

MODIFICAÇÃO BIOQUÍMICA DA GORDURA DO LEITE

Gisele Fátima Moraes Nunes, Ariela Veloso de Paula e Heizir Ferreira de Castro

Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, CP 116, 12602810 Lorena – SP, Brasil

Júlio César dos Santos*

Departamento de Ciências Agrárias, Universidade de Taubaté, Estrada Dr. José Luiz Cembranelli, 5.000, 12081-010 Taubaté – SP, Brasil

A Tabela 1S é um complemento da Tabela 3 apresentada no corpo da versão impressa da revista; nela está contido o restante dos trabalhos obtidos na pesquisa bibliográfica realizada em diferentes bases de dados científicas (ISI Web of Knowledge, Scopus, Scifinder Scholar) para o período entre 1986 a 2008, utilizando como palavras-chaves: interesterificação enzimática, gordura do leite e lipases. Os trabalhos estão dispostos em ordem cronológica, com os resultados mais relevantes descritos pelos autores.

Tabela 1S. Exemplos de estudos realizados sobre a interesterificação enzimática da gordura do leite

Biocatalisador	Matérias-primas	Condições reacionais	Principais Resultados	Ref.
<i>C. cylindracea</i> imobilizada em Celite	Gordura do leite	Frascos agitados; presença e ausência de solvente (hexano) a 40 °C.	Houve redução dos TAGs C ₃₆ e C ₃₈ e elevação dos TAGs C ₄₄ e C ₅₀ . Os produtos obtidos por via química e enzimática foram similares em composição, a lipase empregada não apresentou especificidade. A gordura interesterificada com biocatalisador apresentou-se mais macia devido à presença dos mono e diglicerídeos formados.	55
Lipozyme TM <i>A. niger</i> imobilizada em Celite	Gordura do leite	Frascos agitados solvente (isooctano); a 35 °C para lipase de <i>A. niger</i> e 60 °C para lipase de <i>M. miehei</i> .	Os produtos apresentaram composição em TAGs diferentes da gordura do leite antes da interesterificação, porém apresentaram composições semelhantes para a reação catalisada por ambas as lipases. As enzimas estudadas não são específicas sob as condições de reação empregadas.	56
<i>P. fluorescens</i> imobilizada em Celite	Gordura do leite	Variação da quantidade de água do meio reacional.	Os produtos apresentaram composição em TAGs diferentes da gordura do leite antes da interesterificação, porém apresentaram composições semelhantes para a reação realizada sob diferentes condições reacionais. O conteúdo de produtos hidrolisados é dependente da quantidade de água presente no meio reacional.	57
<i>P. fluorescens</i> imobilizada em Celite	Gordura do leite	solvente (isooctano); baixo teor de água; diferentes temperaturas.	Os produtos apresentaram composição em TAGs similares para a reação realizada sob as diferentes temperaturas estudadas, portanto a temperatura não afetou a posição específica de rearranjo dos AG no TAGs.	58
<i>P. fluorescens</i> imobilizada em Celite	Gordura do leite	Baixo teor de água; sem ou com solvente (isooctano); 40-60 °C.	Os produtos apresentaram composição em TAGs similares para a interesterificação realizada sob diferentes temperaturas e meios reacionais (com e sem solvente). Apresentaram também propriedades de fusão semelhantes.	59
Lipozyme; <i>R. delemar</i> imobilizada em Celite; <i>G. candidum</i> imobilizada em AcureEP 100	Gordura do leite Óleo de girassol enriquecido com ácido oleico	Frascos agitados (100 rpm); 60 °C.	O grau de hidrólise das misturas de gordura/óleo foi dependente da quantidade de água inicial no meio reacional. O tempo de reação foi dependente da quantidade de enzima utilizada, mas não da temperatura empregada.	60

*e-mail: jsant200@yahoo.com.br

Tabela 1S. continuação

Biocatalisador	Matérias-primas	Condições reacionais	Principais Resultados	Ref.
<i>M. miehei</i> Lipozyme	Gordura do leite	Batelada; 37 °C; 145 rpm; hexano; hexano + clorofórmio, hexano +acetato de etila); diferentes teores de água.	A adição de clorofórmio ou acetato de etila ao hexano resultou num aumento de 25% do rendimento de interesterificação. Além disso, a adição de 0,8 a 1% de água alterou a afinidade da lipase por ácidos graxos de baixa massa molecular. A adição de pequenas porções de água ao hexano (0,4%) aumentou a quantidade de ácidos graxos livres por grama de gordura do leite.	68
Lipozyme; <i>R. delemar</i> ; <i>Rhizopus niveus</i> ; <i>Mucor javanicus</i>	Gordura do leite	Sistema de microemulsão, livre de cosurfatante; batelada; 37 °C; 145 rpm.	Os resultados mostraram a afinidade hidrolítica das lipases por ácidos graxos de baixa massa molecular (C4:0-C14:0). A análise da estereoespecificidade dos ácidos graxos presentes nos TAGs da gordura do leite interesterificada catalisada pela lipase de <i>R. niveus</i> demonstrou um aumento de 46% na proporção de C18:1 cis Δ^9 na posição <i>sn</i> -2, enquanto que os produtos da reação catalisada pelas lipases de <i>M. miehei</i> , <i>R. delemar</i> e <i>M. javanicus</i> foram enriquecidos com 21, 35 e 41% de C16:0, respectivamente, na mesma posição dos TAGs.	73
<i>P. putida</i> ; <i>A. niger</i> ; <i>R. oryzae</i>	Gordura do leite	Sistema de microemulsão.	Os resultados mostraram que a lipase de <i>A. niger</i> teve o mais alto rendimento de interesterificação (26%). Esta lipase foi também a que mostrou mais elevado decréscimo (17%) dos ácidos graxos de cadeia longa hipercolesterolemicos (C12:0, C14:0 e C16:0) na posição <i>sn</i> -2.	76
<i>P. fluorescens</i> imobilizada em vidro poroso	Gordura do leite	Frascos agitados 42 °C, sem e com solvente (hexano).	A composição em TAGs dos produtos obtidos foi distinta da composição da matéria-prima, pois houve um decréscimo dos TAGs C ₃₆ -C ₄₂ e um aumento nos TAGs C ₄₈ -C ₅₀ . O produto apresentou temperatura de fusão e CGS mais baixo que o apresentado pela gordura do leite.	70
<i>Rhizopus arrhizus</i> imobilizada em polipropileno	Gordura do leite Óleo de canola	Sem solvente; 40-60 °C; pH 6-8; conteúdo inicial de água 0,1-1,0%.	Para misturas com maior proporção de óleo de canola, maiores alterações em TAGs foram observadas. A taxa de hidrólise inicial foi dependente do conteúdo inicial de água na faixa de 0-0,55% de água. Os AGL predominantes foram C18:1 e C16:0.	61
<i>R. arrhizus</i> imobilizada em polipropileno	Gordura do leite Óleo de canola	Sem solvente; 40-60 °C; pH 6-8; conteúdo inicial de água 0,1-1,0%.	Os produtos apresentaram perfis de CGS em função da temperatura mais baixos que o das misturas. O ponto de gota (<i>dropping point</i>) como função da proporção de óleo de canola decresceu após a reação de forma mais acentuada que para as misturas. Tanto a mistura quanto a interesterificação diminuíram a dureza da gordura do leite.	62
<i>R. arrhizus</i> imobilizada em polipropileno	Gordura do leite Óleo de canola	Meio isento de solvente; 40-60 °C; pH 6-8; conteúdo inicial de água 0,1-1,0%.	A interesterificação da gordura do leite levou ao decréscimo dos TAGs C ₃₂ - C ₄₂ e aumento dos TAGs C ₄₄ - C ₅₄ . O CGS da gordura do leite e da mistura (80:10) após reação enzimática reduziu para todas as temperaturas estudadas. A dureza e o módulo de estocagem da gordura do leite e das misturas acima de (70:30) decresceram com a reação.	63
Lipozyme IM	Gordura do leite Estearina de palma	Frascos agitados (250 rpm) 60-70 °C.	A análise por DSC indicou que a interesterificação reduziu o número de picos distintos de fusão e a entalpia de fusão, sendo observado um decréscimo no conteúdo de gordura sólida na faixa de temperatura de 25-40 °C.	74

Tabela 1S. continuação

Biocatalisador	Matérias-primas	Condições reacionais	Principais Resultados	Ref.
<i>R. miehei</i> (células íntegras não viáveis) Lipozyme IM60	Gordura do leite Oleína de palma	Frascos agitados (200 rpm); 60 °C	Ambas as enzimas foram capazes de produzir misturas com um novo perfil de TAGs, que apresentaram geralmente um ponto de deslizamento e CGS mais baixos. Os termogramas obtidos por DSC indicaram mudanças na composição cristalina dos TAGs e uma alteração nos TAGs de mais baixos pontos de fusão. A Lipozyme IM60 produziu maior rendimento de interesterificação (43-51%).	71
<i>R. miehei</i> (células íntegras)	Gordura do leite Oleína de palma	Frascos agitados (200 rpm); 60 °C.	Os resultados indicaram que a emulsão preparada usando a mistura interesterificada exibe um comportamento reológico diferente da gordura do leite pura e da mistura não modificada.	75
Lipozyme IM	Gordura do leite Óleos de soja, girasol, colza e palma.	65 °C 24 h.	Os resultados mostraram redução no conteúdo dos TAGs C ₃₄ – C ₄₀ e aumento dos TAGs de cadeia longa. Houve decréscimo do conteúdo de gordura sólida em temperaturas entre 0 e 15 °C e aumento desta propriedade acima de 22,5 °C. Os produtos apresentaram elevação do ponto de fusão e diminuição da dureza a 5 °C.	64
Novozym 435	Gordura do leite Óleo de colza	60 °C; 2-8 h.	Tanto a interesterificação química quanto a enzimática aumentaram o conteúdo de AG livres e de frações polares (mono e diglicerídeos), a via química apresentou os teores mais elevados.	65
Lipozyme RM- IM	Gordura do leite Óleo de colza	2, 4 e 8 h; 50, 60, 70 e 80 °C.	Após a interesterificação houve elevação do conteúdo AGL e da fração polar. O conteúdo de gordura sólida e a temperatura de fusão dos TAGs resultantes da reação decresceram quando comparados aos da mistura inicial das matérias-primas.	66
Novozym 435	Gordura do leite	2, 4 e 8 h; 50, 60, 70 e 80 °C.	Após a reação houve elevação do conteúdo AGL e dos mono e diglicerídeos. O conteúdo de gordura sólida e a temperatura de fusão dos TAGs resultantes foram mais elevados que da matéria-prima. A interesterificação melhorou as propriedades físicas da gordura do leite.	72
Lipozyme RM- IM Novozyme 435	Gordura do leite Óleo de girassol	8 h; 70 °C.	Os produtos apresentaram decréscimo da estabilidade oxidativa em comparação à mistura inicial das matérias-primas. Esse decréscimo foi mais relevante quando foi utilizado catalisador químico e menos acentuado na reação em que Lipozyme RM- IM foi empregada como biocatalisador.	69
Lipozyme RM- IM Novozym 435	Gordura do leite Óleo de colza	8 h; 70 °C.	Os produtos apresentaram decréscimo da estabilidade oxidativa em comparação à mistura inicial das matérias-primas.	67
Novozym 435	Gordura do leite Óleo de girassol	2, 4 e 8 h 70 e 80 °C.	Após a interesterificação houve elevação do conteúdo AG livres para todas as misturas. O conteúdo de gordura sólida e a temperatura de fusão dos produtos resultantes da reação foram dependentes da composição da mistura antes do processo.	16,17

Tabela 1S. continuação

Biocatalisador	Matérias-primas	Condições reacionais	Principais Resultados	Ref.
Lipozyme TL IM	Gordura de leite Óleo de colza	Reator de leito empacotado 60 °C.	A melhor condição de remoção do aroma indesejável do produto foi obtida com desodorização a 120 °C por 2 h.	19
Lipozyme TL IM	Gordura do leite Óleo de colza	Batelada 60 °C 24 h.	Devido à regiosseletividade da lipase, a reação de interesterificação envolveu principalmente ácidos graxos nas posições <i>sn-1</i> e <i>sn-3</i> . Entretanto, mudanças significativas na composição de ácidos graxos na posição <i>sn-2</i> foram detectadas após 6 h de reação.	21

TAGs=Triacilgliceróis; CGS= Conteúdo de gordura sólida; AGL = Ácidos graxos livres; DSC= *Differential scanning calorimetry* (calorimetria exploratória diferencial);