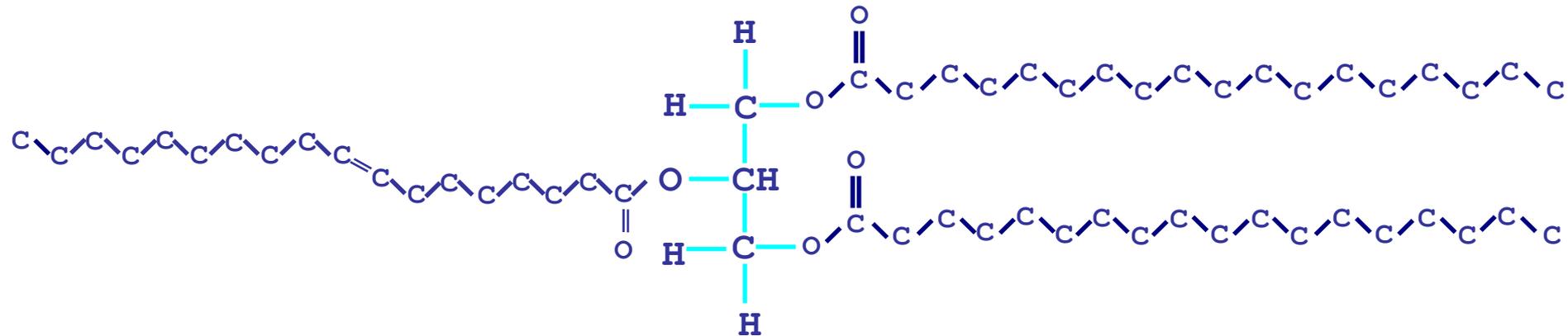
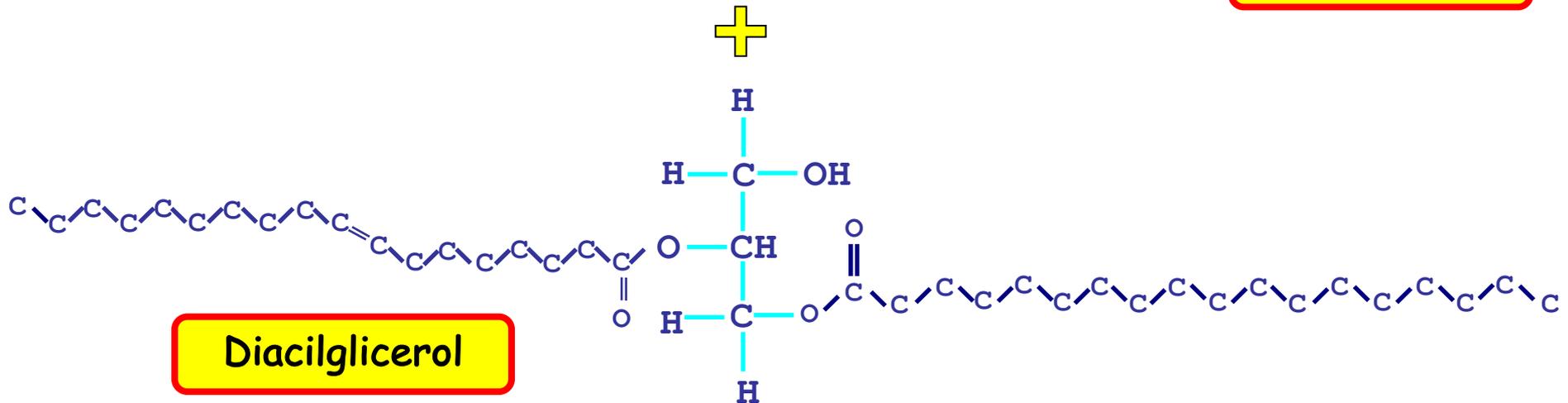
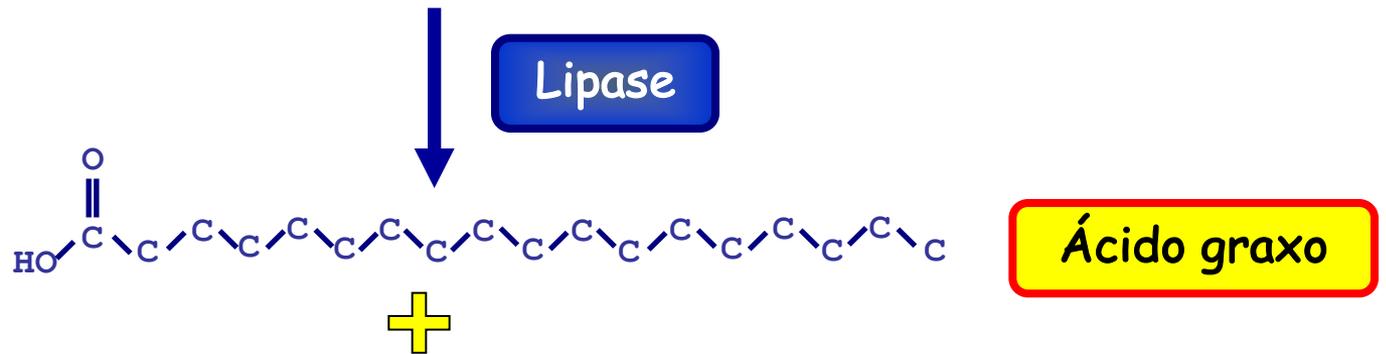
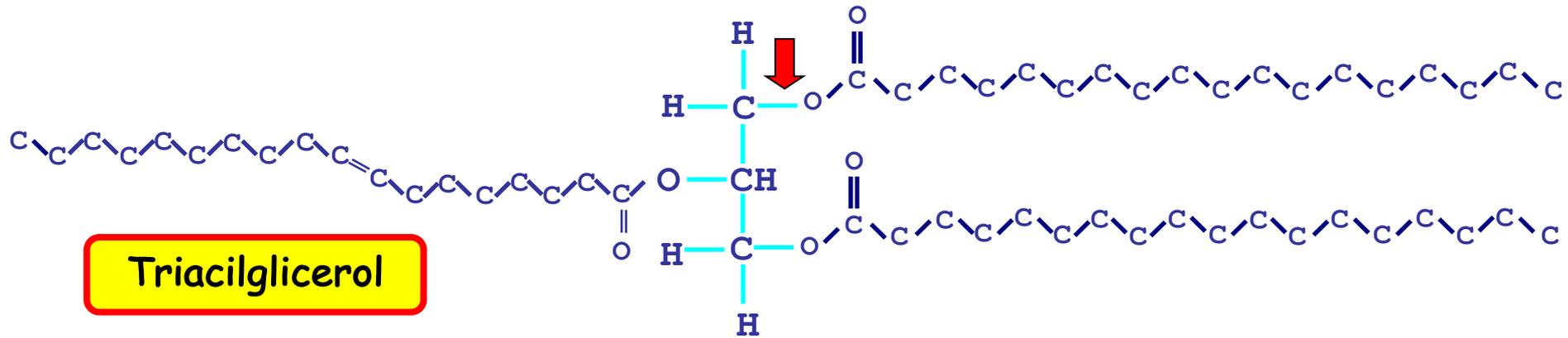


LIPASES

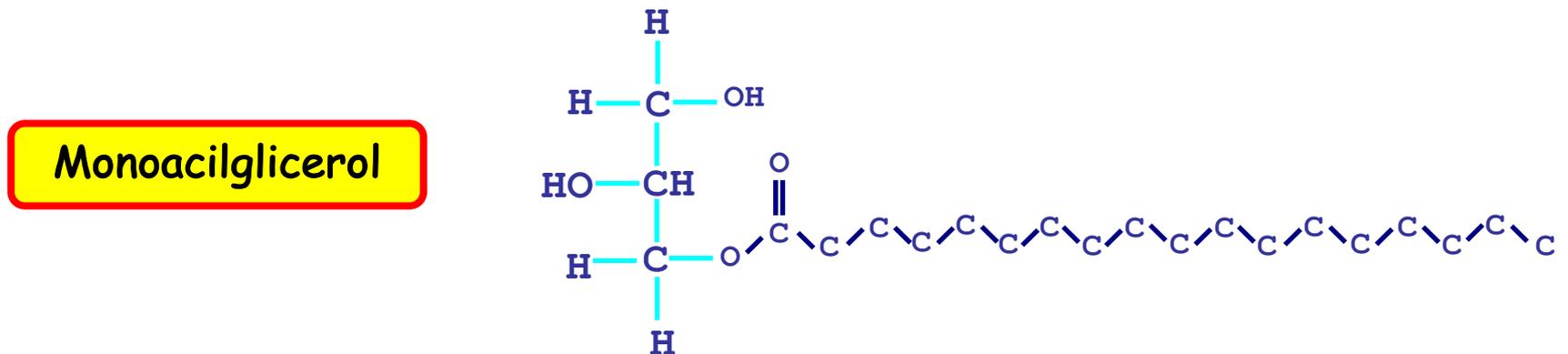
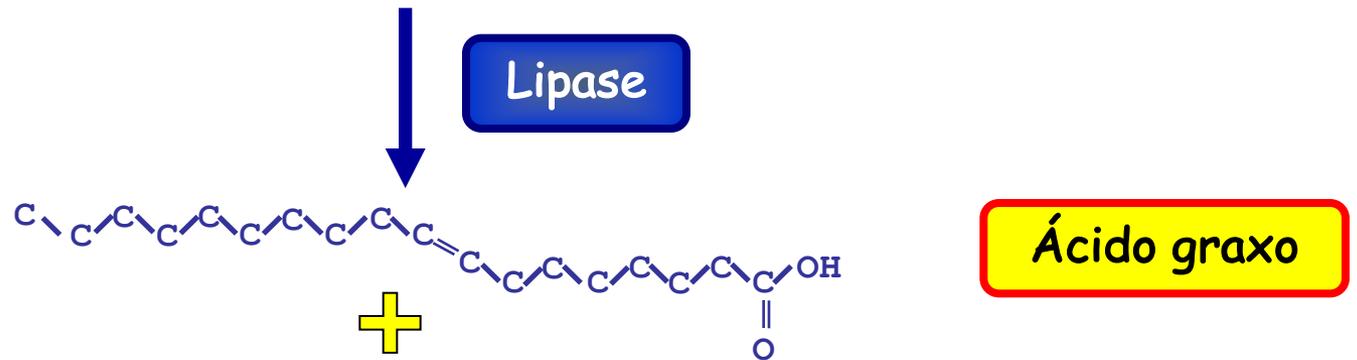
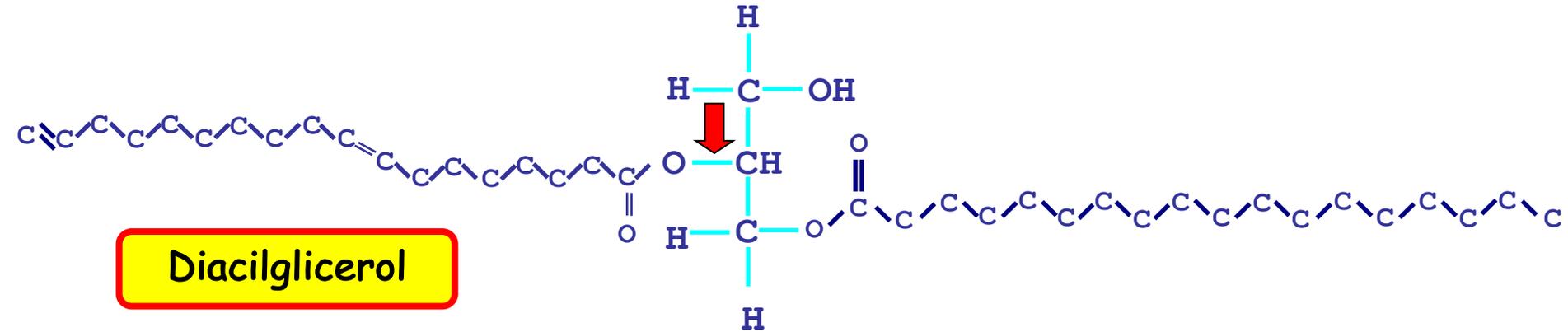
- Esterases que apresentam maior atividade por substratos insolúveis em água.
- Pertencem ao grupo das serina-hidrolases (EC 3.1.1.3)
- Os triacilgliceróis são seus substratos naturais



Hidrólise de triacilgliceróis

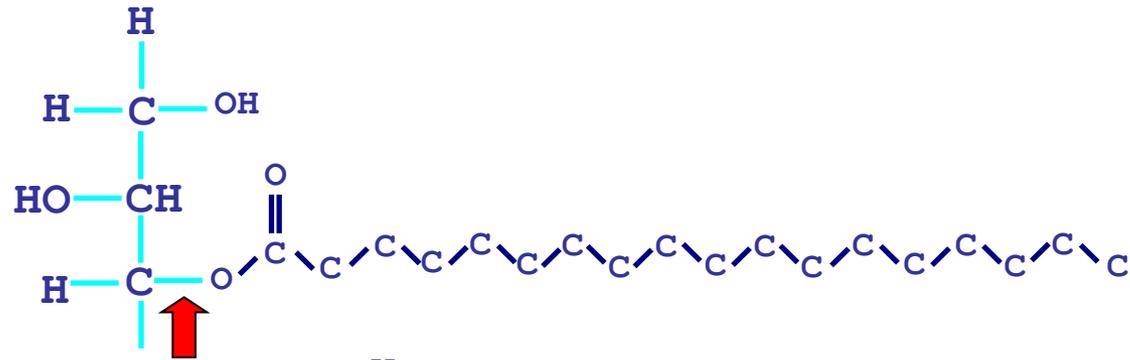


Hidrólise de triacilgliceróis



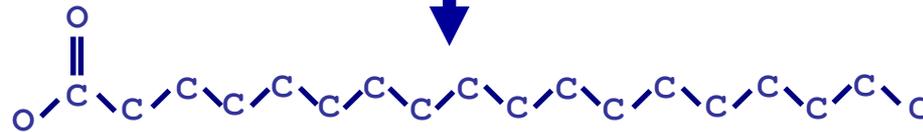
Hidrólise de triacilgliceróis

Monoacilglicerol



H

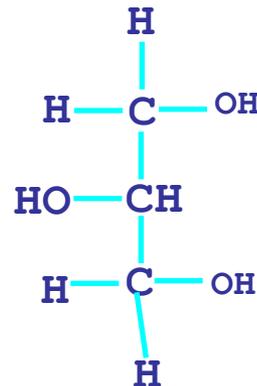
Lipase



Ácido graxo

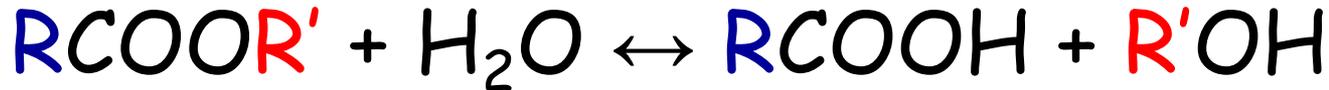
+

glicerol

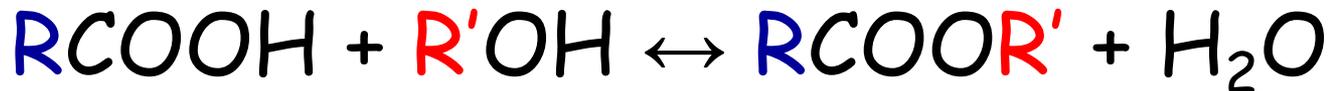


Reações catalisadas pelas lipases

- Hidrólise:



- Esterificação:



- Transesterificação



Especificidade das lipases

- **Regioseletividade:** propriedade de reconhecer a mesma ligação química em diferentes regiões do substrato.
- **Lipases não-específicas:** hidrolisam igualmente ligações éster nas posições 1(3) e 2 do TAG.
- **Lipases 1(3) específicas:** hidrolisam ésteres primárias, nas posições 1(3) do triglicerídeo.

Especificidade das lipases

- **Seletividade de substrato:** propriedade de reconhecer o ácido graxo e hidrolisar ligações nas quais ele está envolvido.
- **Tamanho da cadeia:** ácidos graxos de cadeia curta (<10C), média (10 a 14C) ou longa (>16C).
- **Grau de insaturação:** selecionam entre ácidos graxos insaturados ou saturados. Reconhecem também a posição das duplas.
- **Enantioseletividade:** propriedade de reagir com um determinado isômero do substrato (D ou L).

Especificidade das lipases

Especificidade	Lipase	Produção de:
Regio especificidade		
1,3 regio específica	<i>Rhizomucor miehei</i> <i>Rhizopus oryzae</i>	Síntese de TG
	<i>Rhizopus arrhizus</i>	DG 1,2 (2,3) por hidrólise de TG
	<i>Rhizopus delemar</i>	DG 1,3 por esterificação direta com AG
	<i>Rhizopus niveus</i>	
	Lipase pancreática de porco	2-MG por hidrólise de TG 1(3)-MG por esterificação com AG
Não específica	<i>Cândida rugosa</i> <i>Chromabacterium viscosum</i>	Produção de AG por hidrólise
	<i>Pseudomonas fluorescens</i> <i>Pseudomonas cepacia</i>	MG e DG por glicerólise direta

Especificidade das lipases

Especificidade	Lipase	Produção de:
Especificidade pelo AG		
ÁG poli-insaturados de cadeia longa	<i>Geotrichum candidum</i> <i>Cândida rugosa</i>	hidrólise seletiva
Ácidos saturados	<i>Fusarium oxysporum</i>	Hidrólise seletiva
Ácidos insaturados cis- $\Delta 9$	<i>Geotrichum candidum B</i>	Hidrólise seletiva
Ácidos pequenos	<i>Cuphea</i> sp.	Hidrólise seletiva

Fontes

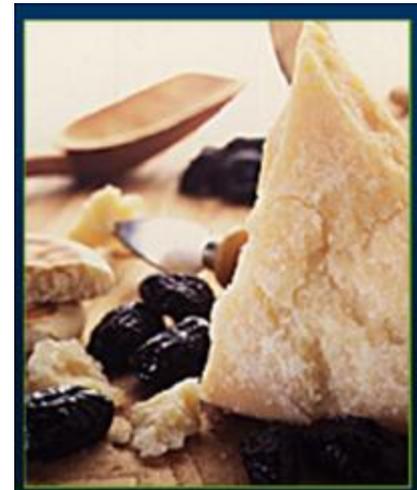
- **Animais:** lipases pancreáticas
- **Vegetais:** sementes oleaginosas
- **Microrganismos:**
 - *Candida antarctica* - lipases inespecíficas - Chyrozyme[®]
 - *Rhizomucor miehei* - lipases 1(3) específicas com preferência para AG de 12 carbonos - Lipozyme[®]

Rancidez hidrolítica

- Deterioração em alimentos gordurosos.
- Hidrólise dos TAG, liberando ácidos graxos voláteis de sabor desagradável de ranço.
- Laticínios: ácido butírico (4C), capróico (6C) e caprílico (8C).
- Para evitar: inativar as lipases por branqueamento

Maturação de queijos

- Lipases microbianas de *Penicillium roquefortii*, *P. camembertii*.
- Liberam ácidos graxos que conferem sabor, aroma e aparência específica.
- Lipases animais (pré-gástrica de cabritos): queijo parmesão



Panificação

- Lipases: formam mono e diglicerídeos que têm propriedades emulsificantes
- Aumenta capacidade de retenção de ar na massa
- Produto mais fofo
- Aumenta capacidade de retenção de água, retardando a sinerese - aumento de vida de prateleira
- Permite a fabricação de pães light - os próprios lipídios da massa são transformados em agentes emulsificantes

Síntese de aromas

- Aromas: ésteres voláteis de baixo peso molecular
- Sintetizados por lipases a partir de um álcool e de um ácido - esterificação
- Podem ser considerados naturais
- Ex: butirato de etila e acetato de isoamila



Produção de margarinas

Método convencional:
hidrogenação catalítica



Formação de ácidos graxos *trans*

Método enzimático:
Interesterificação de um óleo vegetal com uma gordura sólida (gordura de dendê) utilizando lipases.



250 g



250 g



500 g



500 g



1000 g



500 g



250 g

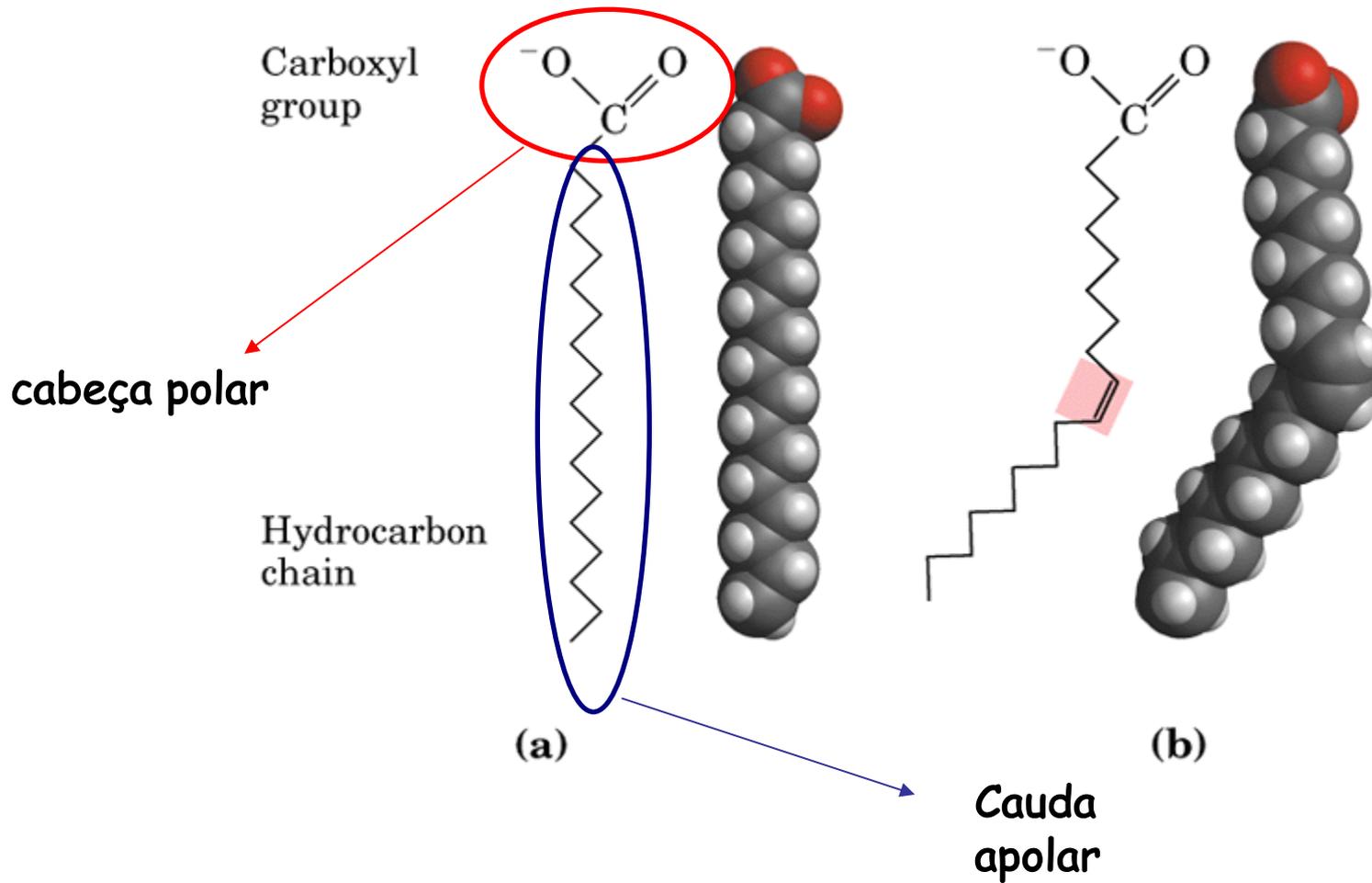


500 g



250 g

Ácidos Graxos



Propriedades físicas dos ácidos graxos e lipídios

A livre rotação entre os carbonos faz com que a cadeia assumam conformação totalmente estendida, aumentando empacotamento, interações mais fortes.

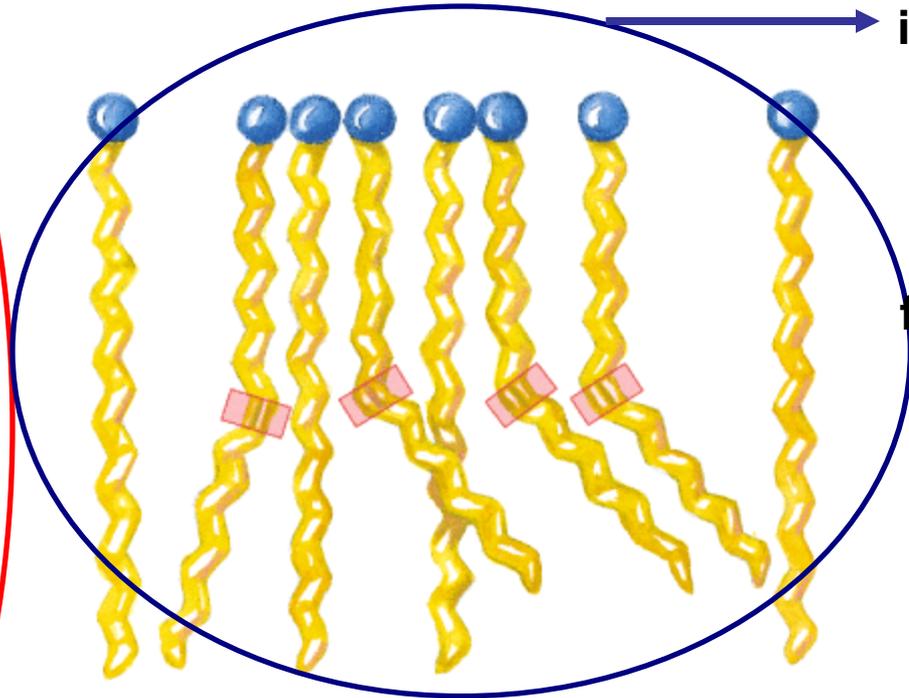


Saturated fatty acids

(c)

Ácidos graxos saturados de C12 a 24 têm consistência cerosa - gorduras

As insaturações provocam curvaturas nas cadeias de carbono, fazendo com que as interações entre eles sejam mais fracas



Mixture of saturated and unsaturated fatty acids

(d)

Ácidos graxos insaturados com C12 a C 24 normalmente têm consistência líquido - óleos

Interesterificação Química		Interesterificação Enzimática	
Vantagens	Desvantagens	Vantagens	Desvantagens
Catalisadores são mais baratos (MARANGONI & ROUSSEAU, 1995)			Lipases são mais caras (TOMBS, 1997)
Há disponibilidade industrial de equipamentos e procedimentos operacionais prontos para a implantação (MARANGONI & ROUSSEAU, 1995)			Necessita o desenvolvimento e otimização de biorreatores adequados
	Catalisadores podem ser explosivos (ALLEN, 1996)	Sem riscos de explosão (ALLEN, 1996)	
Quando comparado com a interesterificação de enzimas não estereoespecíficas (como a de <i>Candida cylindracea</i>), diferenças mínimas são encontradas (MARANGONI & ROUSSEAU, 1995)			
É mais rápida, durando de 30 a 60 minutos (ALLEN, 1996)			Demanda horas (ALLEN, 1996)
	Perda do <i>flavour</i> característico da manteiga (MARANGONI & ROUSSEAU, 1995)		

Interesterificação Química		Interesterificação Enzimática	
Vantagens	Desvantagens	Vantagens	Desvantagens
	Geralmente são exigidas condições mais enérgicas	Exige condições brandas de operacionalização	
		Estereoespecificidade permite transformações inalcançáveis pelo método químico (MARANGONI & ROUSSEAU, 1995)	
	Grande produção de produtos colaterais (WISDOM, 1984; CHAN <i>et al.</i> 1990)	Reduzida produção de produtos colaterais (WISDOM, 1984; CHAN <i>et al.</i> 1990)	
Não produzem ácidos graxos trans (ALLEN, 1996)		Não produzem ácidos graxos trans (ALLEN, 1996)	