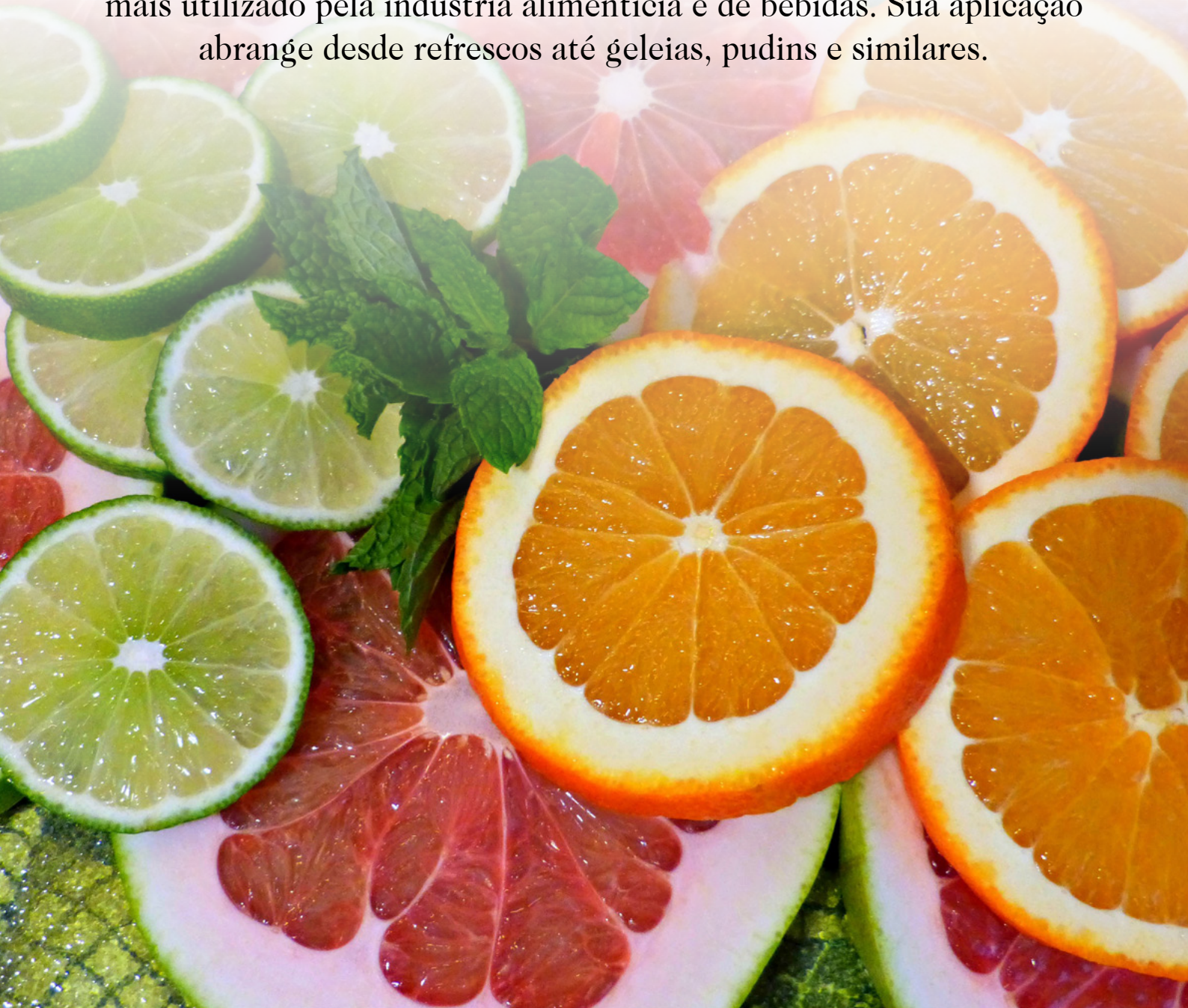


APLICAÇÕES INDUSTRIAIS DO ÁCIDO CÍTRICO

Com propriedades antioxidantes, acidulantes, flavorizantes, sequestrantes e reguladoras de acidez, o ácido cítrico é o ácido mais utilizado pela indústria alimentícia e de bebidas. Sua aplicação abrange desde refrescos até geleias, pudins e similares.



PROPRIEDADES E CARACTERÍSTICAS

Também conhecido como citrato de hidrogênio, o ácido cítrico, de nome oficial ácido 2-hidroxi-1,2,3-propanotri-carboxílico, é um ácido orgânico fraco que pode ser encontrado nos citrinos.

É um ácido orgânico tricarbóxi-líco presente na maioria das frutas, sobretudo em cítricos, como o limão e a laranja.

A acidez do ácido cítrico é devida aos três grupos carboxilas -COOH que podem perder um próton em soluções. Como consequência forma-se um íon citrato. Os citratos são bons controladores de pH de soluções ácidas.

Os íons citratos formam sais denominados citratos com muitos íons metálicos. O citrato de cálcio ou “sal amargo” é um importante citrato, que se utiliza geralmente na preservação e condimentação dos alimentos. Além disso, os citratos podem quelar íons metálicos e utilizar como conservantes e suavizadores de água.

O ácido cítrico é produzido e comercializado tanto na forma anidra como monohidratada, sendo a temperatura de transição entre as duas fases igual a 36,6°C. A forma anidra é obtida por cristalização da solução aquosa quente, enquanto a obtenção da forma monohidratada se dá por cristalização a temperaturas abaixo de 36,6°C.

Devido às propriedades acidulante, palatabilidade, atoxicidade, facilidade de assimilação pelo organismo humano, tamponamento e sequestro de íons, o ácido cítrico apresenta uma série de aplicações industriais. Cerca de 70% da produção deste ácido é utilizada pela indústria de alimentos, 12% pela indústria farmacêutica e 18% por outras indústrias.

Os sais de citrato, como citrato trissódico e citrato tripotássico são usados na medicina para evitar a coagulação do sangue e na indústria alimentícia como emulsificante para fabricação de certos produtos, como queijo e iogurte.

Ésteres de ácido cítrico, em particular trietil, tributiril e acetilbutiril, são amplamente utilizados como plastificantes não tóxicos nas películas plásticas de embalagens de alimentos.



Quimicamente, o ácido cítrico compartilha as características de outros ácidos carboxílicos. Quando aquecido acima de 175°C, se decompõem produzindo dióxido de carbono e água.

O ácido cítrico tem sua descoberta atribuída ao alquimista islâmico Abu Musa Jabir Ibn Hayyan, no oitavo século depois de Cristo. Os eruditos medievais na Europa conheciam a natureza ácida dos sumos de limão e da lima; tal conhecimento está registrado na décima terceira enciclopédia *Speculum Majus*, recompilada pelo frei dominicano Vincent de Beauvais.

O ácido cítrico foi o primeiro ácido isolado em 1784, pelo químico sueco Carl Wilhelm Scheele, que o cristalizou a partir do suco do limão.

A produção comercial deste composto teve início na Inglaterra por volta de 1826, a partir do citrato de cálcio italiano derivado do suco de limão, porém o comércio era monopolizado por um cartel italiano com preço elevado. Em 1880, o ácido cítrico foi sintetizado a partir do glicerol e, mais tarde, a partir da dicloroacetona. Vários outros métodos de síntese foram estudados, utilizando-se diversos tipos de reações e substâncias, porém limitações técnicas e econômicas comprovaram a inviabilidade desses processos. Em 1893, o botânico e químico alemão Carl Wehmer descobriu que uma espécie fúngica de *Citromyces* (atualmente denominada *Penicillium*) acumulava ácido cítrico em meio contendo açúcar

e sais orgânicos. No entanto, esse processo industrial não teve êxito devido aos problemas de contaminação e longo período de fermentação. O químico americano James N. Currie constatou, em 1916, que algumas linhagens de *Aspergillus niger* excretavam quantidades significativas de ácido cítrico quando cultivadas em meio com alta concentração de açúcar, sais minerais e pH de 2,5 a 3,5. Esse estudo foi a base para o sucesso da produção industrial desse ácido.

Atualmente, predomina a síntese do ácido cítrico por via fermentativa, principalmente o processo submerso, a partir de melaços de cana-de-açúcar e de beterraba, empregando o fungo filamentosso *Aspergillus niger*. Esse processo é responsável por mais de 90% da produção, uma vez que é mais econômico e simples do que a via química.

BIOQUÍMICA DA FERMENTAÇÃO

O ácido cítrico é elaborado e excretado em meios de cultura cujo pH esteja próximo de 1,8 a 2,0. A degradação da glicose (glicólise, sequência de reações bioquímicas catalisadas por enzimas específicas) produz energia e metabólitos. O produto final da glicólise é o ácido pirúvico que, na presença de oxigênio, é metabolizado em acetil-CoA. Existem duas vias principais para obtenção da glicólise; a do monofosfato de hexose (HMP) e a de

Embden Meyerhof-Parnas (EMP). Na fermentação com *Aspergillus niger*, ambas as vias são usadas durante todo o tempo. A de maior atividade durante a fase de crescimento, quando pouco ácido cítrico é produzido, é a HMP. Já a via EMP, cuja maior atividade ocorre durante a fase vegetativa, desempenha o principal papel na glicólise da fermentação cítrica, pois é através dela que a maior parte do citrato é formada. Em condições aeróbias, o piruvato gerado da glicose sofre descarboxilação oxidativa formando acetil-CoA. O acetil-CoA derivado da via EMP condensa-se com o oxalacetato para formar citrato. Acredita-se que a entrada desse composto no ciclo de Krebs seja abortada, não pela inativação das enzimas que catalisam essa passagem, mas devido à excessiva acidez do meio (pH próximo de 2). O ciclo do ácido cítrico é a via final comum para a oxidação de moléculas alimentares. A maioria das moléculas entra no ciclo como acetil CoA. O ciclo também fornece intermediários para a biossíntese. Em eucariontes, as reações do ciclo do ácido cítrico ocorrem no interior da mitocôndria, em contraste àquelas da glicólise, que ocorrem no citossol.

Um composto de quatro carbonos (oxaloacetato) se condensa com uma unidade acetila de dois carbonos para produzir um ácido tricarbóxico de seis carbonos (citrato). Em seguida é formado o isocitrato, um isômero estrutural do composto anterior. Este isômero (isocitrato) é descarboxilizado oxidativamente, cujo composto resultante, de cinco carbonos (α -cetoglutarato), sofre nova descarboxilação oxidativa para fornecer um composto de quatro

carbonos (succinato). O oxaloacetato é então regenerado a partir do succinato. Dois átomos de carbono entram no ciclo como uma unidade acetila e deixam o ciclo na forma de duas moléculas de CO_2 . Um grupamento acetila é mais reduzido que o CO_2 e, deste modo, devem ocorrer reações de oxidorredução no ciclo do ácido cítrico. Realmente, existem quatro das tais reações. Três íons hidretos (portanto, seis elétrons) são transferidos a três moléculas de NAD^+ , enquanto um par de átomos de hidrogênio (portanto, dois elétrons) é transferido a uma molécula de flavina-adenina-dinucleotídeo (ATP) quando são oxidados pelo O_2 na cadeia transportadora de elétrons. Adicionalmente, uma ligação fosfato de alta energia é formada em cada volta do próprio ciclo do ácido cítrico.

PROCESSOS DE FERMENTAÇÃO

A bioconversão dos resíduos agrícolas e da indústria de alimentos está

recebendo crescente atenção, uma vez que essas matérias residuais apresentam recursos possíveis e utilizáveis para a síntese de produtos úteis. Nesse contexto, a fermentação em estado sólido (FSS) desempenha um papel de destaque no aproveitamento de resíduos sólidos, pois, em virtude do crescimento microbiano, ocorre a síntese de diversos compostos, dos quais muitos apresentam grande interesse para segmentos industriais, além de elevado valor agregado. O termo fermentação em estado sólido, ou fermentação semi sólida ou, ainda, fermentação em meio semi sólido, aplica-se ao processo de crescimento de microorganismos sobre substratos sólidos sem a presença de água livre. A água presente nesses sistemas encontra-se ligada à fase sólida, formando uma fina camada na superfície das partículas. A fermentação em estado sólido também apresenta as seguintes características: a fase sólida atua como fonte de carbono, nitrogênio e demais componentes, além de servir como suporte para o crescimento das

células microbianas; o ar, necessário ao desenvolvimento microbiano, deve atravessar os espaços vazios do meio a pressões relativamente baixas; o substrato não deve apresentar aglomeração das suas partículas individuais; e o crescimento microbiano ocorre em condições mais próximas às dos *habitats* naturais.

O meio apresenta alta heterogeneidade e os substratos não estão completamente acessíveis ao microorganismo. Os substratos para a fermentação em estado sólido são, em geral, resíduos ou subprodutos da agroindústria. Farelos, cascas, bagaços e outros são materiais considera-



dos viáveis para a biotransformação. São recursos naturais renováveis e produzidos em grandes quantidades, o que, algumas vezes, faz com que se tornem um problema ambiental. A estrutura desses materiais tem como seus principais componentes celulose, hemicelulose, lignina, amido, pectina e proteínas, o que os caracteriza como materiais extremamente heterogêneos e que servem tanto como fonte de carbono e energia quanto de suporte para o crescimento microbiano.

Atualmente, quase todo o ácido cítrico comercializado no mundo é produzido por fermentação, embora uma pequena parte ainda seja extraída de frutas cítricas, principalmente no México e na América do Sul.

Para a fabricação do ácido cítrico são utilizados três processos: o Koji, no qual o substrato é sólido, sendo utilizada uma linhagem específica de *Aspergillus niger*; o processo de fermentação em superfície, onde o micélio do fungo (*Aspergillus niger*) cresce sobre a superfície do meio de cultura estático, sendo o produto da fermentação recolhido do meio; e o processo de fermentação por cultura submersa, onde o fungo se desenvolve inteiramente submerso no meio de cultura líquido sob agitação (que serve para assegurar a homogeneidade tanto da distribuição dos microorganismos quanto dos nutrientes).

O *Aspergillus niger* é um gênero de fungos que apresenta coloração branca amarelada com formação de pedúnculos e uma ponta colorida. São importantes agentes decompositores de alimentos. São utilizados na produção de alimentos e produção comercial de ácido cítrico, glucônico e gálico.

A seleção de *Aspergillus niger* para a produção do ácido cítrico é feita através do método de Foster e Davis, comparando-se a variabilidade natural de linhagens produtoras. Esse método é baseado na utilização de um meio indicador de pH para o crescimento de uma colônia de fungos, onde a produção de ácido é avaliada pela relação entre o diâmetro do halo que se forma em torno da colônia e o diâmetro desta. Após essa avaliação, a melhor linhagem é escolhida e submetida à radiação

ultravioleta, com a finalidade de obter linhagens mutantes com maior produção de ácido. Após essa seleção, se for obtida uma linhagem melhor, esta será submetida novamente à irradiação, com o objetivo de obter linhagens altamente produtoras de ácido.

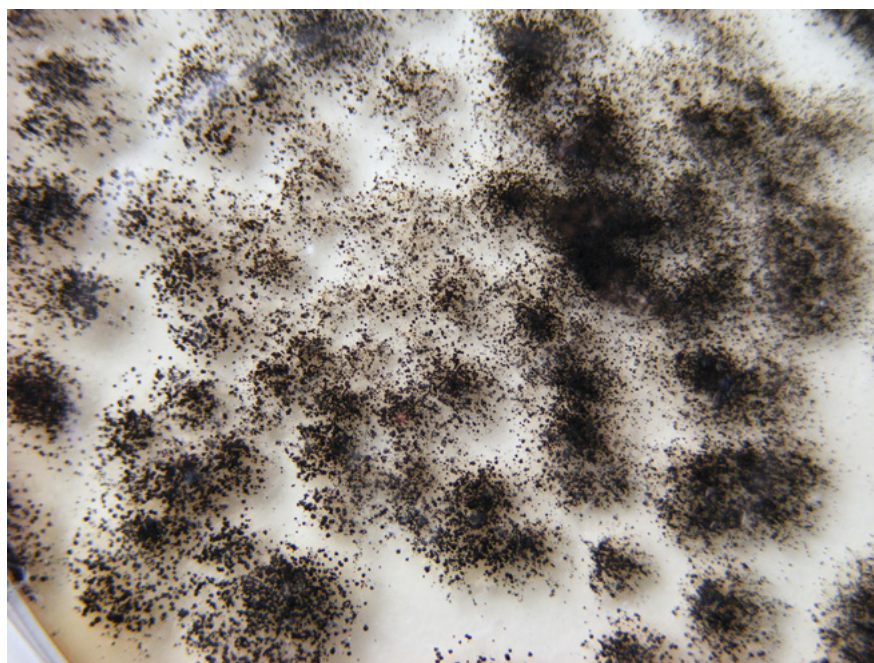
O ácido cítrico é um dos ácidos orgânicos mais utilizados. Alguns ácidos orgânicos, como por exemplo, o fumárico, o maléico e o adípico, podem ser usados para substituir o ácido cítrico. É fabricado pela fermentação aeróbica do açúcar bruto ou do açúcar de milho por uma casta especial de *Aspergillus niger*, de acordo com a pesquisa clássica de Currie, exceto para pequenas quantidades (menos de 7%), onde a produção ocorre por meio de refúgios de frutas cítricas.

A fermentação transforma o açúcar e a dextrose, compostos com cadeias lineares, em compostos com cadeias ramificadas. Um processo mais antigo, de fermentação em tanques rasos, foi abandonado em virtude do dispendioso processamento manual e do desenvolvimento do processo de fermentação submersa. Em linhas gerais, o processamento pode ser esquematizado da seguinte maneira: soluções contendo açúcares em dissolução são inoculadas com o microorganismo adequado para sintetizar ácido cítrico. As soluções açucaradas correspondem a mosto de

sacarose que é esterilizado e resfriado. Após o resfriamento, é inoculado com cultura pura de *Aspergillus niger*.

PROCESSO KOJI

Em escala comercial, uma das principais aplicações da fermentação em estado sólido é a produção de ácido cítrico a partir de farelo de trigo. Esse processo é também conhecido por Koji. Antes da esterilização, o pH do farelo é ajustado para ficar entre 4 e 5. Cuidados devem ser tomados para que a concentração final de água no farelo, depois da esterilização, seja de 70% a 80%. Quando o farelo estiver em uma temperatura em torno de 30°C a 36°C, é inoculado em Koji (preparado prévio contendo amilases e proteases), que é feito com uma cepa apropriada de *Aspergillus niger*, não tão susceptível à presença de íons de ferro como as usadas em outros processos. A temperatura durante a fermentação não deve exceder os 28°C. A adição de 3% a 7% de massa filtrada (*filter cake*) de fermentação de ácido glutâmico aumenta a produção. O amido originalmente presente no farelo é sacarificado pela amilase do *Aspergillus niger*. A adição de α -amilase ao farelo, depois de resfriado, também é proveitosa. O farelo inoculado é distribuído em bandejas com profundidade de 3 a 5



Aspergillus niger

em, ou disposto em camadas pouco espessas em uma superfície plana. Depois de cinco a oito dias, o Koji é recolhido, colocado em percoladores e o ácido cítrico extraído como água. Os métodos de separação e purificação são essencialmente os mesmos utilizados nos outros dois processos.

PROCESSO DE FERMENTAÇÃO EM SUPERFÍCIE

Esse foi o primeiro processo a fornecer ácido cítrico a baixo preço e ainda é utilizado por muitos fabricantes, mas é considerado segredo industrial. Uma única descrição detalhada desse processo foi publicada em 1950. O mosto inoculado é distribuído em bandejas rasas, feitas de alumínio com alto teor de pureza ou de aço inoxidável. Ar úmido é soprado sobre a superfície do mosto por cinco ou seis dias, passando-se depois a utilizar ar seco. Os esporos germinam dentro de 24 horas e o micélio cobre a superfície do mosto. Oito ou dez dias depois da inoculação a concentração de açúcar é reduzida de 20% a 25 % (inicial) para 1% a 3% (final). Quando a fermentação termina, o mosto pode ser drenado e substituído por outro novo. Nesse caso, devem ser tomados os cuidados necessários para garantir que o micélio continuará flutuando sobre a superfície (se ele for submerso, torna-se inativo). Isso faz com que o tempo do ciclo de fermentação seja reduzido (já que o período inicial de crescimento de três dias, no qual a produção de ácido cítrico é pequena, estará sendo eliminado). Contudo, é duvidoso que essa prática seja empregada em produção de larga escala. As fontes de carbono de escolha são a sacarose e os melaços de cana e de beterraba (que são economicamente vantajosos, embora a produção de ácido seja ligeiramente menor). Melaços são subprodutos da indústria açucareira, que contém 50% a 60 % de sacarose, que não pode ser removida por simples cristalização.

Como a concentração de íons metálicos interfere no rendimento da fermentação, eles devem ser removidos ou ter sua concentração reduzida quando esses íons estiverem presentes

em quantidades indesejáveis no mosto (por adsorção com uma combinação de CaCO_3 , sílica gel, fosfato de cálcio e amido). O pH do meio de cultura para a produção de ácido cítrico é usualmente de 5 a 6 (faixa inicial), caindo na fase de germinação do esporo rapidamente para a faixa de 1,5 a 2,0, devido à remoção de íons de amônio

de 15 cm de profundidade, obtendo dessa forma o crescimento do micélio submerso e detectando a presença de ácido cítrico no meio, mas em quantidades inferiores à produção observada na fermentação de superfície. Em 1933, foram descritos os experimentos com um meio sendo agitado; em 1938, aplicou-se também para a fermenta-



do meio. Se aumentar ou for ajustado para 3,5 (aproximadamente) depois da mudança inicial, ocorre a formação de ácido oxálico no micélio, que, às vezes, é excretado para o meio e dificulta a purificação do ácido cítrico. A produção nesse processo é de aproximadamente 80% a 85% da massa de carboidratos inicialmente fornecida.

PROCESSO DE FERMENTAÇÃO POR CULTURA SUBMERSA

Em 1930, esse processo foi descrito usando *Aspergillus niger japonicus* (provavelmente *Aspergillus japonicus* Saito), borbulhando brandamente uma corrente de ar em um meio de cultura

ção submersa a ideia de deficiência de fosfato (nenhum dos dois reconheceu, no entanto, a influência da presença de traços de íons metálicos no rendimento da fermentação). Em 1944, foi obtida uma patente para a fermentação de cultura submersa por crescimento de *Aspergillus niger* em um meio rico em fosfato, com posterior transferência para outro meio sem fosfato, ou pelo método de crescimento do micélio em um meio no qual inicialmente não havia sido fornecida a quantidade adequada de fosfato. Supunha-se que o crescimento do micélio poderia remover todo o fosfato do meio, deixando-o livre dessa substância. Em 1953, descobriu-se que a adição de metanol nos meios de cul-

tura resultava no aumento da produção de ácido cítrico. Todavia, não se obteve um processo comercialmente viável. Estudos não conseguiram demonstrar qualquer relação entre a quantidade de fosfato assimilável no meio de cultura e o rendimento do processo. Em 1947 e 1948, pesquisas demonstraram que quando íons de manganês ou de ferro estavam presentes em concentrações suficientes, pouco ou nenhum ácido cítrico era produzido no meio. Contudo, o *Aspergillus niger* cresce muito melhor quando esses íons eram fornecidos em quantidades menores.

A remoção dos íons metálicos indesejáveis do meio por troca iônica foi demonstrada em 1949, e o uso do íon cobre como um antagonista do ferro foi descoberto em 1957, tornando possível o uso comercial do processo. As vantagens do processo de fermentação submersa sobre o de superfície em termos de custos de investimento e operação induziram pesquisadores a procurar desenvolvê-lo para a obtenção de ácido cítrico. O meio de cultura no processo de fermentação submerso é esterilizado por meio rápido, ou ultra rápido, por passagem de vapor com fluxo turbulento através de tubos de trocadores de calor com camisas de vapor e, imediatamente, resfriado até aproximadamente 30°C em outro trocador de calor. O inóculo habitualmente usado são esporos de uma cepa adequada de *Aspergillus niger* crescida em meio nutriente sólido. A composição do meio de cultura (além da fonte de carboidratos) é a seguinte: a concentração desses íons adicionados ao meio para neutralizar os íons de cobre e os íons de ferro varia de 0,1 a 50,0mg/l, dependendo da quantidade de ferro presente no meio.

Caso o meio contenha uma quantidade de ferro muito baixa, deve-se suprir essa deficiência até que se atinja uma faixa de 0,1 a 0,2mg/l. O pH deve ser ajustado antes da inoculação com íon amônio para aproximadamente 4,0. Durante a fermentação, o pH muda rapidamente para a faixa de 1,5 a 2,0. Pouco ácido cítrico é formado antes do pH atingir esse nível. A aeração da cultura submersa deve ser contínua na taxa de 0,5 a 1,15 v/v de solução por

minuto e não pode ser interrompida, pois mesmo um breve lapso no suprimento de ar pode cessar o processo por vários dias e a agitação mecânica não é necessária. Agentes antiespumantes (livres de ferro, cobalto ou níquel) devem ser adicionados para evitar perdas devidas ao excesso de espuma. Os fermentadores de aço comum têm de ser adequadamente revestidos para evitar a contaminação com íons metálicos. Podem ser usadas também como fontes de carboidratos para a produção de ácido cítrico, soluções concentradas de xarope de cana-de-açúcar (com 30% a 35% de açúcar invertido, uma mistura de glicose e frutose, ambos os açúcares na mesma proporção), e de glicose ou de sacarose, (trata-

das com ferrocianeto para a remoção ou complexação do ferro presente no substrato). O processo de fermentação empregado é descontínuo, uma vez que técnicas de fermentação contínua não são adequadas para a produção de ácido cítrico por serem muito dispendiosas e, provavelmente, economicamente inviáveis.

Para a separação do produto desejado, o meio filtrado deverá ser submetido à outra filtração caso esteja turvo, devido à presença de resíduos de antiespumante, de micélio ou de oxalato. O citrato é precipitado da solução por adição de suspensão de hidróxido de cálcio (que deverá ter um baixo teor de magnésio para não haver formação de citrato de magnésio, que é solúvel em água). Em seguida, o citrato de cálcio é filtrado e a massa transferida para um tanque, onde será tratada com ácido sulfúrico para precipitar o sulfato de cálcio.



O sobrenadante contendo o ácido cítrico é purificado por tratamento com carvão ativado e desmineralizado por sucessivas passagens através de colunas com resina de troca iônica; a solução purificada é então cristalizada por evaporação, sendo os cristais removidos por centrifugação. Pode ser necessária uma recristalização para atender os padrões USP (*United States Pharmacopoeia*).

O ÁCIDO CÍTRICO NA INDÚSTRIA DE ALIMENTOS

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, conservas de frutas, 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.

Para a enologia, o ácido cítrico apresenta-se na forma de finos cristais incolores. Geralmente, está presente em fracas quantidades nos mostos de uva e ausente nos vinhos. A sua concentração aumenta ligeiramente durante a fermentação alcoólica, sendo posteriormente consumido durante a fermentação maloláctica.

Em enologia, o ácido cítrico é utilizado

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.

O ácido cítrico é também utilizado em bebidas não carbonatadas como agente flavorizante e tampão. Também aumenta 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 de pH.

Na indústria de conservas, o ácido cítrico de baixo pH é utilizado para reduzir o processamento térmico e na quelatação 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 descolo-

ração de cogumelos, feijão e milho em conserva. É também utilizado para realçar o sabor.

O ácido cítrico também tem aplicação 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 da aplicação do ácido cítrico, 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 esta 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 quelatação dos metais traços que catalisam estas reações. O ácido cítrico pode ser usado em conjunto com o ácido ascórbico ou utilizado diretamente na formulação de soluções.



APLICACIONES INDUSTRIALES DEL ÁCIDO CÍTRICO

También conocido como citrato de hidrógeno, ácido cítrico, de nombre oficial ácido 2-hidroxi-1,2,3-propanotricarboxílico, es un ácido orgánico débil que puede ser encontrado en los cítricos.

Es un ácido orgánico tricarboxílico presente en la mayoría de las frutas, especialmente en los cítricos, como el limón y la naranja.

La acidez del ácido cítrico se debe a los tres grupos carboxilo -COOH que pueden perder unas soluciones de protones. Como consecuencia de ello forma un ion citrato. Los citratos son buenos controladores de pH de soluciones ácidas.

El ácido cítrico es producido y comercializado tanto en forma anhidra como monohidrato, siendo la temperatura de transición entre las dos fases iguales a 36,6°C. La forma anhidra se obtiene por cristalización a partir de solución acuosa caliente mientras que la obtención del monohidrato es por temperaturas de cristalización inferiores a 36,6°C.

Debido a las propiedades acidulante, de palatabilidad, toxicidad, facilidad de asimilación

por el organismo humano, secuestrantes y de tamponamiento de iones, ácido cítrico presenta una serie de aplicaciones industriales. Aproximadamente el 70% de la producción de este ácido es utilizado por la industria alimentaria, 12% en la industria farmacéutica y 18% por otras industrias.

Las sales de citrato, como citrato trisódico y citrato tripotásico se utilizan en medicina para prevenir la coagulación de la sangre y en la industria alimentaria como un emulsionante para la fabricación de ciertos productos tales como el queso y el yogur.

Ésteres del ácido cítrico, en particular trietilo, tributiril y acetilbutiril son ampliamente utilizados como plastificantes en películas de plástico no tóxicos para el envasado de alimentos.

El ácido cítrico tiene su descubrimiento atribuido al alquimista islámico Abu Musa Jabir Ibn Hayyan, en el



siglo VIII después de Cristo. La producción comercial de este compuesto se inició en Inglaterra alrededor de 1826, desde el citrato de calcio italiano derivado de zumo de limón. En 1880, el ácido cítrico fue sintetizado a partir de glicerol y más tarde de dicloroacetona. En 1893, el químico y botánico alemán Carl Wehmer descubrió que una especie de hongo *Citromyces* (actualmente denominado *Penicillium*) acumulaba ácido cítrico en medio que contiene azúcar y sales orgánicas. Sin embargo, este proceso industrial no tuvo éxito debido a los problemas de contaminación y largo período de fermentación. El químico americano James N. Curie ha constatado en 1916, que algunas cepas de *Aspergillus niger* excretan cantidades significativas de ácido cítrico cuando se cultivan en un medio con altas concentraciones de azúcar, sales minerales y pH 2,5 a 3,5. Este estudio fue la base para el éxito de la producción industrial de este ácido.

En la actualidad, predomina la síntesis del ácido cítrico por vía fermentativa, principalmente el proceso sumergido, a partir de la melaza de caña de azúcar y de remolacha azucarera empleando hongo filamentosos *Aspergillus niger*. Este proceso es responsable de más del 90% de la producción, ya que es más económica y más simple que los medios químicos.

El ácido cítrico se comercializa como anhídrido monohidrato y como sal sódica. En la industria alimentaria se utiliza como un aditivo (acidulante y antioxidante) en la fabricación de refrescos, postres, conservas de frutas, jaleas, mermeladas y vinos. También se utiliza en la composición de sabores arti-

ficiales de bebidas en polvo y en la preparación de alimentos gelatinosa. Evita la turbidez, ayuda en la retención de la carbonatación potencian los conservantes, confiere un sabor afrutado característico, prolonga la estabilidad de la vitamina C, reduce los cambios de color, resalta los aromas y tampona el medio.

Alrededor del 70% de la producción de este ácido es utilizado por la industria alimentaria, 12% en la industria farmacéutica y 18% para otras industrias.

Para la enología, el ácido cítrico se presenta en forma de cristales incoloros delgada. Generalmente, está presente en pequeñas cantidades en mosto de uva y ausente en los vinos. Su concentración aumenta ligeramente durante la fermentación alcohólica, siendo posteriormente consumidas durante la fermentación maloláctica.

En enología, el ácido cítrico se utiliza para reequilibrar la acidez de los vinos con el fin de estabilizarlos contra la posible casse férrica (opacidad del vino debido al alto contenido de hierro en el vino). Su adición disminuye los riesgos de cristalizaciones tartárico, debido a que la sal formada es soluble, a diferencia del bicarbonato de potasio.

La adición de ácido cítrico está autorizada hasta una dosis máxima de 0,5g/L o siempre que su contenido en el vino no supere 1g/L.

Ya en la industria de bebidas, el ácido cítrico es el acidulante más utilizado, siendo ampliamente aplicadas en las bebidas carbonatadas para agregar sabor y propiedades de taponomamiento. Su alta solubilidad también lo hace ideal para su uso en jarabe concentrado. El ácido cítrico también se utiliza en las bebidas no carbonatadas tales como agente flavorizante, y tampón. También aumenta la eficacia de conservantes antimicrobianos. Modificaciones, como la adición de jugos y bebidas con pocas calorías, usando ácido cítrico en combinación con sales de citrato.

El ácido cítrico también se utiliza en las bebidas en polvo para resaltar el sabor y control de pH.

En la industria conservera, el ácido cítrico de bajo pH se utiliza para reducir el procesamiento térmico, y en la quelación de metales traza, para evitar la oxidación enzimática y la degradación del color.

El uso de ácido cítrico como agente quelante ayuda a preservar el color natural y prevenir la decoloración de las setas, frijoles y maíz en conserva. También se utiliza para resaltar el sabor.

El ácido cítrico también tiene aplicaciones en la industria de confitería. Los citratos de control de inversión del azúcar, optimizar las características de fijación del gel, proporcionan acidez y resaltar el sabor.

La industria de la confitería jaleas es otro ejemplo de aplicación del ácido cítrico, que se utiliza para proporcionar la acidez y el control del pH la gelificación.

En el procesamiento de frutas y verduras, el ácido cítrico se utiliza para la inhibición de las reacciones enzimáticas y de seguimiento de la oxidación catalizada por metales, que pueden causar deterioro de sabor y color; A menudo se utiliza con ácido ascórbico para este propósito. La estabilidad de los alimentos congelados está optimizado por la presencia de ácido cítrico.

El ácido cítrico también se utiliza en la industria de los frutos del mar para evitar la decoloración y el desarrollo de olores y sabores por quelación de los metales traza que catalizan estas reacciones. El ácido cítrico puede ser usado en conjunción con el ácido ascórbico o utilizado directamente en la formulación de soluciones.