



ÁCIDO L(+)-TARTÁRICO: TECNOLOGIA DE PRODUÇÃO, CRESCIMENTO ECONÔMICO E CONTROLE DE QUALIDADE



L-TARTARIC ACID: PRODUCTION TECHNOLOGY, ECONOMIC GROWTH AND QUALITY CONTROL

LEIROSE, Glaucia Danielle^{1*}; GRENIER-LOUSTALOT, Marie-Florence²; OLIVEIRA, Arno Heeren¹

¹Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Engenharia Nuclear, Escola de Engenharia, Av. Pres. Antônio Carlos, 6627 - Pampulha, cep31270-901, Belo Horizonte – MG, Brasil (fone: +55 313409 6684)

³European Research Institute on Natural Ingredients (ERINI) - 4, Traverse Dupont, Grasse, France

* Autorcorrespondente
e-mail: danileirose@gmail.com

Received 06 October 2017; accepted 02 November 2017

RESUMO

Substâncias naturais são a base de diversos tipos de indústrias e representam um mercado em crescimento. O estudo destes produtos e desenvolvimento de métodos analíticos devem acompanhar esse crescimento para assegurar a qualidade e procedência aos consumidores. Um exemplo a ser discutido é do ácido L(+)-tartárico, um composto orgânico de fórmula molecular $C_4H_6O_6$. Este ácido orgânico é amplamente aplicado na indústria do vinho, alimentícia e farmacêutica. Ele é obtido naturalmente através da fermentação de frutas, especialmente uva e tamarindo. Sinteticamente, existem duas formas de obter ácido L(+)-tartárico em escala industrial. Ele pode ser sintetizado pela reação do anidrido maleico com peróxido de hidrogênio, sendo este primeiro um produto derivado do petróleo. E por síntese biotecnológica, na qual o ácido cis-epóxissuccínico, também derivado do petróleo, é convertido em L(+)-ácido tartárico por meio de uma enzima. O mercado do ácido tartárico está em crescimento e é considerado promissor. Atualmente, há uma ausência de legislação e normas específicas que permitam diferenciar e qualificar o ácido tartárico de acordo com sua origem. Este vácuo legal impossibilita a garantia de qualidade para o consumidor. E como as aplicações do ácido tartárico chegam diretamente ao consumidor, seja por alimentos ou produtos de higiene, esta falta de segurança é motivo de grande preocupação.

Palavras-chave: *ácido orgânico, método de produção, produto natural, segurança alimentar*

ABSTRACT

Natural substances are the basis of many types of industries and represent a growing market. The study of these products and the development of analytical methods should accompany this growth to ensure quality and provenance to consumers. An example to be discussed is the L(+)-Tartaric acid, an organic compound of molecular formula $C_4H_6O_6$. This organic acid is widely applied in wine, food and pharmaceutical industry. It is obtained naturally through the fermentation of fruits, especially grape and tamarind. Synthetically, there are two ways of obtaining L(+)-tartaric acid on industrial scale. It can be synthesized by the reaction of maleic anhydride with hydrogen peroxide, which is derived from petroleum byproducts. And by biotechnological synthesis, in which cis-epoxysuccinic acid, also derived from petroleum, is converted into L(+)-tartaric acid by hydrolase enzyme. The market for tartaric acid is growing and is considered promising. Currently, there is a lack of legislation and specific rules that allow classification of tartaric acid according to its origin. This legal vacuum precludes quality assurance for the consumer. This lack of safety is a matter of great concern as applications of tartaric acid come directly to final consumer.

Keywords: *organic acid, production method, natural product, food safety*

INTRODUÇÃO

O ácido L(+)-tartárico é um ácido orgânico natural encontrado em polpas de fruta, principalmente uva e tamarindo. Ele é um importante ácido do vinho e muito utilizado na indústria alimentícia como acidulante e conservante. Este composto pode ser produzido naturalmente a partir da fermentação das frutas onde é encontrado ou através de síntese. Sua nomenclatura oficial é ácido 2,3-dihidroxiбутanodioico, sendo sua fórmula molecular $C_4H_6O_6$ (Kassaian, 2000). A estrutura deste ácido está representada na figura 1.

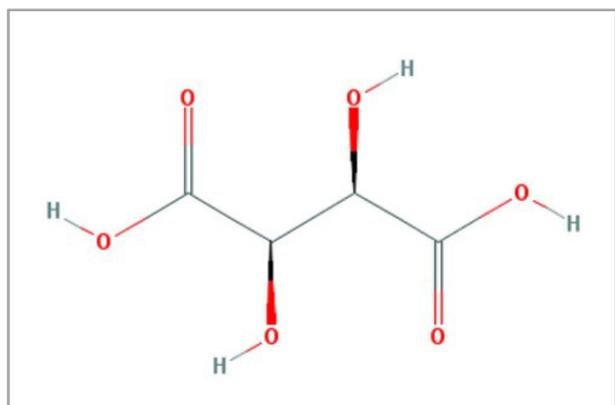


Figura 1. Estrutura do ácido L(+)-tartárico.

O ácido tartárico apresenta dois grupos de hidroxila (OH) e dois grupos carboxílicos (COOH). Este composto é estável e, quando isolado, é um sólido cristalino branco, inodoro e solúvel em água. Devido ao seu pH próximo a 1,6, este ácido apresenta forte paladar ácido (Kassaian, 2000; Blair, 2000).

Outra importante característica do ácido tartárico é a presença de dois centros quirais com os mesmos substituintes, assim, quatro estereoisômeros são possíveis para este composto. Os enantiômeros ácido L(+)-tartárico e ácido D(-)-tartárico desviam o plano de vibração da luz polarizada, ou seja, são opticamente ativos. Eles apresentam propriedades físico-químicas similares e mesmo valor de rotação específica, mas de sinais opostos. O ácido L(+)-tartárico tem rotação específica entre $+11,5^\circ$ e $+13,5^\circ$, em solução aquosa a $20^\circ C$ (Basaran, 2006; Solomons, 2012).

TECNOLOGIAS DE PRODUÇÃO

Existem basicamente três métodos de

obtenção do ácido tartárico: produção natural como um subproduto do vinho, síntese química e síntese biotecnológica.

2.1 Produção Natural

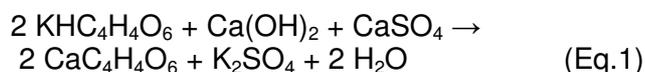
As substâncias de partida para a produção natural do ácido L(+)-tartárico provém de resíduos da vinificação. Normalmente, o ácido tartárico está presente como um sal, sendo o mais comum o bitartarato de potássio ($KHC_4H_4O_6$), seguido, em menor quantidade, do tartarato de cálcio ($CaC_4H_4O_6$) (Blair, 2000). Subprodutos do vinho são classificados de acordo com a sua formação e concentração de bitartarato de potássio, como descrito na tabela 1.

Tabela 1. Classificação dos subprodutos do vinho.

Subproduto	Concentração de bitartarato de potássio	Formação
Tártaro bruto	80-90%	Parede dos recipientes de fermentação
Borra	19-38%	Fundo dos recipientes de fermentação
Borra seca	55-70%	Borra tratada
Bagaço de uva	-	Esmagamento da uva

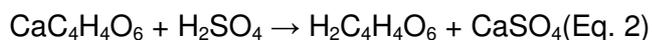
Fonte: Kassaian, J.-M. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2000.

A preparação do subproduto consiste basicamente em ebulição com água, filtração e cristalização do líquido destilado. Em seguida, é realizada uma etapa de secagem, na qual o material é aquecido até 160° por cerca de duas horas. Em seguida, a produção de ácido L(+)-tartárico inicia-se com a formação do tartarato de cálcio. Solução de hidróxido de cálcio e sulfato de cálcio são adicionados lentamente ao bitartarato de potássio bruto, Equação 1. O tartarato de cálcio formado apresenta baixa solubilidade em água ($0,525g.L^{-1}$, $20^\circ C$), possibilitando a precipitação do produto (Considine, 2005).



A separação do tartarato de cálcio da

solução é feita por centrifugação. Os cristais precipitados são retirados e a solução residual é tratada. Por fim, o tartarato de cálcio é convertido em ácido tartárico por tratamento com ácido sulfúrico 5% em excesso, Equação 2.



O sulfato de cálcio formado é insolúvel em água e é separado por filtração. A solução de ácido tartárico é concentrada e resfriada lentamente para cristalização e, em seguida, os cristais são secos. O produto obtido apresenta pureza de 99,9%, aproximadamente.

Outros sais do ácido tartárico de valor econômico e aplicabilidade são produzidos em escala industrial, sendo os principais o tartarato de sódio e potássio ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$) e o bitartarato de potássio ($\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$) (Blair, 2000). Na figura 2 o diagrama agrupa as etapas básicas da produção do ácido tartárico e seus principais sais.

2.2 Síntese química

Uma rota sintética para produção do ácido tartárico em grande escala para propósitos comerciais foi descrita por Church em 1951. Esta síntese é realizada a partir do ácido maleico, que é uma substância derivada do petróleo. Ela consiste na hidroxilação do ácido maleico com peróxido de hidrogênio, na presença do ácido tungstíco (H_2WO_4) como catalisador, (Church, 1951). O composto intermediário formado, ácido cis-epóxi succínico, é hidrolisado para a formação do ácido tartárico. A solução formada é concentrada e o produto é cristalizado em baixa temperatura, obtendo-se ácido L(+)-tartárico de alta pureza.

2.3 Síntese biotecnológica

Uma segunda forma de obtenção do ácido tartárico a partir do ácido cis-epóxi succínico é através da sua fermentação. Uma enzima capaz de hidrolisar o grupo epóxi do ácido epóxi succínico é adicionada neste processo. Ela pode ser proveniente de diversas espécies como *Nocardia*, *Acetobacter*, *Corynebacterium*, *Acinetobacter*, *Agrobacterium*, *Rhizobium*, *Pseudomonas* e *Rhodococcus* (Rosenberg, 1999; Li, 2010; Wang, 2013). As vantagens desta forma de produção é seu baixo custo, abundância do ácido epóxi succínico e alta seletividade da biotransformação em ácido L(+)-

tartárico (Wang, 2014). Neste método um microrganismo é incubado em meio de cultura e adiciona-se uma solução de ácido cis-epóxi succínico. A enzima hidrolase ácido cis-epoxisuccínico catalisa a hidrólise do ácido cis-epoxisuccínico racêmico para a forma ácido L(+)-tartárico. Cloreto de cálcio ou outro sal de cálcio é adicionado à solução, caso ela já não contenha cálcio. Os cristais de tartarato de cálcio formados são separados por filtração. A recuperação do tartarato em ácido tartárico é realizada em uma resina de troca iônica (Kamatani, 1976).

APLICAÇÕES

O ácido L(+)-tartárico é uma substância amplamente utilizada na indústria. Os principais ramos da indústria que fazem uso deste composto são o alimentício e o farmacêutico. Ele é um importante controlador de acidez e colabora no controle de microrganismos (Blair, 2000).

A aplicação mais usual do ácido L(+)-tartárico é na produção de vinho. Dentre os ácidos orgânicos presentes no vinho, ele é o mais forte (Fernandes, 2006). Este ácido influencia diretamente no pH e características sensoriais do vinho. Mesmo estando presente naturalmente nas uvas em forma salificada, ele pode ser adicionado no processo de produção. Em grande quantidade, o ácido tartárico concede aspereza e adstringência ao vinho; já em concentrações adequadas, é responsável pela sua fineza ácida (Rizzon, 2001).

Continuando na indústria alimentícia, o ácido L(+)-tartárico e seus sais são usados como intensificadores de sabor, especialmente em sabores de uva. Na panificação, ele é utilizado como fermento. O ácido reage com o bicarbonato de sódio e libera dióxido de carbono gasoso, provocando o crescimento de massas e misturas, sem a necessidade de adição de culturas de leveduras (United States Department of Agriculture, 2011). Já em bebidas carbonatadas, ele é utilizado como regulador de acidez. Ademais, o ácido tartárico pode ser usado como conservante, estabilizador, antiaglomerante e espessante. Os produtos nos quais se pode encontrá-lo são os mais diversos, por exemplo: sobremesas, sucos artificiais, balas, geleias, frutas e vegetais em conserva, goma de mascar e chocolate em pó (Perumalla, 2011).

Outra área industrial que utiliza a

combinação de produtos tartáricos e bicarbonato de sódio é a farmacêutica; eles são adicionados em produtos efervescentes (Shirsand, 2010). Em produtos de higiene o ácido tartárico é encontrado em shampoos e hidratantes corporais (Yalcin, 2008). Em menor escala, ele é usado na fabricação de cimento, gesso e produtos têxteis (Bishop, 2006). Na síntese orgânica, este ácido é utilizado em separações enantiosseletivas e em formações de complexos com metais (Yeung, 2014; Zappoli, 1996).

ASPECTOS ECONOMICOS

O mercado do ácido L(+)-tartárico é considerado em crescimento e promissor. A produção de vinhos representa a maior parte da aplicação desta substância, seguido do uso como emulsificantes e produtos farmacêuticos. A Europa é o maior mercado consumidor do ácido tartárico, seguido do Estados Unidos em segundo e Ásia em terceiro (IHS, 2010). Sendo a Europa a região com os maiores produtores de vinho, esse amplo consumo era esperado. Não foram encontrados dados de produção e/ou consumo de ácido tartárico no Brasil.

No início dos anos 2000 a estimativa de produção mundial deste ácido era de 58.000 toneladas. Já a do seu sal, bitartarato de potássio, era de 20.000 toneladas. A demanda mundial deste produto, somente em bebidas e alimentos, foi de cerca de 28.000 toneladas em 2010. Enquanto na América Latina foi esperado um consumo acima de 10.000 toneladas no mesmo ano. A expectativa de crescimento do mercado global do ácido tartárico foi de aproximadamente 2,25%, no período de 2001 a 2010. Novos índices apontam que, dos anos de 2009 a 2014, o consumo global do ácido tartárico e seus derivados cresce a uma taxa anual de 3,4%. Uma projeção ascendente do mercado global do ácido tartárico é esperada até 2020, com crescimento do mercado em todas as áreas industriais (IHS, 2010; Grand View Research, 2015).

Outro ponto importante do comércio do ácido tartárico é com relação a sua forma de produção. Atualmente, o ácido tartárico sintético está formando um mercado estável, especialmente na Europa. A China é um maciço fabricante deste produto, ela representa 35% da produção mundial. Sendo que cerca de 33% da produção da China é importada para a União Europeia. Mesmo com o crescimento de

consumo do ácido tartárico, produtores europeus têm visto sua porção no mercado da União Europeia diminuir, segundo dados de uma empresa francesa. Essa mudança no mercado resulta na modificação do preço. Ácido tartárico sintético custa menos que o obtido naturalmente, e a diferença nestes valores tem se acentuado com os anos. Existe uma tendência no aumento do preço do ácido tartárico europeu, geralmente obtido de forma natural comparado ao ácido de origem chinesa, de produção majoritariamente sintética. Ademais, o anidrido maleico, matéria prima do ácido tartárico, é uma substância subsidiada na China.

4.1 Regulamentação

Na Europa, o órgão *European Economic Community* (EEC) autoriza o uso de ácido tartárico nos alimentos quando produzido naturalmente. Neste caso, assume-se que esta substância é obtida a partir de plantas (889/2008 EEC, 2008). Critérios de pureza e qualidade do ácido tartárico foram definidos pela *Commission Directive 2008/84/EC* (2008).

Na tentativa de regulamentar as importações do ácido tartárico e reduzir a desigualdade de preço entre o ácido tartárico natural e sintético, medidas foram tomadas pelo Tribunal Geral da União Europeia. A imposição de taxas nos produtos tartáricos atingiu principalmente aqueles provenientes da China (Council of the European Union, 2012).

Nos Estados Unidos o órgão regulatório *US Food and Drug Administration* se refere ao ácido tartárico como uma substância não agrícola, permitida como ingrediente em produtos processados rotulados como “orgânicos” ou “feito com orgânicos”. Além disso, ele é descrito como “componente não sintético” se feito a partir de vinho de uvas; e como “substância sintética permitida” se produzido a partir do ácido maleico. Em 2006, este mesmo órgão concluiu que o ácido L(+)-tartárico produzido por conversão do anidrido maleico através de ação enzimática é semelhante ao produzido naturalmente, sendo permitido seu uso para as mesmas aplicações que o natural (U.S. Food and Drug Administration, 2006).

Em âmbito internacional, a *Codex Alimentarius* regulamenta o uso do ácido tartárico. Desenvolvida por uma comissão que envolve a Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura (FAO) da

Organização das Nações Unidas (ONU) e a Organização Mundial da Saúde (OMS), a *Codex Alimentarius Commission* estabelece uma série de padrões e códigos de conduta relativos a alimentos, sua produção e segurança alimentar (Food Chemical Codex, 1992) As funções por eles descritas para o ácido tartárico são: regulador de acidez, antioxidante, emulsificante, preservante, umectante, antiaglomerante e outros.

O *International Oenological Codex* descreve os produtos usados na fabricação e conservação de vinhos, dentre eles está o ácido tartárico. É detalhado o limite de solubilidade, rotação específica, volatilidade, impurezas orgânicas e nível de metais traços, oxalatos e sulfatos para permissão do seu uso em vinhos (International Oenological Codex, 2007).

No Brasil, o ácido tartárico é um aditivo permitido pela Anvisa (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), porém nenhum detalhe sobre sua produção e controle foi encontrado em regulamentações.

CONTROLE DE QUALIDADE

Métodos de controle de qualidade para o ácido L(+)-tartárico estão definidos na *Codex Alimentarius Commission*. Entretanto, esses métodos não são capazes de distinguir a origem deste produto, não garantindo a procedência natural/orgânica. Devido ao alto grau de pureza do ácido L(+)-tartárico, não importando sua origem, a diferenciação entre natural e sintético não é trivial. A busca por impurezas como indicativo da forma de produção é dificultada devido a sua concentração em nível de traços ou ultra-traços, ou até mesmo ausência (Serra, 2005).

Análise de multi-isótopos por espectrometria de massas de razões isotópicas (IRMS) é bem conhecida e definida para controle de adulteração de diversos alimentos, como vinho, carne bovina, queijo, leite, café, chá e suco de laranja (Cordella, 2002). O uso desta técnica para estudo do ácido L(+)-tartárico é recente, porém vem mostrando resultados promissores. Serra, 2005 analisou a abundância isotópica de carbono e oxigênio em amostras de ácido tartárico, buscando identificar se eram naturais ou sintéticos e local de origem. Ele obteve boa separação entre os ácidos naturais e sintéticos, porém a separação geográfica por países contou com poucas amostras. Em 2007, Rojas estudou ácidos tartáricos produzidos a

partir de mosto de uva, tamarindo de diversos países e sintéticos. Foram medidos isótopos de carbono, oxigênio e hidrogênio. Somente os valores de carbono e oxigênio já foram suficientes para identificação da fonte do ácido tartárico. Com a adição dos dados de abundância isotópica do hidrogênio foi possível separar também as amostras sintéticas (Rojas, 2007). Assim, o uso da técnica de IRMS para identificação da origem geográfica e método de produção do ácido L(+)-tartárico apresenta-se como uma forma de controle de qualidade e possível rastreabilidade desta substância.

CONCLUSÕES:

O ácido tartárico é um produto em amplo crescimento em diversos setores industriais. Suas aplicações principais são alimentícias e farmacêuticas, portanto um firme e bem definido controle de qualidade desta substância deve ser adotado de forma a garantir a segurança dos seus consumidores. Parâmetros de qualidade para estes produtos já estão definidos, principalmente na Europa. Porém, no Brasil não foram encontradas diretrizes sobre o ácido tartárico. A carência de um controle de qualidade que distinga a procedência do ácido L(+)-tartárico e, conseqüentemente, produza uma regulamentação mais específica; é um dos pontos a ser suprido. Para isso, o estudo do ácido tartárico deve ser aprofundado. Trabalhos encontrados na literatura apontam um caminho promissor para a análise desta substância por meio de espectrometria de massas de razões isotópicas. No entanto, um maior número de amostras, de diferentes formas de produção e origem geográfica, deve ser analisado.

REFERÊNCIAS:

1. Kassaian, J.-M. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2000.
2. Blair, G. T.; DeFraties, J. J. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*; John Wiley & Sons, Inc.: 2000.
3. Basaran, T. Y. Tese de Doutorado, Middle East Technical University, Turquia, 2006.
4. Solomons, G. T. W.; Fryhle, C. B. *Química Orgânica*; 10 ed.; LTC: Rio de Janeiro, 2012.
5. Considine, G. D. In *Van Nostrand's*

- Scientific Encyclopedia*; John Wiley & Sons, Inc.: 2005.
6. Church, J. M.; Blumberg, R. *Ind. Eng. Chem.* **1951**, 43, 1780.
 7. Rosenberg, M.; Mikova, H.; Kristofikova, L. *Biotechnol. Lett.* **1999**, 21, 491.
 8. Li, X.; Xu, T.; Lu, H.; Ma, X.; Kai, L.; Guo, K.; Zhao, Y. *Protein Expression Purif.* **2010**, 69, 16.
 9. Wang, Z.; Wang, Y.; Su, Z. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2013**, 97, 2433.
 10. Wang, Z.; Wang, Y.; Shi, H.; Su, Z. *Appl Biochem Biotechnol* **2014**, 172, 3989.
 11. Kamatani, O. Y.; Hisayoshi, K. O.; Imai, O. K.; Fujita, O. N.; Yamazaki, O. Y.; Ogino, O. K.; US pat, Ed.; Takeda Chemical Industries, Ltd., Japan 1976; Vol. C12D 1/02.
 12. Fernandes, E. N.; Reis, B. F. *Anal. Chim. Acta* **2006**, 557, 380.
 13. Rizzon, L. A.; Miele, A. *Cienc. Rural.* **2001**, 31, 893.
 14. United States Department of Agriculture. *Tartaric Acid*, Agricultural Marketing Service, 2011.
 15. Perumalla, A. V. S.; Hettiarachchy, N. S. *Food Res. Int.* **2011**, 44, 827.
 16. Shirsand, S. B.; Suresh, S.; Jodhana, L. S.; Swamy, P. V. *Indian J. Pharm. Sci.* **2010**, 72, 431.
 17. Yalcin, D.; Ozcalik, O.; Altiok, E.; Bayraktar, O. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2008**, 94, 767.
 18. Bishop, M.; Barron, A. R. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, 45, 7042.
 19. Yeung, H. H. M.; Cheetham, A. K. *Dalton Trans.* **2014**, 43, 95.
 20. Zappoli, S.; Morselli, L.; Osti, F. *J. Chromatogr. A* **1996**, 721, 269.
 21. IHS In *Chemical Economics Handbook* 2010.
 22. Grand View Research. <http://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/tartaric-acid-market>, acessada em setembro 2017.
 23. Commission of the European Communities., Commission Directive 2008/84/EC. Official Journal of the European Union: 2008, 175.
 24. Council of the European Union. Council Implementing Regulation (EU) No 626/2012 of 26 June 2012 amending Implementing Regulation (EU) No 349/2012, 2012.
 25. U.S. Food and Drug Administration. Agency Response Letter GRAS Notice No. GRN 000187D, 2006.
 26. Food Chemical Codex.; National Academy of Sciences, National Research Council, 1992.
 27. International Oenological Codex. COEI-1-LTARAC., 2007.
 28. Serra, F.; Reniero, F.; Guillou, C. G.; Moreno, J. M.; Marinas, J. M.; Vanhaecke, F. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2005**, 19, 1227.
 29. Cordella, C.; Moussa, I.; Martel, A.-C.; Sbirrazzuoli, N.; Lizzani-Cuvelier, L. *J. Agric. Food Chem.* **2002**, 50, 1751.
 30. Rojas, J. M. M.; Cosofret, S.; Reniero, F.; Guillou, C.; Serra, F. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2007**, 21, 2447.

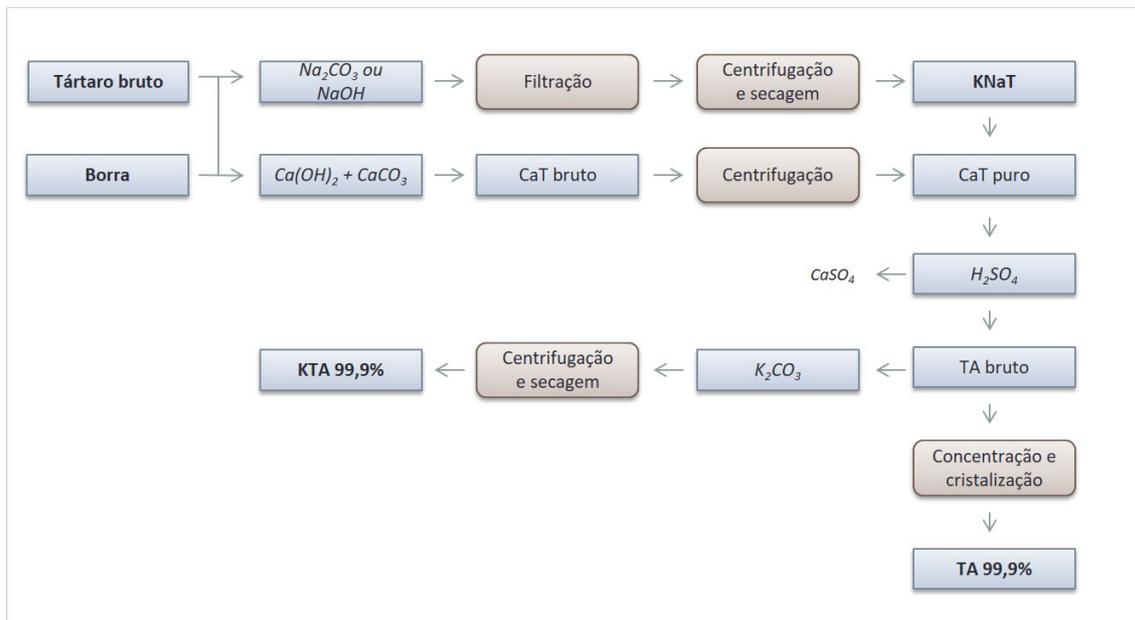


Figura 2. Processo de produção do ácido tartárico (TA) e seus principais sais, tartarato de cálcio (CaT), tartarato de sódio e potássio (KNaT) e tartarato de potássio (KTA).

Fonte: Blair, G. T. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, **2000**. Modificado.