



República Federativa do Brasil  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria  
e do Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0710024-8 A2**

(22) Data de Depósito: 23/03/2007  
(43) Data da Publicação: 02/08/2011  
(RPI 2117)



(51) *Int.Cl.:*  
A23G 3/34 2006.01  
A23G 3/54 2006.01

(54) Título: **ÁCIDOS POLICARBOXÍLICOS PARCIALMENTE NEUTRALIZADOS PARA COBERTURA ÁCIDA.**

(30) Prioridade Unionista: 29/03/2006 EP 06 111921.0

(73) Titular(es): Purac Biochem B.V.

(72) Inventor(es): Elize Willem Bontenbal

(74) Procurador(es): Dannemann, Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT EP2007052940 de 23/03/2007

(87) Publicação Internacional: WO WO2007/110431 de 04/10/2007

(57) **Resumo:** ÁCIDOS POLICARBOXÍLICOS PARCIALMENTE NEUTRALIZADOS PARA COBERTURA ÁCIDA A presente invenção refere-se a uma composição em pó para cobertura ácida, a qual compreende ácido policarboxílico parcialmente neutralizado selecionado de ácido málico, ácido cítrico, ácido fumárico, ácido adípico e misturas dos mesmos, e pelo menos um dentre um açúcar e edulcorante para produtos de confeitaria. O ácido policarboxílico parcialmente neutralizado aperfeiçoa a estabilidade em termos de migração de ácido para o doce e de absorção de umidade do ambiente. A invenção refere-se adicionalmente a um método para cobertura ácida de produtos de confeitaria usando um ácido policarboxílico parcialmente neutralizado e aos produtos obtidos. Os produtos de confeitaria cobertos com ácido como, por exemplo, doces sólidos e moles da invenção apresentam uma vida útil aperfeiçoada. A presente invenção também resulta em produtos de confeitaria cobertos com ácido com sabor ácido sentido imediatamente e de uma intensidade constante ao ser levado à boca e digerido. Doces moles como, por exemplo, doces à base de gelatina ou de amido com uma cobertura ácida de acordo com a invenção apresentam um perfil ácido muito estável na superfície dos doces cobertos com ácido, uma vez que migração de ácido para o doce mole é reduzida ou mesmo impedida.



PI0710024-8

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**ÁCIDOS POLICARBOXÍLICOS PARCIALMENTE NEUTRALIZADOS PARA COBERTURA ÁCIDA**".

A presente invenção refere-se a uma composição para cobertura ácida de produtos de confeitaria que compreende um ácido policarboxílico parcialmente neutralizado selecionado de ácido málico, ácido cítrico, ácido fumárico e/ou ácido adípico, e a um método para essa cobertura ácida de produtos de confeitaria. Adicionalmente, a invenção compreende os produtos de confeitaria com uma cobertura ácida que compreende esse ácido policarboxílico parcialmente neutralizado.

Cobertura de produtos de confeitaria consiste em levar cristais finos (a cobertura) a aderir à superfície dos produtos de confeitaria mediante umedecimento desses produtos antecipadamente com vapor relativamente seco ou com uma solução quente de um agente de adesão tal como, por exemplo, goma arábica ou um xarope de carboidrato, conforme descrito em US 5.527.542.

Os produtos úmidos são então contatados com a mistura para cobertura. Esse contato pode ser feito de várias maneiras como descrito no estado da técnica. Um exemplo é um recipiente rotativo em que os produtos de confeitaria são misturados com a composição de cobertura. Outro processo geralmente aplicado é pulverizar ou borrifar a composição de cobertura sobre os doces úmidos. Os doces cobertos são subseqüentemente secados. Isso pode ser realizado de várias maneiras como sabido daquele habilitado no estado da técnica.

Produtos de confeitaria que são muito adequados para cobertura são, por exemplo, doces sólidos tais como pirulitos e doces moles à base de gelatina ou à base de amido. Adicionalmente, gomas mastigáveis, caramelos (*toffees*), confeitos e similares podem também ser usados em aplicações de cobertura ácida.

Em geral, o estado da técnica refere-se a cobertura de açúcar e/ou cobertura ácida. Cobertura de açúcar refere-se a aplicação de uma cobertura de açúcar em produtos de confeitaria em que essa cobertura de

açúcar não necessariamente compreende acidulantes em contraste com composições para cobertura ácida.

O principal objetivo de um processo de cobertura ácida é proporcionar produtos de confeitaria tais como doces que apresentam um sabor ácido instantâneo quando levado à boca. Adicionalmente, esse sabor ácido deverá permanecer sob uma intensidade constante durante a digestão dos doces. O sabor ácido pode ser gerado mediante uso de composições para cobertura ácida que compreendem acidulantes tais como, por exemplo, ácido cítrico, ácido málico, ácido láctico, ácido fumárico, ácido adípico e ácido tartárico. Esses ácidos são ácidos alimentícios bem conhecidos usados em confeitaria para vários fins. Ácido málico, ácido cítrico, ácido láctico e ácido fumárico são aplicados para fins de cobertura ácida.

Quando usados para cobertura ácida, esses ácidos são em geral aplicados diretamente na forma ácida. O ácido em forma de pó é então misturado com cristais de açúcar a fim de criar uma composição de cobertura. Uma alternativa comumente conhecida é usar ácidos revestidos ou encapsulados como descrito *in*, por exemplo, US 2002/0122842, que se refere-se a aplicações em gomas de mascar.

Os ácidos alimentícios poderão ser revestidos com uma camada de gordura ou amido ou com uma composição de óleo, aos o que os produtos revestidos são misturados com os outros componentes da cobertura ácida.

A aplicação dos ácidos sob forma livre ou sob forma revestida/encapsulado apresenta, entretanto, diversas desvantagens.

Ácidos tais como ácido cítrico, ácido málico e ácido láctico são higroscópicos. Devido a essa absorção de umidade, aplicação direta desses ácidos em sua forma ácida para doces cobertos com ácido resultará em doces pegajosos e com aspecto molhado sem atrativo com reduzido sabor ácido.

Adicionalmente, doces moles, como por exemplo doces à base de gelatina ou de amido, contêm até cerca de 10% de água. Conseqüentemente, os ácidos higroscópicos migrarão parcialmente para os doces resultando em uma menor concentração de ácido na superfície do doce e levan-

do a uma perda na intensidade do sabor ácido diretamente sentido ao introduzir o doce na boca.

Aplicação de ácidos orgânicos revestidos ou encapsulados em cobertura ácida resolve os problemas acima descritos de absorção de umidade e de migração de ácido, na medida em que o revestimento formaria  
5 uma barreira em torno do ácido higroscópico. WO 2004/012534 descreve ácido láctico cristalino revestido ou encapsulado. Esse ácido láctico revestido segue-se a ácido málico revestido freqüentemente usado em aplicações de cobertura ácida.

10 O estado da técnica descreve vários tipos de revestimento ou encapsulação. Gorduras, amidos ou outros carboidratos são freqüentemente usados como camadas de revestimento ou de encapsulação em aplicações de confeitaria. US 2002/0122842 descreve o revestimento ou encapsulação  
15 ou ácidos por acetato de polivinila, que é um polímero sintético semelhante a borracha, para aplicações em gomas de mascar.

Ácidos revestidos ou encapsulados apresentam, contudo, a desvantagem de que não há liberação instantânea ou imediata de ácido na superfície do doce coberto com ácido quando se leva o doce à boca, uma vez que um tempo prolongado é exigido para dissolver primeiro a camada de  
20 revestimento ou de encapsulação. Esses agentes de revestimento ou de encapsulação usados adicionalmente com freqüência influenciam negativamente gosto e/ou textura da cobertura ou do próprio doce. Outra desvantagem é que a camada de revestimento ou de encapsulação com freqüência é parcialmente destruída no processo de mistura do açúcar com os ácidos re-  
25 vestidos para formar a composição para cobertura ácida. Conseqüentemente, o revestimento perde sua funcionalidade.

Além disso, o processo de revestimento ou encapsulação de ácidos é complexo e exige materiais auxiliares adicionais e equipamento caro como, por exemplo, secadores por pulverização ou extrusores. Como resultado, ácidos revestidos e encapsulados são relativamente dispendiosos para  
30 uso em aplicações de cobertura ácida.

A presente invenção proporciona uma solução para os proble-

mas acima mencionados. A invenção eleva significativamente a vida útil de produtos de confeitaria cobertos com ácido. A presente invenção também resulta em produtos de confeitaria cobertos com ácido com um sabor ácido sentido imediatamente e de uma intensidade constante ao ser levado à boca e digerido. Esses produtos não contêm quaisquer agentes de revestimento ou de encapsulação que influenciem gosto ou textura e sejam caros. A presente invenção resulta adicionalmente em doces moles como, por exemplo, doces à base de gelatina ou de amido com um perfil ácido estável constante na superfície dos doces cobertos com ácido.

10 Até aqui, a presente invenção refere-se a uma composição em pó para cobertura ácida que compreende ácido policarboxílico parcialmente neutralizado e pelo menos um dentre um açúcar e edulcorante.

A expressão "ácido policarboxílico parcialmente neutralizado" significa que no ácido policarboxílico pelo menos um grupo ácido carboxílico é neutralizado e que pelo menos um grupo ácido carboxílico está na forma de ácido livre. Esse grupo ácido carboxílico neutralizado está na forma de sal. Um exemplo desse sal é o monossal de ácido málico tal como, por exemplo, hidrogenomalato de sódio, daqui por diante também referido como malato monossódico.

20 Assim, um ácido policarboxílico parcialmente neutralizado pode também ser um ácido com diversos grupos carboxílicos dos quais um ou mais grupos são neutralizados. Um exemplo são os mono e dissais de ácido cítrico: por exemplo, diidrogenocitrato de sódio (também referido como citrato monossódico) apresenta um grupo carboxílico neutralizado e hidrogenocitrato dissódico (também referido como citrato dissódico) apresenta dois grupos carboxílicos neutralizados.

30 O(s) cátion(s) no ácido policarboxílico parcialmente neutralizado de acordo com a invenção, tais como, por exemplo, os mono e dissais de ácido málico e ácido cítrico acima mencionados, não se limita(m) a sódio, mas poderá(ão) também ser, por exemplo, potássio ou outro metal alcalino ou poderá(ão) ser um cátion divalente (por exemplo, cálcio ou magnésio) ou trivalente.

Quando são usados cátions divalentes ou trivalentes, respectivamente dois e três grupos carboxílicos são neutralizados por um cátion.

Verifica-se que um ácido parcialmente neutralizado apresenta diversas funcionalidades: o(s) grupo(s) ácido(s) proporciona(m) um sabor ácido por um lado e, por outro, o ácido torna-se mais estável com respeito a migração de ácido e absorção de umidade devido à presença desse(s) grupo(s) ácido(s) neutralizado(s). Essa combinação de funcionalidades torna o ácido muito adequado para uso em cobertura ácida de produtos de confeitaria. Como resultado, também se verificou que uma composição para cobertura ácida que compreende esse ácido policarboxílico parcialmente neutralizado é mais estável ao mesmo tempo em que proporciona a desejada sensação de sabor ácido.

Neutralização completa do ácido policarboxílico é possível. No estado da técnica, faz-se uso freqüentemente de, por exemplo, citrato de sódio. Como é comumente sabido, citrato de sódio é usado para referir-se ao ácido cítrico completamente neutralizado, isto é, tricitrato de sódio, e, assim, não a ácido cítrico parcialmente neutralizado. Neutralização completa não proporcionará a dupla funcionalidade que é obtida com um ácido policarboxílico parcialmente neutralizado. A saliva ligeiramente ácida na boca será capaz de doar os prótons ácidos necessários a neutralização inversa e formar grupos ácidos de extremidade, resultando em uma sensação de sabor ácido na boca, mas isso levará um tempo prolongado. Dependendo do ácido policarboxílico neutralizado, isso poderá em alguns casos levar mesmo mais tempo do que o tempo real necessário para digestão. O sabor ácido instantâneo desejado introduzido por um ácido policarboxílico parcialmente neutralizado não será assim obtido.

JP 05-097664 descreve uma composição de xarope seca que compreende ácido clorídrico *BIFEMERAN*®, uma cera, um agente de revestimento de natureza insolúvel em água e um corretivo. O corretivo poderá ser, por exemplo, citrato de sódio, tartrato de sódio, hidrogenotartrato de potássio e hidrogenossuccinato de sódio ou dissuccinato de sódio. Tanto o hidrogenotartrato de potássio quanto o hidrogenossuccinato de sódio são áci-

dos carboxílicos parcialmente neutralizados. O corretivo é usado juntamente com outros componentes tal como, por exemplo, manitol para mascarar o amargo do ácido clorídrico *BIFEMERAN*<sup>®</sup>, que é um agente de melhoria da manifestação de natureza neurológica de vasos sanguíneos cerebrais. Esse agente é misturado com o corretivo e manitol para formar um pó que é subseqüentemente revestido com uma cera e o agente de revestimento insolúvel em água.

Na presente invenção o ácido policarboxílico parcialmente neutralizado é selecionado de ácido málico, ácido cítrico, ácido fumárico, ácido adípico e misturas dos mesmos. Verificou-se que ácidos acima mencionados em sua forma parcialmente neutralizada apresentam perfis de sabor característicos muito adequados para aplicação em cobertura ácida de produtos de confeitaria. Adicionalmente, verifica-se que uma composição de ácido que compreende um ou diversos ácidos parcialmente neutralizados acima mencionados é muito estável em termos de higroscopicidade e migração de ácido.

Exemplos de ácidos policarboxílicos parcialmente neutralizados acima mencionados são os mono e dissais de ácido málico e ácido cítrico.

Uma modalidade preferida da presente invenção é uma composição em pó para cobertura ácida que compreende ácido málico parcialmente neutralizado tal como, por exemplo, malato monossódico ou malato monopotássico. Verificou-se que essa composição apresenta um sabor ácido muito aceitável e uma excelente estabilidade. Sorção de Vapor Dinâmico (SVD) demonstrou que uma composição que compreende um monossal alcalino de ácido málico does não mostra qualquer absorção de umidade do ambiente. Experimentou-se permanecer constante o sabor ácido mesmo após três meses e seis meses de armazenamento.

Além do monossal de ácido málico, o mono ou dissal de ácido cítrico, particularmente os sais de sódio e de potássio, e a composição para cobertura ácida que compreende os monos e dissais mostraram uma eficácia muito estável em termos de absorção de umidade e migração de ácido, resultando em um perfil de sabor constante.

A composição para cobertura ácida de acordo com a invenção poderá adicionalmente compreender ácido láctico ou um sal de lactato e/ou uma combinação destes. O ácido láctico poderá estar presente como ácido láctico cristalino ou líquido encapsulado ou como ácido láctico sobre um veículo de lactato. Esse último produto é comercialmente disponível como *PURAC Powder*<sup>®</sup>55 ou *PURAC Powder*<sup>®</sup>60 (daqui por diante referido, respectivamente, como PP55 e PP60).

Ácido láctico cristalino e PP55 ou PP60 apresentam um sabor ácido imediatamente sentido mais intenso do que o monossal de ácido málico, mas esse sabor ácido não é experimentado como sendo "de longa duração" como o do monossal de ácido málico. Verificou-se que uma composição para cobertura ácida que compreende monossal de ácido málico em combinação com ácido láctico ou PP55 ou PP60 proporciona um sabor ácido imediato e intenso com um efeito prolongado.

Bons resultados com relação à sensação de sabor foram adicionalmente verificados na aplicação de uma composição para cobertura ácida compreendendo uma combinação de um monossal de ácido málico com ácido málico e/ou ácido fumárico revestidos. Verificou-se que ácido málico e ácido fumárico revestidos em combinação com monossal de ácido málico proporcionam uma sensação de sabor desejada muito característica. O mesmo se aplica à composição acima descrita compreendendo adicionalmente ácido láctico e/ou P55 e/ou PP60. Além do ácido policarboxílico parcialmente neutralizado e outros componentes acima mencionados de acordo com a invenção, todos os ingredientes convencionais usados na cobertura de produtos alimentícios poderão estar presentes na composição de cobertura.

Dependendo dos produtos de confeitaria utilizados para cobertura ácida, a razão sob base ponderal de açúcar para ácido na composição para cobertura ácida poderá variar de 99:1 a 55:45. Preferida é uma composição de cobertura com um teor de ácido total que varia de 3 a 20% em peso na composição total de cobertura e mais preferido é um teor entre 5 e 12% em peso de ácido total na composição de cobertura. Variação no teor de

ácido total no tipo de ácidos usados é naturalmente dependente do perfil e intensidade de sabor ácido desejados. Cada ácido possui sua própria intensidade e aroma característico.

O açúcar usado poderá ser açúcar regular como comumente utilizado em confeitaria, mas poderá também incluir o uso de edulcorantes como, por exemplo, polióis (xilitol, maltitol, etc.) ou aspartame. O termo "açúcar" significa aqui qualquer mono e diaçúcar que é comumente usado como agente de edulcoração. A quantidade de açúcar e/ou edulcorante é de 5 a 99% em peso da composição. Frequentemente, açúcar é usado com um tamanho de partículas entre 200 e 500 microns. Os outros componentes na composição de cobertura como, por exemplo, os ácidos apresentarão um tamanho de partículas similares a fim de impedir segregação na composição de cobertura. A composição em pó, portanto, apresenta um tamanho de partículas médio de 200 a 500 microns, preferencialmente de 250 a 400 microns.

Adicionalmente, agentes com uma funcionalidade específica poderão ser adicionados à composição de cobertura de açúcar como, por exemplo, agentes de coloração ou agentes que influenciam o sabor, agentes de conservação, agentes de fortificação dos alimentos ou agentes de aderência para melhor aderência da composição de cobertura ao doce.

A presente invenção refere-se adicionalmente a um método para cobertura ácida de produtos de confeitaria no qual os produtos são contatados com uma solução quente que compreende vapor seco e/ou um agente de aderência, após o que esses produtos úmidos são contatados com um composição para cobertura ácida conforme descrito acima.

Verificou-se que o método de cobertura ácida de acordo com a invenção é mais adequado para aplicação sobre doces sólidos ou moles. Exemplos de doces sólidos adequados são pirulitos e outros doces, mas também goma de mascar é incluída.

Exemplos de doces moles são *wine gums*, *sour worms*, *apple rings* ou pêssegos e *marshmallows*, mas também caramelos e confeitos são incluídos.

Os doces sólidos obtidos via o método de cobertura ácida da presente invenção demonstram apresentar significativamente um aumento de vida útil. Após três e também após seis meses de armazenagem, os doces não mostraram perda significativa de sabor ácido ao mesmo tempo em que a aparência dos doces permaneceram também aceitáveis.

Verificou-se também que os doces moles e especialmente doces moles à base de gelatina e doces moles à base de amido apresentam uma elevação de vida útil. Os doces não mostraram migração de ácido da superfície dos doces para o núcleo dos doces e a sensação de sabor ácido permaneceu constante por três e mesmo seis meses de armazenamento.

Os exemplos não-limitativos ilustram a invenção.

#### Experimento I

A migração de ácido em doces moles é qualitativamente simulada mediante medição da migração de ácido com o tempo em um gel à base de gelatina sobre o qual uma cobertura ácida é borrifada.

Géis foram produzidos dissolvendo 84 gramas de gelatina (Florescência 250) em 156 gramas de água em um banho-maria a 80° C. Uma mistura de 342 gramas de açúcar e 512,4 gramas de xarope de glicose 42DE foi adicionada a 105,6 gramas de água e misturada em um recipiente sobre uma chapa quente a 116°C. Após mistura, esta foi deixada resfriar a 80°C.

Essa mistura foi adicionada à solução de gelatina e, após mistura, 0,6 grama de indicador vermelho de metila foi adicionado e a mistura foi continuada.

Cerca de 50 gramas da mistura resultante foram colocados em um tubo de vidro (Ø 3 cm), após o que o tubo foi selado com uma tampa e a mistura deixada secar por 1 dia a temperatura ambiente.

Após um dia, 0,4 grama de uma mistura para cobertura ácida foi borrifado sobre os géis. Misturas de cobertura ácida das seguintes composições foram usadas:

1. *PURAC Powder*<sup>®</sup> 55 (PP55) da *PURAC Biochem B.V.*
2. Hidrogenomalato de sódio (daqui por diante referido

como malato monossódico (MSM) ou monomalato de sódio).

3. Ácido málico a 95% encapsulado (EMA) da *Balchem*, S-121. O revestimento consiste em óleo vegetal parcialmente hidrogenado.
4. PP55 + Ácido málico encapsulado (razão sob base ponderal 50:50).
- 5 5. Malato monossódico + Ácido fumárico (*Acros*, MA&-019) (sob razão sob base ponderal 50:50).
6. Ácido cítrico a 95% encapsulado (ECA) da *Balchem*, S-167.
- 10 7. PP55 + Ácido cítrico encapsulado (razão sob base ponderal 50:50).
8. Ácido cítrico revestido (CCA) da *Raps*, S-201. O revestimento consiste em maltodextrina e goma guar.

O malato monossódico foi produzido via cristalização como segue: em um béquer de 5 L, 1,08 kg de ácido málico (da *Merck*, 383) e 1,04 kg de água desmineralizada foram misturados utilizando um agitador mecânico (IKA Rw20) seguidos de adição de 642 g de uma solução de hidróxido de sódio a 50%. A temperatura elevou-se a cerca de 70° C. A solução resultante foi deixada resfriar até a temperatura ambiente.

20 Após resfriamento, a suspensão resultante foi centrifugada. Os cristais foram secados sob ar a 60°C.

Após borriço, as composições para cobertura ácida (*in duplo*) sobre os géis, os tubos foram fechados com tampas de borracha. Os géis cobertos com ácido foram armazenados a 20°C/60% UR [= Umidade Relativa] e a 35°C/70% UR.

A migração de ácido foi acompanhada por observação visual da mudança de cor do indicador vermelho de metila presente nos géis de amarelo (sob alto pH) para vermelho (sob baixo pH). Essa migração foi acompanhada durante um par de dias de armazenamento dos géis sob diferentes condições de armazenagem e os resultados são mostrados na Tabela 1.1 e Tabela 1.2. Os resultados são a média de amostras em duplicata.

**Tabela 1.1:** Migração de ácido (mm) em géis de gelatina ( $A_w$  (Atividade em água a 20°C) do gel é de 0,74; condições de armazenamento, 20°C/60% (UR))

Composição para cobertura ácida	Migração em mm após tempo em dias				
	0	4	11	17	23
PP55	0	0	1,5	2	2,5
Malato monossódico	0	0	0	0	0
Ácido málico encaps.	0	0	0	0	0
PP55 + Ácido málico encaps.	0	0	1,5	1,5	2
Malato monossódico + Ácido fumárico	0	0	0	0	0
Ácido cítrico encaps.	0	0	0	0	0
PP55 + Ácido cítrico encaps.	0	0	0,5	1	1,5
Ácido cítrico revestido	0	0	0	1	2

Os resultados mostram que uma cobertura ácida que compreende malato monossódico ou uma mistura de malato monossódico com ácido fumárico é muito estável a 20°C / 60% UR. Não há migração notável do ácido parcialmente neutralizado para as gelatinas. Em contraste, uma nítida migração relativa é observada das coberturas ácidas que compreendem PP55 ou ácido cítrico revestido.

**Tabela 1.3:** Migração de ácido (mm) em géis de gelatina ( $A_w$  do gel, 0,74; condições de armazenamento, 35°C/70% UR)

Composição para cobertura ácida	Migração em mm após tempo em dias				
	0	4	11	17	23
PP55	0	2	4	5	6
Malato monossódico	0	0	0	0	0
Ácido málico encaps.	0	1,5	2	3	4
PP55 + Ácido málico encaps.	0	2	3	4,5	6
Malato monossódico + ácido fumárico	0	0	0	0	0
Ácido cítrico encaps.	0	0	0,5	1	1
PP55 + Ácido cítrico encaps.	0	0	2	2,5	4
Ácido cítrico revestido	0	0	2	2,5	3,5

Os resultados mostram que em um ambiente com maior umidade relativa e com uma temperatura mais alta (35°C; 70% UR), para todas as

composições para cobertura ácida, observa-se uma migração dos componentes da cobertura ácida nos géis, exceto para a composição para cobertura ácida que consiste em malato monossódico ou de uma mistura de malato monossódico com ácido fumárico. O gel coberto com ácido que compreende ácido cítrico encapsulado mostra uma migração de ácido relativamente baixa.

### Experimento II

A estabilidade de malato monossódico e a influência estabilizante de malato monossódico em uma mistura para cobertura ácida que adicionalmente compreende um ácido higroscópico tal como ácido láctico são demonstradas no experimento seguinte dirigido à migração de ácidos higroscópicos em doces moles.

Da mesma maneira que no primeiro experimento, foram produzidos géis à base de gelatina.

No alto do géis, 0,25 grama de uma composição para cobertura ácida foi borrifado. A composição para cobertura ácida consiste em *PURAC Powder*<sup>®</sup> 55 e malato monossódico, a qual foi produzida de maneira similar como descrito no experimento I. Duas diferentes razões sob base ponderal foram usadas: uma razão de 70/30% em peso de PP55/malato monossódico e outra de razão 50:50.

Os tubos com os géis cobertos com ácido foram fechados com tampas de borracha e armazenados a 20°C/60% UR e a 35°C/70% UR.

As Tabelas abaixo mostram a migração de ácido nos géis à base de gelatina após armazenamento. Os resultados são a média de amostras em duplicata.

Tabela 2.1: Migração de ácido em géis à base de gelatina ( $A_w$  (Atividade em água a 20°C) dos géis 0,764; condições de armazenamento, 20°C/60% UR)

Ácido	Migração em mm após tempo em dias						
	0	3	6	9	12	16	21
PP55	0	0,0	1,0	2,5	2,3	2,5	2,5
Malato monossódico	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Razão 70:30	0	0,0	1,0	1,8	1,8	2,3	2,3
Razão 50:50	0	0,0	0,0	1,0	1,0	1,3	1,3

Tabela 2.2: Migração de ácido em géis à base de gelatina ( $A_w$  do gel, 0,764; condições de armazenamento, 35°C/70% UR)

Ácido	Migração em mm após tempo em dias						
	0	3	6	9	12	16	21
PP55	0	2	2	4	3,5	4	5,5
Malato monossódico	0	0	0	0	0	0	0
70:30	0	0	2	2	2,75	3	3,25
50:50	0	0	0	3	2,25	3	3

Os resultados demonstram a alta higroscopicidade de PP55 em contraste com a estabilidade da cobertura ácida que compreende 100% de malato monossódico. A migração dos ácidos para os géis pode ser diminuída por adição de malato monossódico à cobertura ácida como é demonstrado pelo menor grau de migração que foi medido.

### Experimento III

A estabilidade de malato monossódico com relação à absorção de umidade do ambiente e a influência estabilizante de malato monossódico em uma mistura para cobertura ácida que adicionalmente compreende um ácido higroscópico tal como ácido láctico foram também medidas usando a técnica comumente conhecida de Sorção de Vapor Dinâmico (SVD).

A Tabela 3.1 abaixo mostra a composição das misturas que foram analisadas.

Foram usados *PURAC Powder*<sup>®</sup> 55 (PP55) e *PURAC Powder*<sup>®</sup> 60 (PP60) da *PURAC Biochem BV* e malato monossódico tal como produzido de maneira similar àquela descrita no Experimento I.

Tabela 3.1. Amostras de composição (as porcentagens são baseadas em peso)

Amostra	PP60 (%) em peso)	PP55 (% em peso)	Malato monossódico (% em peso)
1	-	-	100
2	50	-	50
3	-	50	50
4	70	-	30
5	30	-	70

Tabela 3.2. mostra os resultados. Os resultados na parte de "sorção" da curva de SVD demonstra que malato monossódico é muito estável: ele não absorve água de modo algum.

5 Demonstra-se também que com uma maior concentração de malato monossódico presente na mistura para cobertura ácida que compreende adicionalmente um ácido higroscópico, a estabilidade da mistura eleva-se resultando em uma diminuição da taxa e quantidade de absorção de umidade. A presença de malato monossódico influencia, assim, positivamente a vida útil de doces sólidos e moles com respeito tanto à aparência do doce  
10 quanto à sensação de sabor desse doce.

Tabela 3.2 Resultados da análise por SVD

UR (%)	Alteração de massa amostra 1 (%)	Alteração de massa amostra 2 (%)	Alteração de massa amostra 3 (%)	Alteração de massa amostra 4 (%)	Alteração de massa amostra 5 (%)
Experimento de partida (parte de sorção)	0,0	0,7	0,2	0,7	1,6
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
10	0,0	0,2	0,0	0,2	0,0
20	0,0	0,2	0,0	0,3	0,1
30	0,0	0,3	0,0	0,6	0,2
40	0,0	0,6	0,0	0,9	0,3
50	-0,1	0,9	0,1	1,4	0,4
60	-0,1	1,4	0,1	2,0	0,7
70	-0,2	2,5	0,4	3,7	1,7
80	-0,1	23,9	12,7	31,2	16,2
90	-0,1	56,3	52,5	69,3	42,7

#### Experimento IV

15 Doces moles cobertos com ácido que compreendem malato monossódico ou malato monossódico em combinação com PP55 foram analisados quanto a sabor por meio de um júri de análise de sabor. Dois tipos

diferentes de doces moles foram cobertos com ácido: doces à base de amido e doces à base de gelatina. Os doces à base de amido foram cobertos com 8,2% e 40% em peso de pó de ácido em uma composição para cobertura ácida compreendendo açúcar adicional. A composição de cobertura ácida para os doces à base de gelatina compreendidos de 8,2% em peso de ácido.

Parte dos doces foi armazenada em um *freezer* diretamente após conclusão do processo de cobertura ácida ( $t = 0$ ). Os outros doces foram armazenados por três meses. Os doces moles com 8,2% em peso de ácido na mistura para cobertura foram mantidos três meses adicionais em armazenamento.

Foram usados os seguintes materiais:

- Malato monossódico (MMS.); produto é obtido de acordo com um método descrito abaixo usando ácido málico (da *Chemproha/Brenntag*, em forma de cristais) e 50% de hidróxido de sódio (da *Chemproha/Brenntag*) e água desmineralizada

- *PURAC Powder® 55* da *PURAC Biochem BV* (PP55)
- Doce mole à base de gelatina
- Doce mole à base de amido
- Açúcar de cobertura e açúcar extrafino

O malato monossódico foi produzido via cristalização conforme descrito abaixo:

90 kg de ácido málico foram adicionados a 86 kg de água desmineralizada em um misturador a uma temperatura de 20 a 30°C enquanto se agitava a solução. Um pouco de vapor foi usado para dissolver todo o ácido málico. Cerca de 53,7% em peso de solução de hidróxido de sódio foram adicionados no misturador. A temperatura elevou-se para cerca de 80°C. A solução foi deixada resfriar da noite para o dia até a temperatura ambiente, durante o que cristais de malato monossódico foram formados. Os cristais foram separados do líquido-mãe por meio de centrífuga e subsequentemente secados por aproximadamente três horas em um forno a 60°C.

Os doces moles foram cobertos com ácido de acordo com um

processo de cobertura ácida comumente conhecido, no qual vapor seco foi utilizado para umedecer os doces antes de pulverizar a composição para cobertura ácida sobre os doces. Quantidades iguais de 'açúcar extrafino' e 'açúcar para cobertura' são usados. As composições para cobertura ácida compreenderam adicionalmente as seguintes diferentes razões sob base ponderal de malato monossódico e *PURAC Powder*® 55 (P55):

1. 100% em peso de PP55
2. 70:30% em peso de PP55 : malato monossódico
3. 50:50% em peso de PP55 : malato monossódico
- 10 4. 30:70% em peso de PP55 : malato monossódico
5. 100% em peso de malato monossódico

Diretamente após produção, parte dos doces foi congelada a fim de impedir ou parar qualquer migração de ácido e apresentar uma referência representativa em  $t = 0$ . Os outros doces foram armazenados a temperatura ambiente em um saco fechado.

Os doces foram testados quanto a sabor por jurados treinados nos mesmos sabores básicos em água. Os doces em  $t = 0$  foram comparados em sabor com os doces após três meses de armazenamento ( $t = 3$ ) e após seis meses de armazenamento ( $t = 6$ ). O *software Compusense*, que é uma ferramenta muito comumente usada para avaliações sensoriais como é sabido daquele habilitado no estado da técnica, foi usado para realizar o teste e to analisar os resultados. O sabor é expresso em valores de classificação de 1 (mínimo) a 5 (máximo) de acidez para os doces que foram armazenados por três meses e classificação de 0 (não ácido) a 10 (muito ácido) para os doces que foram armazenados durante seis meses.

A Tabela 4.1 mostra os resultados da média da diferença observada no sabor dos doces em  $t = 0$  e dos doces após três meses de armazenagem. A Coluna 2 da Tabela mostra a razão sob base ponderal de PP55 para malato monossódico (MMS) que foi usada na cobertura ácida dos doces. A Coluna 3 apresenta o número de jurados que selecionaram os doces "frescos" em  $t = 0$  como sendo os doces de gosto mais ácido em comparação com os doces que foram armazenados por três meses.

Tabela 4.1: Teste de comparação de sabor de doces em  $t = 0$  versus doces com 'idade' de  $t = 3$  meses

Tipo de doce	PP55: MSM	Nº de jurados $t = 0$ mais ácido
<i>Sour worms</i> , 8,2% de ácido na cobertura	100:0	10 de 11
	70:30	9 de 9
	50:50	11 de 11
	30:70	6 de 9
	0:100	6 de 11
<i>Sour Jacks</i> , 8,2% de ácido na cobertura	100:0	10 de 11
	70:30	10 de 10
	50:50	8 de 11
	30:70	8 de 10
	0:100	5 de 11

Como se pode observar na Tabela acima, os doces cobertos com ácido que compreendem somente PP55 como componente ácido são experimentados pela maioria dos jurados como apresentando um sabor ácido menos significativo após três meses de armazenamento em comparação com os mesmos doces em  $t = 0$ . A explicação pode ser encontrada na umidade que é extraída pelo ácido láctico higroscópico de PP55 e que apresenta conseqüentemente um efeito de diluição com relação ao sabor ácido dos doces.

No caso de doces com somente malato monossódico como componente ácido na composição para cobertura ácida, menos jurados acharam os doces em  $t = 0$  mais ácidos do que os doces que foram armazenados por três meses. Aparentemente, a presença de malato monossódico na cobertura ácida impede ou estabiliza a absorção de umidade do ambiente e, desse modo, a sensação de sabor é mantida comparável, após três meses de armazenagem, ao sabor dos doces frescos em  $t = 0$ .

A Tabela 4.2 mostra os resultados da média da diferença observada no sabor dos doces frescos em  $t = 0$  e dos doces após seis meses de armazenamento.

Tabela 4.2: Resultados de teste de sabor de doces em  $t = 0$  versus doces

com 'idade' de t = 6 meses

Tipo de doce	PP55: MSM.	Os jurados sele- cionaram t = 0 como mais ácido	Valor em escala em t = 0	Valor em escala em t = 6
<i>Sour worms</i> , 8,2% de ácido na cobertura	100: 0	8 de 8	8,6	5,5
	70: 30	9 de 11	6,6	4,7
	50:50	8 de 8	6,7	3,1
	30: 70	9 de 10	6,4	4,6
	0: 100	5 de 8	6	5,5
<i>Sour Jacks</i> , 8,2% de ácido na cobertura	100: 0	9 de 10	7,2	4,6
	70: 30	9 de 9	7,1	3,8
	50:50	8 de 8	6,7	3,8
	30: 70	9 de 9	6,2	4,6
	0: 100	6 de 10	5,1	4,6

Os resultados mostram que os doces que compreendem ácido láctico na forma de PP55 na cobertura ácida perdem significativamente seu sabor ácido após seis meses de armazenamento. A presença de malato monossódico é capaz muito melhor de impedir essa perda de sabor e mostra um efeito estabilizante quando se observa os abor em uma escala de classificação de 0 a 10. Esse classificação mostra um redução de diferença no sabor entre os doces frescos e os doces armazenados na medida em que haja mais malato monossódico presente na cobertura ácida. Em contraste, os doces com uma cobertura ácida que compreende açúcar e somente ma-  
10 de armazenamento em comparação com os doces frescos.

## REIVINDICAÇÕES

1. Composição em pó para cobertura ácida que compreende ácido policarboxílico parcialmente neutralizado selecionado de ácido málico, ácido cítrico, ácido fumárico, ácido adípico e misturas dos mesmos, e pelo menos um dentre um açúcar e edulcorante.  
5
2. Composição, de acordo com a reivindicação 1, a qual compreende 1 a 45% em peso de um ácido policarboxílico parcialmente neutralizado, na qual a razão ponderal açúcar e/ou edulcorante : ácido é de 99:1 a 55:45.
- 10 3. Composição, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, na qual a quantidade de açúcar e/ou edulcorante é de 5 a 99% em peso da composição.
- 15 4. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, na qual o ácido policarboxílico parcialmente neutralizado é hidrogenomalato de potássio ou sódio ou um mono ou dissal de ácido cítrico.
5. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, a qual compreende adicionalmente ácido láctico e/ou lactato de cálcio.
- 20 6. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, a qual compreende adicionalmente ácido fumárico e/ou ácido málico revestido.
- 25 7. Método para cobertura ácida de produtos de confeitaria, no qual os produtos são contactados com vapor seco ou uma solução quente de um agente de aderência, após o que os produtos úmidos são contactados com a composição para cobertura ácida de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-7.
- 30 8. Produtos de confeitaria cobertos com ácido, os quais apresentam uma cobertura ácida que compreende a composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-7.
9. Produtos de confeitaria cobertos com ácido, de acordo com a reivindicação 9, produtos de confeitaria estes que são doces sólidos ou moles.

**RESUMO**

Patente de Invenção: "**ÁCIDOS POLICARBOXÍLICOS PARCIALMENTE NEUTRALIZADOS PARA COBERTURA ÁCIDA**".

A presente invenção refere-se a uma composição em pó para  
5 cobertura ácida, a qual compreende ácido policarboxílico parcialmente neu-  
tralizado selecionado de ácido málico, ácido cítrico, ácido fumárico, ácido  
adípico e misturas dos mesmos, e pelo menos um dentre um açúcar e edul-  
corante para produtos de confeitaria. O ácido policarboxílico parcialmente  
neutralizado aperfeiçoa a estabilidade em termos de migração de ácido para  
10 o doce e de absorção de umidade do ambiente.

A invenção refere-se adicionalmente a um método para cobertu-  
ra ácida de produtos de confeitaria usando um ácido policarboxílico parcial-  
mente neutralizado e aos produtos obtidos.

Os produtos de confeitaria cobertos com ácido como, por exem-  
15 plo, doces sólidos e moles da invenção apresentam uma vida útil aperfeiço-  
ada. A presente invenção também resulta em produtos de confeitaria cober-  
tos com ácido com sabor ácido sentido imediatamente e de uma intensidade  
constante ao ser levado à boca e digerido. Doces moles como, por exemplo,  
doces à base de gelatina ou de amido com uma cobertura ácida de acordo  
20 com a invenção apresentam um perfil ácido muito estável na superfície dos  
doces cobertos com ácido, uma vez que migração de ácido para o doce mo-  
le é reduzida ou mesmo impedida.