

Ácido Cítrico

CARACTERÍSTICAS

- ✓ ácido orgânico fraco
- ✓ encontrado nos citrinos
- ✓ ponto de ebulição: 175°C
- ✓ baixo ponto de fusão: 153°C

USOS

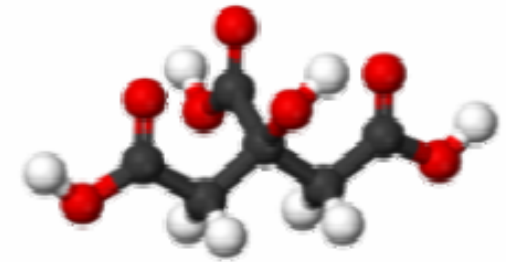
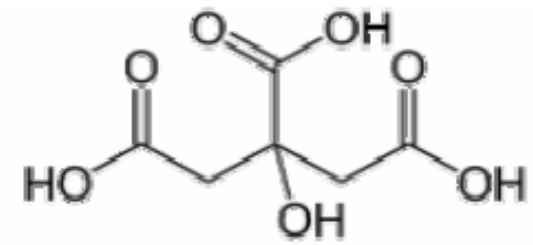
- ✓ Alimentos e bebidas (64 %) como aromatizante
- ✓ Detergentes e produtos de limpeza (22 %)
- ✓ Produtos farmacêuticos e nutricionais (10 %): em produtos efervescentes; anticoagulante
- ✓ Indústria cosmética (2 %) para ajuste de pH
- ✓ Outras aplicações (2 %): estanhagem, preparo de corantes e resinas

Produção Mundial de Ácido Cítrico

1.4 milhões ton/ano (US\$ 2/kg a US\$ 0,70 – 0,80/kg)

Crescimento anual da demanda: 3.5 – 4.0%

Empresas produtoras: ADM, Cargill, Tate & Lyle, DSM, Junbunzlauer, Israel's Gadot Biochemical Industries, China's Anhui BBKA Biochemical



Ácido 2-hidroxiopropano-1,2,3-tricarboxílico

Matérias-Primas Empregadas:

- ✓ milho hidrolisado
- ✓ caldo de cana
- ✓ melaço decationizado (ferrocianeto e ácido fosfórico ou EDTA em resinas permutadoras de íons para diminuir os teores de Fe⁺² ou Zn⁺²)

Raw material	Strain	χ (citric acid)	Yield
		kg/m ³	%
Beet molasses	<i>A. niger</i> ATTC 9142	109	–
	<i>Yarrowia lipolytica</i> A101	54	68.7 ^a
Black strap molasses	<i>A. niger</i> GCM 7	86	–
Brewery wastes	<i>A. niger</i> ATTC 9142	19	78.5
Cane molasses	<i>A. niger</i> T 55	–	65
	<i>A. niger</i> GCMC-7	113.6	100
Carob pod extract	<i>A. niger</i>	86	–
Coconut oil	<i>C. lipolytica</i> N-5704	–	99.6 ^b
Corn starch	<i>A. niger</i> IM-155	–	62
Date syrup	<i>A. niger</i> ATTC 9142	–	50
Glycerol	<i>C. lipolytica</i> N-5704	–	58.8 ^b
Hydrolysate starch	<i>Y. lipolytica</i> DS-1	–	–
	<i>Y. lipolytica</i> A-101	–	75
	<i>A. niger</i> UE-1	74	49
<i>n</i> -paraffin	<i>C. lipolytica</i> N-5704	–	161 ^b
Olive oil	<i>C. lipolytica</i> N-5704	–	119 ^b
Palm oil	<i>C. lipolytica</i> N-5704	–	155 ^b
Rapeseed oil	<i>Y. lipolytica</i> A-101	–	57
	<i>A. niger</i>	–	115 ^b
Soybean oil	<i>Y. lipolytica</i> A-101	–	63
Soybean oil	<i>C. lipolytica</i> N-5704	–	115 ^b
Wood hemicellulose	<i>A. niger</i> IMI-41874	27	45 ^a
	<i>S. lipolytica</i> IFO 1658	9	41
Xylan hydrolysate	<i>A. niger</i> YANG No. 2	72	–
Yam bean starch	<i>A. niger</i> YW-112	–	74 ^a

^abased on sugar consumed, ^bbased on oils and fatty acids

Agentes:

Fungos filamentosos: *Aspergillus niger* e *Aspergillus wentii*

- ✓ heterotróficos
- ✓ aeróbios obrigatórios (maioria)
- ✓ produzem enzimas (hidrólise do substrato)

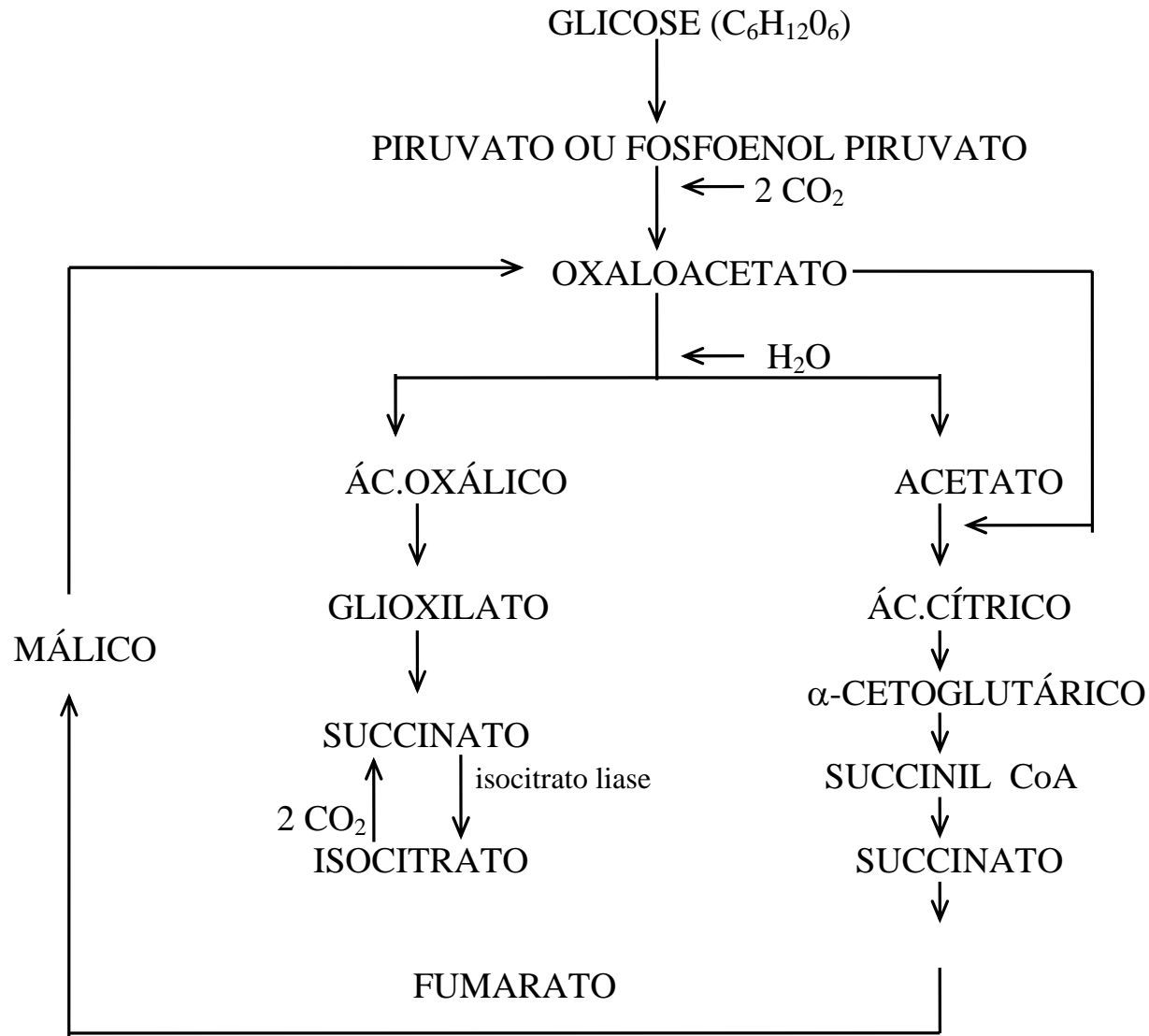


Leveduras: *Yarrowia lipolytica*

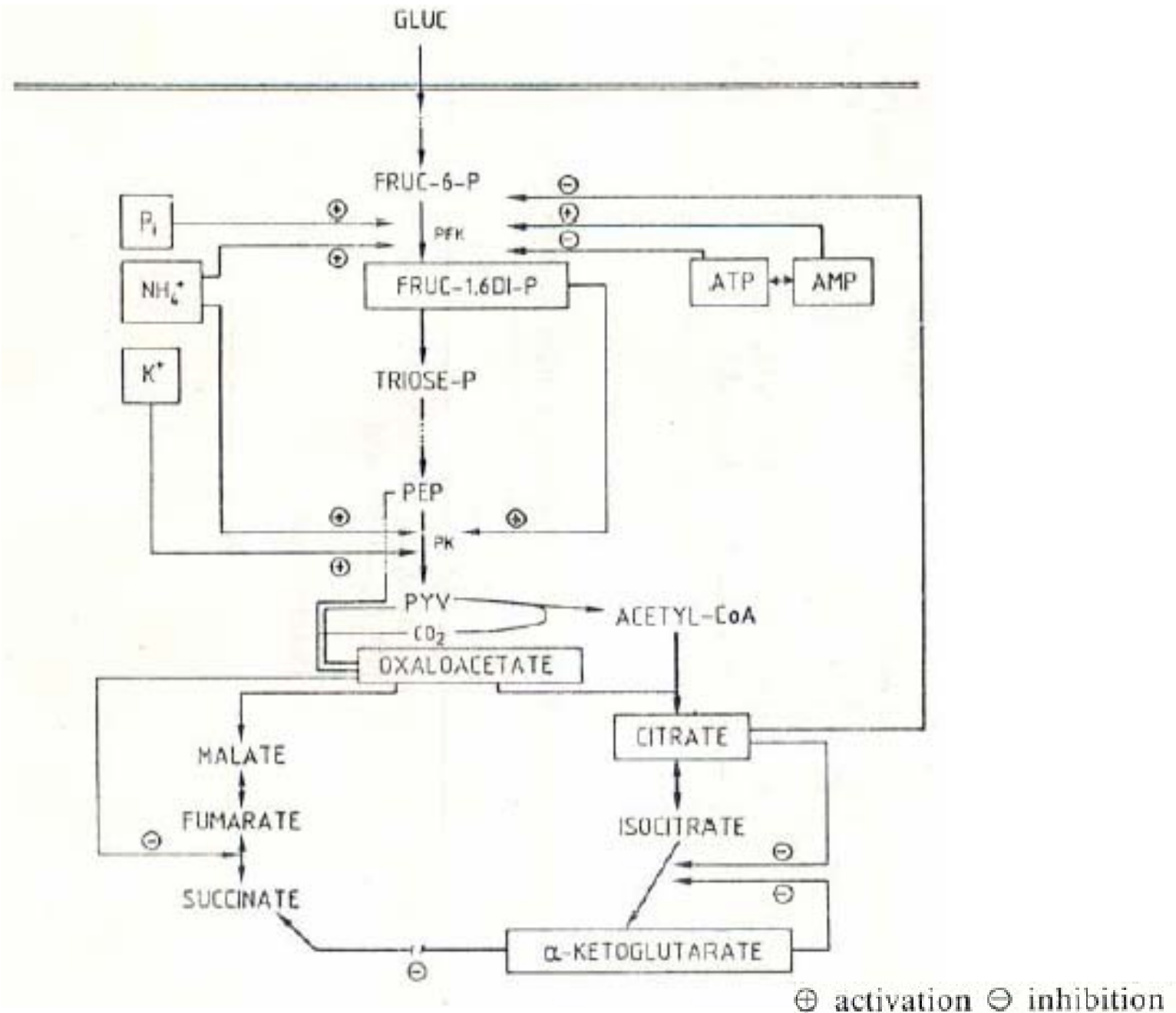


- ✓ estritamente aeróbias
- ✓ dimorfismo
- ✓ consome alcanos, ácidos graxos, ácidos orgânicos, proteínas e alguns açúcares (principalmente glicose)

Bioquímica do Processo:



Regulação do Metabolismo:



Metabólitos

Concentração de metabólitos no micélio assumindo distribuição uniforme (mM)

	deficiente em Mn^{2+}	suficiente em Mn^{2+}
Glicose-6 fosfato	0,35	0,25
Frutose-6 fosfato	0,15	0,10
ATP	1,50	1,50
AMP	0,10	0,10
NH_4^+	15,00	3,00
Fosfato	10,00	10,00
Citrato	4,00	1,00

Exigências Gerais para a Produção:

Parameter	Component	Level	Range (g/l)
Carbon source	Sucrose, molasses, etc.	High	60–140–240
Nitrogen source	Ammonium salts Urea	Low	2–2.5–3.0
Phosphate source	Potassium phosphate	Low	1–2.5–3.0
Trace metals	Manganese	Deficiency	<0.000001
	Zinc	Low	0.00025
	Iron	Low	0.0013
Oxygen	Air	High	1 vvm
pH		Low	<2

Condições de Fermentação:

Concentração inicial de Substrato \approx 15 a 18%

>18%, sobra açúcar

< 15%, produção de ácido oxálico

Sais inorgânicos: NH_4NO_3 , KH_2PO_4 , $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (aumenta a fase de crescimento), KNO_3 , NaNO_3 , uréia.

*A concentração desses sais altera a formação mais densa ou não do micélio, a produção de esporos, formação de ácido cítrico ou oxálico: **capa micelial fina e desenvolvimento de poucos esporos favorece a produção***

pH inicial: 2 a 3

Temperatura: 25 a 28°C

Aeração: O_2 em excesso: pode ocorrer desvio do metabolismo (crescimento celular ou formação do ácido glicônico \rightarrow oxidação direta da glicose)

Controles do processo:

✓ Quantitativo: dosagem de acidez inicial, durante o processo.

✓ Qualitativo: reação de Furt-Herman

amostra + piridina + anidrido acético \rightarrow coloração vermelha

desprendimento gasoso intenso significa presença de ácido oxálico

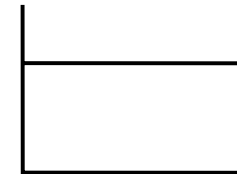
Sistemas de Produção:

Em Superfície

- ✓ bandejas de alumínio ou de inox (esterilizadas com álcool ou formol diluído)
- ✓ inoculação com uma suspensão de esporos de *Aspergillus niger* (5 dias)
- ✓ câmaras com controle de temperatura, umidade e ar estéril
- ✓ micélio pode ser aproveitado
- ✓ Tempo: **12 dias**
- ✓ Relação volume / área da bandeja de fermentação:

BANDEJA FUNDA →

- ALTURA DE LÍQUIDO: GRANDE
- POUCA SUPERFÍCIE PARA O MICÉLIO
- UTILIZAÇÃO LENTA DOS NUTRIENTES



BANDEJA RASA →

- ALTURA DE LÍQUIDO: BAIXA
- MICÉLIO SE EXTENDE
- UTILIZAÇÃO RÁPIDA DOS NUTRIENTES



relação volume / área ideal = 1,22 cm

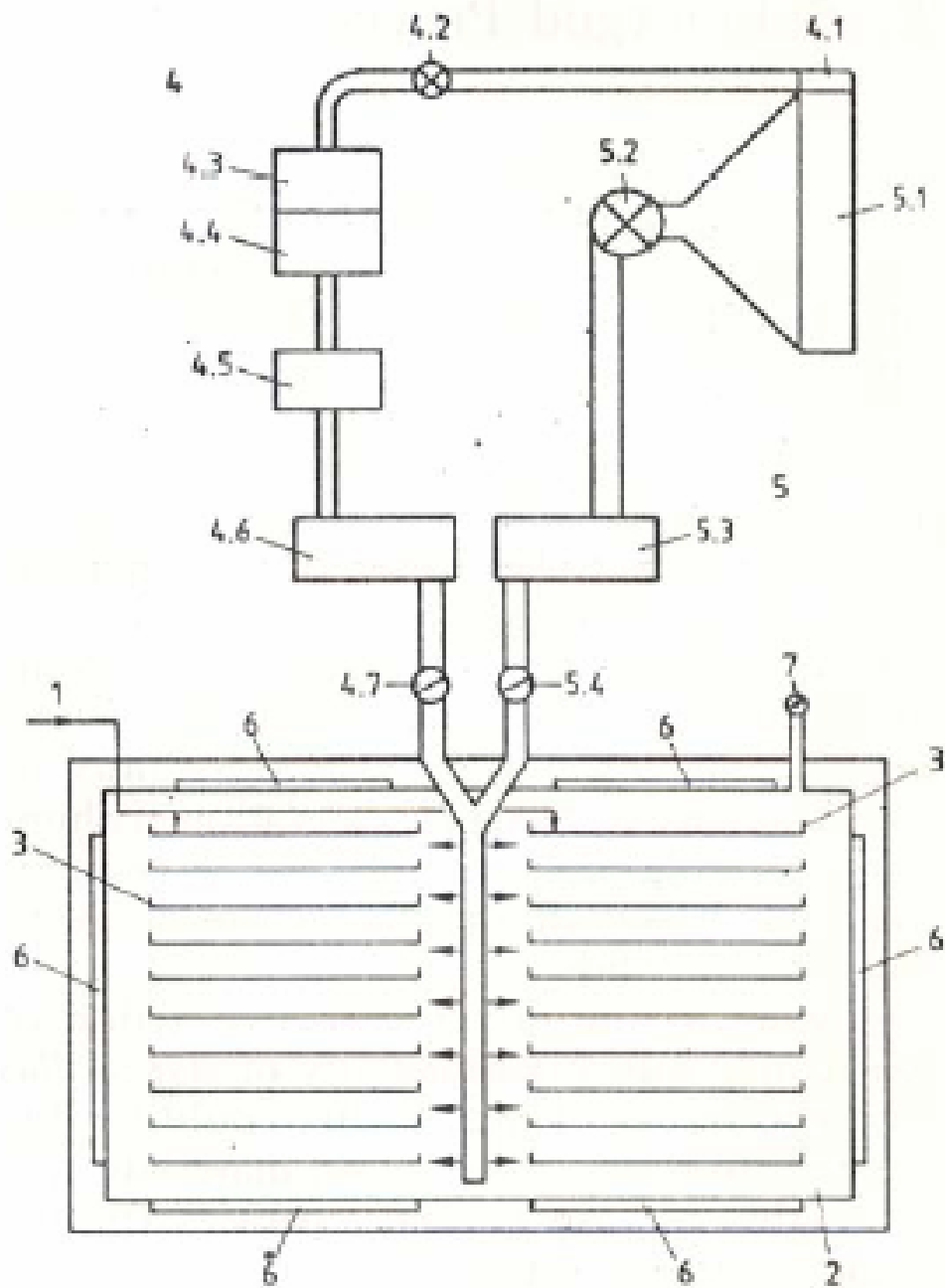


Figure 5. Surface fermentation system with two-stage aeration (from SCHMITZ, 1976). - 1 substrate inlet; 2 fermentation chamber; 3 fermentation pans; 4 aeration system for germination stage; 4.1 coarse filter; 4.2 ventilation fan; 4.3 fine filter; 4.4 'absolute' filter; 4.5 UV air-lock; 4.6 air superheater; 4.7 valve; 5 aeration system for fermentation stage; 5.1 coarse filter; 5.2 ventilation fan; 5.3 'absolute' filter; 5.4 valve; 6 wall heating; 7 air exit.

Sistemas de Produção:

Fermentação Semi-sólida

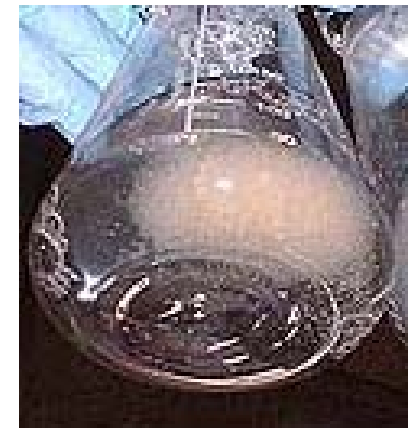
Desenvolvimento de microrganismos em ambiente com baixa atividade de água sobre material insolúvel que atua tanto como suporte físico e como fonte de nutrientes

- ✓ Não é requerido pré-tratamento do substrato
- ✓ pH inicial: 4.5–6.0
- ✓ Temperatura: 28–30 °C
- ✓ Tempo: **4 dias**



Em Submerso

- ✓ Corresponde a 80% produção mundial
- ✓ micélio toma forma esférica
- ✓ grande capacidade fermentativa (transferência de massa)
- ✓ Tempo: **3 a 5 dias**



Esquema Geral de Produção:

