

## OS **ÁCIDOS** NA INDÚSTRIA ALIMENTÍCIA

*Aromatizantes, reguladores de pH, agentes tamponantes, agentes de fermentação, entre outras; os ácidos desempenham várias funções na indústria de alimentos. O ácido cítrico é o mais comumente utilizado, mas a indústria tem à disposição muitos outros.*



### VÁRIAS FUNÇÕES E MUITAS OPÇÕES

Segundo a Portaria nº 540, de 27 de outubro de 1997, da ANVISA, os ácidos alimentícios, também conhecidos como acidulantes, são definidos como toda a substância que aumenta a acidez ou confere um sabor ácido aos alimentos.

Os ácidos utilizados em tecnologia alimentar podem ser encontrados *in natura*, obtidos a partir de processos de fermentação ou por síntese. No primeiro caso, pode-se citar os ácidos cítrico e tartárico; por fermentação são obtidos os ácidos cítrico, láctico, acético e fumárico. Por meio de síntese são fabricados os ácidos málico, acético e fosfórico.

Os ácidos alimentícios possuem perfis gustativos muito diferentes. O ácido cítrico, o mais comumente utilizado, apresenta gosto de limão, enquanto que o ácido acético possui o sabor familiar do vinagre. O ácido tartárico tem sabor muito acentuado, embora sua percepção seja muito breve. O ácido málico também tem sabor muito pronunciado, porém aparece mais lentamente do que o ácido cítrico. Já o gosto do ácido láctico é relativamente suave e duradouro.

Esses acidulantes apresentam também solubilidades

distintas. Quando utilizados juntamente com um agente de fermentação, para produzir dióxido de carbono, é preferível usar um ácido de baixa solubilidade, como o ácido fumárico, por exemplo, ou um ácido de liberação lenta, como a glucona-delta lactona, o ácido málico ou o ácido cítrico.

Na indústria de alimentos, os ácidos desempenham várias funções, sendo as principais aplicações como aromatizantes, reguladores de pH, agentes tamponantes e agentes de fermentação.

A função de aromatizante é, sem dúvida, uma das suas principais aplicações. Cada ácido difere em termos de intensidade e duração do sabor ácido, ou seja, cada um possui suas próprias características. Essas características de sabor incluem o momento no qual é percebido o sabor ácido, sua intensidade e a duração pela qual o sabor subsiste. Como regra geral, em pH equivalente, os ácidos fracos apresentam um sabor ácido mais forte por existirem primeiramente no estado não dissociado. É, principalmente, a molécula não dissociada a responsável pelo sabor.

As variações e alternativas são numerosas. Balas com sabor limão e refrigerantes são tradicionalmente muito

ácidos, enquanto que produtos com sabor laranja ou cereja tem sabor menos ácido. Sabores como morango, melancia e frutas tropicais somente requerem uma pitada de acidez. Por isso, os ácidos são usados para determinados sabores e não para outros. Assim, o ácido fosfórico é utilizado em bebidas à base de cola, mas não em bebidas com sabor de frutas. O ácido tartárico, por exemplo, tem tradicionalmente seu uso limitado em produto com sabor de uva, embora possa ser utilizado em outros aromas.



Os ácidos cítrico e tartárico apresentam perfis sensoriais bastante similares: gosto idêntico, percepção imediata e acentuada, porém com pouca persistência no tempo. O ácido málico tem gosto forte, porém sua percepção não é tão imediata e seu sabor é mais duradouro. O ácido láctico tem sabor sutil, suave, às vezes descrito como ligeiramente salino. O ácido fosfórico é um meio termo entre a acidez pronunciada da fruta (ácido cítrico) e a suavidade do ácido láctico. O ácido acético é um dos sabores mais conhecidos, apresentando gosto de vinagre.

O ácido pode ser usado também para mascarar aromas não desejados. Os ácidos cítrico e málico e os sais de citrato são conhecidos por disfarçarem bem o gosto desagradável da sacarina. Os sais de gluconato e o GDL são extremamente eficientes nessa função. Mas o sabor do ácido perdura, podendo ajudar a mascarar o ressaibo de certos adoçantes.

A acidez expressa-se em valores de pH, variando de 1 (ácido) até 14 (base). Controlar o pH de alimentos pela adição de um acidulante ajuda a manter a estabilidade do aroma, bem como da flora microbiana. Se o pH for inferior a 2,6, o alimento pode ser considerado agre/azedo demais.

Em geral, baixando o pH de um alimento aumenta-se a eficiência dos preservativos, tais como o benzoato de

sódio ou o sorbato de potássio, e dos antioxidantes, tais como o ácido ascórbico.

Igualmente, o ácido fosfórico é o que mais baixa o pH, seguido pelos ácidos tartárico, cítrico, málico e láctico. O ácido acético é o menos eficaz quando se trata de baixar o pH de um sistema alimentício.

As sobremesas de gelatina geralmente requerem um pH ajustado para 3,5, de forma a garantir o aroma e a consistência. Os ácidos adípico ou fumárico são normal-

mente usados nas gelatinas empacotadas para venda no varejo. Por terem baixa higroscopicidade permitem o uso de embalagens menos resistentes à umidade e, conseqüentemente, menos caras.

Em geleias, a firmeza do gel formado pela pectina depende de um rígido controle do pH. A adição de sais, como o citrato de sódio ou o fosfato de sódio, ajuda a manter o pH dentro dos limites críticos, dependendo do tipo de pectina usada. O ácido deve ser adicionado o mais tarde possível no processo. Uma adição prematura resulta na hidrólise parcial da pectina e, conseqüentemente, na fraqueza da consistência do produto acabado. O ácido é adicionado em solução a 50%, ou seja, é necessário dispor de ácido na forma líquida. Normalmente, usa-se ácido cítrico para essa aplicação, mas os ácidos málico e tartárico podem perfeitamente ser usados.

A vantagem da acidificação é especialmente bem ilustrada no caso do enlatamento de tomates inteiros. Quando o pH desses é maior que 4,5 acontece maior incidência de deterioração do produto. Quando tomates com pH de 3,9 são processados a 212°F, somente 34 minutos são necessários para matar uma carga normal ou alta de esporos/bactérias/musgos/fungos, sem prejudicar o aroma ou a cor, nem deteriorar a estrutura do produto. Em contrapartida, a um pH de 4,8 o tempo de cozimento eleva-se para 110 minutos.

À medida em que um sistema pode resistir em modificação do seu pH é geralmente chamada de *buffering capacity* ou capacidade tampão. Trata-se de um parâmetro crítico em muitos produtos alimentícios, pois um pH flutuante pode apresentar efeitos adversos sobre o aroma, a cor ou a estabilidade microbiana. Essa capacidade tampão é, às vezes, necessária para manter certos processos de fermentação ácida.

Os agentes tamponantes comumente usados em sistemas alimentícios e de bebidas são combinações de ácido fraco/sal, tais como ácido cítrico/citrato de sódio ou ácido láctico/lactato de sódio. A relação ácido/sal pode ser ajustada para se conseguir diferentes faixas de pH.

A capacidade tampão aumenta na medida em que a



# Ácidos alimentícios

concentração molar, ou molaridade, da solução ácido/sal aumenta. A capacidade tampão é expressa como a molaridade de hidróxido de sódio necessária para aumentar o pH de 1. Quanto mais perto estiver o pH tampão do pKa do ácido, maior será a capacidade tampão.

O ácido cítrico tem a maior faixa tampão. O ácido málico também é efetivo como agente tamponante, enquanto que o ácido fosfórico apresenta a menor capacidade de atuação para essa função.

A produção de gases em produtos de panificação e outros tem papel fundamental na textura e apresentação do produto final. Os sistemas de fermentação química produzem dióxido de carbono através da reação de carbonato ou bicarbonato de sódio e um componente ácido. O controle da ação de fermentação no decorrer do processo de produção é crítica para a qualidade do produto final. O ideal é um agente de fermentação que reaja suavemente com o bicarbonato de sódio para assegurar o volume, textura e gosto desejados. Os ácidos de fermentação e sais ácidos variam quantitativamente em suas capacidades de neutralização.

A velocidade da reação com o agente ácido de fermentação varia de uma massa para outra. A performance pode ser medida através de testes. O percentual de dióxido de carbono produzido, comparado com o total disponível, resulta na taxa de reação da massa. Pode ser função do agente ácido utilizado, bem como de certas propriedades físicas, como o tamanho das partículas, por exemplo.

Na preservação de alimentos o ácido diminui o ritmo de crescimento das bactérias. O efeito inibidor no crescimento microbiano depende muito do pH do ácido em questão. Alguns acidulantes inibem o crescimento bacteriano não somente por reduzir o pH, mas também através de interferências específicas no metabolismo do crescimento microbiano. Muitos desses acidulantes conservadores são encontrados naturalmente em alimentos, especialmente em produtos fermentados. Em outros alimentos, a adição de um ácido cria esse efeito preservativo.

Alguns ácidos apresentam também excelentes qualidades como agentes aceleradores de cura, especialmente

para produtos processados à base de carne. Nos Estados Unidos, os produtos aprovados para esta finalidade são o ácido fumárico, o GDL e o ácido cítrico (ou citrato de sódio).

Certos ácidos também podem agir como agentes sequestrantes. A adição de ácido cítrico em óleos, por exemplo, tem por efeito sequestrar os íons metálicos, ajudando assim os antioxidantes na prevenção de certos aromas paralelos, como a rancidez.

A solubilidade e higroscopicidade dos diferentes acidulantes também são fatores importantes na hora da escolha. O ácido fumárico, por exemplo, tem baixa solubilidade em água fria e, conseqüentemente, não é uma escolha adequada para um chá gelado em pó. Essas propriedades não somente afetam o produto acabado como também o processo como um todo. A solubilidade também pode ser postergada pelo uso da técnica de encapsulação. Assim, o material da cápsula pode ser formulado de tal maneira a soltar o ácido com um aumento de temperatura, na presença de água ou de óleo, ou por emulsificação.

Os acidulantes mais solúveis são também os mais higroscópicos; absorvem facilmente a água, embotam ou endurecem quando expostos a um ambiente de alta umidade, afetando diretamente o manuseio e o *shelf life*.

## PRINCIPAIS TIPOS - ORIGEM E APLICAÇÕES

Como já mencionado, os principais ácidos e seus derivados utilizados na indústria alimentícia são os ácidos acético, cítrico, fumárico, láctico, málico, fosfórico e tartárico. Dois outros produtos de grande interesse para o setor são a glucona-delta lactona e o ácido lactobiônico.

O ácido acético foi descoberto pelo químico sueco Carl Wilhelm Scheele e sintetizado pela primeira vez em 1843, pelo químico alemão Adolph Kolbe. Seu nome oficial é ácido etanóico, mas ainda é chamado de ácido etílico, TCLP extraction fluid-2, ácido metanocarboxílico, shotgun e ácido acético glacial.



O ácido acético tem sua origem na fermentação acética do álcool. Para ocorrer essa reação, necessita-se da presença da bactéria *Acetobacter aceti*, presença de oxigênio e temperatura de 25°C a 30°C. Pode ser obtido também através da oxidação de acetaldeído quando para uso comercial.

É um ácido carboxílico e apresenta-se na forma de um líquido claro, viscoso, com cheiro picante e solúvel em água. Quando resfriado abaixo de 16,7°C, sofre solidificação, formando cristais brilhantes, incolores e transparentes com aspecto de gelo. Devido a esse fato, o ácido acético, quando puro, recebe o nome de ácido acético glacial.

O ácido acético é usado amplamente para reduzir o pH dos mais variados produtos, controlar o crescimento microbiano ou como aromatizante. Na forma pura é pouco usado na indústria de alimentos, porém é largamente empregado na forma de vinagre, sendo obtido, primeiramente, por fermentação alcoólica e, posteriormente, acética.

Na indústria pesqueira, assim como nos barcos de pesca que não possuem condições de armazenar seus produtos sob refrigeração, a utilização de soluções de ácido acético é muito recomendada e eficiente. Uma concentração de aproximadamente 1.000 a 5.000mg/kg do produto permite a redução de até 10 vezes a flora microbiana presente no produto não tratado, assim como permite a estocagem por até 36 horas sem uso do frio.

É também usado na indústria de conservas.

O ácido acético, presente na natureza sob a forma de acetatos, é o ácido orgânico mais usado, em particular, na fabricação de acetona ou acetatos metálicos.

O anidrido acético é um líquido incolor (ponto de fusão -73°C), usado como agente de acetilação.



O ácido cítrico é amplamente presente na natureza, sendo derivado das frutas cítricas. Também está presente em muitas outras frutas, vegetais e, inclusive, no leite. Tem um papel vital no metabolismo tanto dos humanos quanto dos animais durante o ciclo de produção de energia a partir dos alimentos. Nos seres humanos o organismo pode produzir e metabolizar de 1,5 a 2,0 kg de ácido cítrico por dia, na forma de citrato.

O ciclo do ácido cítrico foi descrito pela primeira vez por Sir Hans Adolf Krebs, uma descoberta para a qual este químico inglês, nascido na Alemanha, recebeu o prêmio Nobel de Medicina em 1953.

O suco de limão foi usado durante muitos séculos para produzir drinques refrescantes. Um dos maiores problemas era a deterioração dos limões durante seu transporte. A concentração e cristalização do ácido cítrico a partir de limões foi conseguida pela primeira vez em 1784, pelo químico sueco Carl Wilhelm Scheele, também descobridor do ácido acético e láctico e de muitos outros compostos químicos.

A demanda por ácido cítrico aumentou rapidamente durante o século dezenove e continuou a ser atendida por ácido extraído a partir de frutas cítricas, principalmente na Itália e, mais especificamente ainda, na Sicília. Já na década de 1890, a demanda tinha crescido de tal maneira que existia desequilíbrio com relação à oferta. Além disso, a qualidade do produto não podia ser garantida. Em 1892, Carl Wehmer, reitor em química orgânica na Universidade de Hannover, descobriu que o ácido cítrico podia ser produzido a partir de certos fungos. Essa descoberta foi o primeiro passo para chegar-se a produção de ácido cítrico em larga escala a partir de microorganismos. Porém, não foi antes do ano de 1920, que os pesquisadores norte-americanos e europeus foram capazes de desenvolver meios de produção, em escala industrial, de ácido cítrico a partir do *Aspergillus niger*, um fungo pertencente à mesma família da penicilina. As





# Ácidos alimentícios

pesquisas sobre o fungo *Aspergillus niger*, publicadas em 1917, por J. N. Currie, revelaram que o crescimento desse fungo em uma mistura líquida de sacarose, sais e ferro, gerava quantidades substanciais de ácido cítrico. A produção em escala comercial começou em 1923, e essa tecnologia foi rapidamente adotada na Inglaterra, Alemanha, Bélgica e Tchecoslováquia, onde a matéria-prima utilizada era o melaço proveniente da beterraba açucareira. Após 1945, houve grandes melhorias na qualidade das cepas e passou-se também a utilizar a glicose como base, além da sacarose.

O processo pode envolver técnicas de fermentação de superfície ou de imersão, em muitos aspectos bastante similares a utilizada na produção de cerveja.

O ácido cítrico é comercializado como anidro monohidratado e como sal sódico. Na indústria alimentícia é usado como aditivo (acidulante e antioxidante) na fabricação de refrigerantes, sobremesas, frutas em conserva, geleias, doces e vinhos. Também é utilizado na composição de sabores artificiais de refrescos em pó e na preparação de alimentos gelatinosos. Previne a turbidez, auxilia na retenção da carbonatação, potencializa os conservantes, confere sabor frutal característico, prolonga a estabilidade da vitamina C, reduz alterações de cor, realça os aromas e tampona o meio.

É utilizado, também, em enologia para reequilibrar a acidez dos vinhos com o propósito de estabilizá-los contra uma eventual casse férrica (turvação do vinho devido ao elevado teor de

ferro no vinho). Sua adição diminui os riscos de cristalizações tartáricas, pois o sal formado é solúvel, ao contrário do bicarbonato de potássio. A adição de ácido

cítrico é autorizada até a dose máxima de 0,5g/l ou desde que o seu teor no vinho não ultrapasse 1g/l.

Já na indústria de bebidas, o ácido cítrico é o acidulante mais utilizado, sendo extensivamente aplicado em bebidas gaseificadas para dar sabor e propriedades de tamponamento. Sua alta solubilidade também o torna ideal para uso em xarope concentrado. É também utilizado em bebidas não carbonatadas como agente flavorizante e tampão, além de aumentar a eficácia de conservantes antimicrobianos. Modificações, como a adição de sucos e bebidas com baixas calorias, utilizam o ácido cítrico em combinação com sais de citrato. O ácido cítrico é utilizado também em bebidas em pó para realçar o sabor e controlar o pH.

Na indústria de conservas, o ácido cítrico de baixo pH é utilizado para reduzir o processamento térmico e na quelação de metais traços para evitar a oxidação enzimática e a degradação da cor. O uso do ácido cítrico como agente quelante ajuda a preservar a cor natural e impedir a descoloração de cogumelos, feijão e milho em conserva. É também utilizado para realçar o sabor.

Outra aplicação deste ácido alimentício é na indústria de confeitos. Os citratos controlam a inversão de açúcar, otimizam as características de fixação do gel, fornecem acidez e realçam o sabor.

A indústria de doces e geleias é outro exemplo de aplicação, onde é utilizado para fornecer acidez e controlar o pH na gelificação.

No processamento de frutas e vegetais, o ácido cítrico é usado para inibir reações enzimáticas e no rastreamento de oxidação de metal catalisado, o qual pode causar a deterioração da cor e sabor; é usado frequentemente com ácido ascórbico para essa finalidade. A estabilidade de alimentos congelados é otimizada pela presença de ácido cítrico.

O ácido cítrico também é utilizado na indústria de frutos do mar para evitar a descoloração e o desenvolvimento de odores e sabores por quelação dos metais traços que catalisam essas reações. Pode ser usado em conjunto com o ácido ascórbico ou utilizado diretamente na formulação de soluções.

O ácido fosfórico é o único ácido inorgânico na lista dos ácidos usados para fins alimentícios. Existe na natureza principalmente sob a forma de  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , como na fosforita; é encontrado, também, como o nitrogênio em todo organismo animal e vegetal. Os ossos contêm cerca de 60% de  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Na forma elementar pode ser obtido a partir de fosfato de cálcio e coque em presença de areia. O  $\text{H}_3\text{PO}_4$  é apenas um de uma série de ácidos fosfóricos que podem ser formados pela hidratação de  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ . Para distingui-lo dos outros, recebeu o nome de ortofosfórico e sais de ortofosfatos. Entre os



outros ácidos que podem ser formados há o ácido pirofosfórico ( $H_4P_2O_7$ ) e o ácido metafosfórico ( $HPO_3$ ), os quais podem ser obtidos por aquecimento do  $H_3PO_4$ .

Na indústria alimentícia, o ácido fosfórico é principalmente utilizado nas bebidas do tipo Cola, em *root beer* e algumas outras bebidas carbonatadas.

É utilizado como acidulante para bebidas à base de cola ou de raízes. Usualmente, os refrigerantes à base de cola contêm aproximadamente 0,05% de ácido fosfórico e têm pH de 2,3. A cerveja à base de raízes (*root beer*) tem pH de 5,0 e contém 0,01% de ácido fosfórico. Na relação custo versus benefício, o ácido fosfórico é mais interessante do que outros ácidos orgânicos. Outras vantagens do uso de ácido fosfórico são o sabor efervescente e adstringente; melhora do forte sabor da cola e das raízes; o seu pH baixo melhora o sabor e a estabilidade na estocagem; e o sequestro de íons de metal indesejáveis ajuda a estabilizar o grau de carbonato desejado.

Os fosfatos, outras substâncias químicas que provêm do ácido fosfórico, são usados em outras aplicações alimentícias, sendo a mais conhecida os fermentos em pó. Neles, pode-se usar fosfato de monocálcio monohidratado, fosfato de monocálcio anidro, pirofosfato ácido de sódio ou, ainda, o sulfato de sódio e alumínio, bem como o ácido tartárico e os tartaratos ácidos.

O ácido fosfórico é utilizado durante a manufatura do queijo para diminuir o tempo de processamento e aumentar os níveis de cálcio, especialmente na ricota. É também utilizado em produtos derivados do leite; a manteiga produzida pela acidificação direta do leite com ácido fosfórico tem seu tempo de processamento reduzido

e maior tempo de prateleira.

Em gorduras e óleos, o ácido fosfórico age com outros aditivos para prevenir a rancidez por oxidação em margarinas e óleos vegetais; o TCP, adicionado à gordura de porco e filtrado, remove cor e absorve o ferro que promove a rancidez; o ácido fosfórico pode ser utilizado no processo de dissolução da goma para a purificação da soja e outros óleos vegetais. Também controla o pH e complexa traços de íons metálicos, como os de ferro, níquel ou cobre, que catalisam o desenvolvimento de rancidez.

O ácido fosfórico ajuda no processo de clarificação do açúcar. As impurezas são removidas tratando o líquido de açúcar aquecido com ácido fosfórico e cal em um grande tanque raso na presença de ar, introduzido pelo fundo do tanque. O precipitado de fosfato de cálcio e outras impurezas insolúveis separam-se do líquido, sendo carregados para a superfície para formar uma espuma que é separada automaticamente. Essa espuma é filtrada para recuperar o açúcar contido, mas o licor original não é mais filtrado. Esse processo é superior ao velho processo (de somente adicionar cal ao líquido) com relação à remoção de cor e outras impurezas solúveis.

O ácido fosfórico também é empregado em pequenas quantidades para dar o sabor ácido em molhos de saladas, bem como para diminuir a atividade biológica, prevenindo a degradação desses molhos.

Na indústria de geleias e gelatinas é utilizado especialmente no preparo de geleias firmes e que não perdem água, como as utilizadas para recheio de bolos e pães. É adicionado nos estágios finais de preparo para minimizar a hidrólise da pectina. O ácido fosfórico, juntamente com





# Ácidos alimentícios



o ácido cítrico e o ácido tartárico, é utilizado como agente tampão para controlar a acidez, dando a firmeza de gel da pectina e, ao mesmo tempo, para complexar cátions, como o ferro, que dá uma cor opaca para as gelatinas.

O ácido fumárico, como a maior parte dos outros ácidos alimentícios, é um ácido orgânico que pode ser encontrado na natureza. Nos humanos e nos mamíferos é a chave intermediária no ciclo do ácido tricarbóxico na biossíntese ácida orgânica (ciclo de Krebs). É também essencial na vida das plantas. Tem baixa solubilidade e é não higroscópico.

Utilizado como acidulante desde 1946, o ácido fumárico é aplicado atualmente na indústria alimentícia principalmente em farinhas e farinhas do tipo pré-misturas, em sucos de frutas, na produção de balas duras e em vinhos. Seu uso nesses produtos melhora a qualidade e, em muitos produtos alimentícios, reduz os custos de processamento.

O ácido láctico foi, durante séculos, um ingrediente natural em uma ampla gama de produtos. Muito antes de se tornar comercialmente disponível, era obtido por fermentação natural de produtos, tais como queijo, iogurte, levedura, preparados à base de carne e vinho. O organismo humano e de muitos animais produz quantidades importantes de ácido láctico no decorrer de suas atividades diárias, particularmente em esforços físicos.

O ácido láctico foi descoberto em 1780, pelo químico sueco Carl Wilhelm Scheele, que isolou o ácido láctico a partir do leite azedo, na forma de um xarope de cor marrom, com impurezas, ao qual deu o nome de Mjölksyra, do sueco *mjöljk* (leite) e *syra* (ácido). Hoje, o ácido láctico tem cor cristalina e é produzido pela fermentação de açúcar e água ou por processo químico; ao contrário dos outros acidulantes, o ácido láctico é normalmente comercializado na forma líquida. O ácido láctico racêmico na forma anidra

e pura é um sólido branco cristalino com baixo ponto de fusão. O ácido láctico tem duas formas: L (+) e D (-). A forma D (-) não é utilizada em aplicações alimentícias, enquanto que a L (+) é incorporada em muitos processos alimentícios, bem como em aplicações cosméticas e industriais. No processo de produção natural as matérias-primas são fermentadas no fermentador, usando *Streptococcus lactis*, do qual se obtém o lactato de cálcio bruto. Após remoção do gipso, chega-se ao ácido láctico bruto que, depois de operação de purificação e concentração, resultará no L (+) ácido láctico.

O ácido láctico racêmico (as proporções L e D são aproximadamente iguais) é obtido por síntese química baseada na reação de acetaldeído com ácido hidrocianico, da qual resulta a lactonitrila. Essa é hidrolisada por um ácido mineral, resultando em um ácido láctico não purificado e, como subproduto, cloreto de amônia.

O ácido láctico tem ampla gama de possibilidades de utilização na indústria alimentícia, sendo um ingrediente importante para a produção de produtos cárneos curados, leites fermentados, pickles e produtos marinados. Também é utilizado em refrescos e refrigerantes.

O ácido málico é largamente encontrado na natureza e é um ácido orgânico predominante em muitas frutas e bagas, muito mais, aliás, do que o próprio ácido cítrico. É o principal ácido contido em marmelo, melancia, caqui, ameixa e maçã, para citar somente algumas.

Possui sabor ácido limpo, maduro e suave, que perdura. Tem papel essencial no metabolismo dos carboidratos e, conseqüentemente, na produção de energia para o ciclo celular. É, de fato, o precursor do ácido oxalacético e, conseqüentemente, um passo importante no ciclo de Krebs.

O ácido málico foi introduzido na indústria alimentícia em 1922, mas somente começou a ter real disponibilidade comercial a partir de 1964. Apresenta-se sob a forma de

um pó branco produzido por hidratação de ácido maléico e fumárico.

É utilizado na indústria para mascarar o gosto desagradável da sacarina e como agente tamponante. Em comparação com o ácido cítrico, o ácido málico apresenta maior potencial realçador do *flavour* nos alimentos, portanto tem emprego como acidulante em pó para refrescos, sucos de frutas, bebidas e sobremesas, objetivando a redução de custo. Avaliações sensoriais mostram que o ácido málico torna mais aceitáveis os adoçantes artificiais em bebidas.

O ácido málico é conhecido largamente como o ácido da maçã por apresentar 97,2% dos ácidos contidos nessa fruta.

O ácido tartárico, ainda chamado de ácido diidroxibutanéico, é um ácido dicarboxílico. Tanto ele quanto alguns de seus sais, como o cremor de tártaro (tartarato hidrogenado de potássio) e o sal de Rochelle (tartarato sódico de potássio), são obtidos como subprodutos da fermentação do vinho. O tártaro já era conhecido pelos antigos Gregos e Romanos.

O cremor de tártaro é um pó cristalino, branco. Quimicamente, trata-se de um tartarato hidrogenado de potássio, ou seja, o sal de potássio ácido do ácido tartárico. É usado como agente de fermentação nos fermentos para panificação, atuando diretamente no processo de levantamento da massa. Uma forma impura, chamada de tártaro ou argol, forma-se naturalmente durante o processo de fermentação do suco de uva para o vinho e cristaliza-se nas barricas de vinho.

O sal de Rochelle é um sal cristalino ortorrômbico, entre o incolor e o branco azulado, de gosto salgado e com sabor fresco. É também chamado de sal de Seignette, por ter sido Pierre Seignette, um farmacêutico francês da cidade de La Rochelle, que produziu esse sal pela primeira vez em 1672. Quimicamente, trata-se de um tartarato sódico de potássio. É solúvel em água, apresenta ponto de fusão a 75°C e gravidade específica de 1,79. É usado na medicina como laxante suave, frequentemente sob a forma de pós efervescentes de Seidlitz. Também é utilizado como ingrediente na solução de Fehling. Cristais de sal de Rochelle são usados em equipamentos piezelétricos, cristais dos microfones e agulhas de fonógrafos.

O ácido tartárico livre foi isolado pela primeira vez pelo químico sueco Carl Wilhelm Scheele, em 1769. Alia os sedimentos, sendo os outros restos da fermentação do vinho são aquecidos e neutralizados com hidróxido de cálcio; o precipitado é o tartarato de cálcio, que é então tratado com ácido sulfúrico para produzir o ácido tartárico livre. O sal de Rochelle é preparado a partir do argol, por neutralização via carbonato de sódio. O cremor de tártaro provém principalmente do filtrado resultante da produção de ácido e sal de Rochelle. Um terceiro sal, o tartarato emético (*antimony potassium tartrate*), é produzido a

partir de sais ácidos de potássio e óxido de antimônio.

O ácido tartárico e seus sais são sólidos incolores facilmente dissolvidos em água. O maior volume do ácido L-tartárico é derivado da indústria vinícola. Também pode ser extraído da polpa de tamarindo. Oitenta por cento do ácido tartárico ingerido é destruído pela flora intestinal e a parte absorvida pela corrente sanguínea é excretada na urina.

O ácido tartárico não possui uma escala tão ampla de utilização quanto os ácidos cítrico e málico, porém tem grande importância na indústria alimentícia.

Pode ser classificado como agente inativador de metais, agindo provavelmente por inativação do efeito catalítico em reações de oxidação por traços de metais.

O ácido tartárico é um subproduto da fermentação do vinho, podendo ser também obtido da extração da polpa de tamarindo.

A glucona-delta lactona e sua forma hidrolisada, o ácido glucônico, têm sido usados há certo tempo pelas indústrias alimentícias. Ambos os compostos estão presentes em produtos naturais, como o mel, a uva, entre outras frutas, e a cerveja.

São produtos da oxidação da D-glicose e obtidos via microorganismos. A produção de ácido glucônico e GDL, via microorganismos, foi descoberta em 1880, por Boutroux. A glicose sofre uma fermentação aeróbica e o GDL é extraído via cristalização. O GDL apresenta-se na forma de um pó branco cristalino, incolor, com gosto doce. Quando dissolvido na água, é lentamente hidrolisado em ácido glucônico e passa a ter um sabor ácido bastante suave. É uma acidificação lenta, progressiva e duradoura.

Por trazer muito pouco gosto ácido, o GDL não apresenta nenhum interesse para os fabricantes de balas e *candies*, mas, em contrapartida, é muito procurado pelos processadores de frios e carnes. Nessas aplicações, a acidificação é necessária para transformar os nitratos em nitritos e favorecer, assim, o aparecimento de cor (em reação com a mioglobina do músculo). Também é importante ter uma acidificação do meio para facilitar o desenvolvimento de floras desejáveis levando à aceleração do processo de cura.

Ainda é empregada na fabricação de certos queijos especiais, tais como o cottage e o tofu.

O ácido lactobiônico é obtido por um processo patenteada de oxidação da glicose via fermentação. Sua capacidade acidulante é a mais fraca de todos os ácidos alimentícios e é particularmente interessante por ter um gosto absolutamente neutro.

Esse ácido inscreve-se na lista dos aditivos que oferecem melhorias para a saúde: aumenta a absorção mineral ao nível do trato intestinal. Segundo um estudo japonês, uma mistura de ácido lactobiônico e de FeSO<sub>4</sub> supre todo vestígio de anemia em ferro após seis semanas de tratamento. Também estimula os *Lactobacillus bifidogêneos*.



## LOS ÁCIDO EN LA INDUSTRIA ALIMENTARIA

Según el Decreto N° 540, de S27 de octubre de 1997, de la ANVISA, ácidos alimentarios, también conocidos como acidificantes, se definen como cualquier sustancia que aumenta la acidez o da un sabor ácido a los alimentos.

Los ácidos utilizados en la tecnología de los alimentos pueden encontrarse en natura, obtenidos a partir de los procesos de fermentación o por síntesis. En el primer caso, se puede citar el ácido cítrico y el ácido tartárico; por fermentación se obtienen el ácido cítrico, ácido láctico, ácido acético y fumárico. Por médio de la síntesis se fabrican el ácido málico, ácidos acético y fosfórico.

Los ácidos de los alimentos tienen muy diferentes perfiles de sabor. El ácido cítrico, el más utilizado, tiene sabor a limón, mientras que el ácido acético tiene el sabor familiar del vinagre. El ácido tartárico ha sabor muy pronunciado, aunque su percepción es muy breve. El ácido málico también tiene sabor muy pronunciado, sin embargo, parece más lentamente que el ácido cítrico. Ya el sabor de ácido láctico es relativamente suave y duradero.

Estos acidificantes también tienen diferente solubilidad. Cuando se utiliza en conjunción con un agente de fermentación para producir dióxido de carbono, es preferible utilizar un ácido de baja solubilidad, tal como el ácido

fumárico por ejemplo, o un ácido de liberación lenta, como la glucona ácido delta-lactona, ácido málico o el ácido cítrico.

En la industria alimentaria, los ácidos desempeñan múltiples funciones, siendo las principales aplicaciones como aromatizantes, reguladores de pH, agentes tampón y agentes de fermentación.

La función aromatizante es, sin duda, una de sus principales aplicaciones. Cada ácido difiere en cuanto a la intensidad y duración de sabor ácido, es decir, cada uno tiene sus propias características. Estas características de sabor incluyen el momento en que se percibe el sabor ácido, su intensidad y duración para la cual el sabor subsiste. Como regla general, el pH equivalente, ácidos débiles tienen un sabor ácido más fuerte porque hay primero en el estado de no disociado. Es principalmente la molécula no disociar la responsable de sabor.

Las variantes y alternativas son numerosas. Caramelos con sabor a limón y refrescos son tradicionalmente muy ácidos, mientras que los productos con sabor naranja o cereza tiene sabor menos ácido. Sabores como fresa, sandía y frutas tropicales requieren sólo un toque de acidez. Por lo tanto, los ácidos se utilizan para ciertos sabores y no para otros. Por lo tanto, el ácido fosfórico se utiliza en las bebidas de cola, pero no bebidas con sabor a fruta. El ácido tartárico, por ejemplo, tradicionalmente se há limitado su uso em productos con sa-

bor a uva, aunque puede ser utilizado en otros sabores.

El ácido cítrico y tartárico presentan perfiles sensoriales muy similares: sabor idéntico, percepción inmediata y acentuado, pero con poca persistencia en el tiempo. El ácido málico tiene un sabor fuerte, pero su percepción no es tan inmediato y su sabor es más duradera. El ácido láctico tiene sabor sutil, suave, a veces descrito como ligeramente salino. El ácido fosfórico es un camino intermedio entre la acidez pronunciada de la fruta (ácido cítrico) y la suavidad del ácido láctico. El ácido acético es uno de los sabores más conocidos, presentando el sabor del vinagre.

El ácido también se puede utilizar para enmascarar aromas no deseados. El ácido cítrico y málico y Sales de citrato son conocidos por disimular el sabor desagradable de la sacarina. Las sales de gluconato y el GDL son extremadamente eficaces en este papel. Pero el sabor del ácido perdura y puede ayudar a enmascarar el regusto de ciertos edulcorantes.

Los postres de gelatina generalmente requieren un pH ajustado a 3,5, para garantizar el aroma y consistencia. El ácido adípico o ácido fumárico se utilizan normalmente en gelatina envasados para la venta al por menor. Por tener baja higroscopicidad permitin el uso de envases menos resistente a la humedad y por

conseguido, menos costoso.

En jaleas, la firmeza del gel formado por la pectina depende de un rígido control de pH. La adición de sales, tales como el citrato de sodio o fosfato de sodio, ayuda a mantener el pH dentro de los límites críticos, dependiendo del tipo de pectina utilizada. El ácido debe añadirse lo más tarde posible en el proceso. Una adición temprana da como resultado la hidrólisis parcial de la pectina y por lo tanto debilidad en la consistencia del producto acabado. El ácido se agrega en la solución a 50%, es decir, es necesario disponer de ácido en forma líquida. Normalmente, se utiliza el ácido cítrico para esta aplicación, pero los ácidos málico y tartárico puede utilizarse perfectamente.

La ventaja de la acidificación es especialmente bien ilustrada en el caso del enlatado de tomates enteros. Cuando el pH de estas es mayor que 4,5 ocurre mayor incidencia de deterioro del producto. Cuando los tomates con pH de 3.9 se procesan a 212 ° F, se necesitan sólo 34 minutos para matar a una carga normal o alto de esporas / bacterias / musgo / hongo sin perjudicar el sabor o color, o deteriorar la estructura del producto. En contraste con un valor pH de 4,8 el tiempo de cocción se eleva a 110 minutos.

Los agentes tampón comúnmente utilizados en los sistemas de alimentos y bebidas son combinaciones de ácido débil / sal, tales como el ácido cítrico / citrato de sodio o ácido láctico / lactato de sodio. La relación ácido / sal puede ser ajustada para lograr diferentes intervalos de pH.

La capacidad tampón aumenta a

medida que la concentración molar o molaridad de la solución ácida / sal aumenta. La capacidad tampón se expresa como la molaridad de hidróxido de sodio necesario para elevar el pH a 1. Cuanto más cerca este el pH de tampón de pKa ácido, mayor es la capacidad de tampón.

El ácido cítrico tiene la gama más alta. El ácido málico también es eficaz como agente tampón, mientras que el ácido fosfórico presenta la menor capacidad de acción para esta función.

La producción de gases en productos panadería y otros tiene un papel clave en la textura y presentación del producto final. Sistemas de fermentación química producen dióxido de carbono mediante la reacción del carbonato o bicarbonato de sodio y un componente ácido. El control de la acción de la fermentación durante el proceso de producción es crítica para la calidad del producto final. El ideal es un agente de fermentación que reacciona suavemente con bicarbonato de sodio para asegurar el volumen, textura y sabor deseados. Los ácidos de fermentación y sales ácidos varían cuantitativamente en sus capacidades de neutralización .

La velocidad de reacción con el agente ácido de fermentación varía de una masa a otra. El rendimiento puede medirse a través de pruebas. El porcentaje de dióxido de carbono producido, en comparación con el total disponible, se traduce en la tasa de reacción de la masa. Podría ser debido a la agente ácido utilizado, así como ciertas propiedades físicas, tales como el tamaño de las partículas, por ejemplo.

En la preservación de alimentos para el ácido reduce el ritmo de crecimiento de las bacterias. El efecto inhibitorio sobre el crecimiento microbiano depende mucho del pH del ácido en cuestión. Algunos acidulantes inhiben el crecimiento bacteriano no sólo mediante la reducción del pH, sino también a través de la interferencia

específica en el metabolismo del crecimiento microbiano. Muchos de estos acidificantes conservadores se encuentran naturalmente en los alimentos, especialmente en los productos fermentados. En otros alimentos, la adición de ácido crea este efecto preservativo.

Algunos ácidos también presentan excelentes cualidades como aceleradores de curado, especialmente para productos procesados a base de carne. En los Estados Unidos, los productos aprobados para este fin son el ácido fumárico o el GDL y el ácido cítrico (o citrato de sodio).

Ciertos ácidos también pueden actuar como agentes secuestrantes. La adición de ácido cítrico en aceites, por ejemplo, tiene el efecto de secuestrar iones metálicos, ayudando así a los antioxidantes en la prevención de ciertos aromas paralelos, tales como la rancidez.

La solubilidad y la higroscopicidad de diferentes acidificantes son también factores importantes al momento de elegir. El ácido fumárico, por ejemplo, tiene una baja solubilidad en agua fría y por lo tanto no es una buena opción para un té helado en polvo.

Estas propiedades afectan no sólo el producto final sino también el proceso en su conjunto. La solubilidad también puede ser diferida por el uso de la técnica de encapsulación. Así el material de la cápsula puede formularse de una manera tal como para liberar el ácido con un aumento de la temperatura en presencia de agua o de aceite, o por emulsificación.

Los acidulantes más solubles son también los más higroscópicos; fácilmente absorber el agua, embolotam o se endurecen cuando se exponen a un ambiente de alta humedad, afectando directamente la manipulación y vida de anaquel.