrogênio), ligações entre: Hidrogênio-Oxigênio (O ..... H); Hidrogênio-Enxofre (S ..... H) e Hidrogênio-Nitrogênio (N.....H). Seus **grupos R** são formados por cadeias hidrocarbônicas com grupos polares característicos (Figura 20):

- **Hidroxila (-OH)** de álcoois: Serina e treonina
- **Hidroxila (-OH)** de fenóis: Tirosina
- **Sulfidrila (-SH)** de tióis: Cisteína
- **Hidrogênio (-H)**: Glicina
- **Carbonila de amidas (H<sub>2</sub>N-C=O)**: Asparagina e glutamina

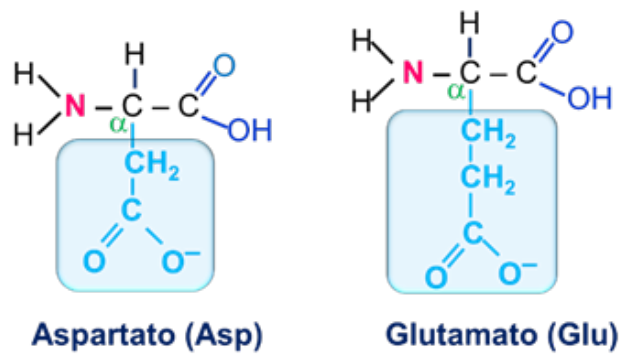


**Figura 20:** Aminoácidos com grupos R polares (hidrofílicos não carregados).

Fonte: da autora.

## AMINOÁCIDOS ÁCIDOS – (HIDROFÍLICOS CARREGADOS NEGATIVAMENTE)

Aminoácidos ácidos são hidrofílicos (apresentam afinidade por água) com cargas negativas e podem fazer interações iônicas com aminoácidos básicos (interação do tipo ácido-base). Seus **grupos R** apresentam uma carboxila (-COO-) que é carregada negativamente. São muito reativos a outros grupos **R** contendo cargas positivas (grupos **R** de aminoácido básicos). Fazem parte deste grupo os aminoácidos: aspartato e a glutamina (Figura 21).

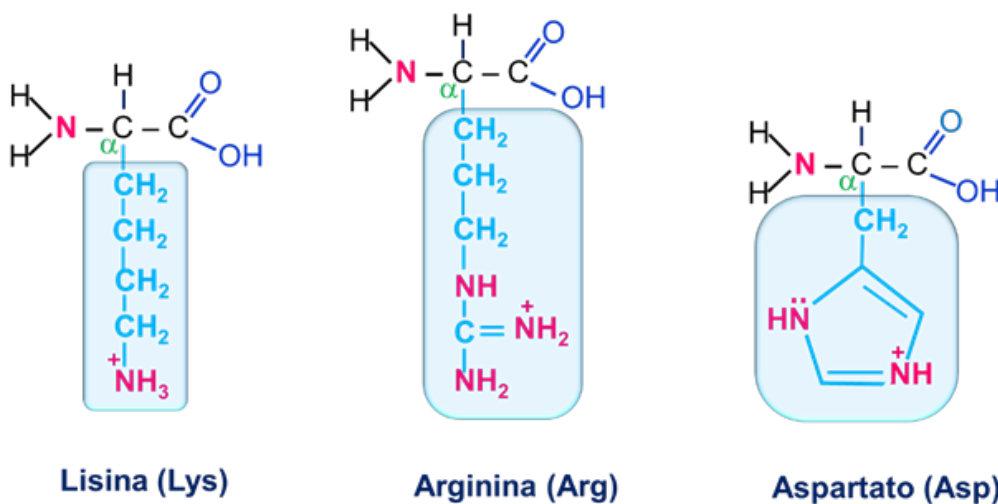


**Figura 21:** Aminoácidos com grupos R ácidos (hidrofílicos carregados negativamente).

Fonte: da autora.

### AMINOÁCIDOS BÁSICO - HIDROFÍLICOS (COM AFINIDADE POR MEIOS AQUOSOS)

Aminoácidos básicos são hidrofílicos (apresentam afinidades por água) e podem fazer interações iônicas com aminoácidos ácidos (interação do tipo ácido-base). Seus **grupos R** apresentam cargas positivas de grupos aminos ( $-\text{NH}_3^+$ ,  $=\text{NH}_2^+$ ,  $=\text{NH}^{+-}$ ) capazes de interagir com os aminoácidos ácidos. Fazem parte deste grupo os aminoácidos: *Lisina*, *Asparagina* e *Histidina* (Figura 22)



**Figura 22:** Aminoácidos com grupos R básicos (hidrofílicos carregados positivamente).

Fonte: da autora.

## 5.2. FUNÇÃO DOS AMINOÁCIDOS NO ORGANISMO

Os Quadros 3 e 4, a seguir, apresentam uma síntese sobre os 20 aminoácidos, suas funções

no organismo e alguns dos principais alimentos onde podem ser encontrados.

Quadro 3: Aminoácido essenciais: funções no organismo e principais fontes.

AMINOÁCIDOS ESSENCIAIS	AMINOÁCIDO ESSENCIAL	FUNÇÃO NO ORGANISMO	PRINCIPAIS FONTES
	L-Fenilalanina (Phe)	Parte integral de todas as proteínas vegetais e animais. Transforma-se em tirosina que, por sua vez, produz neurotransmissores, ajudando na atividade do cérebro.	Carnes, ovos, leguminosas e adoçantes.
	L-Isoleucina (Ile)	Aminoácido de cadeia ramificada. Atua como componente na síntese de proteínas, inclusive as musculares. Atua na homeostase de carboidratos. Mantém a estrutura interna das células.	Ovos, carnes, feijão, leites e derivados, castanhas e amêndoas.
	L-Leucina (Leu)	Aminoácido de cadeia ramificada. Atua como componentes na síntese de proteínas. Fonte de energia durante os exercícios físicos, aumentando a resistência e reduzindo a fadiga.	Ovos, carnes, aves, peixes, laticínios, feijão, milho e soja.
	L-Lisina (Lys)	Vital para estruturação de proteínas importantes, dando firmeza ao corpo. Atua no crescimento ósseo e formação de colágeno, cartilagens e outros tecidos conectivos.	Ovos, peixe, carne, arroz, lentilha, vagem, levedo de cerveja, derivados da soja.
	L-Metionina (Met)	Síntese proteica, marcando e sinalizando ao DNA o ponto de início da síntese de uma proteína. Forma a carnitina (um transportador de gorduras para as mitocôndrias).	Ovos, aves, peixes, queijos, arroz, feijão, legumes.
	L-Treonina (Thr)	É o mais abundante aminoácido essencial e fundamental à proteína imunoglobulina	Ovos, carnes, leites, peixes, iogurte, queijo,
	L-Triptofano (Trp)	Utilizado pelo cérebro, juntamente com a vitamina B3 (niacina) e o magnésio, para produzir a serotonina – um neurotransmissor importante no processo bioquímico do sono e do humor.	Leite, carne de peru, peixe, ovos, tâmara seca, banana, chocolate.
	L-Valina (Val)	Aminoácido de cadeia ramificada. Atua como componente de proteínas durante sua síntese.	Ovos, leite e queijo.
	L-Histidina (His)	Encontrado na hemoglobina. Importante na ligação do centro ativo de proteínas com os seus substratos – em enzimas.	Carne, ovos, laticínios, leguminosas.

Fonte: baseada em McArdle et al. (2011), Nelson e Cox (2011), Tymoczko et al. (2011) e Oliveira et al. (2010).

Quadro 4: Aminoácido não essenciais: funções no organismo e principais fontes.

AMINOÁCIDOS NÃO ESSENCIAIS	AMINOÁCIDO NÃO ESSENCIAL	FUNÇÃO NO ORGANISMO	PRINCIPAIS FONTES
	L-Arginina (Arg)	Necessária para síntese e liberação do hormônio do crescimento. Atua na Divisão celular, cicatrização, sistema imunológico e produção de hormônios.	Ovos, aveia, nozes, arroz e trigo integrais, uva-passa, sementes de gergelim.
	L-Alanina (Ala)	Reguladores alostéricos em sítios ativos. Ajuda no transporte de grupos aminos dos tecidos periféricos para o fígado. É substrato para gliconeogênese.	Ovos, carne, peixe, leite e derivados, aveia, milho, feijão
	L-Asparagina (Asn)	Componentes de proteínas. Participa de processo de síntese de outras proteínas.	Carne, ovos, peixes, aves, laticínios.
	L-Aspartato (Asp)	Neurotransmissor excitatório no cérebro. Ajuda a eliminar a amônia do organismo. Precursor da síntese de purinas e pirimidinas. Participa do Ciclo da ureia.	Ovos, carnes, peixe, frango, frutas, legumes, cereais e vegetais.
	L-Cisteína (Cys)	Manutenção da estrutura terciária de proteínas. Nos bovinos é essencial na produção da lã. Protege contra a toxicidade cobre no organismo (excessivo de cobre).	Ovos, aves, peixes, produtos lácteos, semente de girassol, nozes e soja.
	L-Glutamato (Glu)	Produção de metabólitos importantes como o piruvato e o oxaloacetato. Neurotransmissor excitatório do Sistema Nervoso. Participa da transaminação.	Ovos, leite, carnes, peixes, aves, fruto do mar, vegetais
	L-Glutamina (Gln)	Manutenção do sistema imunológico; equilíbrio de eletrólitos; regula a síntese e degradação de proteínas e dos excessos de amônia; desintoxicação corporal.	Ovos, carne, peixes, leite, queijo, feijão
	L-Glicina (Gly)	Neurotransmissor inibitório no Sistema Nervoso Central. Importante na produção do colágeno e como precursor na produção de várias espécies químicas.	Ovos, peixe, frango, carne, lentilha, feijão, arroz integral, aveia.
	L-Prolina (Pro)	Componente de proteínas. Compõe o colágeno.	Ovos, carne, peixes, leite, queijo, iogurte, gelatina.
L-Serina (Ser)	Composição da maioria dos glicolipídios das células animais. Precursora da síntese de glicina e cisteína. A sua degradação gera piruvato.	Ovos, peixe, leite, queijo, iogurte, feijão, milho.	
L-Tirosina (Tyr)	Componente de proteínas. Neurotransmissor da atividade cerebral	Ovos, frango, peixes, peru, amendoim, queijo, leite, soja, banana.	

Fonte: baseada em McArdle et al. (2011), Nelson e Cox (2011), Tymoczko et al. (2011) e oliveira et al. (2010).



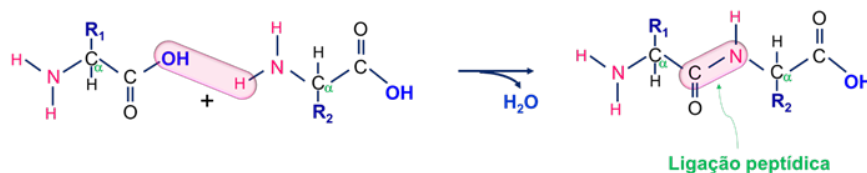
## OBSERVAÇÃO

Os aminoácidos também apresentam isomeria ótica, semelhante aos monossacarídeos. Eles desviam o plano da luz polarizada no sentido inverso dos carboidratos, sentido **Levógiro** (anti-horário). Devido a este fato, acrescenta-se a letra **L** antes dos nomes dos aminoácidos. Por exemplo: L-Serina, L-Arginina, L-Histidina etc.

## 6. FORMAÇÃO DOS PEPTÍDEOS E PROTEÍNAS

### 6.1. FORMAÇÃO DA LIGAÇÃO PEPTÍDICA – PEPTÍDEOS E POLIPEPTÍDEOS

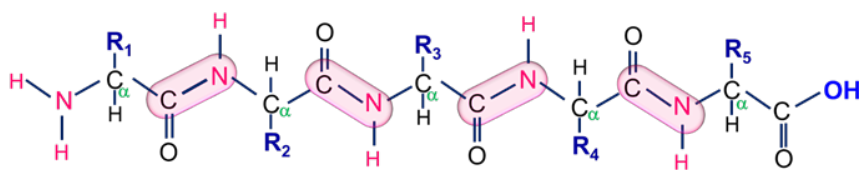
Os **peptídeos** são estruturas complexas formadas por ligações químicas entre aminoácidos, chamadas de **ligação peptídica** (ou ligação amídica). Tais ligações resultam de reações de sínteses por condensação (ou desidratação) entre dois ou mais aminoácidos. Semelhante à síntese de carboidratos, os aminoácidos se condensam perdendo uma molécula de água (desidratação) para cada ligação peptídica formada. Veja a reação (Figura 23):



**Figura 23:** Reação de síntese por desidratação para formação da ligação peptídica.

**Fonte:** da autora.

A reação ocorre entre a hidroxila (-OH) da carboxila do primeiro aminoácido com o hidrogênio (H-) do grupo amino do segundo aminoácido, formando um **dipeptídeo**. Quando três aminoácidos são ligados por ligações peptídicas consecutivas, o resultado é a formação de um **tripeptídeo**. Até menos de 10 aminoácidos ligados, a estrutura é chamada de **oligopeptídeo**. Entre 10 a 50 unidades de aminoácidos ligados, formam-se os **polipeptídeo** (ou polipeptídio).

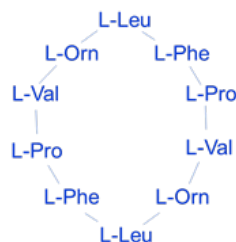


**Figura 24:** Estrutura molecular de um oligopeptídeo genérico formado por ligações peptídicas entre 5 aminoácidos. **Fonte:** da autora.

Observe que as extremidades do peptídeo são distintas (Figura 24). O primeiro aminoácido, do lado esquerdo da estrutura, apresenta o seu grupo amino (-NH<sub>2</sub>) livre, enquanto o último aminoácido, do lado direito da estrutura, apresenta o grupo carboxila (-COOH) livre. Estas extremidades são chamadas de **NH<sub>2</sub>-terminal** (ou amino-terminal) e **COOH-terminal** (ou carboxila-terminal).

Convencionou-se que o aminoácido com o **NH<sub>2</sub>-terminal** é considerado o primeiro aminoácido de uma cadeia peptídica (ou de uma proteína), enquanto o aminoácido com a carboxila-terminal (-COOH-terminal) é o último dos aminoácidos ligados à cadeia. Alguns exemplos de peptídeos de importância biológica estão apresentados a seguir, baseados em Conn e Strupf (2004), Marzzoco e Torres (2007) e Nelson e Cox (2011):

- **Encefalina** – Oligopeptídeo contendo 5 aminoácidos ligados, podendo terminar a cadeia com leucina ou metionina: Tyr-Gly-Gly-Phe-Met ou Tyr-Gly-Gly-Phe-Leu. É um neurotransmissor produzido e secretado pela hipófise anterior e pela medula adrenal, atuando em efeitos de analgesia, aliviando a dor.
- **Vasopressina** – Octapeptídeo (oligopeptídeo) com cadeia cíclica devido a interações de dissulfeto (S---S) entre cisteínas. É um hormônio produzido e secretado pela hipófise posterior, com ação de constrição dos vasos sanguíneos periféricos, elevando a pressão sanguínea e reabsorção de água pelos rins.
- **Oxitocina** (ou **ocitocina**) – Octapeptídeo semelhante à vasopressina com interações de dissulfeto (S---S) entre cisteínas. É um hormônio produzido e secretado pela hipófise posterior, com ação de contração de músculos lisos, como a contração uterina durante o parto.
- **Gramicidina** – Peptídeo com 10 aminoácidos ligados em uma estrutura cíclica, ausente de aminoácidos terminais (Figura 25). É um antibiótico produzido pela cepa de *Bacillus brevis*. Apresenta em sua estrutura aminoácidos que não ocorrem em proteínas - a ornitina (Orn).



**Figura 25:** Representação da estrutura molecular da gramicidina.

**Fonte:** Adaptado de Conn e Strupf (2004).

- **Glucagon** – Polipeptídeo com 29 aminoácidos ligados. Histidina (Hys) é o amino-terminal e a Treonina (Thr) é o carboxila-terminal. É um hormônio secretado pelas células alfa do pâncreas em resposta ao estado de jejum. Atua aumentando a disponibilidade de glicoses sanguínea pelo fígado.

## 6.2. FORMAÇÃO DAS PROTEÍNAS

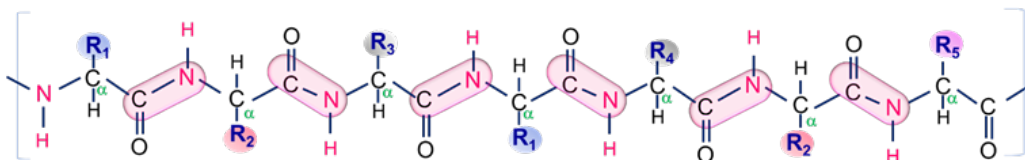
As proteínas são estruturas polipeptídicas contendo acima de 50 aminoácidos ligados em uma mesma cadeia, ou distribuídos entre mais de uma cadeia polipeptídica. Um exemplo é o hormônio **insulina**, produzido nas células  $\beta$  do pâncreas em resposta à presença de glicose na corrente sanguínea. Sua estrutura molecular é formada por 51 aminoácidos divididos entre duas cadeias peptídicas, uma com 30 e outra com 21 aminoácidos. Outro exemplo é a **Lisozima** (proteína da clara do ovo), que contém 129 aminoácidos em uma única cadeia polipeptídica. Já a **Hemoglobina** (proteína plasmática transportadora de oxigênio) é formada por 574 aminoácidos distribuídos entre 4 cadeias polipeptídicas (CONN e STRUPF, 2004; MARZZOCO e TORRES, 2007 NELSON e COX, 2011).

As estruturas proteicas são bem mais complexas do que uma simples cadeia peptídica. É esse arranjo estrutural complexo que garante à proteína suas diversas funcionalidades no organismo (transportadoras, catalisadoras, unidades motoras etc.). Esta versatilidade proteica pode ser explicada, analisando-se os fatores que interferem na formação de uma estrutura proteica.

### FATORES QUE INTERFEREM NA FORMAÇÃO DA ESTRUTURA PROTEICA

- 1º. O sequenciamento de aminoácidos ligados por ligações peptídicas:

Proteínas são formadas por reações de sínteses que envolvem mecanismos de decodificação genética, fundamental para determinar a posição de cada aminoácidos na sequência do polipeptídeo. Veja na Figura 26 uma sequência genérica de aminoácidos em posições definidas:



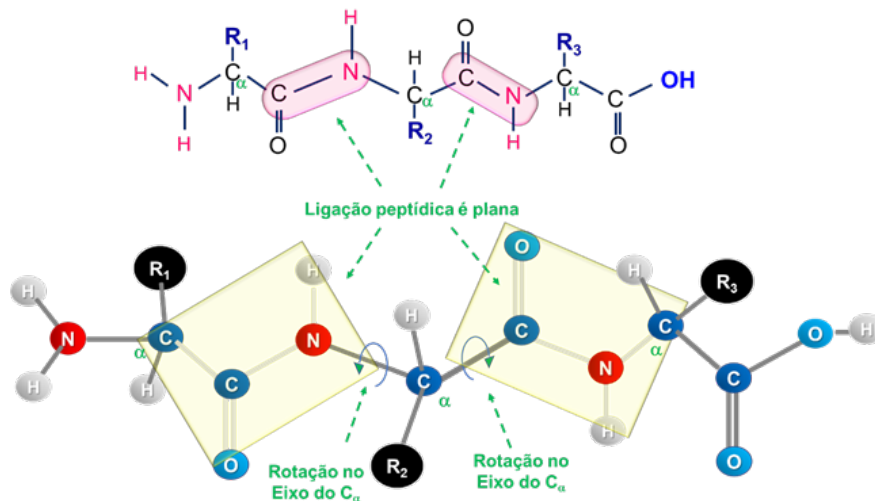
**Figura 26:** Representação de um fragmento de sequência específica de aminoácidos ligados por ligações peptídicas. **Fonte:** da autora, baseada em Marzzoco e Torres (2007).

**R<sub>1</sub>** a **R<sub>5</sub>** simbolizam aminoácidos distintos presentes no peptídeo (Figura 26). Observe que, **R<sub>1</sub>** e **R<sub>2</sub>** se repetem na sequência peptídica, indicando que nas posições 1 e 4 existem o mesmo tipo aminoácido, da mesma forma os aminoácidos das posições 2 e 6. Podemos exemplificar

com a sequência: - Met - Leu - Ile - Met - Thr - Leu - Ala -. Veja que metionina (Met) se repete nas posições 1 e 4, enquanto leucina (Leu) se repete nas posições 2 e 6, no mesmo peptídeo. A mudança de um tipo de aminoácido ou de sua posição no sequenciamento resultará em uma mudança nas propriedades da estrutura peptídica.

- 2º. A rotação que as moléculas de aminoácidos fazem ao longo dos seus eixos  $C\alpha - NH$  e  $C\alpha - C=O$ .

O carbono central,  $C\alpha$ , de um aminoácido se encontra livre para rotacionar ao longo de seus eixos de ligação:  $C\alpha - N-H$  e  $C\alpha - C=O$  (Figura 27). Isso faz com que a cadeia peptídica mude de direção para facilitar a aproximação de grupos com afinidades ou o afastar grupos sem afinidades.



**Figura 27:** Representação de uma rotação ao longo dos eixos de um carbono alfa e seus ligantes ( $C\alpha - NH$  ou  $C\alpha - C=O$ ). **Fonte:** da autora, baseada em Conn e Strupf (2004) e Marzzoco e Torres (2011).

Enquanto o carbono  $C\alpha$  rotaciona, a ligação peptídica (ligação amídica) é fixa, sendo impedida de rotacionar ao longo de seu eixo (Figura 27). Esta característica se deve ao fenômeno de ressonância que ocorre na ligação peptídica, na qual um par de elétrons se desloca do nitrogênio para o oxigênio, de forma a conferir caráter de ligação dupla à ligação  $C - N$ :

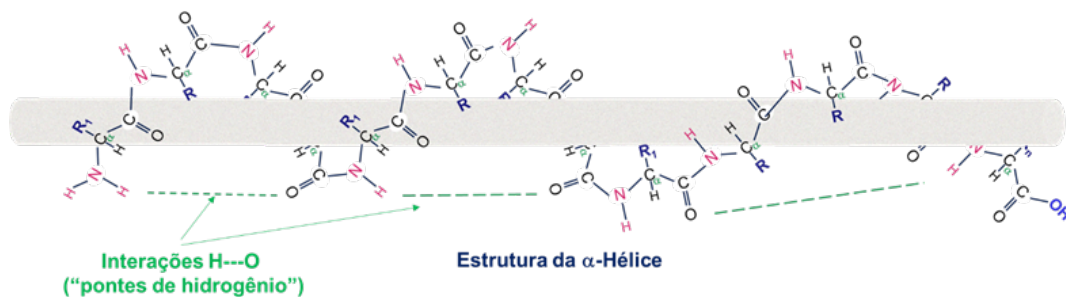
*Ressonância em  $C - N$ :*



- 3º. As interações químicas do tipo “pontes de hidrogênio” que ocorrem entre grupos aminos (-NH) e carbonila (-C=O) de aminoácidos distantes na cadeia

Os aminoácidos distantes, dentro de uma cadeia polipeptídica, também conseguem interagir através de pontes de hidrogênio. Isso acontece devido à torção que a estrutura faz

para aproximar os aminoácidos com afinidades entre si (Figura 28). Algumas interações são específicas entre o hidrogênio, H, do grupo amino (-NH-), de um aminoácido, com o oxigênio, O, do grupo carbonila (-C=O-) de outro aminoácido distante, pertencentes à mesma cadeia, como mostra a Figura 28.

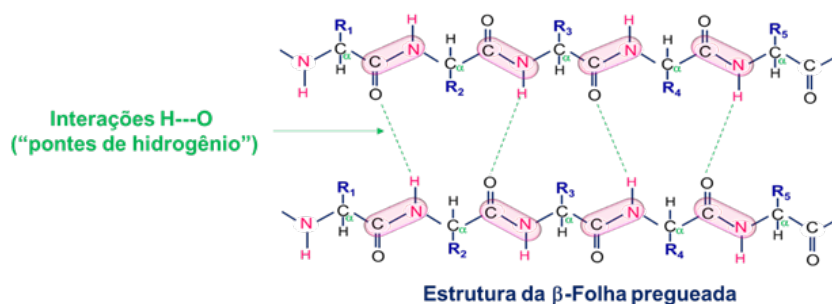


**Figura 28:** Representação da estrutura polipeptídica em  $\alpha$ -Hélice.

**Fonte:** da autora.

O resultado deste tipo de interação, com pontes de hidrogênio entre oxigênio da carbonila (C=O) e hidrogênio do grupo amino (-NH-) de aminoácidos distantes, é a formação do arranjo **estrutural helicoidal**, semelhante a uma escada em espiral (Figura 28). A formação da estrutura helicoidal só é possível, por causa da capacidade de rotação dos aminoácidos, ao longo dos seus carbonos alfas,  $C\alpha$  (Figura 27). A rotação mantém os grupos **R** afastados, para evitar suas interferências nas interações químicas. Pode-se dizer que as pontes de hidrogênio ente os aminoácidos distantes, em um polipeptídeo, são responsáveis por estabilizar a estrutura helicoidal  **$\alpha$ -Hélice** (Figura 28).

Outro tipo de arranjo é a da  **$\beta$ -folha pregueada** (Figura 29). Neste caso, seus polipeptídeos estão dispostos lado a lado, sendo estabilizado pelo mesmo tipo de pontes de hidrogênio. Na  **$\beta$ -folha pregueada**, os polipeptídeos fazem pontes de hidrogênio entre aminoácidos distantes, mas pertencentes a cadeias peptídicas distintas, em outras palavras, o hidrogênio do grupo amino (-NH-), de um aminoácido em uma cadeia peptídica, interage, por ponte de hidrogênio, com o oxigênio do grupo carbonila (-C=O-) de outro aminoácido, o qual está presente em outra cadeia peptídica (Figura 29).

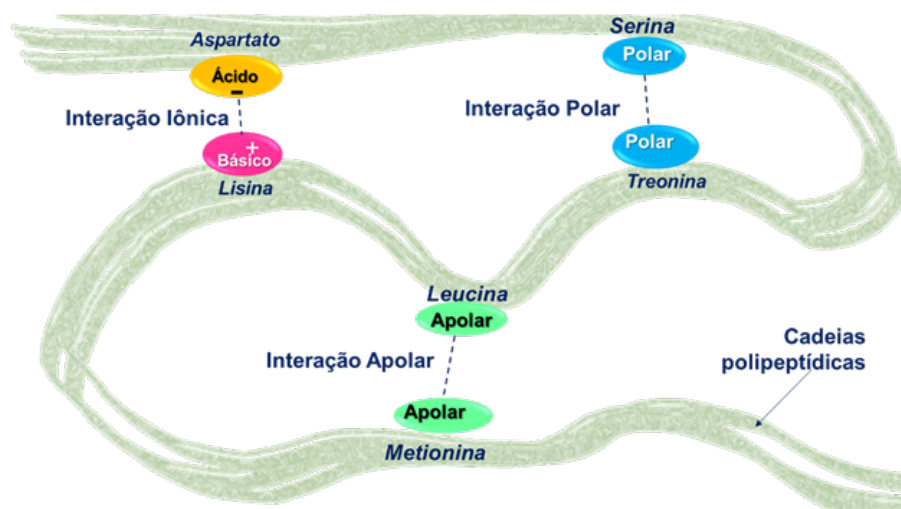


**Figura 29:** Representação da estrutura polipeptídica em folha  $\beta$ -pregueada.

**Fonte:** da autora, baseada em Marzocco e Torres (2007).

- 4º. Interações químicas (apolares, polares ou iônicas) que ocorrem entre os grupos R dos aminoácidos em uma cadeia peptídica de estrutura proteica.

Outro fator importante na formação de uma estrutura peptídica são as interações químicas que envolvem a participação dos **grupos laterais R** dos aminoácidos. **Atenção! Interações químicas não são o mesmo que ligação química!** As interações químicas são fracas e podem ser rompidas sem precisar haver uma reação química. A Figura 30 mostra um esquema simulando um pedaço de uma estrutura proteica com interações entre grupos R com afinidades entre si:



**Figura 30:** Representação esquemática das possíveis interações por afinidade dos grupos R dos aminoácidos em uma cadeia peptídica. **Fonte:** da autora, baseada em Conn e Strupf (2004).

Observe que a representação esquemática da Figura 30 mostra pontes de hidrogênio relativas às interações entre **grupos R**, diferente do que acontece nas estruturas  $\alpha$ -hélice e  $\beta$ -folha pregueada (Figuras 28 e 29), mas envolve somente os grupos amino ( $-\text{NH}-$ ) e carbonila ( $-\text{C}=\text{O}-$ ) de aminoácidos distantes. As interações envolvendo os **grupos R** dos 20 tipos de aminoácidos podem ser (Figura 30):

- **Interações apolares**, que ocorrem entre os grupos R de aminoácidos apolares;
- **Pontes de hidrogênio**, que ocorrem entre os grupos R de aminoácidos polares;
- **Pontes de dissulfetos** que ocorrem entre os grupos R de aminoácidos polares;
- **Interações iônicas** que ocorrem entre os grupos R de aminoácidos ácidos e básicos.

Todas as interações apresentadas até aqui (polares, apolares, iônicas, pontes de hidrogênio com ou sem a participação dos grupos R) ocorrem com o objetivo de estabilizar as cadeias polipeptídicas da estrutura proteica. Isto garante que a proteína execute as suas funções biológicas com eficiência. Por causa disto, os grupos R que não participam das interações químicas ficam direcionados para uma outra posição no espaço, de forma a não interferir na estabilidade da cadeia (Figura 30). Esta mudança de direção se deve, também, à capacidade

de rotação dos aminoácidos ao longo dos seus carbonos  $C_{\alpha}$ , como foi visto anteriormente (Figura 27).

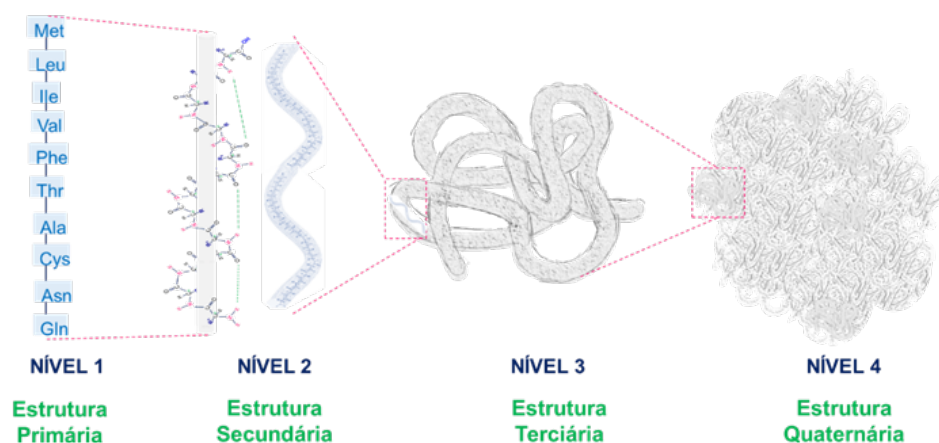
Agora que você já sabe quais são os fatores que influenciam na formação de uma estrutura proteica, podemos avançar em nossos estudos para entendermos os níveis de organização estrutural proteico e como esses níveis definem os tipos e funções das proteínas.

### 6.3. NÍVEIS DE ORGANIZAÇÃO ESTRUTURAL DAS PROTEÍNAS

As estruturas das proteínas adquirem níveis de organização estrutural devido as suas longas cadeias polipeptídicas. Estes níveis são dependentes das ligações e interações químicas que se formam ao longo das cadeias, as quais foram estudadas anteriormente.

Podemos dizer que uma proteína atinge o seu nível primário após a síntese entre os aminoácidos para formação de suas ligações peptídicas. Como a síntese acontece por meio de decodificação genética, os aminoácidos serão ligados quimicamente, por ligações peptídicas, em uma sequência específica para cada tipo de proteína.

Enquanto isso, os níveis mais complexos de uma estrutura proteica são gerados pelas interações químicas que ocorrem entre os seus aminoácidos, com ou sem a presença das suas cadeias laterais – **grupos R**. A Figura 31 apresenta os quatro níveis de organização estrutural que uma proteína atinge.



**Figura 31:** Representação dos níveis de organização estrutural das proteínas. **Fonte:** da autora, baseada em Conn e Strupf (2004), Nelson e Cox (2011) e Tymoczko et al. (2011).

#### NÍVEL ESTRUTURAL PRIMÁRIO

Corresponde à sequência específica de aminoácidos, ligados por ligações peptídicas ao longo da cadeia. A sequência específica é determinada geneticamente para cada tipo de proteína

(Figura 31).

### NÍVEL ESTRUTURAL SECUNDÁRIO

Corresponde ao arranjo tridimensional proteico de uma sequência primária. Atinge-se este nível de organização quando aminoácidos começam a fazer pontes de hidrogênio entre o grupo amino (-NH-), de um aminoácido, com o oxigênio do grupo carbonila (-C=O-) de outro aminoácido distante, que pode ser na mesma cadeia (estrutura  **$\alpha$ -Hélice**) ou em cadeias distintas (estrutura  **$\beta$ -folha pregueada**). Essas pontes de hidrogênio não ocorrem entre grupos R (Figura 31).

### NÍVEL ESTRUTURAL TERCIÁRIO

Atinge-se o nível terciário, quando ocorre um dobramento final da cadeia polipeptídica. Trata-se da tendência da cadeia polipeptídica dobrar-se (enrolar-se), através de interações químicas que envolvem seus **grupos R**: interações polares (pontes de hidrogênio ou dissulfeto), interações apolares (hidrofóbicas) e interações iônicas (ácido-base), formando estruturas mais complexas, e mais ou menos rígidas (Figura 31).

### NÍVEL ESTRUTURAL QUATERNÁRIO

O nível quaternário é atingido quando duas ou mais estruturas terciárias interagem quimicamente. Em outras palavras, são as interações entre unidades polipeptídicas tridimensionais isoladas. O resultado é a formação de proteínas diméricas (duas estruturas terciárias isoladas interagindo através de interações químicas) ou multiméricas (acima de duas unidades terciárias interagindo), enoveladas pelo dobramento das cadeias e suas interações (Figura 31).

Vejamos, a seguir, os tipos de proteínas e seus níveis de organização.

## 7. CLASSIFICAÇÃO DAS PROTEÍNAS

---

As proteínas são classificadas como **globulares**, **fibrosas** e **conjugadas**, de acordo com a natureza e o nível de organização estrutural de suas cadeias polipeptídicas. As **globulares** são estruturas em formato esféricos e que funcionam como transportadores ou moduladores no organismo; enquanto as **fibrosas** são tridimensionais em forma de feixes helicoidais, garantindo elasticidade e resistência aos tecidos. As proteínas **conjugadas** dependem das propriedades de outros grupos não aminoácidos envolvidos na estrutura. Confira, a seguir:

## 7.1. PROTEÍNAS FIBROSAS

São chamadas de proteínas fibrosas aquelas cujas cadeias polipeptídicas apresentam arranjo estrutural tridimensional em forma de folhas (folha  $\beta$ -pregueada) ou de feixes ( $\alpha$ -hélice). São insolúveis em água e apresentam uma função estrutural, ou seja, compõem os materiais estruturais de órgãos e tecidos, dando elasticidade e resistência. Exemplos: **colágeno**, **queratina** e **fibroína** da seda. Veja os detalhes, a seguir, baseados em Conn e Strupf (2004) e Nelson e Cox (2011):

### COLÁGENO

É uma proteína do tecido conjuntivo, juntamente com a elastina, e representa quase um terço da massa proteica total dos vertebrados. São proteínas encontradas na pele, cartilagem e osso. É formado por feixes paralelos de fibrilas lineares individuais que se apresentam como tripla fita de estruturas em hélices estendidas (Figura 32), altamente insolúveis em água. Por conter um alto teor em glicina, prolina e hidroxiprolina em sua estrutura peptídica, não há formação de  $\alpha$ -hélices, pois as pontes de hidrogênio ocorrem entre as fitas torcidas estendidas. Além da formação das hélices únicas, a cadeia do colágeno também possui um tipo de ligação covalente rara em estruturas peptídicas que ocorre entre resíduos de lisinas presentes na cadeia, diferente da ligação peptídica das demais estruturas proteicas.



**Figura 32:** Representação de uma hélice tripla da estrutura do colágeno.

**Fonte:** da autora, baseada em Conn e Strupf (2004).

### QUERATINA

É a proteína que forma a pele, cabelos, unhas, chifres, lãs, pelos, garras, cascos e penas. Sua estrutura é formada por cadeias polipeptídicas que podem ser nos formatos  $\alpha$ -hélice ou folha  $\beta$ -pregueada. A  $\alpha$ -Queratina é um tipo de estrutura em  $\alpha$ -hélice, bastante resistente e rica em aminoácidos hidrofóbicos (apolares), favorecendo a sua completa insolubilidade em água. As pontes de hidrogênio de suas  $\alpha$ -hélices podem ser rompidas quando submetida ao calor, por exemplo o fio de cabelo aquecido pelo vapor d'água. Mas o processo pode ser reversível. Já a  $\beta$ -Queratina possui uma estrutura em folha  $\beta$ -pregueada que é mais flexível que a  $\alpha$ -Queratina, podendo dobrar-se, como é o caso da fibroína da seda.

### FIBROÍNA DA SEDA

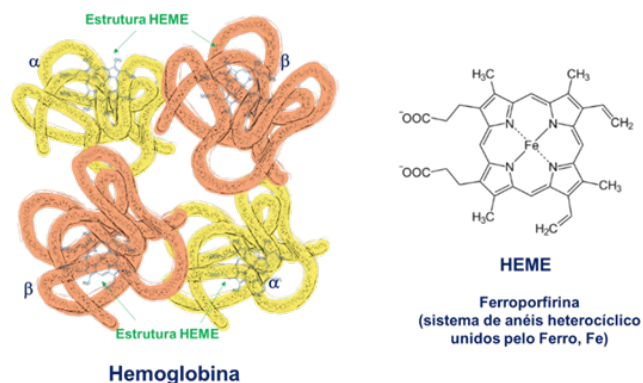
É uma proteína em arranjo folhas  $\beta$ -pregueada, fibrosa e embebida em uma matriz amorfa, produzida por muitos insetos e aracnídeos.

## 7.2. PROTEÍNAS GLOBULARES

As proteínas globulares são formadas por uma ou mais cadeias polipeptídicas enoveladas firmemente em estruturas tridimensionais, compactas e com forma final esférica ou elipsoide. São solúveis em água. Atuam como enzimas ou transportadores/moduladores fisiológicos e genéticos. Exemplos: **Hemoglobina, mioglobina e imunoglobulina**. Veja os detalhes, a seguir, baseados em Conn e Strupf (2004) e Nelson e Cox (2011):

### HEMOGLOBINA

É uma proteína presente nas hemácias, cuja função é o transporte do O<sub>2</sub> dos pulmões aos tecidos periféricos. Seu nível de organização estrutural proteico é quaternário, pois é formada por 4 cadeias polipeptídicas enoveladas, dispostos em duplas, formando o tetrâmero conjugado e heterogêneo:  $\alpha\alpha$  e  $\beta\beta$ , de acordo com o esquema mostrado na Figura 33. A estrutura **HEME** está presente como **grupo prostético** de uma hemoglobina. Trata-se de um anel heterocíclico de Ferroporfirina, no qual o átomo de Fe<sup>2+</sup> é o responsável por estabelecer as ligações entre os anéis, além de ser o responsável por ligar os átomos de oxigênios ao HEME da hemoglobina, para serem transportados pela corrente sanguínea até os tecidos.



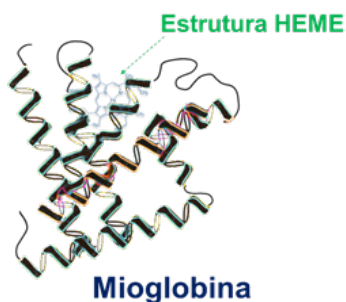
**Figura 33:** Representação da estrutura da hemoglobina como os grupos HEME. **Fonte:** da autora, baseada em Conn e Strupf (2004), Nelson e Cox (2011) e Tymoczko et al. (2011).

### IMUNOGLOBULINAS (OU ANTICORPOS)

Compõem uma família de **glicoproteínas** (IgG, IgA e IgM) produzidas pelos linfócitos em resposta à presença de moléculas estranhas, conhecidas como antígenos (resposta imunitária humoral). São formadas por 4 cadeias polipeptídicas com uma formação estrutural em Y.

### MIOGLOBINA

É uma proteína com nível de organização estrutural terciária, pois é formada por uma única cadeia polipeptídica contendo 153 resíduos de aminoácidos que formam oito regiões a-hélice (Figura 34). A estrutura **HEME** está presente como **grupo prostético**. A mioglobina encontra-se no citoplasma das células musculares. É uma proteína transportadora e armazenadora de O<sub>2</sub> nos músculos esqueléticos e cardíacos dos vertebrados.



**Figura 34:** Representação da estrutura da hemoglobina como os grupos HEME.

**Fonte:** da autora, baseada em Tymoczko et al. (2011, p. 56).

### 7.3. PROTEÍNAS CONJUGADAS

As proteínas conjugadas são aquelas que apresentam grupos químicos de não aminoácidos ligados às suas cadeias peptídicas. Tais grupos químicos diferentes de aminoácidos e ligados à estrutura proteica são chamados de **grupos prostéticos**. As proteínas conjugadas são classificadas com base na natureza química de seus grupos prostéticos, podendo ser: glicoproteínas, lipoproteínas, cromoproteínas (hemoproteína), nucleoproteínas (flavoproteína) e fosfoproteínas. O Quadro 5 apresenta alguns exemplos de cada proteína conjugada.

**Quadro 5:** Tipos de proteínas conjugadas e seus respectivos grupos prostéticos (grupos não proteicos).

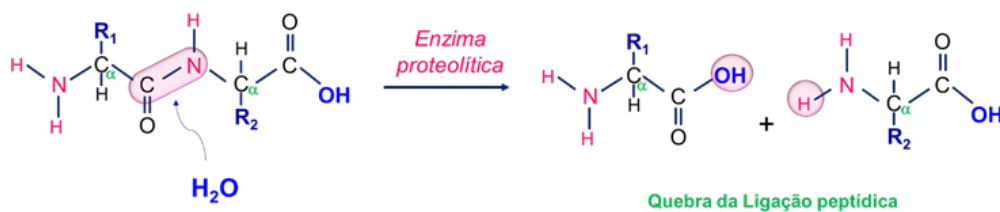
TIPOS DE PROTEÍNAS CONJUGADAS.			
Proteína conjugada	Grupo prostético	Exemplo de proteína	Função
<b>Glicoproteínas</b>	Carboidrato	Mucina (muco) Proteína anticoagulante do sangue	Proteínas que tem função no meio extracelular.
<b>Lipoproteínas</b>	Lípido	Quilomícrons VLDL, LDL e HDL	Transportadores de gorduras
<b>Hemoproteínas</b>	Estrutura HEME (Ferroporfirina)	Hemoglobina Mioglobina Citocromo	Transportadores de O <sub>2</sub> e CO <sub>2</sub> na corrente sanguínea.
<b>Flavoproteínas</b>	Nucleotídeo de Flavina	Desidrogenase Succínica (Succinato desidrogenase)	Estrutura do complexo enzimático da cadeia respiratória na mitocôndria.
<b>Fosfoproteínas</b>	Ácido fosfórico	Caseína	Proteína insolúvel do leite

**Fonte:** informações extraídas de Conn e Strupf (2004) e de Nelson e Cox (2011).

## 8. HIDRÓLISE E DESNATURAÇÃO PROTEICA

### 8.1. HIDRÓLISE DAS PROTEÍNAS - DIGESTÃO

A hidrólise das proteínas ocorre através de reações de quebra das ligações peptídicas, envolvendo a molécula de água catalisada por uma enzima do tipo peptidase ou proteolítica (enzimas que catalisam reações de hidrólise). Veja a reação (Figura 35):



**Figura 35:** Reação de hidrólise de uma ligação peptídica. **Fonte:** da autora.

A hidrólise de proteínas ocorre no **estômago**, pela ação da enzima **pepsina**, e no **intestino delgado**, através de enzimas produzidas e excretadas pelo pâncreas, além de outras produzidas no próprio intestino e excretadas através do suco entérico. Cada enzima atua em partes da estrutura proteica, hidrolisando grupos de aminoácidos específicos na cadeia polipeptídica, Por exemplo:

- **Pepsina:** enzima proteolítica produzida no estômago que atua na hidrólise de resíduos peptídicos contendo **fenilalanina**, **tirosina** e **triptofano**.
- **Tripsina:** enzima proteolítica produzida no pâncreas que atua na hidrólise de resíduos peptídicos contendo os aminoácidos **lisina** e **arginina**.
- **Quimotripsina:** enzima proteolítica produzida no pâncreas que atua na hidrólise de resíduos peptídicos contendo os aminoácidos **fenilalanina**, **tirosina** e **triptofano**.
- **Carboxipeptidase:** enzima proteolítica produzida no pâncreas que atua removendo grupos **carboxilas-terminais** dos peptídeos de cadeias curtas.
- **Aminopeptidases:** enzima proteolítica produzida no intestino delgado que atua removendo grupos **aminos-terminais** dos peptídeos de cadeias curtas.

## 8.2. DESNATURAÇÃO DAS PROTEÍNAS

A **desnaturação** é a perda da função biológica da proteína quando esta biomolécula sofre uma desconfiguração no nível de organização estrutural de suas cadeias peptídicas. O fenômeno ocorre quando a proteína é submetida a fatores desencadeantes da desnaturação: pH muito ácido ou muito básico, a presença de metais pesados, solventes orgânicos, variações de temperatura e de pressão que excedam o limite suportável pelas cadeias proteicas organizadas, além de agitação mecânica capaz de romper as suas interações químicas.

A dependência das condições reacionais de temperatura e pH do meio, por exemplo, é uma propriedade comum a todas as estruturas proteicas. Uma mudança brusca no pH e na temperatura do meio reacional pode levar a uma perda do nível de organização estrutural (secundário, terciário ou quaternário) da proteína e, conseqüentemente, a perda de sua função biológica. Por exemplo, a clara do ovo que contém albumina, ao ser aquecida, endurece devido à desconfiguração de sua cadeia proteica, perdendo a sua capacidade de solubilização.

Observe que estamos falando em níveis de organização estrutural secundário, terciário e quaternário, ou seja, as proteínas desnaturadas perdem apenas os seus arranjos estruturais tridimensionais, aqueles formados por interações químicas, com ou sem a presença dos grupos **R**. As ligações peptídicas do nível primário permanecem intactas. Neste caso, para se quebrar as ligações peptídicas, serão necessárias reação de hidrólise, catalisadas por enzimas *hidrolases*. Significa dizer que **a desnaturação não substitui a reação de hidrólise durante a digestão**, portanto, não podemos fazer a digestão de uma proteína somente pela desnaturação.

Um exemplo de desnaturação proteica é o que ocorre com  *$\alpha$ -Amilase salivar* (enzima que hidrolisa o amido na boca). Esta enzima, ao entrar no estômago, sofre desnaturação devido ao meio muito ácido do suco gástrico. Neste ambiente, a  *$\alpha$ -Amilase salivar* perde a sua capacidade de catalisar a hidrólise das ligações glicosídicas do amido, porque a sua estrutura proteica perde a configuração tridimensional, rompendo as suas interações químicas.

*Por que o ácido clorídrico do estômago atua de forma favorável para a pepsina e desfavorável para  $\alpha$ -amilase salivar?* Isto ocorre porque a pepsina é produzida de forma inativa da enzima, chamada de zimogênio. Veremos mais detalhes sobre zimogênio quando estudarmos as enzimas, no próximo capítulo.

A desnaturação pode ser reversível ou irreversível. Em determinadas condições fisiológicas, muitas proteínas recuperam a conformação nativa, por interações químicas, restaurando a sua atividade biológica. Isto acontece quando o agente desnaturante é removido do meio reacional – processo conhecido por *renaturação*.

## ENZIMAS

Enzimas são biomoléculas que pertencem à classe das proteínas. São sintetizadas pelas células a partir das unidades fundamentais proteicas – os aminoácidos. Funcionam nos processos biológicos como **biocatalisadores**, acelerando a velocidade de uma reação química específica sem ser consumida no processo.

Suas propriedades se assemelham às da proteína, pois também são polímeros complexos de aminoácidos, geralmente, de níveis de organização estrutural terciários e quaternários (veja na Figura 36). Por isso, são passíveis de desnaturação, como foi visto no capítulo anterior com a  *$\alpha$ -amilase salivar*, que perde a sua atividade enzimática ao entrar em contato com a acidez do estômago.



**Figura 36:** Representação da estrutura tridimensional de uma enzima. **Fonte:** da autora.

A ação biocatalisadora de uma enzima pode ser perdida quando ela é submetida a variações de propriedades físico-químicas do meio, como temperatura, pH, pressão, além da presença de substância como metais pesados, cianetos, solventes orgânicos e detergentes.

Algumas doenças genéticas hereditárias são causadas por deficiência ou ausência de produção de determinadas enzimas, resultando em desordens do equilíbrio metabólico e graves consequências ao indivíduo.

Os seres vivos dependem de um conjunto de reações químicas altamente organizadas e compartimentadas em ambientes biologicamente limitados. Sem a presença das enzimas, tais reações não aconteceriam ou, simplesmente, ocorreriam muito lentamente para manter os processos vitais.

Neste capítulo, faremos uma breve introdução sobre as propriedades, classificação e importância biológica das enzimas. Vejamos a seguir!

## 9. PROPRIEDADES DAS ENZIMAS

---

As enzimas funcionam como catalisadores “a frio”, ou seja, dentro das condições controladas de temperatura, pressão e pH fisiológicos. Elas podem atuar dentro das próprias células na quais foram produzidas (enzimas intracelulares ou **endoenzima**) ou fora destas células (enzimas extracelulares ou **exoenzimas**). São específicas a uma reação química ou a várias reações relacionadas, bem como ao tipo de **substrato** – substância submetida a ação enzimática. Sua ação catalítica pode ser interferida por determinados fatores como variação de pH, temperatura e concentração. Vejamos, a seguir, as propriedades das enzimas baseadas em Murray *et al.* (1898), Conn e Strupf (2004), Nelson e Cox (2011), Tymoczko, Berg e Stryer (2011) e Marzzoco e Torres (2007):

### 9.1. ESPECIFICIDADE DAS ENZIMAS

Uma das propriedades mais importantes de uma enzima é a sua especificidade pelo substrato e pela reação que catalisa. Algumas enzimas podem catalisar uma única reação específica a um substrato, enquanto a maioria das enzimas pode catalisar o mesmo tipo de reação para uma quantidade reduzida de substratos com características estruturais comuns.

- **Especificidade enzimática absoluta** – característica de enzimas que têm afinidade por um único substrato, por exemplo a *lactase* que catalisa a reação de hidrólise especifi-

ca para lactose e que contém uma ligação glicosídica do tipo  $\beta(1 \rightarrow 4)$  entre uma galactose e uma glicose.

• **Especificidade enzimática relativa** – característica de enzimas que catalisam mais de um substrato estruturalmente semelhantes, por exemplo a *quimotripsina* que catalisa as reações de hidrólises de peptídeos e polipeptídeos distintos, pois o seu alvo são as ligações peptídicas envolvendo resíduos contendo os aminoácidos de fenilalanina, tirosina e triptofanos. Neste caso, a enzima é específica a uma parte da estrutura do substrato, comum a outros substratos semelhantes.

## 9.2. CENTRO ATIVO ENZIMÁTICO

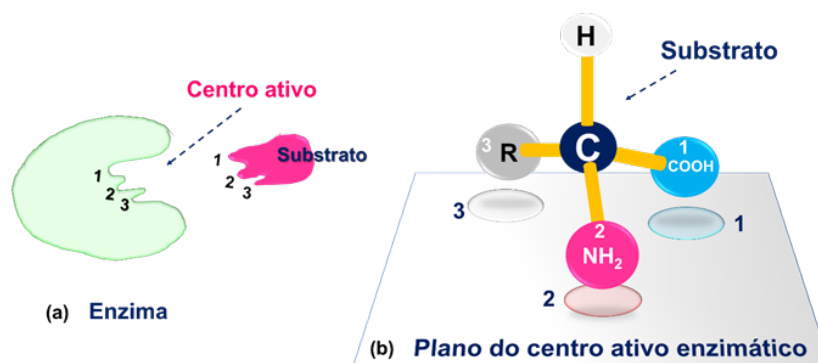
O **centro ativo** (ou sítio ativo catalítico) é um microambiente dentro da estrutura tridimensional intrincada da enzima. O poder catalítico da enzima se deve a sua capacidade em interagir quimicamente com o substrato, através do centro ativo, para formar um **complexo enzima-substrato**. Veja um modelo de encaixe do substrato ao centro ativo da enzima na Figura 37:



**Figura 37:** Modelo de encaixe ao centro ativo formando o complexo Enzima/Substrato.

**Fonte:** da autora, baseada em Tymoczko et al. (2011, pp. 75 e 76).

É no centro ativo que o substrato interage com a enzima, geralmente, através de “ligação por três pontos de contato”. Observe, na Figura 38, que só existe uma posição favorável para ligação do substrato ao plano do centro ativo enzimático de três pontos. A presença dos três pontos de contato orienta o posicionamento do substrato, no centro ativo, para que ocorra a reação, e, desta forma, a enzima seleciona e posiciona os substratos para uma ação catalítica.



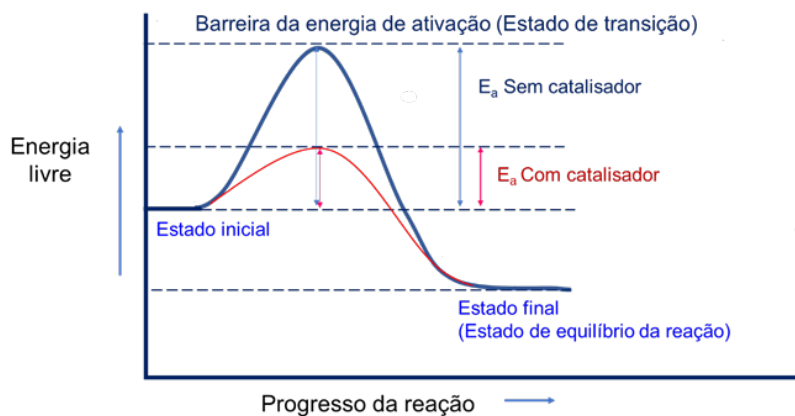
**Figura 38:** Modelo representativo da “ligação por três pontos” (a) do substrato ao centro ativo da enzima, e (b) do substrato a uma representação planar do centro ativo da enzima.

**Fonte:** da autora, baseada em Murray et al. (1998) e Tymoczko et al. (2011).

O centro ativo com “três pontos de ligação” também é o responsável pela **especificidade ótica**, pois as enzimas da via glicolítica do nosso corpo, por exemplo, reconhecem como substratos somente os carboidratos isômeros óticos do tipo **D**. Enquanto isso, a maioria das enzimas que catalisam os nossos aminoácidos reconhecem apenas os aminoácidos isômeros óticos do tipo **L**.

### 9.3. AÇÃO CATALÍTICA DA ENZIMA

As enzimas possuem a capacidade de aumentar a velocidade de uma reação química em centenas ou milhares de vezes. Isso se deve a seu efeito de redução da **energia de ativação** – energia mínima necessária para que ocorra uma determinada reação química (Figura 39).



**Figura 39:** Barreira de energia de ativação com e sem catalisador.

Fonte: adaptada de Nelson e Cox (2011).

Observe que a barreira energética a ser vencida, na reação química, é bem menor quando catalisada por enzima (Figura 39). A presença da enzima facilita a formação de um estado de transição energética gerado pelo complexo Enzima/Substrato. Em outras palavras, as enzimas facilitam a formação de um estado de transição que possui energia de ativação bem menor para ser rompida durante a reação química. Isto provoca uma aceleração na reação. Observe, no exemplo na Figura 40, que o substrato sofre a reação no centro ativo da enzima, quando se encontra no estado de transição – formação do complexo Enzima/Substrato. Após reação, os produtos são liberados.



**Figura 40:** Modelo de formação do complexo Enzima/Substrato. Fonte: da autora, baseada em Marzzoco e Torres (2007) e Tymoczko et al. (2011).



## OBSERVAÇÃO

**Atenção!** As enzimas aceleram a reação porque conseguem reduzir a barreira energética do estado de transição reacional, mas elas não interferem no equilíbrio da reação. O equilíbrio da reação depende apenas da diferença de energia livre entre produtos e reagentes. A enzima sairá intacta da reação.

### 9.4. PRESENÇA DE COFATORES ENZIMÁTICOS

A maioria das enzimas somente exerce a sua atividade catalítica em associação com algumas moléculas específicas conhecidas por **cofatores** que podem ser:

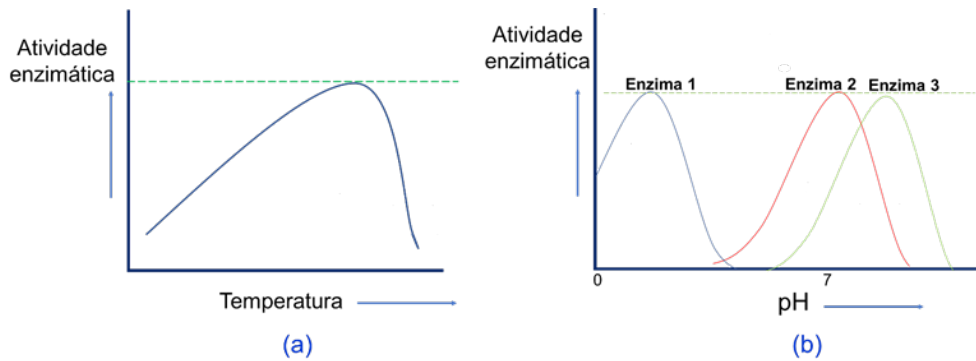
- **Orgânicos (chamadas de coenzimas)** – pequenas moléculas orgânicas derivadas de vitaminas. Ex: biotina e coenzima A.
- **Inorgânicos (chamados de Cofatores metálicos)** – formado por íons de metais como o ferro, manganês e zinco. Ex:  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ .

### 9.5. FATORES QUE INTERFEREM NA ATIVIDADE ENZIMÁTICA

A ação enzimática acontece em concentrações muito baixas das enzimas e em condições de temperatura e pressão controladas fisiologicamente, ou seja, definidas pela **homeostase** – capacidade do organismo em se manter fisiologicamente equilibrado.

O nosso organismo trabalha em uma faixa de temperatura entre 37°C a 38°C e de pH do sangue entre 7,0 – 7,4. Tanto o pH quanto a temperatura são estabilizados por mecanismos de regulação corporal de equilíbrio-ácido-base e térmico, respectivamente. Porém, em alguns compartimentos do organismo, o pH pode ser bem diferente do pH sanguíneo, por exemplo: no estômago, durante a digestão, o pH pode chegar a valores abaixo de 2, enquanto o intestino pode variar em torno de 5 a 9, dependendo da porção do intestino e do pH dos fluidos que estão sendo lançados naquele local.

A variação de pH e de temperatura são fatores muito importantes para a ação enzimática. Para cada enzima, existe uma temperatura ótima e um pH ótimo, nos quais a enzima exerce o seu poder catalítico máximo. Significa dizer que, após atingir a sua temperatura e/ou pH ótimos, a enzima terá a sua ação máxima e depois começará a reduzir o seu poder catalítico drasticamente. Observe os efeitos de temperatura e pH nos respectivos gráficos da Figura 41:



**Figura 41:** Influência da temperatura (a) e do pH (b) na atividade enzimática.

**Fonte:** adaptada de Tymoczko et al. (2011) pp. 97 e 98.

Veja que a curva da atividade catalítica da enzima em função da temperatura (Figura 41a) atinge um máximo no topo da curva (platô da curva), depois ela perde a sua ação catalítica bruscamente com um pequeno aumento de temperatura acima da sua temperatura ótima. Isto pode ser explicado pelo efeito de desnaturação sofrido pela enzima com o aumento da temperatura.

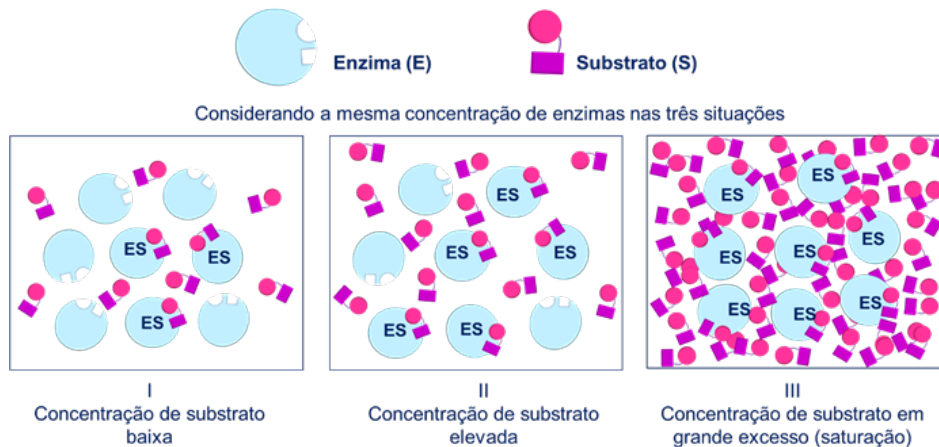
A curva da atividade enzimática com a variação do pH (Figura 41b) também atinge um platô no qual a ação catalítica é máxima (pH ótimo) e, logo depois, começa a cair. Observe, no exemplo do gráfico (b), que as enzimas 1, 2 e 3 apresentam atividades máximas em pH distintos. Por exemplo, a enzima *alfa-amilase salivar* tem sua ação catalítica máxima no pH dos fluidos salivares, porém, quando ela entra em contato com a acidez do estômago, perde a sua ação catalítica por ser desnaturada em muito ácido.

Um outro exemplo é o da enzima *pepsina* que atua nos fluidos do estômago em meio muito ácido, durante a hidrólise de proteínas. Ela atinge sua eficiência enzimática máxima (platô de atividade enzimática) quando se encontra em meio ácido. Ela não sofre desnaturação como acontece com a *alfa-amilase salivar*. Outras enzimas podem funcionar em meios mais básicos, como as enzimas lançadas no intestino.

A ação enzimática também é dependente da concentração do substrato e da enzima. Já sabemos que uma enzima apenas acelera a reação, mas não altera as quantidades de substratos e produtos envolvidos na reação, ou seja, não interfere no seu equilíbrio. Além disso, as enzimas funcionam em concentrações muito baixas em relação a do substrato, ou seja, a quantidade de moléculas de substrato sempre será maior do que a de enzimas.

De forma simplificada, podemos explicar o efeito da concentração do substrato sobre a ação enzimática analisando três situações esquematizadas na Figura 42.

Considerando que, nos modelos observados, na Figura 42, o substrato S (um ou mais de um tipo de substrato) esteja em meio reacional sob condições controladas e que a concentração de enzimas é a mesma nas três situações, e que, também, são observados no mesmo tempo inicial de reação, tem-se a seguinte análise:



**Figura 42:** Modelos representativos do efeito da concentração do substrato na atividade enzimática. **Fonte:** da autora, baseada em Murray et al. (1998).

Na **Situação I**, o modelo mostra uma concentração de substrato muito baixa (Figura 42). Neste caso, nem todos os centros ativos serão ocupados prontamente para formar o complexo enzima/substrato (**ES**). Significa dizer que a enzima ainda não atingiu sua eficiência catalítica máxima. Um aumento na concentração de substrato resultará em aumento na formação de intermediários **ES** e, conseqüentemente, no aumento da velocidade de reação catalítica.

Na **Situação II**, a concentração de substrato foi elevada a níveis mais altos (Figura 42). Observe que ainda existem quantidades de substratos suficiente para ocupar todos os centros ativos, mas nem todos estão ocupados. A explicação para isto reside no fenômeno molecular de “choques efetivos entre partículas”. A formação do complexo **ES** dependerá dos choques efetivos entre substrato e enzima, ou seja, posicionamento correto da molécula de substrato com o centro ativo da enzima, para que haja efetivação na interação química. Nesta condição, um aumento de substrato resultará na probabilidade de aumento dos choques efetivos, favorecendo a formação de mais intermediários **ES**, elevando a velocidade de reação.

Na **situação III**, a concentração de substrato está em grande excesso (Figura 42). Neste caso diferente das situações I e II, pois todas as enzimas estão combinadas na forma de complexo **ES**. Um aumento de substrato não influenciará na formação de mais complexos **ES**, pois não existem enzimas livres. A enzima trabalhará com eficiência máxima e a velocidade da reação não será afetada pelo aumento da concentração de substrato. Embora o complexo **ES** seja rapidamente desfeito na reação posterior (**ES** libera produto, **P**, e enzimas livres, **E**), o estado de saturação do sistema favorecerá a recombinação das enzimas livres com outras moléculas de substratos presentes, deixando o sistema em um **estado de equilíbrio estacionário**.

Até aqui, falamos do efeito do substrato sobre a velocidade de reação, quando a concentração da enzima é mantida constante. Vamos considerar o caso inverso, ou seja, quando o substrato for mantido constante e a concentração da enzima podendo ser variada. Para

isto, usaremos a **situação III** - condição de equilíbrio estacionário. Com o aumento da concentração de enzimas, mais interações entre substratos e enzima ocorrerão, resultando na formação de mais complexos **ES**. Neste caso, o sistema sairá do estado estacionário, elevando-se a velocidade de reação. Portanto, a velocidade de reação é diretamente proporcional ao aumento de concentração de enzimas.

## 9.6. MECANISMOS DE INIBIÇÃO ENZIMÁTICA

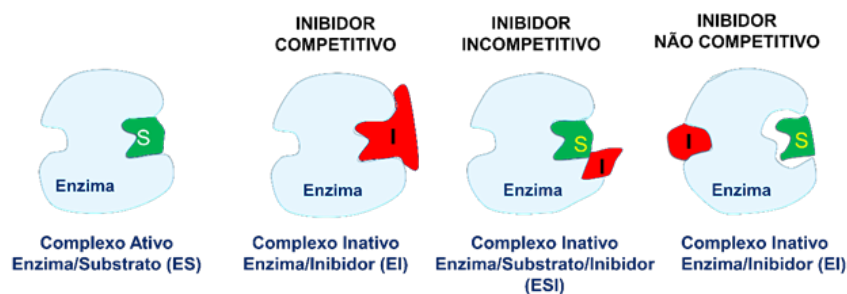
A ação catalítica pode ser controlada ou paralisada por mecanismos de inibição. A maioria das enzimas podem ser inibidas por substâncias químicas específicas que fazem parte do próprio organismo (inibidores metabólicos), ou por agentes externo como os medicamentos e os venenos. Os inibidores podem ser irreversíveis ou reversíveis

### INIBIDORES IRREVERSÍVEIS

São inibidores que formam ligações covalentes ou interações mais fortes com a estrutura da enzima, dificultando desligamento posterior. Os inibidores irreversíveis, geralmente, inutilizam a enzima porque modificam covalentemente grupos químicos identificáveis em uma enzima. Desta forma, a enzima perde a sua atividade catalítica. Ex.: a penicilina (um antibiótico) funciona como um inibidor irreversível de um tipo de enzima presente nas paredes bacterianas.

### INIBIDORES REVERSÍVEIS

Os inibidores reversíveis utilizam interações fracas para formar complexos do tipo enzima/substrato, que podem ser desfeitos mais rapidamente. As **enzimas alostéricas** (enzimas regulatórias e que apresentam estruturas quaternárias com mais de um centro ativo) utilizam esse tipo de inibição reversível para poder regular do fluxo metabólico. Existem três tipos de inibição reversível: inibição reversível competitiva, incompetitiva e não competitiva (Figura 43).



**Figura 43:** Representação de modelos de inibição reversível de enzimas:

**Fonte:** da autora, baseada em Tymoczko et al. (2011, p. 99).

- **Inibição competitiva** – o inibidor competitivo apresenta grupos semelhantes aos do substrato capaz de enganar a enzima. Neste tipo de inibição, o inibidor entra no mesmo centro ativo do substrato, formando o complexo Enzima/Inibidor (EI). Este tipo de inibidor reduz a quantidade de enzimas livres (E), resultando na diminuição da velocidade de reação. Se aumentarmos a quantidade de substratos, a reação volta a aumentar.
- **Inibição incompetitiva** – o inibidor incompetitivo não apresenta semelhança com a estrutura do substrato. Ele entra em contato com seu centro ativo somente quando o complexo ES já está formado. Neste tipo de inibição, o inibidor entra em um centro ativo gerado somente após a formação do complexo ES. O resultado da entrada do inibidor incompetitivo é a formação de um novo complexo enzima/substrato/inibidor (ESI) improdutivo. Se aumentarmos a quantidade de substratos, a reação não voltará a aumentar porque este inibidor inativa os complexos ES, impossibilitando a reação de prosseguir.
- **Inibidor não competitivo** – o inibidor não competitivo também não se assemelha ao substrato. Ele se liga a um centro ativo diferente do centro ativo do substrato, mas os dois podem entrar simultaneamente em seus respectivos centros ativos. Neste caso, a simples presença do inibidor não competitivo inativa o centro ativo do substrato por uma modificação na conformação estrutural da molécula da enzima. Um aumento de substrato também não resultará em aumento da reação, porque os inibidores inativaram o complexo ES, impedindo a reação de prosseguir.

Os inibidores reversíveis não inutilizam as enzimas. Uma vez reduzida a sua concentração, a velocidade da reação catalítica será estabilizada.

## 10. CLASSIFICAÇÃO E NOMENCLATURA DAS ENZIMAS

As enzimas são classificadas de acordo com a natureza da reação química que catalisam. Por exemplo, as enzimas que atuam em reações de hidrólise, que ocorrem durante a digestão, são chamadas de enzimas hidrolases. Existem 6 grupos de enzimas, classificadas segundo o tipo de reação que catalisam (Quadro 6):

Quadro 6: Classe das enzimas de acordo com o tipo de reação catalítica:

Classe	Tipo de reação catalisada pelas enzimas:	Enzimas
Oxido-redutases	• Transferência de elétrons e de hidrogênios, H, entre substratos de uma reação de oxidação-redução.	<i>Desidrogenases, Oxidases, Peroxidases, Hidroxilases e Oxigenases</i>

<b>Transferases</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Transferência de grupos funcionais (amino, fosfato, acil, carboxil, metil, resíduos aldeídicos e cetônicos, alcoólicos, nitrogenados etc.) entre substratos de uma reação química.</li> </ul>	<b>Quinases (cinases) e Transaminases</b>
<b>Hidrolases</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Quebra (clivagem) de ligação química pela adição da molécula de água, liberando dois produtos da reação de hidrólise.</li> </ul>	<b>Peptidases, Amilases e Lipases</b>
<b>Liases</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Remoção de grupos (água, amônia ou CO<sub>2</sub> etc.) para formar ligações duplas.</li> <li>Adição de grupos (água, amônia ou CO<sub>2</sub> etc.) para quebrar duplas ligações e formar ligações simples.</li> </ul>	<b>Desidratases, Aldolases e Descarboxilases,</b>
<b>Isomerases</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Rearranjo estrutural na molécula do substrato, durante a reação de isomerização, produzindo formas isoméricas do substrato. É uma transferência de grupo intermolecular (dentro da própria estrutura molecular).</li> </ul>	<b>Epimerases, Racemases, Isomerases (cis e trans) Oxirredutases e transferases intramoleculares</b>
<b>Ligases</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Formação de novas moléculas a partir da síntese entre dois substratos, gerando ligações dos tipos C-C (carbono-carbono), C-S (carbono-enxofre), C-O (carbono-oxigênio) ou C-N (carbono-nitrogênio)</li> </ul>	<b>Sintetases</b>

**Fonte:** informações extraídas de Conn e Strupf (2004), Marzocco e Torres (2007) e Nelson e Cox (2011).

A terminação **ase** é específica da nomenclatura das enzimas. Geralmente, nas subclasses das enzimas, a nomenclatura se refere ao nome do substrato com a terminação **ase**. Em outros casos, a nomenclatura apresenta o nome do substrato mais o nome da reação terminado em **ase**. Exemplos:

- **Maltase** atua na catálise da reação de hidrólise da **maltose**.
- **Glicogênio** sintase atua na catálise da reação de síntese do **glicogênio**.

Veja que no segundo exemplo, a terminação **ase** está no nome referente ao tipo de reação. Algumas enzimas são exceção à regra, como as enzimas digestivas **pepsina**, **tripsina** e **Quimotripsina**, pois não apresentam terminação ase e não se referem ao substrato nem à reação que catalisam.

## 10.1. ZIMOGÊNIOS

Um grupo de enzimas monoméricas do tipo **proteases** (enzimas que atuam em hidrólise de proteínas) são sintetizadas em suas formas inativas. Elas seriam danosas às suas células onde foram produzidas, caso fossem sintetizadas nas suas formas ativas. Estas enzimas são classificadas como **zimogênios**.

Zimogênios são enzimas sintetizadas em suas formas inativas, ou seja, os centros catalíticos se encontram impedidos de interagirem com os substratos. Quando os zimogênios são ativados, transforma-se nas enzimas ativas. Este é um mecanismo bioquímico importante para proteção dos tecidos proteicos, pois os zimogênios somente são ativados na presença de do seu substrato-alvo. O Quadro 7 apresenta as enzimas e seus respectivos zimogênios produzidos em cada tipo de tecido, além de mostrar o seu agente ativador.

Quadro 7: Principais enzimas específicas para hidrólise de proteínas.

Zimogênio	Origem	Agente ativador	Enzima ativada	Atuação	Substratos alvos
Pepsinogênio	Suco gástrico	HCl e pepsina	<i>pepsina</i>	Estômago	resíduos peptídicos contendo fenilalanina, tirosina e triptofano
Tripsinogênio	Suco pancreático	Enteroquinase Tripsina	<i>tripsina</i>	Duodeno	resíduos peptídicos contendo lisina e arginina
Quimotripsinogênio	Suco pancreático	Tripsina e Quimotripsina	<i>quimotripsina</i>	Duodeno	resíduos peptídicos contendo fenilalanina, tirosina e triptofano
Procarboxipeptidase	Suco pancreático	Tripsina	<i>carboxipeptidase</i>	Intestino delgado	Peptídeos curtos com carboxilas-terminais
Proelastase	Suco entérico	Tripsina	<i>elastase</i>	Intestino delgado	Fibras de elastina
Amino-peptidase	Suco entérico	Enteroquinase	<i>amino-peptidase</i>	Intestino delgado	Peptídeos curtos com aminos-terminais

**Fonte:** informações extraídas de Conn e Strupf (2004), Mcardle et al. (2011); Tymoczko et al. (2011) e Nelson e Cox (2011).

Observe que a nomenclatura dos zimogênios apresenta uma terminação **-ogênio** ou um prefixo **pro-** com o nome da enzima. Ao ser ativado, passa a usar o nome somente da enzima.

Veja o exemplo do **tripsinogênio**, produzido pelo pâncreas e secretado para o duodeno, onde será ativado pela Enteroquinase (enzima própria para ativação da tripsina). Ao ser ativado, transforma-se em **tripsina**, a enzima ativa para os substratos peptídicos (resíduos de peptídeos que possuem aminoácidos lisina e arginina).

## 10.2. ISOENZIMAS

Isoenzimas são um grupo de enzimas que catalisam o mesmo tipo de reação, mas que apresentam múltiplas formas moleculares em uma mesma espécie, tecido ou célula. Suas diferenças estruturais permitem uma resposta catalítica distinta a cada ambiente onde se encontram. Esta condição bioquímica das isoenzimas é muito importante, porque permite uma resposta específica para cada tecido em determinada condição fisiológica e metabólica. Um exemplo de isoenzimas são as *hexocinase* presentes nos tecidos musculares, hepáticos e no cérebro.

## LIPÍDEOS

Os lipídeos são substâncias orgânicas, oleosas ou gordurosas, insolúveis em água, e solúveis em solventes orgânicos. São lipofílicos, pois apresentam afinidade por meios lipídicos. Formam uma classe das biomoléculas bastante heterogênea, pois não existe um único tipo de estrutura lipídica. Na verdade, existe uma variedade de classes de lipídicas (acilgliceróis, ceras, ácidos graxos, fosfolipídeos, glicolipídeos, esfingolipídeos, terpenoides e esteroides), distribuídas em três grandes grupos: simples, compostos e derivados.

- **Lipídeos simples** – são os lipídeos formadores de reserva energética. Compõem este grupo os ácidos graxos saturados e insaturados e os triglicerídeos.
- **Lipídeos compostos** – são os lipídeos constituintes das membranas. São eles os fosfolipídeos e os esfingolipídeos.
- **Lipídeos derivados** – são os lipídeos precursores da síntese lipídica no organismo. O colesterol, esteróis e isoprenoídes são os representantes deste grupo.

Os triglicerídeos são os lipídeos mais abundantes e os mais comuns em nossa dieta. Pertencem ao grupo dos lipídeos simples. São formados por ácidos graxos saturadas ou insaturadas, ligados a uma cadeia de um triálcool – o glicerol (propanotriol). As gorduras de origem animal são ricas em ácidos graxos saturados, por isso são sólidos. Os de origem vegetal são formados por ácidos graxos insaturadas, sendo predominante líquidos (óleos e azeites). Os triglicerídeos são utilizados pelo nosso corpo como reserva energética de longo prazo, sendo uma ótima forma de armazenamento de energia no corpo.

O colesterol é outro tipo de lipídeo que pertence ao grupo dos lipídeos derivados, especificamente ao dos esteroides. É produzido pelo fígado e exportado para outras partes do corpo. Nos tecidos nervosos, por exemplo, atua na mielina (membrana que reveste as células nervosas). Durante a nossa dieta, consumimos colesterol dos tecidos animais e da gema do ovo.

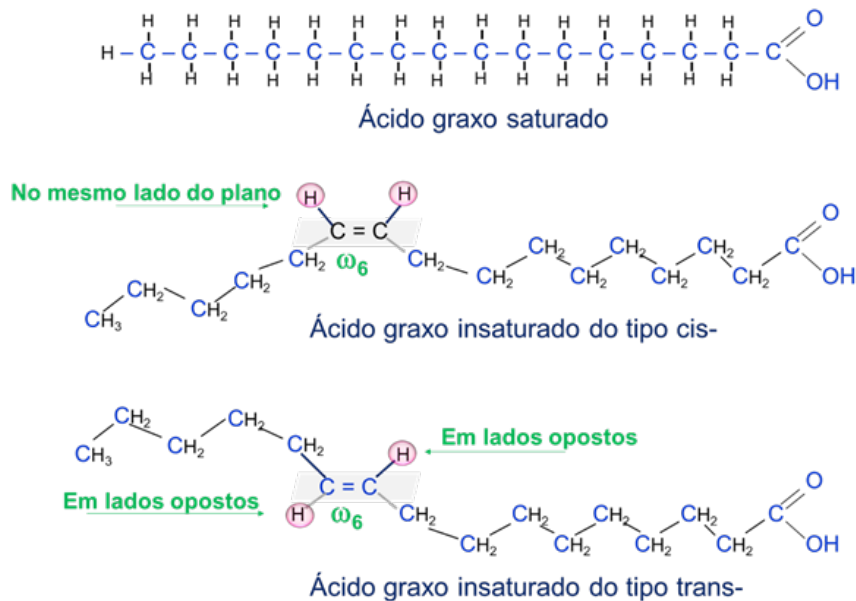
Os fosfolipídeos são os principais lipídeos que compõem as membranas biológicas. Devido a presença de grupos altamente polares na sua estrutura, funcionam como agentes emulsionantes, pois são capazes de misturar óleo e água – função tensoativa anfifílica ou anfipática. Na superfície das membranas, fazem contato entre lipídeos insolúveis em água com substâncias hidrossolúveis, como as proteínas. Baseado em Conn e Strupf (2004), Ribeiro e Seravalli (2004), Marzzoco e Torres (2007), Tymoczko *et al.* (2011) McArdle *et al.* (2011) e Nelson e Cox (2011), vejamos as principais estruturas, classificação e propriedades dos lipídeos nos tópicos seguintes.

## 11. ESTRUTURA E CLASSIFICAÇÃO E PROPRIEDADES

---

### 11.1. ÁCIDOS GRAXOS

Os ácidos graxos são as unidades elementares formadoras dos lipídeos simples e dos compostos. São estrutura moleculares de ácidos carboxílicos de 8 ou mais átomos de carbonos. A sua cadeia carbônica pode ser **saturada** (contém apenas ligações simples) ou **insaturada** (com pelo menos uma dupla ligação na cadeia carbônica). Dentre os ácidos graxos mais comumente encontrados na natureza estão os ácidos graxos saturados palmítico (16 carbonos) e esteárico (18 carbonos) e o insaturado ácido oleico (18 carbonos e uma insaturação). Veja as diferenças estruturais entre ácidos graxos saturados e insaturados na Figura 44:



**Figura 44:** Representação dos tipos de moléculas de ácidos graxos.

Fonte: da autora.

Diferente dos saturados, os ácidos graxos insaturados apresentam duplas ligações que possibilitam a formação de duas estruturas isoméricas espaciais dos tipos *cis*- e *trans*-. Observe que os ligantes envolvidos na dupla ligação estão dispostos em posições diferentes em relação a um plano imaginário entre a ligação dupla C = C (Figura 44).

Os populares ômega, oleico (**Ômega-9**), linoleico (**Ômega-6**) e linolênico (**Ômega 3**), são ácidos graxos essenciais, ou seja, o nosso corpo não produz. São fundamentais à síntese de moléculas importantes no funcionamento do organismo, como hormônios reguladores de funções celulares. Eles devem fazer parte de nossa dieta, como acontece com os aminoácidos essenciais.

**Mas o que significa esse termo ômega?** O Ômega faz parte de uma nomenclatura dos ácidos carboxílicos de cadeias longas. Refere-se à localização das duplas ligações (insaturações) na cadeia carbônica. Usa-se uma contagem numérica de carbonos, começando no final da cadeia, onde se encontra o grupo metila (-CH<sub>3</sub>), até o início da cadeia, no lado da carboxila (COOH). Observe, na Figura 44, que ao contarmos o carbono 1, começando no lado metila (CH<sub>3</sub>), e terminarmos no carbono 16, no grupo carboxila (-COOH), teremos a localização da dupla ligação no carbono 6 (carbono mais próximo do grupo final -CH<sub>3</sub>). A nomenclatura indicará a dupla pelo nome **ômega 6**. Ácidos graxos com mais de uma dupla, terão mais de um ômega. O Quadro 8 apresentam alguns ácidos graxos saturados e insaturados mais comuns na natureza.

Quadro 8: Fontes de ácidos graxos mais comuns

Alguns ácidos graxos saturados e insaturados e suas fontes			
SATURADOS			
Fonte	Ácido graxo	Fórmula estrutural dos saturados	
Godura do leite	Ácido Butírico	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-COOH}$	
	Capróico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{-COOH}$	
Óleo de Coco	Ácido Caprílico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{-COOH}$	
Óleo de Palma	Ácido Cáprico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{-COOH}$	
Sementes de lauraceae	Ácido Láurico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{-COOH}$	
Óleo de Coco	Ácido Mirístico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{-COOH}$	
Noz-moscada	Ácido Palmítico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{-COOH}$	
Gorduras sólidas animal	Ácido Esteárico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{-COOH}$	
INSATURADOS			
Fontes	Ácido graxo	Ômega	Fórmula estrutural dos saturados
Manteiga	Palmitoleico	Ômega 7	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH=CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Oliva	Oleico	Ômega 9	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH=CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Amendoim, algodão e girassol	Linoleico	Ômega 6	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH=CHCH}_2\text{CH=CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Linhaça	Linolênico	Ômegas 3, 6 e 9	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH=CHCH}_2\text{CH=CHCH}_2\text{CH=CH}(\text{CH}_2)_7\text{-COOH}$
Tecido nervoso	Araquidônico	Ômegas 6, 9, 12 e 15.	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH=CHCH}_2\text{CH=CHCH}_2\text{CH=CHCH}_2\text{-CH=CH}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$

**Fonte:** informações extraídas de Ribeiro e Seravalli (2004), Marzzoco e Torres (2007) e Tymoczko et al. (2011).

Os ácidos graxos são usados como fontes de energia para o nosso corpo, mas ao contrário da glicose, eles não estão disponíveis (livres) o tempo todo. Eles se unem a moléculas de glicerol para forma um tipo de molécula armazenadora de energia – os **triglicerídeos**.

## 11.2. TRIGLICERÍDEOS

Triglicerídeos são biomoléculas lipídicas componentes de óleos e gorduras. Pertencem à classe dos lipídeos simples. São formados pela união dos ácidos graxos (saturados ou insaturados) a moléculas de glicerol (propanotriol ou glicerina) através de ligações ésteres - **reação de síntese por esterificação**. A síntese por esterificação pode ser vista na Figura 45:



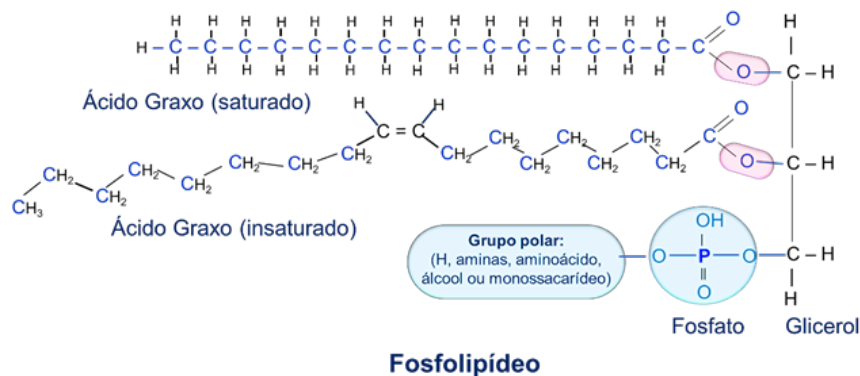
Posteriormente, estes lipídeos estocados serão usados como reservas energéticas. Eles suprem cerca de 9 kcal/g. Os triglicerídeos consumidos também são fontes de ácidos graxos essenciais – os insaturados e poli-insaturados.

### 11.3. FOSFOLIPÍDEOS E ESFINGOLIPÍDEOS

Os fosfolipídeos e esfingolipídeos são classificados como lipídeos compostos. Suas estruturas químicas apresentam outros tipos de moléculas além dos ácidos graxos. Vejamos cada tipo a seguir:

#### FOSFOLIPÍDEOS (OU GLICEROFOSFOLIPÍDEOS)

Os fosfolipídeos são importantes componentes das membranas biológicas. São derivados do glicerol-3-fosfato (um glicerol ligado a um grupo fosfato na extremidade da cadeia de três carbonos). Os dois ácidos graxos ligados ao glicerol-3-fosfato são geralmente insaturados e possuindo entre 16 ou 18 carbonos na cadeia. Os fosfolipídeos mais comuns possuem um dos ácidos graxos saturado e o outro insaturado. Veja o exemplo genérico na Figura 46.



**Figura 46:** Representação da estrutura dos fosfolipídeos (glicerofosfolipídeos).

**Fonte:** da autora, baseada em Marzocco e Torres (2007).

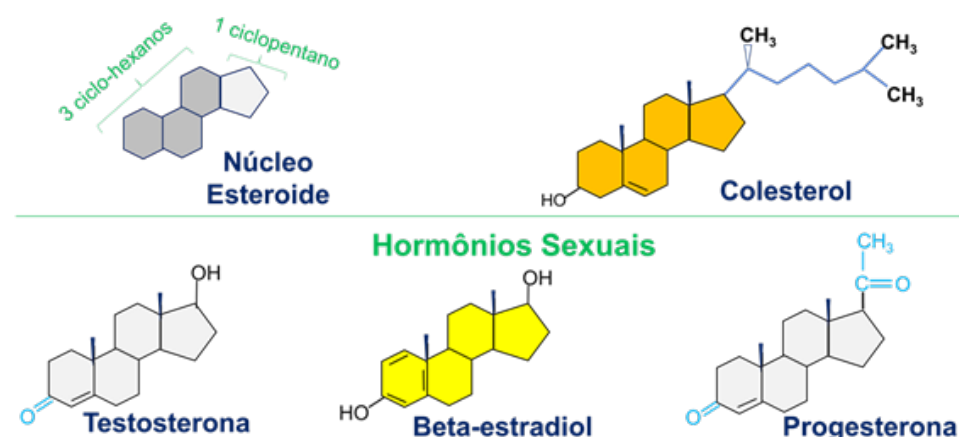
Veja que, na estrutura dos fosfolipídeos, diferente dos triglicerídeos, existe um grupo fosfato (polar) que pode fazer ligação química com certos grupos polares: amina, aminoácido, álcool, monossacarídeo ou o próprio hidrogênio, H. A presença de grupos polares e apolares (cadeias dos ácidos graxos), na mesma estrutura do fosfolipídeo, determina a sua natureza anfipática (ou anfifílica) – afinidade por meios aquosos (hidrofílico) e lipídicos (lipofílico) ao mesmo tempo. Esta natureza anfifílica é determinante na formação espontânea das bicamadas fosfolipídicas das membranas (Figura 47).

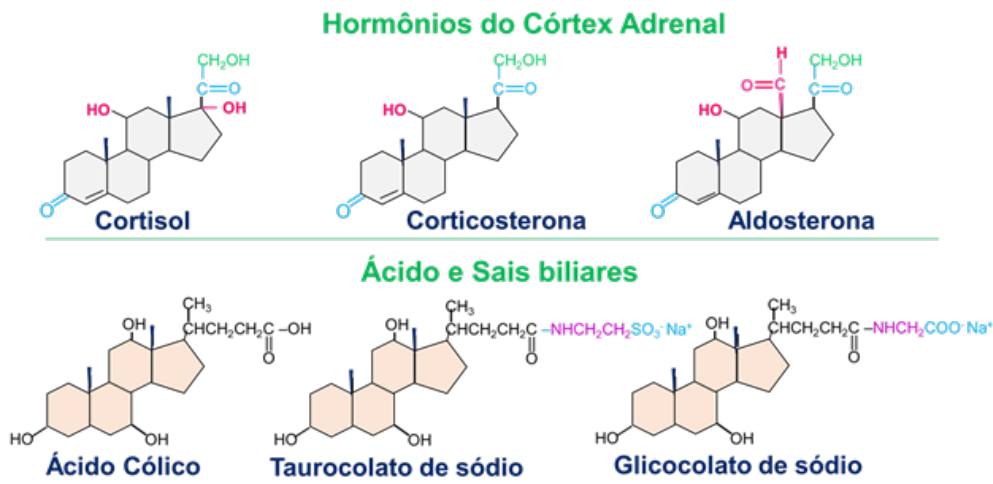


- **Ceramida** – sua estrutura apresenta um hidrogênio (H) no grupo polar ligado à esfingosina. Suas moléculas são precursoras da síntese dos demais esfingolipídeos, além de participarem da estruturação e manutenção da dupla camada lipídica.
- **Esfingomiéline** – sua estrutura apresenta um grupo polar fosforil-amina (o fosforilcolina) ligado à esfingosina. Suas moléculas estão presentes na maioria das membranas celulares. São importantes componentes da bainha de mielina, camada protetora e isolante que envolve as células nervosas.
- **Cerebrosídeo** – sua estrutura apresenta um monossacarídeo (glicose ou galactose) ligado à esfingosina, por isso, também é classificado como glicolipídeo. Suas moléculas são encontradas nos tecidos nervosos e no cérebro, sendo usadas na transdução de sinais (conversão de sinal químico em um estímulo através de cascatas de reações) durante a regulação do metabolismo energético.
- **Gangliosídeos** – sua estrutura apresenta um grupo oligossacarídeo ligado à esfingosina. Encontram-se nas membranas da matéria cinzenta do cérebro.

## 11.4. ESTEROIDES

Os esteroides formam uma classe de lipídeos chamada de derivada. Os esteroides não apresentam ácidos graxos em sua cadeia, eles têm como base uma estrutura tetracíclica conhecida por **núcleo esteroide** (o ciclo-pentanoperidrofenantreno). Fazem parte deste grupo o colesterol e seus derivados: hormônios do córtex adrenal, os hormônios sexuais e os sais biliares. A Figura 50 apresenta os principais esteroides.





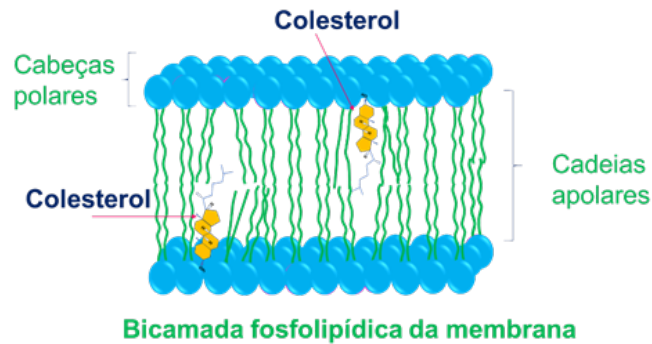
**Figura 50:** Estrutura molecular dos principais esteroides. **Fonte:** da autora, baseada em Nelson e Cox (2011) e Tymoczko et al. (2011).

Os esteroides se encontram largamente difundidos por todo o corpo humano. A estrutura química do colesterol é a base química precursora da síntese dos demais esteroides. Observe, na Figura 50, que todos possuem a mesma base esteroide (núcleo esteroide). Pequenas modificações estruturais resultam em uma outra molécula, com função e efeitos distintos no organismo. Por exemplo, a progesterona, derivada do colesterol, serve de estrutura base para síntese dos esteroides adrenais, os quais apresentam pequenas diferenças estruturais (Figura 50). Vejamos a função de cada um no organismo, segundo Marzocco e Torres (2007), Nelson e Cox (2011) e Tymoczko et al. (2011).

## COLESTEROL

O colesterol é um dos principais esteroides do tecido animal. É produzido no fígado a partir da molécula Acetil-CoA, um intermediário do metabolismo energético aeróbio (na presença de oxigênio). O colesterol é precursor da síntese de muitos outros esteroides bioquimicamente ativos. Está presente, em maior proporção, nas membranas plasmáticas (parte externa das membranas) e em menor proporção nas membranas celulares das mitocôndrias, do complexo de Golgi e do núcleo.

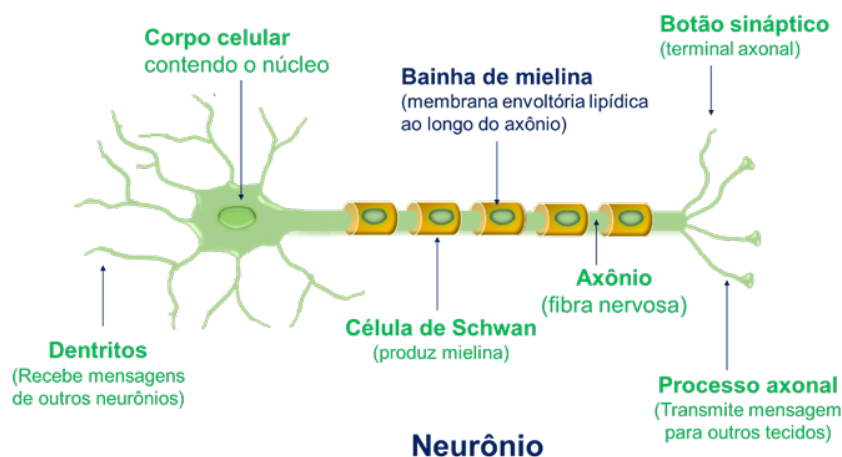
A presença do colesterol nas membranas ajuda no controle da fluidez das membranas e na transmissão de sinais químicos. A Figura 51 apresenta um esquema das interações entre as moléculas lipídicas em uma membrana. Observe que as moléculas de colesterol desestabilizam as interações químicas que mantêm as cadeias lipídicas organizadas.



**Figura 51:** Representação esquemática do colesterol em membranas.

**Fonte:** da autora, baseada em Tymoczko et al. (2011, p.170).

O colesterol também está presente na **bainha de mielina** dos neurônios (Figura 52). A mielina é formada por uma série de membranas lipídicas espiraladas, formadas por fosfolípeidos, esfingomielinas e colesterol ao longo do axônio, e que serve de isolante do axônio. Ela acelera a transmissão de impulsos nervosos além de evitar curto-circuito.



**Figura 52:** Representação da bainha de mielina na célula nervosa.

**Fonte:** da autora, baseada em Parker (2007, pp.71 e 72).

## ESTEROIDES HORMÔNIOS SEXUAIS

Os hormônios sexuais são classificados como **andrógenos** (ou hormônios masculinos) e **estrógenos** (ou hormônios femininos). São moléculas esteroides sintetizadas a partir do colesterol nas glândulas genitais – as gônadas. Também podem ser sintetizados no córtex adrenal em menor quantidade. A ação desses hormônios regula o crescimento, maturação e manutenção dos órgãos reprodutores masculinos e femininos, respectivamente. Segundo Nelson e Cox (2011), entre os mais importantes hormônios sexuais, estão a testosterona (andrógeno), o  $\beta$ -estradiol e a progesterona (estrógenos):

- **Testosterona** – hormônio esteroide de 19 carbonos na cadeia (Figura 50). É derivado do colesterol, sendo produzido e secretado pelos testículos. Tem a função de promover e manter os órgãos sexuais masculinos e os caracteres sexuais secundários. Sua ação também

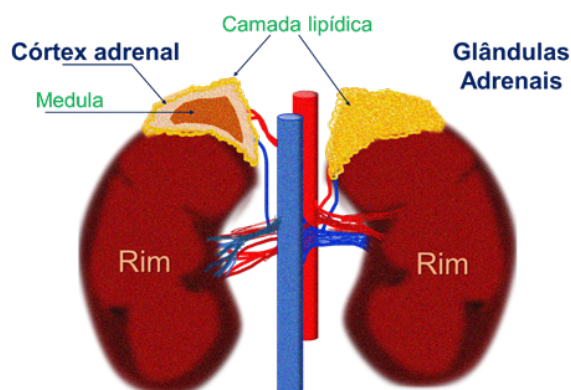
envolve o crescimento dos músculos esqueléticos e funções metabólicas no fígado e rins, estimulando a síntese de proteínas. Por ser um hormônio com função em processos metabólicos de sínteses, a testosterona e outros andrógenos são classificados como *esteroides anabólicos*.

- **$\beta$ -Estradiol** – hormônio esteroide de 18 carbonos na cadeia (Figura 50). Sua síntese ocorre nos ovários, a partir da testosterona. Os estrógenos têm ação nas características sexuais secundárias das fêmeas e no ciclo ovariano. Também aumentam a síntese de proteínas no útero, vagina e glândula mamária. O estradiol ajuda a manter a elasticidade da pele e dos vasos sanguíneos e a reconstituição óssea, entre outras funções.

- **Progesterona** – hormônio esteroide de 21 carbonos na cadeia (Figura 50). É encontrado no ovário, placenta e adrenais. É um hormônio secretado durante a segunda metade do ciclo menstrual. Sua presença causa a formação do muco no ovário, necessário ao óvulo no período de implantação dele. Sua secreção contínua é requerida durante a gravidez, ajudando o corpo a se preparar para gestação e o aleitamento. A progesterona também é um precursor para síntese dos esteroides do córtex adrenal.

### ESTEROIDES DO CÓRTEX ADRENAL

O córtex adrenal (Figura 53) é uma parte da glândula adrenal responsável por produzir dezenas de hormônios esteroides – os corticoides ou corticosteroides. Os hormônios corticosteroides podem ser agrupados em três classes principais: **glicocorticoides** (cortisol é o principal hormônio), **mineralocorticoides** (aldosterona é o principal hormônio) e uma classe **corticosteroide intermediária**, cuja corticosterona é o principal hormônio.



**Figura 53:** Representação da glândula adrenal. **Fonte:** da autora, baseada em Parker (2007, pp.107).

O responsável por controlar a produção e secreção dos hormônios do córtex adrenal é o hipotálamo – grupamento de células nervosas cerebrais que coordenam informações entre sistema nervoso e endócrino. Vejamos a função dos principais corticosteroides do córtex adrenal:

- **Cortisol** (ou hidrocortisona) – hormônio glicocorticoide produzido no córtex adrenal. Sua produção é desencadeada quando o hipotálamo produz e secreta corticotrofina no sangue, em resposta ao stress. A corticotrofina se liga a receptores no córtex adrenal, desencadeando a sua síntese. O cortisol é responsável pelo aumento do nível de glicose sanguínea e pela gliconeogênese (síntese de novas moléculas de glicoses) a partir de aminoácidos. É responsável por aumentar a pressão sanguínea e suprimir o sistema imune e o uso de glicose em tecidos periféricos.
- **Aldosterona** – hormônio mineralocorticoides produzido no córtex adrenal. Também é controlada pelo hipotálamo, sua secreção regula o balanço entre as concentrações de sódio e potássio para garantir o volume e a pressão do sangue – **equilíbrio eletrolítico** do sangue.
- **Corticosterona** – hormônio da classe intermediária corticosteroide liberado pelo córtex adrenal. Também está envolvido no equilíbrio da glicose do organismo, assim como todos os glicocorticoides (cortisol e cortisona). Possui propriedades intermediárias entre os glicocorticoides e os mineralocorticoides.

### SAIS BILIARES

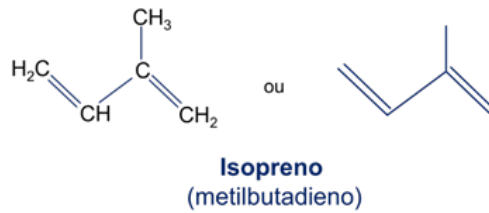
Os sais biliares **taurocolato de sódio** e **glicocolato de sódio** são derivados do **ácido cólico** (Figura 50), um dos ácidos biliares mais abundante em humanos e produzido no fígado a partir do colesterol. O fígado exporta os sais biliares na forma de bile – líquido esverdeado, viscoso e alcalino, concentrado de sais biliares e resíduos metabólicos (resíduos de colesterol, bilirrubina, e outros sais), e que é armazenado na vesícula biliar.

A função da bile é promover a emulsificação das gorduras durante a digestão. É nesta ocasião que os sais biliares, taurocolato de sódio e glicocolato de sódio, promovem a formação das micelas de emulsificação das gorduras, favorecendo o contato entre os meios aquoso e oleoso.

O mecanismo de produção e liberação dos sais biliares é fundamental à digestão das gorduras, pois as reações de hidrólise requerem a presença de enzima e o contato com a água. Sem os sais biliares, as gorduras não poderiam ser digeridas. Além disso, a falta dos sais biliares comprometeria a absorção de vitaminas lipossolúveis A, D, E e K.

## 11.5. TERPENOS (TERPENOIDES OU ISOPRENOIDES)

Os **terpenos** também pertencem a classe dos lipídeos derivados, mas não apresentam núcleo esteroide, ou seja, não são moléculas esteroides. Sua estrutura química é derivada de um grupo chamado **isopreno** - uma molécula de hidrocarboneto insaturados com 5 carbonos, quimicamente denominado de metilbutadieno (Figura 54).



**Figura 54:** Representação da estrutura química do isopreno.

*Fonte: da autora.*

Os terpenos são usados como matéria-prima na síntese outros lipídeos. Fazem parte dos terpenos as **vitaminas lipossolúveis** (A, D, E e K), os **carotenoides** (substâncias pigmentadas como os carotenos e o licopeno) e os **óleos essenciais** (substâncias orgânicas odoríferos extraída dos óleos das plantas e sementes). A estrutura química de um terpenoides pode conter uma única unidade de isopreno ou várias unidades. Vejamos alguns exemplos de terpenos, baseado em Allinger et al. (1976), Murray et al. (1998), Ribeiro e Seravalli, (2004), Nelson e Cox (2011) e Tymoczko et al. (2011):

### VITAMINAS LIPOSSOLÚVEIS

As vitaminas lipossolúveis A, D, E e K são terpenoides, pois todos os seus carbonos estruturas são derivados de unidades de isopreno (Figura 55).

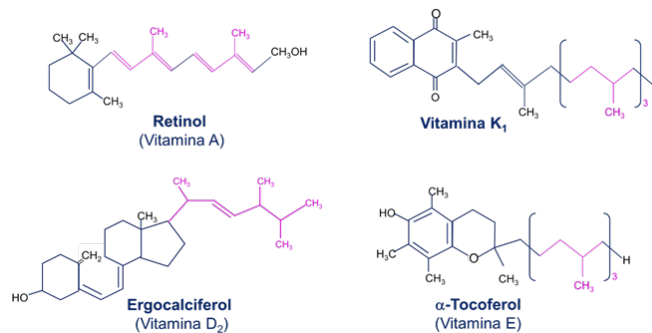
A **vitamina A** (retinol) é um terpeno encontrado em alimentos de origem animal, na forma de éster de retinol, podendo ser facilmente hidrolisada à retinol durante o processo de digestão. Nos vegetais, encontra-se a na sua forma inativa de provitamina A (o  $\beta$ -caroteno). O retinol está diretamente ligado a função ocular, crescimento ósseo, reprodução, manutenção do tecido epitelial, aparelho respiratório e gastrointestinal. A falta de vitamina A pode levar à cegueira e comprometer estes tecidos.

A **vitamina D** (calciferóis – ergocalciferol D<sub>2</sub> e colecalciferol, D<sub>3</sub>) é um esteroide derivado do colesterol, mas que também apresenta grupos terpenos em sua estrutura química (Figura 55). Está diretamente ligada à manutenção do metabolismo mineral de cálcio e fósforo. Sua falta pode causar deformidades ósseas e seu excesso também, pois promoverá calcificações ósseas excessivas, cálculos renais etc. Suas fontes naturais são escassas. Estão presentes em alimentos enriquecidos e derivados de origem animal, como manteiga, ovos, queijos e sardinhas.

A **vitamina E** é um grupo de compostos com ação antioxidante, cuja forma mais ativa é o  $\alpha$ -Tocoferol (Figura 55). A sua ação é reagir com radicais livres, tornando-os não reativos. É encontrada em sementes, vegetais com folhas verdes, gema do ovo e fígado, além de alimentos enriquecidos.

A **vitamina K** é precursora da enzima protrombina responsável pela coagulação sanguínea. É considerada um fator coagulante (fator anti-hemorrágico). É encontrada nas folhas verdes

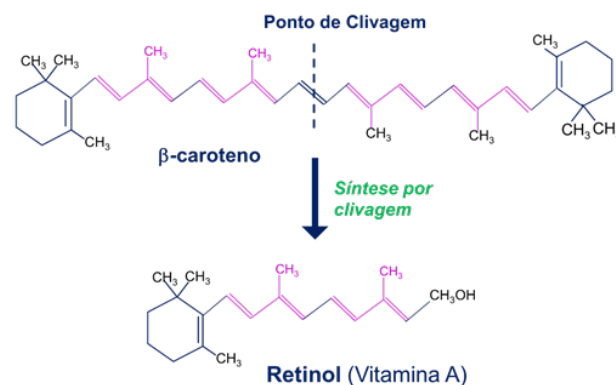
e em menor quantidade dos cereais, frutas e carnes. A flora intestinal produz vitamina K. A carência de vitamina K provoca hemorragias. Sua deficiência pode ser causada por distúrbios gastrointestinais ou por uso prolongado de antibióticos.



**Figura 55:** Representação das estruturas das vitaminas lipossolúveis (A, K, D e E). **Fonte:** da autora, baseada em Allinger et al. (1976), Nelson e Cox (2011) e Tymoczko et al. (2011).

## CAROTENOIDES

Os carotenoides ( $\alpha$ ,  $\beta$ , e  $\gamma$ -carotenos, licopenos e xantofilas) formam um grupo de terpenos que apresentam pigmentação amarela, laranja ou vermelha, devido à presença de várias ligações duplas conjugadas na estrutura química. Por exemplo, o  **$\beta$ -caroteno**, que possui quatro unidades de isopreno (tetraterpeno), é responsável pela pigmentação característica de alimentos como o tomate, mamão, cenoura, a batata-doce e outros vegetais amarelos. Também é uma molécula precursora da síntese de **vitamina A** (Figura 56).



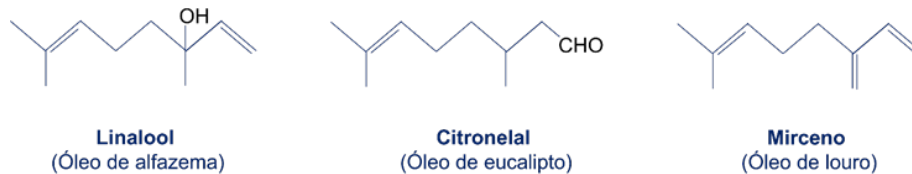
**Figura 56:** Síntese de vitamina A por clivagem do  $\beta$ -caroteno.

**Fonte:** da autora, baseada em Nelson e Cox (2011).

O caroteno pode sofrer uma reação enzimática de oxidação, na mucosa do intestino, resultando na clivagem (quebra) de sua estrutura para formar duas moléculas de vitamina A (Figura 56). Além de precursores de vitamina A, os carotenoides são antioxidantes, ajudando a evitar a degeneração macular.

## ÓLEOS ESSENCIAIS

Os óleos essenciais são os concentrados oleosos que contêm os terpenos odoríferos e voláteis das plantas. Estes terpenos possuem unidades isoprenoides oxigenadas, geralmente, alcoólicas ou cetônicas, com cadeias relativamente menores que os carotenoides (Figura 57).

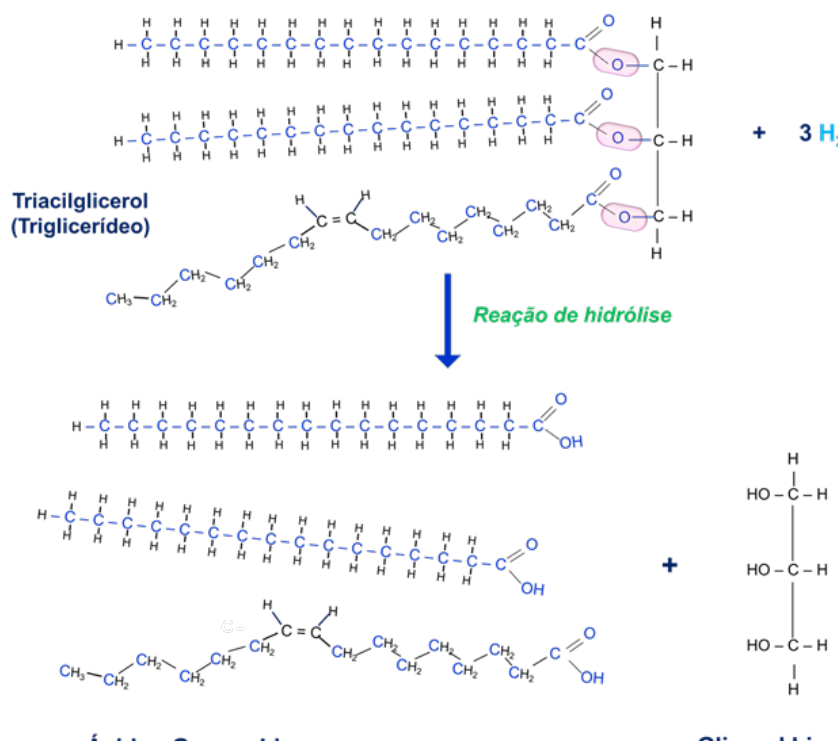


**Figura 57:** Terpenos dos óleos essenciais de alfazema, eucalipto e louro.

**Fonte:** da autora, baseada em Allinger (1976).

## 12. HIDRÓLISE DE LIPÍDEOS

A digestão dos lipídeos começa no intestino delgado, depois que os lipídeos sofrem emulsificação pelos sais biliares, glicocolato de sódio e taurocolato de sódio. O processo de emulsificação conta com a ajuda da **peristalse** - movimentos involuntários dos músculos lisos do intestino delgado. Após emulsificação, os lipídeos entram em contato com o fluido aquoso contendo enzimas específicas para iniciar a reação de hidrólise (Figura 58).



**Figura 58:** Reação de hidrólise do triglicerídeo. **Fonte:** da autora.

Durante a reação de hidrólise dos triglicerídeos (Figura 58), enzimas *lipases pancreáticas*, juntamente com suas **coenzimas lipases**, catalisam as quebras dos ácidos graxos, separando-os do glicerol. É necessário que três moléculas de água participem da reação para cada triglicerídeo submetido à hidrólise. Se a reação for incompleta, resultará na quebra de apenas dois ou só um dos ácidos graxos. Dependendo do número de ácidos graxos ligados do glicerol, os produtos podem conter:

- **Triacilglicerol** (Triglicerídeo) – três ácidos graxos ligados ao glicerol.
- **Diacilglicerol** (Diglicerídeo) – dois ácidos graxos ligados ao glicerol.
- **Monoacilglicerol** (Monoglicerídeo) – um ácido graxo ligado ao glicerol.

Existem diversos tipos de enzimas lipases (isoenzimas lipases): *lipases pancreáticas*, que hidrolisa triglicerídeos, liberando seus ácidos graxos e glicerol; *fosfolipases*, que hidrolisa fosfolipídeo; liberando seus os grupos fosfatos e o acilglicerol; e *colesterol-estearases*, que hidrolisa éster de colesterol, liberando colesterol e ácidos graxos livres.

Após a digestão, a maioria das gorduras hidrolisadas são transportadas pelos vasos linfáticos enquanto alguns ácidos graxos são absorvidos na corrente sanguínea ligados a uma proteína. Estruturas químicas lipoproteicas (Lipoproteínas) chamadas de **Quilomícrons** são responsáveis pelo transporte de gorduras exógenas (gorduras que ingerimos na alimentação) através dos vasos linfáticos.

Este e-book apresentou as estruturas, propriedades, classificação e funções biológicas das principais biomoléculas – carboidratos, proteínas, enzimas e lipídeos – descrevendo os detalhes estruturais de formação de suas ligações químicas específicas (glicosídica, peptídica, éster e fosfoéster) bem como seu processo de hidrólise. Mostrou também o papel das enzimas no processo de quebra (hidrólise) das estruturas químicas das biomoléculas que acontece durante a digestão.

# REFERÊNCIAS

ALLINGER, N. L.; CAVA, M. P.; DE JONGH D. C.; JOHNSON, C. R.; LEBEL, N. A.; STEVENS, C. L.; **Química Orgânica**. ALENCASTRO, R. B.; PEIXOTO, J. S.; PINHO, L. R. N. (Tradução). 2ª ed., Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1976.

BERNAUD, F. S. R.; RODRIGUES, T.C. Fibra alimentar – Ingestão adequada e efeitos sobre a saúde do metabolismo. **Arquivo Brasileiro de Endocrinologia & Metabologia**, 2013;57/6. Disponível em: <<https://www.scielo.br/pdf/abem/v57n6/01.pdf>> Acessado em: 06/01/2021.

CAMPBELL, M. K. **Bioquímica**. 3ª ed. São Paulo: Artes Médicas, 2003.

CANTERI, M. H. G.; MORENO, L.; WOSIACKI, G.; SCHEER, A. de P. Pectina: da Matéria-Prima ao Produto Final. **Polímeros**, vol. 22, n. 2, p. 149-157, 2012. Disponível em: [https://www.scielo.br/pdf/po/v22n2/aop\\_0690.pdf](https://www.scielo.br/pdf/po/v22n2/aop_0690.pdf)> Acesso em: 06/01/2021

CAPRILES, V. D.; ARÊAS, J. A. G. Frutanos do tipo inulina e aumento da absorção de cálcio: uma revisão sistemática. **Revista Nutrição**, Campinas, 25(1):147-159, 2012. jan./fev. Disponível em: <<https://www.scielo.br/pdf/rn/v25n1/a13v25n1.pdf>> Acesso em: 06/01/2021.

CARVALHO W.; CANILHA, L.; FERRAZ, A; MILAGRES A. M. F. Uma visão sobre a estrutura, composição e biodegradação da madeira. **Química Nova**, V. 32, N. 8, 2009. pp. 2191-2195. Disponível em: <<https://www.scielo.br/pdf/qn/v32n8/v32n8a33.pdf>>. Acesso em: 07/12/2021.


CHAMPE, P. C.; HARVEY, R. **Bioquímica Ilustrada**. Porto Alegre: Artes Médicas, 2012.

CONN, E. E.; STUMPF, P. K. **Introdução à Bioquímica**. 4ª ed., São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda., 2004.

DEVLIN, T. **Manual de bioquímica com correlações clínicas**. São Paulo: Edgard Blücher, 2011.

DOSSIÊ GOMAS. Gomas. Revista Food Ingredients Brasil. N° 32, 2015. Disponível em: <[https://revista-fi.com.br/upload\\_arquivos/201606/2016060956712001466776436.pdf](https://revista-fi.com.br/upload_arquivos/201606/2016060956712001466776436.pdf)> Acesso em: 07/12/2021.

MARZZOCO, A.; TORRES, B. B. **Bioquímica básica**. 3ª. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2007



MAUGHAN, R.; GLEESON, M. **As bases bioquímicas do desempenho nos esportes.** Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2007.

MCARDLE, W. D. KATCH, F. I.; KATCH, V. L. **Nutrição para o esporte e o exercício.** 3ª ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2011.

MURRAY, R. K.; GRANNER, D. K; MAYES, P. A.; RODWELL, V. W. **Harper: Bioquímica.** 8ª ed. São Paulo: Atheneu, 1998.

NELSON, D.; COX, M. M. **Lehninger: Princípios de Bioquímica.** São Paulo: Sarvier, 2011.

OLIVEIRA, L. H.; OLIVEIRA, F. de, LIRA, T. **Novo guia de nutrição.** São paulo: Ed Abril, 2010.

PARKER, S. **O livro do corpo humano: um guia ilustrado de sua estrutura, funções e disfunções.** 1ª ed. Ed. Ciranda Cultural, 2007.

PELLEY, J. W. (Trad: RIBEIRO et. al.) **Bioquímica.** Rio de Janeiro: Elsevier, 2007.

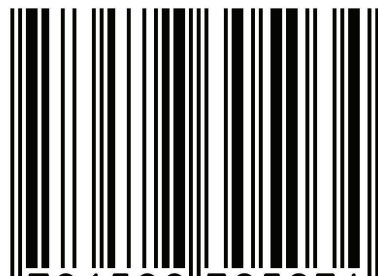
RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. **Química de Alimentos.** São Paulo: Edgard Blücher: Instituto Mauá de tecnologia, 2004.

TYMOCZKO, J. L., BERG, J. M.; STRYER, L. **Bioquímica Fundamental.** Rio de Janeiro: Gen/Guanabara Koogan, 2011.



ISBN: 978-65-88305-03-4

**CR**



9 786588 305034