

Romeu Vianni e Raimundo Braz-Filho

Laboratório de Tecnologia de Alimentos - CCTA - Universidade Estadual do Norte Fluminense - Av. Alberto Lamego, 2000 - 28015-620 - Campos - RJ

Recebido em 4/9/95; aceito em 12/12/95

NATURAL FATTY ACIDS: IMPORTANCE AND OCCURRENCE IN FOOD. This article deals with the occurrence and importance of natural fatty acids. Aspects related to the nomenclature, structure, some physical and chemical properties, sources as well as some importance to humans are being discussed.

Keywords: fatty acids; lipids; sources.

INTRODUÇÃO

Os ácidos graxos ocorrem na natureza como substâncias livres e esterificadas.

A maior parte dos ácidos graxos naturais encontra-se esterificada com o glicerol (1,2,3-triidroxiopropano, **1**), formando triglicerídios ou triacilgliceróis (e.g. **2**) componentes dos óleos e gorduras comestíveis. Os óleos e gorduras, misturas relativamente complexas de triacilgliceróis, são os lipídios mais amplamente distribuídos na natureza.

As unidades acila correspondentes aos ácidos graxos representam cerca de 95% do peso molecular dos triacilgliceróis. As propriedades físicas, químicas e nutricionais dos óleos e gorduras dependem, fundamentalmente, da natureza, do número de átomos de carbono e posição dos grupos acila presentes nas moléculas dos triacilgliceróis.

Os triacilgliceróis representam aproximadamente 95% dos lipídios da dieta humana¹. Durante a digestão, os triacilgliceróis são hidrolisados nas posições 1 e 3 pelas lipases pancreáticas¹. Os ácidos graxos e monoacilgliceróis (e.g. **3**) resultantes são consumidos pelo sistema de absorção de fluidos do metabolismo do corpo humano¹.

Os ácidos graxos naturais formam bioésteres (e.g. **4**) também com monoálcoois de alto peso molecular para formar as ceras, misturas que juntamente com os triacilgliceróis caracterizam o grupo dos lipídios simples ou neutros.

Os fosfolipídios (e.g. **5**), que também aparecem esterificados com ácidos graxos, geralmente nas posições 1 e 2 do grupo glicérico, são os representantes principais dos lipídios polares. Os lipídios polares estão presentes em quantidades de até 5% do peso seco de bactérias². A análise de fosfolipídios polares por espectrometria de massa de desorção permite classificar microorganismos. A presença de fosfatidiletanolamina (e.g. **6**, uma cefalina) caracteriza as bactérias gram-negativas, fosfatidilglicerol (e.g. **5**) as bactérias gram-positivas, fosfatidilinositol (e.g. **7**) os fungos, fosfatidilcolina (e.g. **8**), uma lecitina vírus encapsulados, e os sulfonolipídios (e.g. **9**) caracterizam algas². As cefalinas (e.g. **6**) e as lecitinas (e.g. **8**) funcionam como interface entre as regiões polar e apolar das paredes celulares e membranas, devido a presença de uma unidade terminal polar (hidrofílica) e outra esterificada com ácidos graxos (hidrofóbica).

Além das substâncias orgânicas mencionadas, os ácidos graxos podem estar presentes sob a forma de ésteres nos esfingolipídios, cerebrosídeos, lipoproteínas, colesterol, fitoesteróis, vitaminas lipossolúveis, entre outras³. Os esfingolipídios podem ser citados como exemplo de lipídios naturais contendo o grupo glicérico transformado em esfingosina (**10**) ou seu análogo, tendo o grupo hidroxílico ligado ao carbono 2 substituído por uma função NH₂

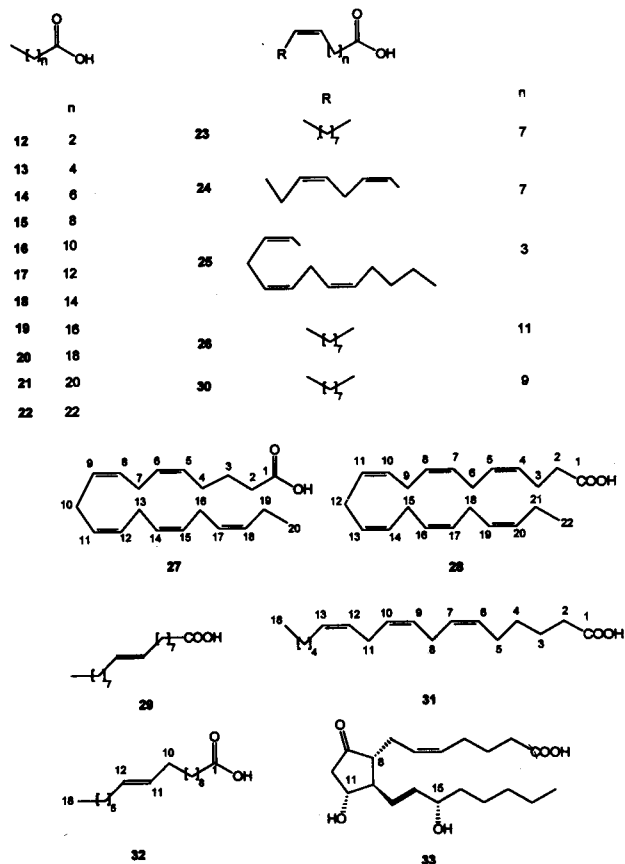
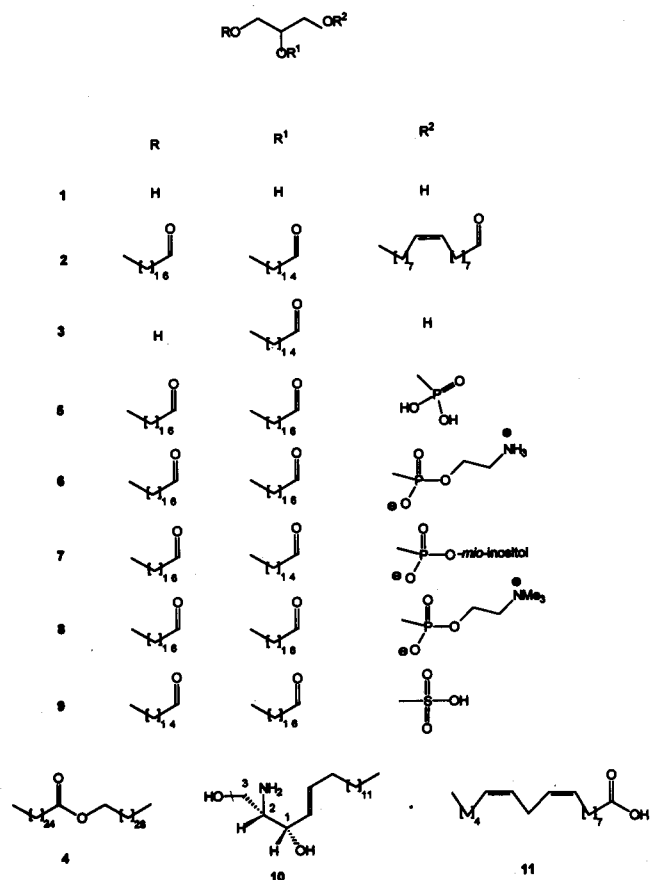
(onde se liga um ácido graxo formando amida) e um carbono terminal encontra-se ligado a um grupo alquilico de cadeia longa⁴.

O presente artigo, que aborda de forma sucinta e objetiva os aspectos principais relacionados com a ocorrência e importância dos ácidos graxos naturais, destina-se particularmente a estudantes e profissionais das áreas de tecnologia de alimentos, saúde (inclusive nutrição e medicina) e química de produtos naturais. Obviamente, esta publicação incorpora também informações úteis para outros leitores e cenários para estimular e despertar interesse nos jovens que enfrentam conflitos para descobrir vocação profissional, além de revelar a importância dos conhecimentos químicos e interdisciplinares para preservação e sobrevivência da humanidade.

PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DOS ÁCIDOS GRAXOS NATURAIS

Com poucas exceções, os ácidos graxos livres ou esterificados nos lipídios dos alimentos são monocarboxílicos e possuem número par de átomos de carbono dispostos numa cadeia linear, em decorrência da bioprodução a partir de unidade acetato (CH₃COSCoA = acetil coenzima A combinada com CO₂ no malonil coenzima A). Nos ácidos graxos saturados, os átomos de carbono estão ligados entre si por ligações simples (ligação σ) e simples e dupla (ligação π) nos ácidos graxos insaturados. Com base no número de ligações dupla presentes na cadeia, os ácidos graxos são denominados mono-, di-, tri- e poliinsaturados. Surpreendentemente, o ácido linoléico (**11**), apesar de possuir na sua cadeia carbônica somente duas ligações dupla, é referido ocasionalmente como ácido poliinsaturado.

As ligações dupla dos ácidos insaturados estão localizadas na cadeia de forma não conjugada (sistema 1,4-diênico), freqüentemente separadas por grupo metilênico (α -CH₂). As duas unidades da molécula encontram-se freqüentemente num dos lados da ligação dupla, assumindo configuração espacial do tipo *cis* = *Z*. Entretanto, a configuração *cis* pode ser convertida no isômero *trans* = *E* no processo da rancidez autoxidativa, em reações de hidrogenação catalítica na presença de níquel e nos aquecimentos prolongados em temperaturas elevadas. Os ácidos graxos que ocorrem com mais freqüência na natureza são conhecidos pelos seus nomes comuns, como nos casos dos ácidos butírico (**12**), cáprico (**15**), láurico (**16**), mirístico (**17**), palmítico (**18**), esteárico (**19**), araquídico (**20**), behênico (**21**), entre os saturados, oléico (**23**), linoléico (**11**), linolênico (**24**), araquidônico (**25**) e erúxico (**26**), que pertencem ao grupo dos ácidos graxos insaturados.



No sistema de nomenclatura oficial, o número de átomos de carbono é indicado por um prefixo grego. Os ácidos láurico (16), mirístico (17), palmítico (18), esteárico (19), araquídico (20), behênico (21), por exemplo, com 12, 14, 16, 18, 20 e 22 átomos de carbono, respectivamente, são indicados pelos prefixos dodeca-, tetradeca-, hexadeca-, octadeca-, eicosa- e docosa-. Os ácidos graxos saturados são distinguidos pelo sufixo **anóico** e os insaturados por **enóico** para os mono-, **dienóico** para os di-, **trienóico** para os tri-insaturados.

A posição da ligação dupla na cadeia carbônica é definida por número arábico, atribuindo-se 1 ao carbono da carboxila ou o da carbonila da função éster correspondente ao ácido graxo. O ácido linoléico (11), por exemplo, é denominado oficialmente de ácido 9(Z), 12(Z)-octadecadienóico.

A estrutura de um ácido graxo pode também ser indicada mediante uma notação simplificada, na qual se escreve o número de átomos de carbono seguido de dois pontos e depois um número que indica quantas ligações dupla estão presentes na molécula. O ácido linoléico (11), nesse caso, seria representado por 18:2 ou C₁₈:2. Encontra-se também na literatura o símbolo Δ para denotar a presença de ligações dupla, sendo a posição desta função definida pelo número correspondente indicado como potência. A forma simplificada de nomenclatura tem como inconvenientes principais a indefinição da posição e da isomeria geométrica (*cis* = Z ou *trans* = E) das ligações dupla.

Ultimamente, principalmente nas áreas de nutrição e bioquímica, verifica-se uma tendência em agrupar os ácidos graxos insaturados em famílias conhecidas como ω (ômega)⁵. Entre elas, aparecem as famílias ω-9, tendo como principal representante o ácido oléico (23), ω-6, representado pelo ácido linoléico (11), e ω-3, onde estão incluídos os ácidos α-linolênico (24), 5(Z), 8(Z), 11(Z), 14(Z), 17(Z)-eicosapentaenóico-EPA (27) e 4(Z), 7(Z), 10(Z), 13(Z), 16(Z), 19(Z)-docosaexaenóico-DHA (28).

A letra grega ω aparece em substituição a n usada tradicionalmente. Nesta nomenclatura, o carbono do grupamento metila terminal da cadeia assume para efeito de classificação o número um, razão pela qual foi escolhido o símbolo ω, que é a última letra do alfabeto grego.

Os ácidos graxos mais abundantes na natureza têm 16 ou 18 átomos de carbono. Estão incluídos entre eles os ácidos palmítico (18), esteárico (19), linoléico (11) e oléico (23). Estes ácidos aparecem como os principais constituintes dos triacilgliceróis dos óleos de soja, dendê, colza, girassol, caroço de algodão e amendoim, que representam 84% da produção mundial de óleos vegetais⁶. O grupo acila correspondente ao ácido oléico (23) constitui em muitos casos mais da metade do total de muitos óleos e gorduras comestíveis.

ÁCIDOS GRAXOS SATURADOS

A ausência de ligações dupla na cadeia de grupos acila contribui para que os óleos e gorduras que contêm quantidades apreciáveis desta unidade de ácidos graxos saturados sejam mais estáveis diante do processo degradativo da rancidez autoxidativa. Por outro lado, como pode ser observado na tabela 1, os ácidos graxos com cadeia inferior a 10 átomos de carbono são líquidos à temperatura ambiente e aqueles com 10 ou mais são sólidos, ocorrendo um aumento progressivo de ponto de fusão com o aumento no comprimento da cadeia. Assim, as matérias graxas triglicéridicas com predominância de ácidos graxos saturados com um número de átomos de carbono igual ou superior a 10 são sólidas à temperatura ambiente.

A diferença entre óleos (líquidos) e gorduras (sólidas), à temperatura ambiente, reside na proporção de grupos acila saturados e insaturados presentes nos triglicéridos, já que os ácidos graxos correspondentes representam mais de 95% do peso molecular dos seus triacilgliceróis³.

Tabela 1. Ácidos graxos saturados que ocorrem nos óleos e gorduras comestíveis.

Ácido ^a	Estrutura	Símbolo ^b	Ponto de fusão (°C)
Butírico (Butanóico)	12	4:0	-4,2
Capróico (Hexanóico)	13	6:0	-3,4
Caprílico (Octanóico)	14	8:0	16,7
Cáprico (Decanóico)	15	10:0	31,6
Láurico (Dodecanóico)	16	12:0	44,2
Mirístico (Tetradecanóico)	17	14:0	54,4
Palmítico (Hexadecanóico)	18	16:0	62,9
Esteárico (Octadecanóico)	19	18:0	69,6
Araquídico (Eicosanóico)	20	20:0	75,4
Behênico (Docosanóico)	21	22:0	80,0
Lignocérico (Tetracosanóico)	22	24:0	84,2

^aNomes oficiais entre parênteses.

^bNúmero de átomos de carbono:número de ligações dupla.

As gorduras animais, como a banha, o sebo comestível e a manteiga, são constituídas por misturas de triacilgliceróis, que contêm quantidades de grupos acila saturados maiores do que a de insaturados. Obviamente, o mesmo ocorre com as gorduras de coco, babaçu e cacau, que são gorduras comestíveis de origem vegetal.

Os principais ácidos graxos saturados que ocorrem nos óleos e gorduras comestíveis estão apresentados na tabela 1.

Os grupos acila de ácidos graxos saturados de cadeia curta (C₄, C₆, C₈, C₁₀) ocorrem em proporções que variam entre 1 a 4% na gordura do leite dos ruminantes, sendo que o do ácido butírico (2) só ocorre na gordura do leite dos mamíferos. A presença de grupos acila de ácidos graxos de cadeia curta na gordura do leite de ruminantes é devida a fermentação anaeróbia dos carboidratos (celulose) pelos microorganismos do rumen⁷.

Os triacilgliceróis que contêm grupos acila de ácidos graxos saturados de cadeia média (C₈ e C₁₀), também conhecidos por TCM (triglicerídios de cadeia média), são utilizados por pessoas que têm deficiência da enzima lipase, produzida no pâncreas. Os TCM, após serem absorvidos sob a forma de triacilgliceróis, são hidrolisados e os ácidos caprílico (14) e cáprico (15) liberados e transportados rapidamente para o fígado via sistema venoso, ao invés do sistema linfático como ocorre com os outros ácidos graxos.

Os ácidos butírico (12, C₄) e capróico (13, C₆) são solúveis e arrastáveis pelo vapor de água. O caprílico (14, C₈) e cáprico (15, C₁₀) são insolúveis e arrastáveis pelo vapor de água. Com base nestas características foram estabelecidos os índices de Reichert-Meissl (RM) e Polensk (P). As matérias graxas gordurosas que contêm quantidades maiores de ácido butírico (12) e capróico (13), como no caso da gordura do leite, recebem valores altos de RM e baixo de P. As gorduras de coco, babaçu, ouricuri e palmiste do grupo com unidades acila do ácido láurico (16), que contêm proporções maiores de grupos acila dos ácidos caprílico (14) e cáprico (15), apresentam baixos valores de RM e altos de P.

Ácido láurico (16)

As fontes naturais que fornecem ácido láurico (16) em proporções que variam entre 40 a 50% da composição em ácidos graxos dos triacilgliceróis dos óleos ou gorduras são provenientes dos frutos de certas espécies de palmeiras. Dentre elas destacam-se as espécies *Cocos nucifera* (coco), *Orbygnia martiana* (babaçu), *Astrocaryum tucuna* (tucuna) e o caroço dos frutos da espécie *Elaeis guineensis*, que produz a gordura denominada de palmiste³. Embora estes lipídios provenham de espécies diferentes, os seus triacilgliceróis são conhecidos indistintamente por óleos ou gorduras de coco. Por isso, tornou-se

preferível denominá-los óleos ou gorduras do grupo que fornece ácido láurico (16). Estes bioprodutos são referidos como óleos ou gorduras porque o ponto de fusão das misturas dos seus triacilgliceróis podem variar entre 20 a 26°C. O ácido láurico (16) possui estrutura que favorece um equilíbrio de ação hidrofílica-lipofílica apropriado para uso na indústria de detergentes³. Os óleos ou gorduras do grupo contendo unidade acila do ácido láurico (16) se caracterizam também por apresentarem índice de saponificação (IS) superior a 200 (IS = 240 a 250), já que os valores deste índice são inversamente proporcionais aos pesos moleculares médios dos seus triacilgliceróis. A maioria dos óleos e gorduras apresentam valores de IS entre 185 a 197, em decorrência da presença predominante de ácidos graxos de 18 átomos de carbono [ácidos esteárico (19), oléico (23) e linoléico (11)].

Ácido mirístico (19)

O ácido mirístico (19) pode ser obtido em quantidades que varia entre 15 a 30% nos triacilgliceróis da gordura de coco, 8 a 12% na gordura do leite e inferiores a 5% na maioria dos outros óleos e gorduras de origem animal e vegetal³.

Ácido palmítico (18)

O grupo acila saturado do ácido palmítico (18) aparece como o mais amplamente distribuído na natureza. Ocorre praticamente em todos os óleos e gorduras de plantas e animais terrestres e aquáticos, alcançando pelo menos 5% da composição em ácidos graxos dos seus triacilgliceróis. As fontes mais expressivas são o óleo de dendê (30-50%), banha e sebo (20-30%), gordura de cacau (25%) e gordura do leite (25-40%)³.

Na biossíntese de ácidos graxos, o ácido palmítico (18) é o produto final das reações catalisadas pelo grupo de enzimas denominado ácido graxo sintetase. O ácido palmítico (18) funciona como precursor dos ácidos graxos naturais saturados e insaturados de cadeias mais longa⁶.

Ácido esteárico (19)

É um ácido graxo saturado amplamente distribuído na natureza. A maioria dos óleos vegetais fornece este ácido em proporções que varia entre 1 a 5%. As fontes mais importantes desse ácido são a banha (10%), gordura do leite (12%), sebo (20%) e manteiga de cacau (35%)³.

As matérias graxas gordurosas que fornecem proporções altas dos ácidos palmítico (18) e/ou esteárico (19) são gorduras (misturas de triacilgliceróis sólida à temperatura ambiente), como consequência do ponto de fusão relativamente alto destes ácidos graxos [ácido palmítico (18): p.f. = 63°C e ácido esteárico (19): p.f. = 70°C].

Os ácidos araquídico (20), behênico (21) e lignocérico (22) não estão representados em quantidades apreciáveis em óleos e gordura comestíveis³.

ÁCIDOS GRAXOS MONOINSATURADOS ω -9

Os principais ácidos graxos monoinsaturados pertencentes a família ω -9 estão apresentados na tabela 2.

Ácido oléico (23)

O ácido oléico (23) destaca-se como um dos ácidos mais amplamente distribuído na natureza. Poucos lipídios simples, provenientes de plantas ou animais, produzem menos de 10% desse ácido³. Na tabela 3 apresentam-se os conteúdos de ácido oléico (23) em alguns alimentos⁸.

Na ausência dos ácidos essenciais (famílias ω -6 e ω -3), o metabolismo dos animais, incluindo o homem, introduz uma

Tabela 2. Ácidos graxos monoinsaturados da família ω -9^a.

Ácido ^b	Estrutura	Símbolo ^c	Ponto de fusão (°C)
Oléico [9(Z)-Octadecanóico]	23	18:1	16-17
Elaídico [9(E)-Octadecenóico]	29	18:1	43-44
Gondóico [11(Z)-Eicosenóico]	30	20:1	24-25
Erúcido [13(Z)-Docosenóico]	26	22:1	33-34

^aPosição da primeira ligação dupla a partir do grupamento metila terminal.

^bNomes oficiais entre parênteses.

^cNúmero de átomos de carbono:número de ligações dupla.

Tabela 3. Quantidade de ácido oléico (23) em alguns alimentos.

Alimento	Quantidade de ácido oléico (g/100g da porção comestível)
Azeite de oliva	72
Óleo de amendoim	46
Banha	41
Óleo de farelo de arroz	39
Azeite de dendê	38
Gordura de cacau	38
Sebo bovino	36
Castanha de caju	26
Óleo de milho	25
Óleo de soja	23
Manteiga	20
Ovo de galinha	6
Leite humano	1
Leite de vaca	0,9

ligação dupla localizada entre os átomos de carbono 9, 10 do ácido esteárico (19) para formar o ácido oléico (23). O ácido oléico (23), através da eliminação de hidrogênio e aumento da cadeia carbônica, funciona como precursor para os ácidos da família ω -9 com 18, 20 e 22 átomos de carbono contendo duas e três ligações dupla; o ácido linoléico (11) para os ácidos da família ω -6 com três, quatro e cinco ligações dupla; e o ácido linoléico (24) para os ácidos da família ω -3 com quatro, cinco e seis ligações dupla (Fig. 1).

Em condições normais, quantidades insignificantes de ácido oléico (23) são convertidas nos trienos 20:3 ($\Delta^{5,8,11}$) 22:3 ($\Delta^{8,11,14}$). Entretanto, as quantidades destes ácidos aumentam quando há deficiência de ácido linoléico (11) na dieta. Os animais, incluindo o homem, não dispõem de capacidade metabólica para introduzir ligações dupla entre o carbono metila terminal e o carbono 9 (ω -9)⁸.

A relação trienos/tetraenos (eicosatrienos/araquidônico) dos lipídios do soro tem sido usada como índice para avaliar carências nutricionais em ácidos graxos. Os ácidos graxos livres e esterificados contidos nos lipídios do soro são convertidos nos seus respectivos ésteres metílicos e analisados por cromatografia de gás de fase estacionária líquida em coluna capilar. O uso de colunas capilares tem contribuído muito para aumentar o poder de separação dos ácidos graxos de cadeia longa com várias ligações dupla, como nos casos dos ácidos araquidônico (25), EPA (27) e DHA (28)⁹. Valores da ordem de 0,1 na relação trienos/tetraenos indicam um balanço nutricional adequado de ácidos ω -6, enquanto valores da ordem de 0,4 revelam deficiência⁸.

Ácido elaídico (29)

O grupo acila de ácido elaídico (29) e outros ácidos *trans* = E, como o ácido vacênico (32), ocorrem em quantidades

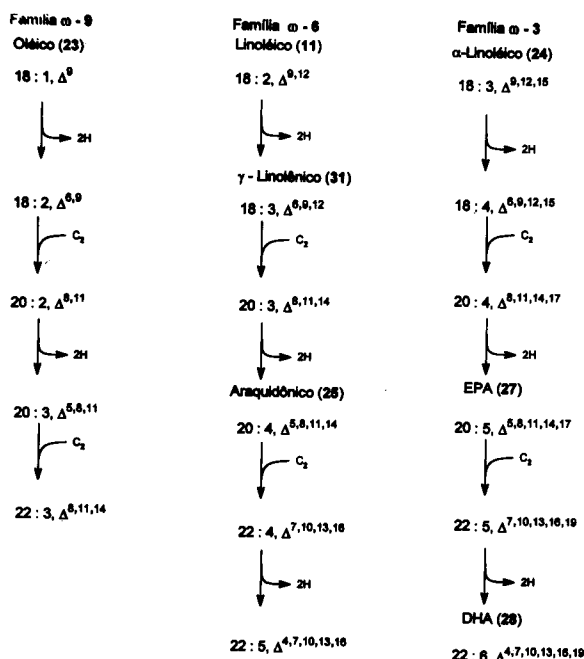


Figura 1. Caminhos metabólicos simplificados dos ácidos das famílias ω -9, ω -6 e ω -3, tendo como precursores os ácidos oléico (23), linoléico (11) e α -linoléico (24), respectivamente. Todas as ligações dupla são *cis* = z.

Número de átomos de carbono: número de ligações dupla (e.g. 18:1). Localização das ligações dupla (e.g. $\Delta^{6,9}$)

pequenas em gorduras de ruminantes. Geralmente, não estão presentes em óleos e gorduras de origem vegetal³.

As fontes mais importantes de ácido elaídico (29) e outros ácidos com configuração *trans* são os produtos alimentícios semi-sólidos preparados de óleos comestíveis por hidrogenação catalítica parcial, como os "shortening" e a maioria das margarinas. Estes produtos podem fornecer quantidades de ácidos *trans* = E que alcançam até cerca de 30% do total de suas composições em ácidos graxos³.

Pequenas quantidades de ácidos *trans* = E contribuem de forma expressiva para aumentar o ponto de fusão dos produtos alimentícios que os contêm. Os ácidos graxos *trans* = E apresentam um ponto de fusão bem superior em comparação com os seus correspondentes isômeros *cis*. O ácido elaídico (29), por exemplo, funde a 44 °C e o oléico (23), seu precursor, a 16 °C.

Existem divergências quanto aos aspectos nutricionais e biológicos dos ácidos graxos *trans*. Os ácidos *trans* = E assumem funções biológicas diferentes dos seus correspondentes isômeros *cis*. Da mesma forma que os ácidos saturados, os ácidos graxos *trans* ocupam, preferencialmente, as posições 1 e 2 dos fosfolipídios⁴.

Em animais alimentados com dietas contendo quantidades moderadas de ácidos *trans*-monoinsaturados foi observado um aumento nas necessidades de ácidos graxos essenciais⁸.

Estudos recentes mostraram que os ácidos graxos de configuração *trans* contribuem para aumentar o nível sérico de colesterol, para diminuir as quantidades de HDL (High Density Lipoproteins) e para elevar os valores de LDL (Low Density Lipoproteins), como verificado com os ácidos graxos saturados. Indivíduos com potencial de risco para o estreitamento de artérias do coração geralmente têm níveis de HDL mais baixos do que o normal e LDL mais altos¹⁰.

Ácido erúcido (26)

Os ácidos erúcido (26) e gondóico (30) podem ser obtidos em quantidades maiores em óleos provenientes de sementes

das plantas pertencentes a família Cruciferae, especialmente as do gênero *Brassica*⁸.

O óleo de colza, produzido em muitos países, principalmente na Índia, Canadá e China, é o representante mais importante dos óleos do grupo do ácido erúcido (26).

Através de melhoramento genético, como no caso do óleo de canola, se tem conseguido óleos provenientes de sementes de plantas do gênero *Brassica* com teores de ácido erúcido (26) próximo de zero.

A diminuição nos teores de ácido erúcido (26) responde por um aumento correspondente nas quantidades de ácido oléico (23). Óleos de colza, com teores elevados de grupo acila do ácido erúcido, apresentam menores quantidades de ácido oléico nas suas composições em ácidos graxos.

Vários experimentos têm demonstrado que a alimentação de animais de laboratório com óleo de colza, com teores alto de ácido erúcido, retarda crescimento e afeta morfológica, bioquímica e funcionalmente vários órgãos. Tecidos do coração e musculatura esquelética revelaram acúmulo intracelular de gordura em ratos jovens alimentados com óleo de colza⁸.

Os efeitos adversos do óleo de colza, repetidos em experimentos com animais de laboratório, contribuíram para o Comitê do Codex Alimentarius considerar o óleo de colza, com quantidades iguais ou superiores a 5% de ácido erúcido, impróprio para ser usado para fins comestíveis. Assim, o óleo de colza comestível deve fornecer quantidades de ácido erúcido (26) inferiores a 5% do total da sua composição em ácidos graxos¹¹.

ÁCIDOS GRAXOS INSATURADOS ω -6

Os ácidos graxos insaturados mais importantes desta família são linoléico (11), γ -linolênico (31) e araquidônico (25). O metabolismo humano pode biossintetizar ácidos graxos saturados e insaturados da família ω -9, porém, é incapaz de produzir os ácidos graxos insaturados das famílias ω -6 e ω -3 (Fig. 1). Enquanto o ácido linoléico (11) é essencial para o homem e outros animais, os ácidos da família ω -3 aparecem como essenciais para os peixes e provavelmente importantes para a espécie humana¹².

Entre as principais fontes de ácido linoléico (11) destacam-se as sementes produzidas por plantas como o açafrão, girasol, soja e milho (tabela 4)⁸.

Ácido γ -linolênico (31)

As fontes mais expressivas até agora conhecidas de ácido γ -linolênico (31) são as microalgas verde-azuladas da espécie *Spirulina platensis*. Apesar disso, o teor desse ácido na composição em ácidos graxos da *S. platensis* alcança cerca de 10%. A *Clorella kessleri*, outra espécie de alga, apresenta valores da ordem de 4% de ácido γ -linolênico (31) na sua composição em ácidos graxos⁹.

Entre outras fontes que apresentam grupo acila do ácido γ -linolênico (31) nos seus triacilgliceróis aparecem os óleos de fígado de bacalhau e de primula.

A desidrogenação entre os carbono 6 e 7 do ácido linoléico (11) bioproduz o ácido γ -linolênico (31). Ou seja, o organismo humano pode sintetizar o ácido γ -linolênico.

Tabela 4. Conteúdo de ácido linoléico (11) em alguns alimentos.

Alimento	Quantidade de ácido linoléico (g/100 g da porção comestível)
Óleo de açafrão	73
Óleo de germe de milho	57
Óleo de soja	51
Óleo de caroço de algodão	50
Óleo de gergelim	40
Óleo de farelo de arroz	33
Óleo de amendoim	29
Castanha do Pará	25
Óleo de colza comestível	22
Banha	10
Carne de peru	4
Carne de porco	4
Manteiga	1,8
Ovo de galinha	1,3
Leite humano	0,3
Filé de peixe	0,2
Leite de vaca	0,1

Ácido araquidônico (25)

O ácido araquidônico (25) ocorre em quantidades pequenas na composição de ácidos graxos da maioria dos óleos e gorduras de origem animal. Este ácido encontra-se também presente nos fosfolipídios do sangue, membrana celular, fígado, cérebro e como componente predominante na composição em ácidos graxos das glândulas supra-renais. Ocorre também nos lipídios de musgos e líquens³.

Apesar de ser essencial, a necessidade do corpo humano em ácido araquidônico (25) é suprida por processo biossintético que se desenvolve no fígado, utilizando como precursor o ácido linoléico (11)⁸. Na tabela 5 indicou-se os nomes, estruturas e símbolos dos ácidos linoléico (11), γ -linolênico (31) e araquidônico (25). Os ácidos araquidônico (25), bioproduzido do ácido γ -linolênico (31) originado do ácido linoléico (11), e eicosapentaenóico (EPA; 27) são os bioprecursores das substâncias classificadas como eicosanóides (20 átomos de carbono). Na classe dos eicosanóides estão incluídos as prostaglandinas (*e.g.* 33), tromboxanos (*e.g.* 34), leucotrienos (*e.g.* 35 = leucotrieno B₄ = LT-B₄) e prostacilinas (*e.g.* 36). Na figura 2 encontra-se um resumo da biossíntese da prostaglandina E₂ (33) a partir do ácido linoléico (11)⁴.

Os eicosanóides são biossintetizados em todas as células (exceto os eritrócitos) de mamíferos e têm efeito semelhantes aos hormônios, embora sejam quimicamente muito diferentes¹⁰. Estas substâncias coordenam várias reações fisiológicas e bioquímicas. Além de outras funções, os eicosanóides podem aumentar ou baixar a pressão arterial, regular a secreção gástrica, favorecer ou evitar a agregação plaquetária. O tromboxano A₂ (TXA₂, 34), formado a partir do ácido araquidônico (25), presente nas plaquetas e nos leucócitos, tem ação vasoconstritora e é um potente agregador de plaquetas⁵.

Baseado na premissa de que os ácidos graxos polinsaturados inibem a síntese do colesterol e os saturados estimulam, nas últimas décadas profissionais da saúde, num consenso geral,

Tabela 5. Ácidos graxos insaturados da família ω -6.

Ácido ^a	Estrutura	Símbolo ^b	Ponto de fusão (°C)
Linoléico [9(Z),12(Z)-Octadecadienóico]	11	18:2	9
γ -Linolênico [6(Z),9(Z),12(Z)-Octadecatrienóico]	31	18:3	-
Araquidônico [5(Z),8(Z),11(Z),14(Z)-Eicosatetraenóico]	25	20:4	-50

^aNomes oficiais entre colchetes.

^bNúmero de átomos de carbono: número de ligações dupla.

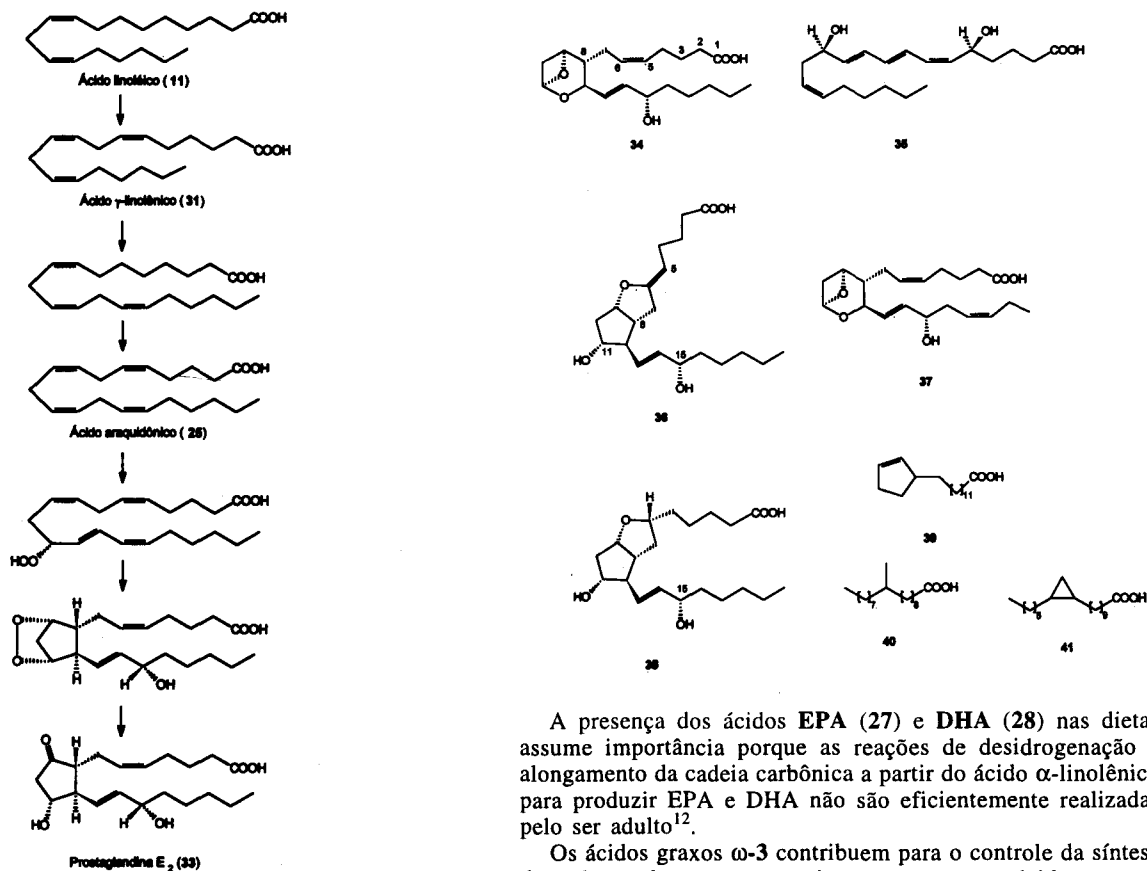


Figura 2. Resumo biossintético da prostaglandina E₂ (33) a partir do ácido linolêico (11).

recomendam substituir o consumo de gorduras saturadas por óleos vegetais polinsaturados¹⁰.

Os ácidos graxos insaturados da família ω -6, como é o caso do ácido linolêico (11), são essenciais para a saúde do homem. Entretanto, um alto consumo de óleos vegetais contendo estes ácidos pode resultar numa superprodução de eicosanóides, componentes químicos responsáveis por certos tipos de doenças¹².

ÁCIDOS GRAXOS ω -3

O interesse maior pelos ácidos ω -3 começou há poucos anos, quando Shorland¹³ em 1988, escreveu um artigo para a revista *World Review of Nutrition and Dietetic*, informando que os esquimós da Groenlândia, cuja dieta consiste de peixes, contendo cerca de 60% de calorias totais na forma de gordura, alto conteúdo de colesterol, proteína e quase nenhuma fibra, não apresentavam caso de doença das coronárias¹⁴.

O ácido α -linolênico (24) é o bioprecursor da família ω -3. As bioreações de alongamento da cadeia de carbono e desidrogenação (Fig. 1) geram os ácidos EPA (27) e DHA (28), outros dois representantes desta família.

A presença dos ácidos EPA (27) e DHA (28) nas dietas assume importância porque as reações de desidrogenação e alongamento da cadeia carbônica a partir do ácido α -linolênico para produzir EPA e DHA não são eficientemente realizadas pelo ser adulto¹².

Os ácidos graxos ω -3 contribuem para o controle da síntese do colesterol, em ação conjunta com outros ácidos graxos polinsaturados da família ω -6, e desempenham outras atividades benéficas. Por exemplo, o EPA (27) e DHA (28) presentes nas dietas podem ser bioconvertidos no tromboxano TXA₃ (37) e na prostaciclina PGI₃ (38). Estes eicosanóides, além de serem vasodilatadores, inibem a agregação plaquetária. A prostaciclina PGI₃ (38) é um dos mais potentes vasodilatadores conhecido até hoje testado, capaz de reduzir a pressão arterial em todas as espécies de animais, sendo também o mais potente inibidor de agregação plaquetária⁵. Na tabela 6 estão apresentados os nomes comuns e oficiais e as estruturas dos ácidos α -linolênico (24), EPA (27) e DHA (28).

FONTES DE ω -3

As gorduras animais constituem as principais fontes dos ácidos graxos saturados; gorduras e óleos vegetais dos insaturados ω -9; óleos vegetais dos polinsaturados ω -6; óleos de soja, colza (canola) e de peixes de água doce do ácido α -linolênico (ω -3). Atualmente, os únicos alimentos que aparecem como fontes expressivas de ácidos graxos da família ω -3 com maior número de insaturações [EPA (27) e DHA (28)] são os peixes e crustáceos. Estes organismos contêm nos seus triacilgliceróis grupos acila dos ácidos graxos EPA (27) e DHA (28), em decorrência de suas dietas apresentarem estes ácidos¹². Assim como os óleos das plantas oleaginosas apresentam-se ricos em

Tabela 6. Ácidos graxos insaturados da família ω -3.

Ácido ^a	Estrutura	Símbolo ^b	Ponto de fusão (°C)
α -Linolênico [9(Z),12(Z),15(Z)-Octadecatrienóico]	24	18:3	-17
EPA [5(Z),8(Z),11(Z),14(Z),17(Z)-Eicosapentaenóico]	27	20:5	-50
DHA [4(Z),7(Z),10(Z),13(Z),16(Z),19(Z)-Docosahexaenóico]	28	22:6	-

^aNomes oficiais entre colchetes.

^bNúmero de átomos de carbono:número de ligações dupla.

ácidos polinsaturados da família ω -6, as plantas que crescem em ambiente de água doce e marinha contêm maiores quantidades de ácidos graxos com número relativamente grande de insaturações. Os alimentos ou matérias primas alimentícias aquáticas destacam-se como fontes importantes dos ácidos graxos da família ω -3 (tabela 7)³.

Tabela 7. Conteúdo em ácido α -linolênico (24), EPA (27) e DHA (28) de alguns óleos comestíveis.

Fonte	% da composição em ácidos graxos		
	α -Linolênico (24)	EPA (27)	DHA (28)
Óleo de arenque	0 - 3,5	4 - 11	4 - 24
Óleo de manjuba	0 - 4,0	10 - 13	3 - 14
Óleo de sardinha	1,3	9,6	8,5
Óleo de anchova	-	10,7	4,4
Óleo de bacalhau	0 - 1,0	2,5 - 9,3	8,6 - 19,0
Óleo de tilápia (água doce)	11,0	1,4	4,0
Óleo de carpa (água doce)	7,8	8,7	0,8
Óleo de salmão	18,1	6,0	8,4
Óleo de soja	5 - 10	-	-
Óleo de colza	5 - 11	-	-

Entre os óleos vegetais comestíveis produzidos em grande escala, os de soja e canola apresentam um conteúdo de ácido α -linolênico (24) que, de acordo com a variedade, clima, solo e outros fatores, pode variar entre 5 a 10% do total de suas composições em ácidos graxos. Estes óleos aparecem praticamente como únicas fontes de óleos vegetais comestíveis que contêm ácido α -linolênico (24) em maiores quantidades³.

O óleo de soja é o mais produzido no mundo. No Brasil, seu consumo alcança cerca de 80% da produção interna, correspondendo a cerca de 95% da quantidade total dos óleos comestíveis aqui utilizados¹⁵.

Os óleos de soja e canola, por conterem quantidades maiores de ácido α -linolênico (24) do que os outros óleos vegetais comestíveis, são mais suscetíveis à deterioração pelo processo da rancidez autoxidativa. Os óleos com grupos acila de ácidos graxos com maior número de insaturações apresentam menor estabilidade para degradação por esse processo do que os de ácidos graxos menos insaturados.

As alternativas utilizadas para aumentar a estabilidade oxidativa desses óleos através da redução nos seus teores de unidades do ácido α -linolênico (24) por melhoramento genético ou hidrogenação seletiva devem ser desestimuladas, tendo em vista os efeitos benéficos que este ácido pode proporcionar à saúde.

O conhecimento mais detalhado do mecanismo da rancidez autoxidativa, principal responsável pela degradação de alimentos gordurosos, permitiu desenvolver tecnologia para manter esses alimentos estáveis por período mais longo¹⁶. Como nos casos dos óleos de soja e canola, que além de armazenarem quantidades altas dos ácidos oleico (23) e linoleico (11), como ocorre na maioria dos óleos vegetais, contêm também quantidades apreciáveis de ácido α -linolênico (24). Entretanto, a susceptibilidade oxidativa dos óleos comestíveis que funcionam como fontes expressivas de ácidos graxos polinsaturados, como o EPA (27) e DHA (28), revela-se como um problema tecnológico que ainda necessita ser resolvido em termos de produção em escala industrial.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Apesar dos avanços científicos no conhecimento da importância dos ácidos graxos naturais na alimentação humana, os dados disponíveis na literatura revelam-se ainda insuficientes para sub ou superestimar a importância de uma família de ácidos graxos sobre outra. Uma dieta equilibrada contendo ácidos graxos saturados de cadeia média e insaturados das famílias ω -9, ω -6 e ω -3, parece ser ainda a mais recomendável.

Dados estatísticos mostram que os esquimós da Groenlândia, Alasca e pescadores do Japão apresentam baixos índices de incidência de infarto. Entretanto, parece haver nessas populações tendência para maior ocorrência de derrames.

Como ocorreu com o óleo de soja, especialmente devido a rancidez autoxidativa, muitas pesquisas deverão ser necessariamente desenvolvidas para aumentar o período de conservação de óleos comestíveis, em consequência das quantidades relativamente expressivas de ácidos graxos considerados altamente poliinsaturados.

Os ácidos graxos naturais esterificados nos lipídios desempenham funções biológicas importantes para o metabolismo e podem ser convertidos nos sais correspondentes por hidrólise alcalina (tabela 8). Os sais obtidos são utilizados nas preparações de sabões e detergentes. A acidificação produz os ácidos graxos correspondentes que podem ser utilizados para outros fins, além de alimentares.

Tabela 8. Lipídios, função fisiológica e produtos produzidos por hidrólise alcalina⁴.

Lipídios	Produtos de hidrólise alcalina (saponificação)	Função biológica
Acilgliceróis (glicerídios)	Glicerol (1) e sais de ácidos graxos	Forma de armazenagem de combustível metabólico
Fosfatidilgliceróis (fosfoglicerídios, fosfatídios)	Ácido L-glicerol-3-fosfórico e sais de ácidos graxos (e unidades ligadas à função fosfórica quando presentes)	Componentes da membrana celular
Esfingolipídios	Esfingosina (10) ou seus derivados, sais de ácidos graxos e outros componentes	Componente da membrana celular
Ceras	Álcoois alifáticos de cadeia longa ou esteroidais e sais de ácidos graxos	Camada protetora de peles, pelos, penas, folhas, insetos, etc.

Ácido graxos naturais com número ímpar de átomos de carbono ocorrem com menor frequência, sendo encontrados particularmente na gordura do leite, organismos marinhos e bactérias⁴. A composição química de ácidos graxos encontrados nas membranas de bactérias pode ser utilizada para classificação de espécies, através da saponificação (hidrólise alcalina), metilação para aumentar a volatilidade, separação e quantificação por cromatografia de gás de alta resolução (coluna capilar). A comparação computacional da composição dos ésteres metílicos com padrões arquivados de espécies conhecidas permite definir gênero, espécies e subespécies de bactérias⁴.

Entre os ácidos graxos com estruturas biomodificadas, encontrados principalmente em microorganismos, os ácidos chaulmúgrico (39), isolado do óleo de sementes do gênero *Chaulmoogra*, tuberculoesteárico (40) e lactobacílico (41) podem ser citados como exemplos⁴.

O emprego de colunas capilares na cromatografia de gás associada a espectrometria de massa tem se constituído numa importante ferramenta para caracterização, identificação e quantificação de ácidos graxos naturais e outras substâncias lipídicas. Cromatografia em camada fina (TLC = Thin Layer Chromatography), cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC = High Performance Liquid Chromatography) e ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ¹H) e de carbono-13 (RMN ¹³C) podem também contribuir para a execução deste serviço analítico.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa de pesquisa e CNPq e PADCT/FINEP pelos auxílios concedidos. A Eliane Soares de Souza (UENF), Marcio da Silva Adriano (UENF), Denise Monte Braz (UFRRJ) e Eduardo Mesquita Mendonça (SEROCHIP) pela contribuição nos serviços de digitação computacional.

REFERÊNCIAS

1. Whitney, E.; Hamilton, M.; *Understanding Nutrition*, West Publishing Company: New York, 1977.
2. *Mass spectrometry for the characterization of microorganisms*, Fenselau, C.; Ed., ACS, Symposium Series 541: Washington D. C., 1994.
3. *Bailey's industrial oil and fat products*, Swern, D.; Ed., 4th ed., John Wiley & Sons: New York, 1979.
4. Mann, J.; Davidson, R. S.; Hobbs, J. B.; Banthorpe, D. V. and Harborne, J. B.; *Natural products chemistry and biological significance*; Longman Scientific & Technical: England, 1994.
5. Belda, M. C. R.; Campos, M. A. P.; *Cien. Tecnol. Aliment.* **1991**, *11*, 5.
6. Topfer, R.; Martini, N.; Schell, J.; *Science* **1995**, *268*, 681.
7. Coultate, T. P.; *Alimentos: química de sus componentes*, Editorial Acribia: Zaragoza, 1984.
8. Food and Agriculture Organization of the United Nations-Rome; *Dietary fats and oils in human nutrition: a joint FAO/WHO report* 1977.
9. Rezanka, T.; Vokoun, J.; Slavicek, J.; Podojil, M.; *J. of Chrom.* **1993**, 268.
10. Bloomfield, M. M.; *Chemistry and the living organism*. (5thed.), John Wiley & Sons: New York, 1992.
11. Hlavacek, R. J.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1981**, *58*, 232.
12. Pigott, G. M.; Tucker, B. W.; *Food Reviews International* **1987**, 105.
13. Shorland, F. B.; *Worl Rev. Nut. Diet.* **1988**, *57*, 126.
14. Hartman, L.; *Bol. SBCTA.* **1993**, *27*, 55.
15. Muller, S. C.; *A soja e seu compromisso com a realidade social brasileira in Seminário Brasileiro da Soja na Alimentação*, 1987, p 17-21.
16. Mounts, T. L.; Warner, K. A.; List, G. R.; Fredrich, J. P.; Koritala, S.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1978**, *55*, 345.