

## **Cristalização de glutamato monossódico pela adição de antissolvente e resfriamento**

M. FRANCHETTI<sup>1</sup>, A. BERNARDO<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia Química  
E-mail para contato: mariane.zfranchetti@gmail.com

**RESUMO** – O glutamato monossódico, MSG, é um sal proveniente do ácido glutâmico, sendo este um dos aminoácidos mais abundantes na natureza. Atualmente vem sendo muito utilizado como aditivo em alimentos e foi considerado seguro para consumo. Uma das principais rotas para produção do MSG é por fermentação de açúcares. Para melhor entendimento da formação de cristais a partir das soluções de MSG foram feitos ensaios de cristalização por resfriamento e adição de etanol a fim de estudar os cristais formados. A cristalização de soluções é um processo amplamente utilizado na indústria para obtenção de diversos produtos, e consiste na formação de cristais a partir de uma solução supersaturada. Nos experimentos realizados fez-se uso da cristalização de soluções com auxílio de um antissolvente em solução aquosa e de semeadura de cristais acompanhados de redução de temperatura a fim de aumentar o rendimento da cristalização por consequente perda da solubilidade do soluto de interesse. A formação dos cristais, e seu crescimento foi monitorado em tempo real através de um analisador de partículas que fazia medidas de densidade populacional ao longo do tempo.

### **1. INTRODUÇÃO**

O glutamato monossódico (MSG) é um sal sódico proveniente do ácido glutâmico, sendo um dos aminoácidos mais abundantes na natureza. Trata-se de um sal comumente utilizado como aditivo nos alimentos, caracterizado por conferir ao alimento o sabor umami, compondo um dos cinco sabores básicos, sendo esses, doce, azedo, amargo, salgado e umami. Além disso, o sal, MSG, é considerado seguro para o consumo. Atualmente o MSG é produzido por fermentação de açúcares, técnica desenvolvida no Japão e que vem sendo aprimorada até os dias de hoje.

Neste trabalho buscou-se obter o MSG através da cristalização da solução, sendo esta uma técnica de separação muito utilizada na produção de diversos produtos e amplamente utilizada em diversos processos industriais.

De forma geral, o processo de cristalização é dividido em duas etapas principais, sendo essas a formação de novos cristais, nucleação, seguido do crescimento destes. Dessa forma, para que a solução cristalize, se faz necessário o uso de soluções supersaturadas, sabe-se ainda que essas não se encontram em equilíbrio, dessa forma, perturbações no sistema fazem com que a solução cristalize a fim de suavizar a supersaturação através da nucleação e do crescimento dos cristais.

Para aumentar o rendimento dos processos de cristalização comumente emprega-se o uso de líquidos que diminuem a solubilidade do soluto de interesse na solução, antissolventes, bem como a diminuição da temperatura. Nos experimentos, utilizou-se o etanol combinado com resfriamento para que a cristalização ocorresse de maneira mais eficiente.

Para o estudo de tal fenômeno, fez-se uso de um analisador de partículas, FBRM\* G400 da marca Mettler-Toledo, que fez o monitoramento à medida que os cristais iam se formando e crescendo na solução. Esse analisador é capaz de monitorar a distribuição do comprimento de cordas de espécies dispersas (partículas ou gotas) que estejam crescendo em tempo real através de medidas de reflexão de laser. Sendo assim, as partículas que se formam, bem como gotículas, são monitoradas pelo equipamento.

## 2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é determinar os principais parâmetros cinéticos, tais como velocidade de nucleação e velocidade de crescimento dos cristais, referentes a cristalização do glutamato monossódico realizando ensaios com adição de etanol e semeadura associadas com o resfriamento da solução, avaliando possíveis alterações na estrutura cristalina e na hidratação do sólido obtido ao final do processo.

## 3. METODOLOGIA

Os ensaios de cristalização foram realizados utilizando uma solução saturada de glutamato monossódico em água. Após a adição, a solução era aquecida em um banho termostatzado até cerca de 5°C acima de sua temperatura de saturação, quando cessado o aquecimento foi iniciado o processo de resfriamento. Na temperatura de saturação da solução, foi feita a semeadura e adição de etanol, podendo essa ocorrer em duas etapas do experimento caso houvesse necessidade. A semeadura foi realizada com glutamato mono-hidratado e anidro.

Durante a execução dos ensaios a temperatura da suspensão e do banho termostatzado foram monitoradas a cada dois minutos, a quantidade de etanol utilizada bem como o comprimento das cordas foram monitoradas com um analisador de partículas, FBRM\* G400 da marca Mettler-Toledo, afim de quantificar as partículas formadas.

A temperatura final dos ensaios foi de 25°C, finalizando a etapa de resfriamento. Posteriormente a suspensão foi filtrada a vácuo e os cristais obtidos foram secos.

## 4. RESULTADOS

Os experimentos foram realizados através de três procedimentos experimentais com variações nas massas de etanol adicionadas bem como com a presença ou não de semeadura. Os valores totais de massas de glutamato, etanol e sementes adicionadas encontram-se na Tabela 1 para os experimentos 1, 2 e 3 respectivamente.

Tabela 1- Massas de glutamato, etanol, água e semente adicionadas nos experimentos 1,2 e 3

Massas adicionadas (g)	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3
Glutamato	280,17	280,04	280,04
Etanol	107,00	210,86	210,62
Água	420,30	420,32	420,09
Semente	1,10	1,01	-

As solubilidades das soluções foram determinadas de acordo com Tobal (2015) e a quantidade em massa de glutamato máxima que poderia ser solubilizada foi determinada a partir da equação 1 mostrada abaixo.

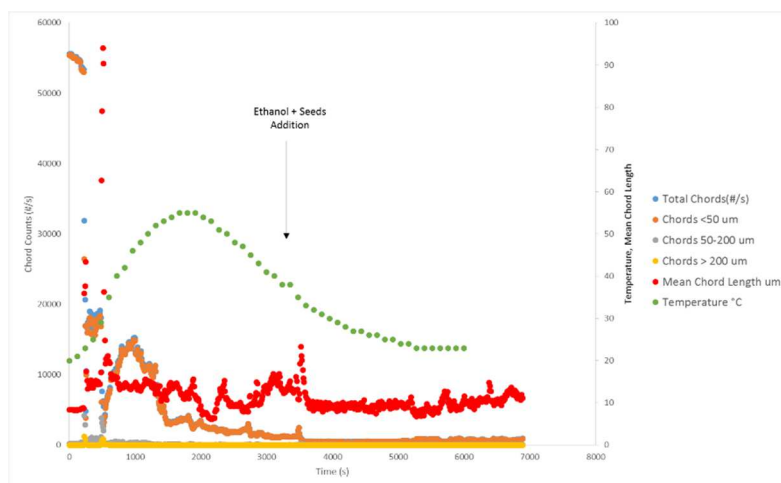
$$\frac{x}{x + m} = s \quad (1)$$

Sendo x a massa de glutamato máxima que pode ser solubilizada, m a massa total de solução, água e etanol, e s a solubilidade na temperatura de adição do etanol.

Com os dados obtidos pelo analisador de partículas, plotou-se gráficos da quantidade de partículas formadas e dos tamanhos referentes a estas em função do tempo de realização dos experimentos. Além disso, plotou-se também os valores de temperatura da suspensão medidos em função do tempo. Abaixo serão apresentados gráficos referentes a três procedimentos experimentais utilizados a fim de analisar a influência destes na contagem das partículas feitas pelo FMRM\* e consequentemente no processo de cristalização.

Na figura 1, encontram-se as curvas de comprimentos das cordas e temperaturas referentes ao experimento 1 em que o etanol e a semente foram feitas em uma única etapa e a massa de etanol adicionada foi de 20% em massa com relação a solução.

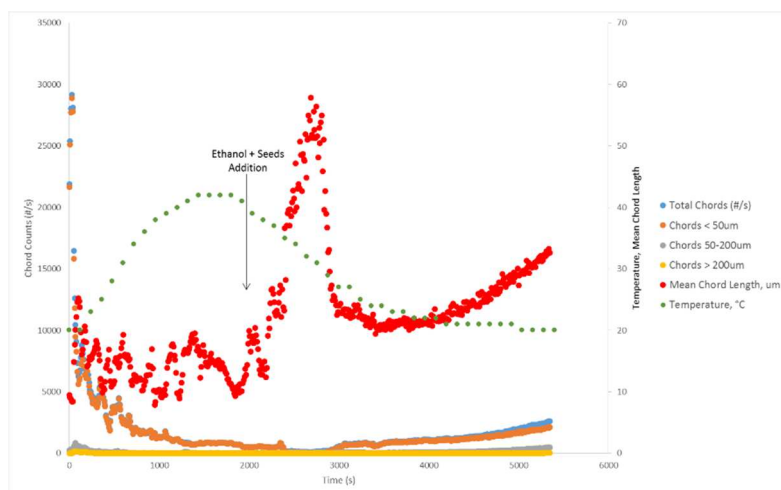
Figura 1 – Quantidade de partículas, comprimento de cordas menores que 50µm, comprimento de cordas de 50-200µm e maiores que 200µm, comprimento médio e temperatura em função do tempo referente ao experimento 1



A partir dos valores de massas mostrados na Tabela 1, determinou-se a solubilidade e a quantidade máxima de glutamato que poderia ser solubilizada na solução na temperatura onde ocorreu a adição do etanol: 283 g, valor maior do que a massa de glutamato que foi adicionada no experimento. A partir dos valores determinados e análise do gráfico pôde-se concluir que a adição de semente bem como o resfriamento não foram suficientes para que houvesse nucleação primária, bem como crescimento dos cristais. Tendo todo o glutamato, adicionado inicialmente e na semente, sido dissolvido na solução.

Na Figura 2 encontram-se as curvas referentes ao experimento 2 onde a adição de etanol e a semente ocorrem em uma única etapa e a quantidade de etanol adicionada foi correspondente a 33% em massa.

Figura 2 – Quantidade de partículas, comprimento de cordas menores que 50µm, comprimento de cordas de 50-200µm e maiores que 200µm, comprimento médio e temperatura em função do tempo referente ao experimento 2



Analisando a figura, observou-se que após a adição de etanol o comprimento médio da corda aumentou significativamente o que pode indicar uma maior quantidade de cristais formados bem como o crescimento destes. A partir dos valores da Tabela 1 e da solubilidade do glutamato calculou-se a quantidade máxima deste que poderia ser solubilizado, na temperatura onde ocorre a adição do etanol – sendo de 178 g – quantidade menor do que a quantidade adicionada.

Observa-se também que após a adição da semente, houve uma diminuição dos valores de comprimento médio, o que poderia indicar uma dissolução devida a uma transição polimórfica, surgindo posteriormente uma fase (anidra) por meio de nucleação e crescimento dos cristais. O cálculo da velocidade de nucleação e de crescimento de cristais foram realizados utilizando-se as equações 2 e 3 respectivamente.

$$B_n = \frac{\Delta N}{\Delta t * m_{\text{solvente}}} \quad (2)$$

Sendo  $B_n$  a taxa de nucleação por massa de solvente adicionada,  $N$  o número de partículas detectadas pelo analisador,  $m_{\text{solvente}}$  a massa de solvente utilizada e  $t$  o tempo de experimento contado a partir da adição de etanol e da sementeira.

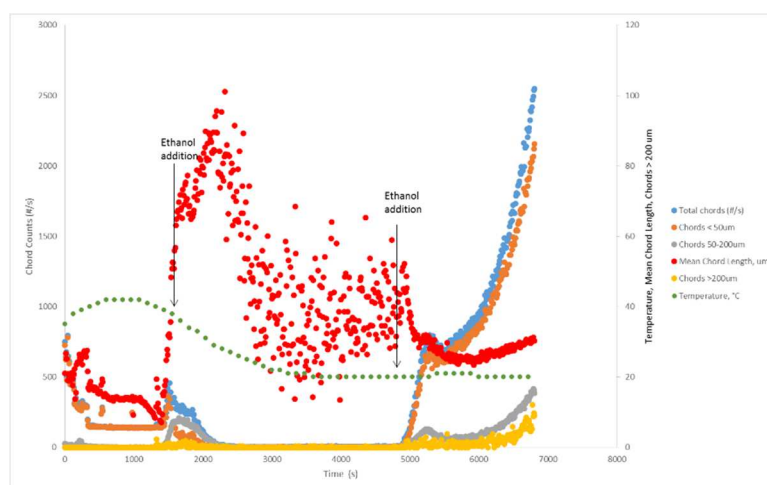
$$G = \frac{\Delta L}{\Delta t} \quad (3)$$

Onde  $G$  é a velocidade de crescimento dos cristais,  $L$  é o tamanho/comprimento médio das partículas que são formadas e  $t$  é o tempo de experimento contado a partir da adição de etanol.

Os valores calculados para as taxa de nucleação e velocidade de crescimento foram  $1,539 \text{ partículas} \cdot (\text{kgSolvente} \cdot \text{s})^{-1}$  e  $1,228 \cdot 10^{-9} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  respectivamente.

Na Figura 3 encontram-se as curvas obtidas referentes ao experimento 3 onde a adição de etanol é feita em duas etapas distintas, totalizando uma quantidade adicionada correspondente a 33% em massa. Além disso, não houve sementeira durante a realização deste experimento.

Figura 3 – Quantidade de partículas, comprimento de cordas menores que  $50\mu\text{m}$ , comprimento de cordas de  $50\text{-}200\mu\text{m}$  e maiores que  $200\mu\text{m}$ , comprimento médio e temperatura em função do tempo referente ao experimento 3



Dado o procedimento experimental adotado, observa-se que na primeira adição de etanol, na temperatura de aproximadamente  $40^{\circ}\text{C}$ , houve uma diminuição da solubilidade do sistema. Na segunda etapa, onde há a segunda adição de etanol, observa-se que há uma fase de nucleação primária, indicadas pela curva de total de partículas (*Total chords*), ou seja, há o surgimento de cristais a partir da solução límpida, uma vez que a solubilidade, de  $178 \text{ g}$  aproximadamente, não é suficiente para dissolver toda massa de glutamato adicionada ao experimento. Na segunda etapa de nucleação, nucleação secundária, há o surgimento de partículas devido ao choque entre elas.

A partir do gráfico, observa-se também que o comprimento/tamanho médio das partículas aumenta ao final do experimento, uma vez que há o surgimento de partículas com comprimento na faixa de  $50\text{-}200 \mu\text{m}$  e superiores a  $200 \mu\text{m}$ .

A taxa de nucleação por quilograma de solvente foi determinada durante todo o intervalo onde ocorre a nucleação, tanto o de nucleação primária quanto no intervalo de nucleação secundária. Utilizando a equação 2 obteve-se uma taxa de nucleação de  $1,96 \text{ partículas} \cdot (\text{kgSolvente} \cdot \text{s})^{-1}$ . Já o crescimento de cristais, só pode ser observado a partir do tempo de 6000 s aproximadamente. A partir da equação 3, calculou-se a velocidade de crescimento que foi de  $5,34 \cdot 10^{-9} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ . Pode-se observar também que ao comparar os experimentos 2 e 3, a taxa de nucleação e a velocidade de crescimento foram maiores no experimento 3, pois a desestabilização da solução com o surgimento as partículas promovida pela adição da quantidade final de etanol, se deu em temperatura ligeiramente inferior no experimento 3. Isso impôs supersaturação ligeiramente superior no experimento 3, o que se traduziu nos maiores valores dos parâmetros cinéticos, dado que esses dois parâmetros são proporcionais à supersaturação da solução.

## 5. DISPOSIÇÕES FINAIS

Com relação aos resultados obtidos e apresentados acima, observou-se que a metodologia utilizada mostrou-se eficaz ao quantificar dos cristais pelo analisador de partículas, FBRM\*, que foi capaz de indicar o total de partículas em suspensão, bem como o comprimento de corda referente a estas. Através disso, foi possível analisar o comportamento da nucleação e crescimento dos cristais quando esses fenômenos ocorreram no processo de cristalização podendo assim perceber quais metodologias se mostraram mais eficientes quanto ao processo de cristalização do glutamato.

## 6. REFERÊNCIAS

MYERSON, A.S., GINDE, R. Crystals, Crystal Growth and Nucleation; in: *Handbook of Industrial Crystallization*, edited by Alan S. Myerson, 2nd Ed., Elsevier Science & Technology Books, 2001.

METTLER TOLEDO, FBRM® (Focused Beam Reflectance Measurement) Technology. Disponível em: [http://us.mt.com/us/en/home/supportive\\_content/specials/Lasentec-FBRM-Method-of-Measurement.html](http://us.mt.com/us/en/home/supportive_content/specials/Lasentec-FBRM-Method-of-Measurement.html) . Acesso em: 20.mar.2017.

ADITIVOS E INGREDIENTES. São Paulo: Insumos Ltda., v. 95, fev. 2013. Mensal. P 37-40. Disponível em: [http://www.insumos.com.br/aditivos\\_e\\_ingredientes/edicoes/95/files/assets/basic-html/page19.html](http://www.insumos.com.br/aditivos_e_ingredientes/edicoes/95/files/assets/basic-html/page19.html) . Acesso em: 20.mar.2017.

TOBAL, B. M. Determinação da solubilidade do glutamato monossódico no sistema água-etanol. 2015. Dissertação (Iniciação Científica em Engenharia Química)-Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2015.