

CONSERVAÇÃO DE ALIMENTOS POR ADITIVOS QUÍMICOS

A conservação de alimentos vem sendo praticada pelo homem ao longo da História, associada à necessidade de sobrevivência humana. O conhecimento científico dos processos químicos e biológicos envolvidos nesse processo foi elucidado com as pesquisas de Louis Pasteur, com a descoberta de que seres microscópicos transformavam a uva em vinho. Desde então, sabe-se da existência de microorganismos capazes de deteriorar alimentos, os quais devem ser controlados. Assim sendo, a conservação pode ser definida como um método de tratamento empregado aos alimentos com o objetivo de aumentar sua durabilidade, mantendo a qualidade. As técnicas de conservação vêm sendo aperfeiçoadas pelo homem até os dias de hoje.



INTRODUÇÃO

Centenas de gêneros e espécies de microorganismos, provenientes do solo, da água, do ar, de utensílios, do trato intestinal do homem e de animais, dentre outros, podem contaminar os alimentos. Os microorganismos encontrados em alimentos podem ser classificados em três categorias. Os microorganismos deterioradores promovem alterações químicas que comprometem a qualidade do alimento. Geralmente, a deterioração está associada a alterações sensoriais (aparência, odor, sabor, textura), resultantes da atividade metabólica dos microorganismos, que utilizam compostos do alimento como fonte de energia. Os microorganismos patogênicos promovem o desenvolvimento de infecções ou intoxicações no indivíduo que consumir o alimento contaminado. Por fim, há os que promovem reações químicas específicas que produzem alterações desejáveis em alimentos, modificando suas características sensoriais; é o caso dos microorganismos utilizados na produção de alimentos fermentados, como queijos, vinhos e pães, entre outros.

Os microorganismos contaminantes geralmente não estão presentes em tecidos vivos saudáveis; no entanto, invadem os tecidos quando ocorrem injúrias mecânicas ou desintegração de tecidos, como no processamento.

Alimentos comercialmente esterilizados e acondicionados em embalagens metálicas ou de vidro podem sofrer deterioração microbiológica se o tratamento térmico for insuficiente ou quando ocorrerem falhas na hermeticidade da embalagem, de forma a permitir a entrada de microorganismos.

Para produtos pasteurizados, as alterações microbiológicas dependem das características do alimento, como meio de cultura, da carga microbiana sobrevivente ao tratamento térmico, de contaminações após o processamento, e da temperatura de estocagem.

De acordo com sua estabilidade, os alimentos podem ser classificados em perecíveis, semi perecíveis e não perecíveis.

Os perecíveis são alimentos que se alteram rapidamente, a menos que sejam submetidos a processos de conservação. Geralmente, requerem baixas temperaturas de estocagem para melhor estabilidade. Nos alimentos perecíveis, as alterações microbiológicas geralmente antecedem às demais, sendo muitas vezes perceptíveis sensorialmente pelo consumidor. Esses alimentos apresentam vida útil de apenas alguns dias quando refrigerados, e de alguns meses quando congelados. Alguns exemplos são o leite, carnes frescas, frutas e hortaliças *in natura*.

Os alimentos semi perecíveis têm sua estabilidade aumentada em decorrência de determinadas técnicas de processamento. A estabilidade pode ser estendida para cerca de 30 a 90 dias, quando mantidos sob refrigeração. Alguns exemplos são os produtos cárneos defumados e queijos curados.

Finalmente, os alimentos não pe-

recíveis podem ser estocados a temperatura ambiente por um período de tempo prolongado, sem que haja crescimento microbiano suficiente para se caracterizar a deterioração. Reduções no valor comercial de tais produtos podem ocorrer devido a alterações físicas e químicas, após uma prolongada estocagem. Alguns exemplos são os cereais, grãos, produtos desidratados e enlatados.

O crescimento microbiano em ali-

boa qualidade, uma vez que o processo de conservação não reverte o quadro de deterioração já iniciado, podendo apenas retardá-lo.

O ponto de partida para um processo de conservação ideal é o recebimento de matérias-primas de boa qualidade. Por exemplo, para produtos de origem vegetal, a qualidade física depende principalmente dos estágios finais do processo produtivo (a colheita e o transporte), além de



mentos pode resultar em alterações químicas que, por sua vez, podem acarretar alterações sensoriais, caracterizando um processo de deterioração.

CONSERVAÇÃO DE ALIMENTOS

Conservação é a arte que consiste em manter o alimento o mais estável possível, mesmo em condições nas quais isso não seria viável. A conservação de alimentos envolve três características: físicas, químicas e biológicas.

Conservar é manter as características do alimento estáveis, por isso, o alimento a ser conservado precisa chegar à etapa de conservação com

suas condições de armazenamento antes e depois da ação das etapas conservativas.

A colheita pode ser feita de forma manual ou mecânica, mas independente do tipo, podem ocorrer danos físicos aos produtos alimentícios, tais como rachaduras, amassamento, quebra ou formação de fissuras. Nesse momento, além da integridade física ser modificada, ocorrem também alterações químicas e microbiológicas prejudiciais aos alimentos.

A quebra, as rachaduras e as fissuras abrem a “porta” de entrada para contaminações. A partir daí, a conservação só pode agir na parte microbiológica, retardando o processo

de proliferação dos microorganismos com o controle de variáveis, como temperatura, pH e umidade.

As alterações químicas nos alimentos são geralmente causadas pela presença de microorganismos deterioradores. Os carboidratos, por exemplo, são utilizados como fonte de energia, além de gerarem produtos que alteram sensorialmente os alimentos. As proteínas são hidrolisadas a aminoácidos e peptídeos e a degradação de aminoácidos resulta na formação de compostos, como as aminas biogênicas, que causam odor pútrido (podre) aos alimentos. Os lipídios são quebrados por enzimas específicas produzidas por algumas bactérias, provocando o aparecimento de compostos menores, como os ácidos graxos livres, os quais conferem odor desagradável aos produtos.

As alterações microbiológicas são relativas à parte de microbiologia de alimentos. Neste caso, o problema está na presença dos microorganismos no alimento, ou de toxinas produzidas por eles, uma vez que ambos irão causar doenças de ordem alimentar nos consumidores.

Existem vários métodos para conservar os alimentos. O que difere um do outro é a forma pela qual o alimento é tratado. A adequação do tipo de conservação ao tipo de alimento é extremamente importante.

Um dos métodos utilizados atualmente para aumentar a vida útil dos alimentos é a conservação por aditivos químicos.

CONSERVAÇÃO POR ADITIVOS QUÍMICOS

Segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS), 20% dos alimentos produzidos são perdidos por deterioração.

Sal e açúcar são exemplos de substâncias que eram, e ainda são, utilizadas para conservar os alimentos.

Quando os alimentos não podem ser submetidos a processos físicos e/ou biológicos de conservação, é necessário o uso de conservantes.

Os conservantes químicos são de especial importância em países tropicais, onde a deterioração de alguns alimentos é acentuada pelo grau de umidade e temperaturas próximas ao ótimo do desenvolvimento microbiano.

A importância dos conservantes aumenta também quando há falta de instalações adequadas de armazenamento e o transporte do produto é deficiente, ou onde as distâncias entre os centros produtores e os consumidores são grandes.



Os conservantes químicos são aditivos que impedem ou retardam as alterações provocadas por microorganismos.

A ação antimicrobiana dos conservantes baseia-se em efeitos sobre um ou mais dos seguintes componentes/atividades: DNA, membrana plasmática, parede celular, síntese protéica, atividade enzimática, transporte de nutrientes.

A escolha adequada de um conservante deve ser feita com base em alguns fatores, tais como o tipo de microorganismo a ser inibido, a facilidade de manuseio, o impacto no paladar, o custo, e a sua eficácia.

A eficácia de um conservante pode ser influenciada pela presença de outros inibidores do crescimento de microorganismos, como sal, vinagre e açúcar, pelo pH e composição do produto, pelo teor de água do alimento e pelo nível inicial de contaminação, seja do alimento ou ambiental (ligados às condições de processo e às instalações).

Não existe conservante que seja eficaz para todos os tipos de alimentos. O número de conservantes permitido é bastante reduzido e não sofreu alterações nos últimos anos. A definição de conservantes alimentícios é bastante simples: são substâncias que prolongam o tempo de conservação dos gêneros alimentícios, protegendo os mesmos de alterações decorrentes de microorganismos ou enzimas. A legislação europeia menciona junto com os conservantes (E200-E297), os antioxidantes (E300-E399) e a irradiação (ionização) dos alimentos. Os antioxidantes também são substâncias que prolongam o tempo de conservação dos gêneros alimentícios, porém, protegendo os mesmos das alterações provocadas pela oxidação, tais como a rancidez das matérias graxas e as modificações de cor.

O conservante mais antigo é o cloreto de sódio, usado durante séculos para prevenir a deterioração de alimentos. Peixes, carnes e vegetais foram preservados com sal.

Hoje, o sal é usado principalmente em conjunto ou combinação com outros métodos de processamento. A atividade antimicrobiana do sal esta relacionada com sua habilidade em reduzir a atividade de água (A_w), e isso influencia o crescimento microbiano. O sal tem as seguintes características: produz um efeito osmótico, limita a solubilidade do oxigênio, modifica o pH; os íons de sódio e cloro são tóxicos, e o sal contribui para a perda de íons de magnésio. O uso de cloreto de sódio é limitado pelo seu efeito direto no paladar dos alimentos.

A classe de conservantes mais utilizada é a dos ácidos orgânicos e seus derivados (sais, ésteres, etc.), embora outras classes sejam, também, amplamente utilizadas, como a de sulfitos e a dos nitritos/nitratos.

OS ÁCIDOS COMO ADITIVOS ALIMENTÍCIOS

Os ácidos como aditivos alimentícios servem a um duplo propósito, como acidulantes e como conservantes.

O ácido fosfórico é usado em refrigerantes para reduzir o pH. O ácido acético é usado para prover o sabor azedinho em maioneses e molhos de salada. Uma função semelhante em uma variedade de outros alimentos é obtida através de ácidos orgânicos, tais como os ácidos cítrico, tartárico, málico, láctico, succínico, adípico e fumárico. As propriedades de alguns desses ácidos estão listadas na Tabela 1.

Os ácidos orgânicos constituem a classe de conservantes mais utilizada em alimentos. São compostos que inibem o crescimento tanto de bactérias quanto de fungos, além de existirem relatos sobre a inibição da germinação e do crescimento de esporos de bactérias.

Em solução, os ácidos ocorrem em equilíbrio entre os estados dissociado e não dissociado, em função do pH. Com a redução do pH, a concentração de ácidos não dissociados aumenta. O pK é definido como o valor de pH no qual as concentrações das formas dissociada e não dissociada de um ácido são iguais. Assim, abaixo do

pK, predomina a forma não dissociada, enquanto acima do pK, a forma dissociada é predominante.

Os ácidos orgânicos são geralmente fracos, ou seja, tem baixo pK. Sua atividade antimicrobiana depende não apenas da concentração de íons H^+ , mas, também, do efeito inibitório do ácido não dissociado, que geralmente é hidrofóbico, o que favorece sua penetração através das membranas plasmáticas. Dentro da célula, em pH mais alto, a molécula se dissocia, liberando ânions e prótons que não podem atravessar de volta a membrana plasmática, ficando acumulados na célula. Assim, o efeito antimicrobiano de ácidos fracos é, geralmente, favorecido por baixo pH, que favorece o estado não dissociado da molécula.

A inibição do crescimento microbiano por ácidos fracos tem sido atribuída a várias causas, como rompimento de membranas, estresse associado ao pH intracelular, e acúmulo de ânions tóxicos.

A maior vantagem do uso de

ácidos orgânicos como conservantes é a melhor aceitação, que pode resultar do aumento de acidez em alguns produtos. Por outro lado, sua principal limitação é pelo fato de serem efetivos apenas a baixos valores de pH, o que compromete sua aplicação em alimentos de baixa acidez. Em contraste, alguns ésteres de ácidos orgânicos (como os ésteres do ácido para-hidroxibenzoico, ou parabenos) são efetivos em um espectro de pH mais amplo, o que possibilita seu uso em produtos de baixa acidez, nos quais os ésteres tem encontrado aplicação crescente. Na maioria das aplicações, os ácidos orgânicos são predominantemente biostáticos e não biocidas. São utilizados, principalmente, para inibir o crescimento de bolores e leveduras, embora possam, também, apresentar alguma atividade contra bactérias.

Os ácidos orgânicos de maior atividade antimicrobiana são o propiônico, o sórbico e o benzoico, sendo, geralmente, aplicados a alimentos em níveis de centenas a milhares de

TABELA 1 – PROPRIEDADES DOS ÁCIDOS ORGÂNICOS

	Ácido Acético	Ácido adípico	Ácido cítrico	Ácido fumárico	Glucona delta lactona	Ácido láctico	Ácido málico		Ácido tartárico
Estrutura	CH_3COOH	$\begin{array}{c} COOH \\ \\ CH_2 \\ \\ CH_2 \\ \\ CH_2 \\ \\ CH_2 \\ \\ COOH \end{array}$	$\begin{array}{c} COOH \\ \\ CH_2 \\ \\ HO-C-COOH \\ \\ CH_2 \\ \\ COOH \end{array}$	$\begin{array}{c} HOOCCH \\ \\ HCCOOH \end{array}$	$\begin{array}{c} O=C \\ \\ HCOH \\ \\ HOCH \\ \\ HCOH \\ \\ HC \\ \\ CH_2OH \end{array}$	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ H-C-OH \\ \\ COOH \end{array}$	$\begin{array}{c} COOH \\ \\ OH-C-H \\ \\ CH_2 \\ \\ COOH \end{array}$		$\begin{array}{c} COOH \\ \\ H-C-OH \\ \\ HO-C-H \\ \\ COOH \end{array}$
Fórmula empírica	$C_2H_4O_2$	$C_6H_{10}O_4$	$C_6H_8O_7$	$C_4H_4O_4$	$C_6H_{10}O_6$	$C_3H_6O_3$	$C_4H_6O_5$	H_3PO_4	$C_4H_6O_6$
Fórmula física	Líquido Oleoso	Cristalina	Cristalina	Cristalina	Cristalina	Solução aquosa 85%	Cristalina	Solução aquosa 85%	Cristalina
Peso molecular	60,05	146,14	192,12	116,07	178,14	90,08	134,09	82,00	150,09
Peso equivalente	60,05	73,07	64,04	58,04	178,14	90,08	67,05	27,33	75,05
Sol. em água (g/100mL sol.)	∞	1,4	181,00	0,63	59,0	∞	144,0	∞	147,0
Constantes de ionização									
K₁	8×10^{-5}	$3,7 \times 10^{-5}$	$8,2 \times 10^{-4}$	1×10^{-3}	$2,5 \times 10^{-4}$ (ácido glucônico)	$1,37 \times 10^{-4}$	4×10^{-4}	$7,52 \times 10^{-3}$	$1,04 \times 10^{-3}$
K₂		$2,4 \times 10^6$	$1,77 \times 10^{-5}$	3×10^{-5}			9×10^{-6}	$6,23 \times 10^{-8}$	$5,55 \times 10^{-5}$
K₃			$3,9 \times 10^{-6}$				3×10^{-13}		

mg/kg. O ácido acético é bem menos efetivo, sendo geralmente aplicado em concentrações muito maiores. Os ácidos cítrico e láctico, ainda menos efetivos, são geralmente usados mais com a função de acidulantes ou aromatizantes do que propriamente como conservantes.

O ácido acético

A ação preservativa do ácido acético na forma de vinagre foi reconhecida desde a mais remota Antiguidade.

O ácido acético e seus compostos não têm somente ação preservativa, mas funcionam como sequestrantes, acidulantes e agentes flavorizantes.

É um ácido natural que se forma no vinagre mediante a ação da bactéria *Acetobacter*. Os sais de sódio e cálcio, diacetato de sódio e cálcio, e ácido dihidroacético são alguns dos antimicrobianos mais antigos utilizados em alimentos. Apenas a *Acetobacter*, as bactérias lácticas e as bactérias butíricas ácidas são tolerantes ao ácido acético. Inibe bem as *Bacillus*, *Clostridium*, *Listeria*, *Salmonella*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas*, *E. coli* e *Campylobacter*. Os fungos são mais resistentes do que as bactérias; os fungos sensíveis são o *Aspergillus*, *Penicillium*, *Rhizopus* e *Sacharomyces*.

O ácido acético também é usado para estabilizar a acidez dos alimentos e como diluente para certas substâncias corantes. A dosagem recomendada é de 0,1% a 5%.

O ácido benzóico

Foi o primeiro conservante permitido pela FDA. Em função de seu baixo custo, o ácido benzóico e seus sais (Na e K) são os conservantes alimentícios mais usados. Seus sais são inibidores das enzimas digestivas pepsina e tripsina. Ocorre de forma natural em muitos tipos de bagas, ameixas e algumas especiarias. Embora o ácido benzóico não dissociado seja o agente antimicrobiano mais efetivo, usa-se preferencialmente o benzoato de sódio, porque o ácido

benzóico é pouco solúvel em água (0,27% a 18°C) e o benzoato de sódio é mais solúvel (66,0g/100 ml a 20°C). Como todos os conservantes orgânicos, sua eficiência depende do pH; com um pKa de 4,2, apresenta eficiência ótima para uma faixa de pH de 2,5 a 4,0; perde boa parte de sua eficiência em pH > 4,5. Quanto mais baixo o pH do alimento a ser conservado, menor é a concentração de ácido benzóico necessária para a ação conservante.

Esse bactericida e fungicida, efetivo somente em meio levemente ácido, é usado em muitos casos em combinação com outros conservantes.

Ao contrário do ácido sórbico, é ativo contra os lactobacilos, o que impede seu uso em produtos fermentados, como iogurtes, por exemplo.

Por conferir um gosto forte e apimentado, o que corresponde a um impacto sensorial negativo, seu uso é restringido a certos produtos; seus maiores mercados como conservante alimentício são bebidas à base de frutas, cidras, bebidas carbonatadas e pepinos em conserva. Também é usado em saladas de frutas, geléias, doces, margarinas, balas, tortas de frutas, molhos, etc. A dosagem habitual é de 0,05% a 0,1%.

Embora não tenha sido observado efeitos tóxicos agudos ou subcrônicos, o ácido benzóico e seus sais apresentaram, em estudos de toxicidade crônica, possíveis efeitos clastogênicos e teratogênicos. Isto levou a Comissão Científica Alimentar da CEE a determinar uma DDA (ADI) temporária de 5mg/kg de peso corporal. Em casos raros e isolados foram observadas reações de intolerância, tais como urticária e asma.

O ácido láctico

O ácido láctico e seus sais, os lactatos de sódio ou de potássio, atuam como agentes bacteriostáticos que aumentam o tempo de latência dos microorganismos e/ou diminuem sua taxa de crescimento.

Agem diretamente sobre o meta-

bolismo bacteriano por acidificação intracelular, interferindo na transferência transmembranária de prótons, inibindo o mecanismo de retroação e tendo ação quelante nos cátions divalentes essenciais ao crescimento de patógenos. De outro lado, os lactatos abaixam a atividade da água, o que contribui para bloquear o desenvolvimento bacteriano, aumentando assim o tempo de conservação. Numerosos estudos mostraram o efeito inibidor dos lactatos contra um certo número de microorganismos patógenos (*Salmonella*, *Listeria*, *Staphylococcus* e *Clostridium*). Ainda possuem uma função de exaustor de sabor.

Conservante de alimentos, os lactatos atuam como agente sinérgico dos antioxidantes, acidulantes e saborizantes. A dosagem normalmente usada está na faixa de 0,05% a 2%.

O ácido p-hidroxibenzoico

Publicações europeias informaram sua utilização como conservante em alimentos a partir de 1932. Devido ao seu gosto desagradável, esses produtos não têm mais um papel de destaque como conservantes alimentícios, mas são usados largamente em produtos farmacêuticos e cosméticos como conservantes.

Os parabenos foram um dos primeiros conservantes a serem aceitos pela FDA; são ésteres de alquila de ácido para-hidroxibenzoico. Atuam em uma faixa de pH de 3 a 8, sendo mais ativos em pH baixo. Metil, propil e heptil parabenos são colocados diretamente no alimento. Etil e butil são autorizados somente em alguns países.

Não são voláteis, nem higroscópicos.

A sua solubilidade em água depende da natureza do grupo alquila; maior é o comprimento de sua cadeia, menor será a solubilidade. Diferem do ácido benzóico pelo fato de terem atividade antimicrobiana tanto em meio ácido quanto alcalino. A atividade antimicrobiana dos parabenos é proporcional ao comprimento da cadeia do grupo alquila, característica

esta indesejável do ponto de vista de solubilidade em água. Por esta razão, os ésteres de ácido p-hidroxibenzoico de PM menor são os mais utilizados. Já a ligação éster é estável a hidrólise em temperatura de esterilização, característica desejável.

Os parabenos são mais ativos contra mofos e leveduras do que contra bactérias, e mais ativos contra as bactérias gram positivas do que contra as gram negativas. São muito usados em bolos de frutas, recheios de frutas e doces de confeitaria em geral. Parabenos de metila e propila são usados em refrigerantes. A combinação de vários parabenos pode, às vezes, ser utilizada em produtos do mar, extratos aromáticos ou molhos para saladas.

O ácido propiônico

Ainda chamado de propanóico pela nomenclatura IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) é um ácido graxo que se apresenta no estado natural, como um dos produtos da digestão da celulose pelas bactérias que residem no rúmen dos animais herbívoros.

A fermentação do material vegetal ingerido no rúmen é um processo anaeróbico que converte os carboidratos celulósicos em ácidos graxos de cadeia curta (ácido acético, ácido propiônico e butírico, principalmente).

A atividade depende, novamente, do pH na substância a ser preservada, sendo a forma não dissociada a mais ativa (11 a 45 vezes mais do que a dissociada). Apresentam idêntica eficácia contra os microorganismos e são bastante eficazes contra bolores, porém têm pouca ação contra a maioria das bactérias e não apresentam efeito contra as leveduras, nas quantidades recomendadas para uso em alimentos.

Os propionatos são bastante usados na indústria de panificação devido a sua pouca atuação contra os fermentos biológicos. Normalmente, usa-se o propionato de cálcio nos produtos salgados e o propionato de sódio nos produtos doces.

Não apresentam nenhuma toxicidade

aguda, nem subcrônica, porém foram temporariamente interditados na Alemanha e na Áustria como conservantes alimentícios, antes de serem readmitidos em função das Diretivas Europeias. A dosagem de ácido propiônico recomendada não é fixada. Não existe limite de concentração nestes produtos, devendo assim, obedecer as BPF (GMP); as concentrações são normalmente menores que 0,4%.

O ácido sórbico

O ácido sórbico é um ácido graxo insaturado (ácido hexa-2,4-dienóico), presente de forma natural em alguns vegetais, mas fabricado para seu uso como aditivo alimentar por síntese química. O ácido sórbico é um ácido monocarboxílico. Sua eficácia como conservante e sua segurança fisiológica foram exaustivamente estudadas.

Os sorbatos são aprovados como conservantes alimentícios em quase todos os países do mundo.

Como conservantes, os sorbatos são únicos, tanto com relação a versatilidade, quanto ao largo espectro de microorganismos cujo crescimento inibem, a variedade de produtos alimentícios cujo frescor protegem, e o efeito quase nulo sobre o sabor de alimentos de pouco gosto ou sabor bastante suave. Outra vantagem no seu uso é a seletividade da ação antimicrobiana exercida pelos sorbatos. Tecnicamente, encontra nas células dos microorganismos diversos pontos de ataque, como por exemplo, as enzimas do metabolismo dos carboidratos e do ciclo dos citratos. Ao contrário de seu sal, o sorbato de potássio, o ácido sórbico é dificilmente solúvel em água.

O ácido sórbico e seus sais são fornecidos ao mercado de forma altamente refinada, em pó ou granulado, de cor branca. A forma ácida possui maior poder antimicrobiano e os sais propiciam uma maior solubilidade. Assim, quando usado na forma de sal, a potência quanto a equivalência de peso cai para cerca de 75%, ou

seja, para manter o mesmo poder conservante, serão necessárias quatro partes de sorbato de potássio para substituir três partes de ácido sórbico. Em geral, o ácido sórbico ou o sorbato de potássio são eficazes na maioria dos alimentos em concentrações entre 0,05% e 0,3%.

Mesmo quando usado nas maiores concentrações, o efeito no gosto é quase imperceptível. Em princípio, quanto maior for a concentração, mais tempo o crescimento microbiano será inibido.

Quando a exposição à contaminação microbiana é maior (produto em embalagens frequentemente abertas ou produto que por natureza é mais sensível aos ataques microbianos) é necessário um maior nível de preservação.

Maiores níveis de sorbatos são necessários em produtos de *shelf life* muito longo que possuem um certo teor de umidade ou condições de refrigeração precárias. Em regra geral, maiores níveis de sorbatos são necessários quando o teor em umidade é alto, a temperatura ambiente é quente ou a exposição à contaminação é frequente. Um nível mais baixo é suficiente quando o pH é baixo.

Quando usado em produtos cujo pH é ligeiramente ácido (pH 5,5 a 6,0) os sorbatos são os agentes conservantes mais eficazes contra um amplo espectro de deteriorações por microorganismo; nestes casos, são nitidamente superiores aos benzoatos e propionatos. A eficácia dos sorbatos aumenta com o aumento da acidez.

Acima de um pH 4,0 os sorbatos são mais efetivos do que o benzoato de sódio ou o propionato de sódio ou de cálcio. A pH 2,5 até 3,0 os sorbatos são ainda, de certa forma, mais efetivos do que o benzoato de sódio como inibidor de leveduras e mofos, e duas vezes mais potentes do que os propionatos. Os sorbatos apresentam a maior eficiência quando usados com pH inferior a 6,0. Mesmo assim, funcionam até pH de 6,5, mas são relativamente ineficientes a partir de pH de 7,0 e superiores.

O crescimento de muitos microor-

ganismos é estimulado por temperaturas mornas ou quentes. Conseqüentemente, uma conservação adequada deve levar o fator temperatura em consideração. Um produto alimentício pode ser esterilizado depois de embalado e colocado para distribuição em prateleira, mesmo assim, poderá ainda necessitar de refrigeração e conservante se for usado pelo consumidor mais de uma vez, após aberto. Mesmo nos produtos refrigerados, ainda é aconselhável usar um conservante do tipo sorbato para inibir uma potencial contaminação bacteriana.

No setor dos alimentos processados, os principais campos de aplicação são os cremes e margarinas, os molhos e maioneses, os queijos, os produtos de pesca, os produtos cárneos e embutidos diversos, as conservas e verduras ácidas, os produtos derivados de frutas, os produtos de panificação e confeitaria, e os produtos de baixa caloria (pela maior quantidade de água que costumam conter, há uma tendência natural em decompor-se mais facilmente).

O organismo humano metaboliza o ácido sórbico da mesma forma que os ácidos graxos insaturados (β -oxidação). Esse ácido e seus sais, incluindo o sorbato de cálcio, não apresentam nenhum sinal de toxicidade aguda, subaguda e crônica. Por outro lado, o ácido sórbico apresenta somente baixo potencial alergizante.

Ainda existem outros ácidos alimentícios, tais como os ácidos cítrico, caprílico, málico e fumárico, porém apresentam baixa atividade antimicrobiana e são mais utilizados como flavorizantes.

OS NITRITOS E NITRATOS COMO ADITIVOS ALIMENTÍCIOS

De sódio e de potássio, são especialmente usados em sal de cura em mistura com cloreto de sódio, onde são injetados na forma de solução em pernis, palhetas e outros produtos cárneos. A adição de nitritos e nitratos em carne e derivados está também

associada à obtenção de cor, sabor e textura, além de servir como antioxidante. Reagem com o pigmento da carne, a mioglobina, para formar a cor característica da carne curada (nitromioglobina).

Apesar do perigo de toxicidade pela formação da metahemoglobina

e das nitrosaminas, os nitratos e nitritos são muito importantes para o preparo de produtos curados, porque ajudam a evitar o crescimento do *Clostridium botulinum*, fator importante na segurança de produtos cárneos curados.

Acredita-se que tanto os nitratos como os nitritos possuem ação antimicrobiana. O nitrito não evita a germinação dos esporos (apenas concentrações muito altas inibem a germinação dos esporos), mas evita o crescimento dos esporos germinados, inibindo a multiplicação das células vegetativas. É mais ativo em anaerobiose. O nitrato, por exemplo, é usado na produção do queijo tipo Gouda para prevenir a formação de gás por bactérias que formam ácido butírico.

A maior preocupação quanto ao uso de nitritos vem de possíveis reações das aminas secundárias, que poderiam reagir e formar nitrosaminas.

As nitrosaminas são poderosos agentes carcinógenos e poderiam também ser mutagênicos, bem como teratogênicos. Na realidade, pode se formar quantidades muito pequenas de nitrosaminas em certos produtos



cárneos curados. Esses níveis estão na faixa dos ppm ou ppb e, como os processos analíticos são difíceis, o quadro de ocorrência de nitrosaminas não estão ainda totalmente claro.

Foram encontradas nitrosaminas, especialmente a dimetilnitrosamina, em amostras de carnes curadas, em concentrações de alguns $\mu\text{g}/\text{kg}$ (ppb). As nitrosaminas estão normalmente presentes em alimentos como resultado de determinados métodos de processamento que promovem a sua formação. Um exemplo é a atomização (*spray drying*) do leite. Modificações apropriadas no processo podem reduzir drasticamente os níveis de nitrosaminas.

Ainda são necessárias muitas pesquisas adicionais para estabelecer o por que das nitrosaminas estarem somente presentes em algumas amostras, bem como a importância toxicológica dessas nitrosaminas nesses níveis. De qualquer forma, ainda não se encontrou nenhuma substituição satisfatória para o nitrito na produção de produtos cárneos curados, como presunto e toucinho. O ADI de nitrito foi fixado em 60mg.

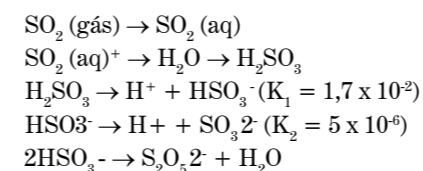
OS SULFITOS

O dióxido de sulfito e os sulfitos foram por muito tempo usados como conservantes; ambos servindo como substância antimicrobiana e como antioxidante. O seu uso como conservante em vinhos data de antes dos tempos romanos. O dióxido de

enxofre é um gás que pode ser usado na forma comprimida, em cilindros. É líquido sob pressão de 3,4 atm e pode ser injetado diretamente em líquidos. Também pode ser usado para preparar soluções em água gelada.

Dissolve-se para formar ácido sulfuroso. Ao invés de soluções de dióxido de enxofre, podem ser usados alguns tipos de sulfitos, porque quando dissolvem em água, todos produzem SO_2 ativo. A Tabela 2 apresenta as fontes de SO_2 e seus respectivos conteúdos de SO_2 ativos.

O sulfito mais amplamente usado é o metabissulfito de potássio. Na prática, um valor de 50% de SO_2 ativo é usado. Quando o dióxido de enxofre é dissolvido em água, formam-se os seguintes íons:



Todas estas formas de enxofre são conhecidas como dióxido de enxofre livre. O íon de bissulfito (HSO_3^-) pode reagir com aldeídos, dextrinas, substâncias pécicas, proteínas, ketones e certos açúcares, para formar compostos adicionais.

O ácido sulfuroso inibe a formação de mofos e o desenvolvimento de bactérias e, em menor escala, de leveduras. A atividade anticéptica do SO_2 é altamente dependente do pH. Quanto mais baixo o pH, maior será a sua ação anticéptica.

A quantidade de SO_2 que pode ser adicionada aos alimentos é limitada

porque a níveis entre 200 e 500ppm, o produto pode desenvolver um cheiro desagradável. O ADI é de 0,7mg/kg de peso corpóreo. Como este limite poderia vir a ser ultrapassado pela ingestão de grandes quantidades de vinho, existem muitos estudos visando a redução de sua utilização na fabricação de vinho. Contudo, embora algum outro componente (como o ácido sórbico e o ácido ascórbico) possa substituir parcialmente o SO_2 , não há nenhuma substituição satisfatória para SO_2 na fabricação de vinho.

O uso de SO_2 não é permitido em alimentos que contêm quantidades significativas de tiamina, porque ele destrói essa vitamina, da mesma forma que pode afetar a cor de concentrados de frutas. Nos Estados Unidos, o nível máximo permitido de SO_2 em vinho é de 350 ppm. O uso de modernas práticas resultou em níveis mais baixos de SO_2 . Em alguns países, é usado em produtos cárneos. É também amplamente usado em frutas secas, a níveis de até 2,000 ppm. Outras aplicações incluem legumes desidratados e produtos à base de batatas desidratadas. Como o SO_2 é altamente volátil e se perde facilmente na atmosfera, os níveis residuais podem ser muito mais baixos do que as quantidades originalmente aplicadas.

AS BACTERIOCINAS

As bacteriocinas são uma categoria especial de conservantes. O termo bacteriocinas designa uma classe de compostos formada por um grupo diverso de proteínas e peptídeos sintetizados por bactérias, com atividade contra outros microorganismos.

A nisina (E234), uma das bacteriocinas mais exploradas e estudadas, é um polipeptídeo antibacteriano produzido por *Lactococcus lactis*. É um peptídeo anfifílico (caracterizado pela presença de regiões hidrofílicas e hidrofóbicas na mesma molécula), cuja atividade resulta da permeabilização de membranas celulares bacterianas, causando refluxo de compostos citoplasmáticos. A nisina foi chamada de antibiótico, mas deve-se evitar o uso deste termo por não ser usado para propósitos terapêuticos em humanos ou animais. Organismos produtores de nisina encontram-se naturalmente no leite. A nisina pode ser usada para ajudar no processo contra organismos gram positivos.

Como sua efetividade diminui com o aumento de cargas bacterianas, é usada para cobrir práticas anti higiênicas.

A nisina é um polipeptídeo com peso molecular de 3,500. Contém alguns aminoácidos sulfurados pouco comuns, tais como a lantionina e o β -metil lantionina. Não contém nenhum aminoácido aromático e é estável ao aquecer.

O uso de nisina como conservante alimentício é aprovado em muitos países, porém com aplicações alimentícias restritas (sem ação sobre as bactérias gram negativas, perda de atividade em torno de $\text{pH} = 4$ e abaixo de 20° e imobilização pelas gorduras e outros compostos alimentícios). É uma das raras bacteriocinas de uso autorizado na indústria alimentícia. Tem atividade antimicrobiana (perforação da membrana citoplásmica) contra a maioria dos microorganismos gram positivos, incluindo bactérias esporuladas anaeróbicas. O uso simultâneo da nisina e do ácido sórbico ou de seus sais permite obter um espectro de ação microbiana bem ampla, quase sem falhas. Essa eficácia ainda é incrementada pela adição de agentes complexantes, tais como os EDTA, os citratos e os fosfatos.

É usada na conservação de alimentos em geral e especialmente em queijos processados. Dependendo da legislação local, pode ser utilizada

TABELA 2 – FONTES DE SO_2 E SEUS RESPECTIVOS CONTEÚDOS DE SO_2 ATIVO

Nome químico	Fórmula	Conteúdo de SO_2 ativo
Dióxido de enxofre	SO_2	100%
Sulfito de sódio, anidro	a_2SO_3	50,82%
Sulfito de sódio, heptahidrato	$\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	25,41%
Hidrogenossulfito de sódio	NaHSO_3	61,56%
Metabissulfito de sódio	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	67,39%
Metabissulfito de potássio	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$	57,63%
Sulfito de cálcio	CaSO_3	64%

Conservação de alimentos

também em queijos frescos com a finalidade de bloquear a fermentação láctica. Na CEE, esse antibiótico com efeitos conservantes é usado de forma muito prudente nos gêneros alimentícios.

A necessidade tecnológica da nisina é somente reconhecida em três categorias de alimentos. Nos queijos afinados e fundidos é autorizado até 12,5mg/kg, em creme coalhada e mascarpone, 10mg/kg, e nos pudins de semolina e tapioca, a razão é de 3mg/kg.

É efetivamente usada na preservação de queijo processado, como também no tratamento pelo calor de alimentos não ácidos e para estender o *shelf life* de leite esterilizado.

Outra substância antibacteriana relacionada é a natamicina (antibiótico com princípio ativo pimáricina). É um polieno antifúngico, isolado pela primeira vez de um filtrado de *Streptomyces natalensis*.

A natamicina é efetiva no controle do crescimento de fungos, bolores e leveduras, mas não tem nenhum efeito em bactérias ou vírus. Em indústrias usando o processo de fermentação, pode ser usada para controlar fungos, bolores e leveduras.

Apresenta baixa solubilidade, podendo ser usada no tratamento de superfície em alimentos. A natamicina é usada na produção de muitas variedades de queijos e em alguns alimentos sólidos, onde a casca ou a película envolvente não é ingerida, como é o caso de queijos duros e embutidos cárneos. Nesses alimentos deve ser observada a dose utilizada e garantido

que o antibiótico não migrará para o interior do alimento. A dosagem máxima permitida é de 5mg/kg, não detectável a 2mm de profundidade, ou seja, ausente na massa.

A pimáricina é usada em aproximadamente 30 países, porém não é recomendada em queijos ou embutidos no Japão.

Na Alemanha seu uso foi sugerido como aditivo em cervejas, vinhos e sucos de frutas, porém a prática não foi implementada porque a substância, ao ser testada, provocava alterações irreversíveis em cepas de leveduras. Os leites fermentados são consumidos em larga escala pela população e também por crianças. Em todo o mundo o uso de aditivos para essa população é bastante rígido e controlado.

A prática de adicionar antibióticos a alimentos “navega contra a maré”. Atualmente, é senso comum a busca por produtos mais saudáveis e o mais natural possíveis, usando-se matérias-primas de fontes seguras, tecnologias adequadas, valorização das boas práticas de manufatura e a cadeia do frio (produtos onde o frio pode substituir o uso de mais um aditivo no alimento). Pelo exposto acima, não se recomenda a adição de natamicina como fungistático em leites fermentados, por ser um antibiótico e a população alvo não deve adquirir resistência a mais um tipo de medicamento.

CONCLUSÃO

A conservação de alimentos é um campo muito estudado e desenvolvido dentro das indústrias. Para aumentar a durabilidade, melhorar a aparência e o sabor dos alimentos, muitas substâncias são adicionadas.



Os aditivos químicos, inicialmente usados para a conservação dos alimentos, assumiram novos papéis. Hoje, por exemplo, são usados para o aprimoramento da aparência, do sabor e do odor.

A ação antimicrobiana dos conservantes baseia-se em efeitos sobre um ou mais dos seguintes componentes/atividades: DNA, membrana plasmática, parede celular, síntese protéica, atividade enzimática, e transporte de nutrientes.

Os conservantes mais utilizados são os ácidos orgânicos, porém os nitritos e nitratos e os sulfitos também são utilizados em menor escala.

Os ácidos orgânicos são compostos que inibem o crescimento tanto de bactérias quanto de fungos; existem relatos sobre a inibição de germinação e do crescimento de esporos de bactérias.

Os sulfitos são mais efetivos contra bactérias do que contra bolores e leveduras.

A maior limitação ao uso dos sulfitos diz respeito a efeitos adversos sobre a saúde, como episódios de asma em indivíduos sensíveis a essa classe de compostos. Segundo a FDA, 1% das pessoas é sensível aos sulfitos; entre os asmáticos, essa proporção aumenta para 5%.

Os nitritos e nitratos têm sua ação antimicrobiana dirigida exclusivamente contra bactérias. O principal objetivo de sua utilização é a inibição do crescimento e a formação de toxinas por *Clostridium botulinum*.

