

SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁCTICO EM UM SISTEMA DE DESTILAÇÃO REATIVA

A. KOMESU¹, P. F. MARTINS^{1,2}, B. H. LUNELLI¹, J. OLIVEIRA¹, R. MACIEL FILHO¹ e
M.R.WOLF MACIEL¹

¹ Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química

² Universidade Federal de São Paulo, Departamento de Ciências Exatas e da Terra

E-mail para contato: andrea_komesu@hotmail.com

RESUMO- Neste trabalho, uma planta virtual composta por duas colunas de destilação reativa (uma para a reação de esterificação do ácido láctico com etanol, e outra para a reação de hidrólise do lactato de etila com água) e uma seção para recuperação de etanol foi desenvolvida para a purificação do ácido láctico proveniente da fermentação. A planta virtual do processo foi desenvolvida com o auxílio do Simulador Aspen Plus®. As propriedades termodinâmicas e cinéticas da reação foram primeiramente analisadas e, posteriormente, as colunas de destilação reativa foram projetadas de modo a se obter maiores purezas de lactato de etila e ácido láctico. UNIQUAC foi utilizado para o cálculo dos coeficientes de atividade. Os resultados mostraram que o processo de purificação do ácido láctico proposto neste trabalho tem grande potencial para obtenção de ácido láctico com elevada pureza (~ 85 %).

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de processos biotecnológicos industriais que utilizem recursos naturais renováveis é uma necessidade que se faz presente nos dias atuais, dada a preocupação com o abastecimento de petróleo e o desenvolvimento sustentável. Um grande interesse pelos processos fermentativos para produção de ácidos carboxílicos a partir de recursos renováveis tem sido despertado, sendo a produção de ácido láctico uma das mais importantes entre os ácidos orgânicos. A grande variedade de aplicações e o desenvolvimento de novos usos e produtos, como na produção de polímeros biodegradáveis (poli-ácido láctico), solventes verdes e químicos oxigenados, fizeram com que a produção de ácido láctico crescesse consideravelmente nas últimas décadas e estimulasse a pesquisa por tecnologias que tornem o processo mais viável economicamente. No caso do ácido láctico, o desenvolvimento de um método eficaz de separação e purificação do ácido a partir do caldo de cana-de-açúcar fermentado é de suma importância, pois o processo de separação e purificação corresponde a 50% do custo de produção (Wasewaret *al.*, 2002).

O processo de destilação reativa é aplicado especificamente em reações químicas reversíveis na fase líquida, em que a reação de equilíbrio limita a conversão dos reagentes (Seoet *al.*, 1999). A destilação reativa tem sido proposta como uma técnica promissora para a recuperação de ácido láctico com elevada pureza e elevado rendimento do caldo de fermentação (Kumaret *al.*, 2006a) devido a muitos motivos, entre os quais pode-se destacar a redução dos custos com equipamentos na esterificação, melhora na conversão dos reagentes, melhora na seletividade dos produtos

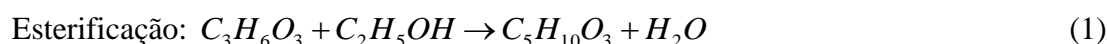
desejados, significativa redução da quantidade de catalisador requerido para um mesmo grau de conversão e possibilita a integração energética para uma reação exotérmica onde o calor de reação pode ser usado para fornecer o calor de vaporização e reduzir o calor necessário no refeedor.

Diversos estudos variando os parâmetros e condições operacionais para a recuperação do ácido láctico nas destilações reativas têm sido reportadas (Seoet *al.*, 1999; Asthanaet *al.*, 2005; Kumaret *al.*, 2006b; Lunelliet *al.*, 2010; Moet *al.*, 2011; Edrederet *al.*, 2011; Mujtabaet *al.*, 2012). Novos estudos para a recuperação do ácido láctico por meio da destilação reativa são necessários, de modo a se desenvolver um processo mais economicamente atraente e eficiente para aplicações industriais.

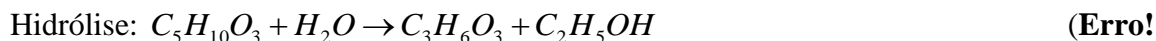
Assim, este trabalho pretende contribuir com o desenvolvimento de uma planta virtual de um processo de purificação do ácido láctico a partir do caldo de fermentação, para obtenção do mesmo com elevada pureza (~ 85 %).

2. REAÇÕES PARA A RECUPERAÇÃO DO ÁCIDO LÁCTICO

Para a recuperação do ácido láctico estão envolvidas uma reação de esterificação e uma reação de hidrólise. A reação de esterificação do ácido láctico com etanol é reversível e exotérmica, dada pela Equação 1, e a reação de hidrólise do ácido láctico com água é reversível e endotérmica, dada pela Equação 2.



Ácido láctico+etanol → lactato de etila +água



Nenhum texto com o estilo especificado foi encontrado no documento.)

Lactato de etila+água → ácido láctico+etanol

3. TERMODINÂMICA E CINÉTICA DO PROCESSO

A seleção de um modelo termodinâmico para determinar o coeficiente de atividade é de fundamental importância na predição do equilíbrio de fases. Dados experimentais disponíveis na literatura para o sistema binário água e ácido láctico (Sanz *et al.*, 2003), etanol e água (Carey e Lewis *et al.*, 1932) e etanol e lactato de etila (Peña-Tejedoret *al.*, 2005) foram comparados com os dados gerados pelos modelos termodinâmicos NRTL (Non-Randow, Two-Liquid) e UNIQUAC (Universal Quase-Chemical) e o método UNIFAC (UNIQUAC Functional-groupActivityCoefficient) no simulador Aspen Plus®. O modelo termodinâmico escolhido para o cálculo do coeficiente de atividade na fase líquidafoi o UNIQUAC pela boa concordância com os dados experimentais e a equação de estado de HaydenO'Connell foi escolhido para o cálculo do coeficiente de fugacidade da fase vapor. A correlação proposta por Hayden e O'Connell (1975) permite estimar os coeficientes viriais para compostos polares, apolares e que formem associações na fase vapor (Oliveira, 2003).

Os valores dos parâmetros para a cinética de esterificação do ácido láctico com etanol foram

obtidos de Delgado *et al.* (2007), conforme Tabela 1 e Equação 3.

Tabela 1- Parâmetros para a cinética de esterificação e hidrólise

Reação	k_e^0 (mol min ⁻¹ g ⁻¹)	$E_{A,e}$ (kJ mol ⁻¹)
Esterificação	$5,298 \times 10^8$	64,44
Hidrólise	$3,844 \times 10^7$	56,05

Os parâmetros cinéticos foram obtidos para a reação de esterificação homogênea sem a presença de catalisador externo. A hidrólise do lactato de etila é uma importante reação que pode ser usada para a obtenção de ácido láctico de elevada pureza. Entretanto, somente o trabalho de Delgado *et al.* (2007) apresenta um estudo sobre a cinética de hidrólise do lactato de etila.

$$k_e = k_e^0 \exp\left(\frac{-E_{A,e}}{RT}\right) \quad (3)$$

onde k_e^0 (mol min⁻¹ g⁻¹) é o fator pré-exponencial de Arrhenius, $E_{A,e}$ (kJ mol⁻¹) é a energia de ativação, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura absoluta.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O fluxograma do processo proposto para a purificação do ácido láctico é mostrado na Figura 1. A Tabela 2 mostra as condições iniciais para as correntes de alimentação e a Tabela 3 mostra as especificações das colunas usadas na simulação do processo de esterificação e hidrólise do ácido láctico.

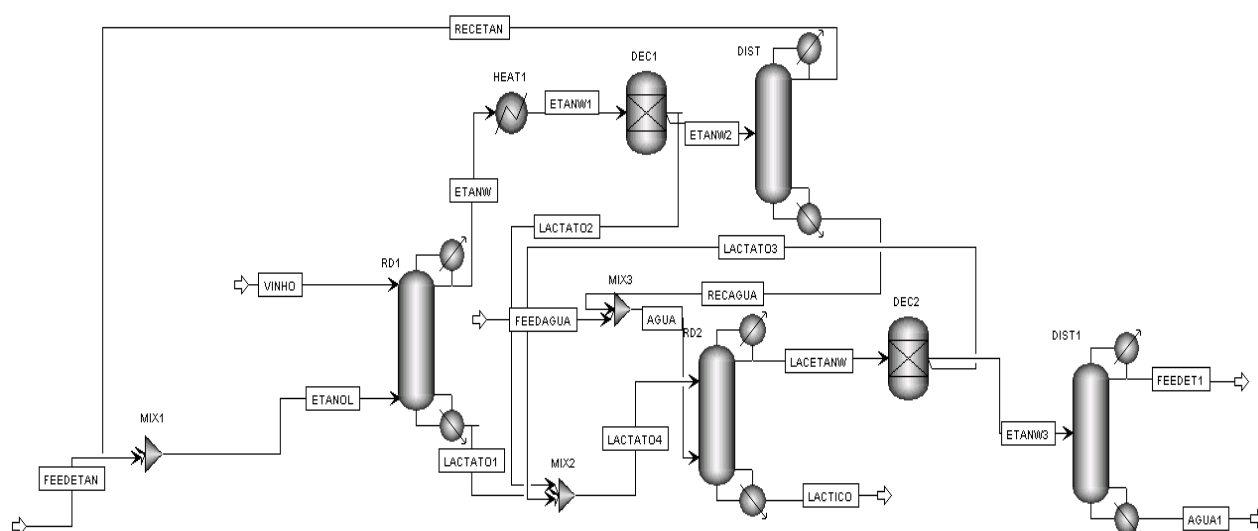


Figura 1-Fluxograma do processo de esterificação e hidrólise do ácido láctico.

Na coluna RD1, coluna de destilação reativa onde ocorre a reação de esterificação, a

corrente de VINHO contendo ácido láctico e água proveniente do processo fermentativo de produção do ácido láctico é alimentada no topo da coluna e a corrente de ETANOL contendo etanol e água é alimentada no fundo da coluna. O produto de topo da coluna RD1, corrente ETANW, é enviado para a etapa de recuperação do etanol. A corrente de fundo da coluna RD1 é alimentada em uma coluna de destilação reativa RD2 para a reação de hidrólise. O produto de topo da coluna RD2, corrente LACETANW, é enviado para a etapa de recuperação do etanol e do lactato de etila e ácido láctico é recuperado no produto de fundo. Os perfis de composição mássica da fase líquida e da fase vapor das colunas RD1 e RD2 são mostrados nas Figuras 2 e 3, respectivamente.

Tabela 2- Condições iniciais para as correntes de alimentação 1

Corrente	Temperatura (°C)	Vazão de água (kg/h)	Vazão de ácido láctico (kg/h)	Vazão de etanol (kg/h)	Vazão de lactato de etila (kg/h)
VINHO	34,00	57,400	40,100	-	-
ETANOL	78,50	39,000	-	261,000	-
AGUA	100,00	99,395	3,143E-07	7,053E-12	0,181
LACTATO4	113,07	6,901	3,570E-11	0,024	53,311

Tabela3- Especificações das colunas usadas na simulação do processo de esterificação e hidrólise do ácido láctico

Coluna	Número de estágios	Número de estágios reativos	Holdup (molar)	Razão de refluxo (mol)	Vazão de resíduo (kmol/h)
RD1	29	23	500	0,772	0,446
DIST	30	-	-	1	3,576
RD2	29	23	500	0,9	0,82
DIST1	30	-	-	1,5	4,584

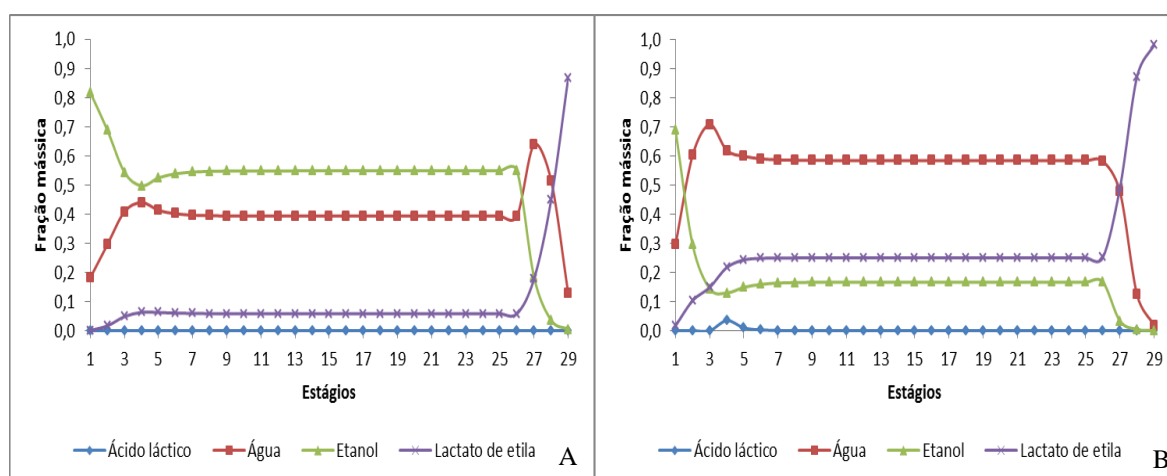


Figura2- Perfis das composições mássicas na fase vapor (A) e líquido (B) ao longo dos estágios da coluna de destilação reativa (RD1).

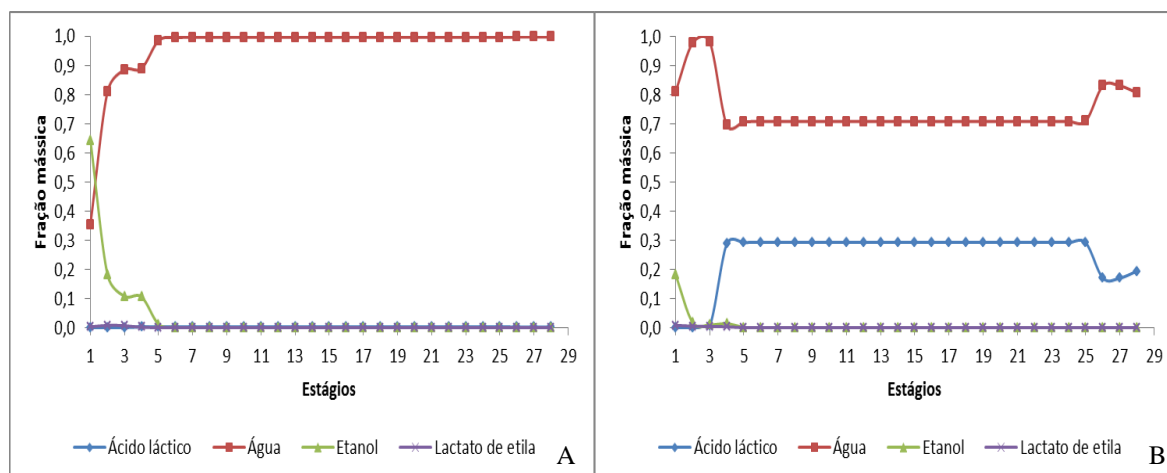


Figura 3- Perfis das composições mássicas na fase vapor (A) e líquido (B) ao longo dos estágios da coluna de destilação reativa (RD2).

As composições das correntes de produto das colunas RD1 e RD2 são mostradas na Tabela 4. Lactato de etila com pureza em massa de 98,1 % e ácido láctico com pureza em massa de 85,0 % foram obtidos na corrente de fundo da coluna RD1 e RD2, respectivamente.

Tabela 4- Correntes de produto da coluna RD1 e RD2

	RD1		RD2	
	Destilado	Resíduo	Destilado	Resíduo
Vazão (kg/h)	349,875	47,624	112,664	47,150
Fração mássica de água	0,296	0,019	0,810	0,150
Fração mássica de etanol	0,687	5,105E-04	0,182	6,199E-08
Fração mássica de ácido láctico	8,982E-10	7,497E-13	2,553E-6	0,850
Fração mássica de lactato de etila	0,017	0,981	8,279E-3	1,357E-05

Calculou-se o rendimento do lactato de etila e do ácido láctico. O rendimento do lactato de etila (Y_{LE}) foi definido como o número de moles de lactato de etila formado pelo número total de moles de ácido láctico alimentado na coluna RD1 (Equação 4). O rendimento do ácido láctico (Y_{AL}) foi definido como o número de moles de ácido láctico obtido na coluna RD2 pelo número de moles de ácido láctico alimentado na coluna RD1 (Equação 5).

$$Y_{LE} = \frac{n^{\circ} \text{ de moles de lactato de etila formado}}{n^{\circ} \text{ total de moles de ácido láctico inicial}} \quad (4)$$

$$Y_{AL} = \frac{n^{\circ} \text{ de moles de ácido láctico obtido}}{n^{\circ} \text{ total de moles de ácido láctico inicial}} \quad (5)$$

O rendimento do lactato de etila (Y_{LE}) foi de 0,889 e o rendimento do ácido láctico (Y_{AL}) foi de 0,999. Esses elevados valores confirmam que o processo de purificação do ácido láctico proposto neste trabalho tem grande potencial para obtenção de ácido láctico com elevada pureza (85,0 %) e elevado rendimento de recuperação do ácido láctico (0,999).

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi proposta uma planta virtual para a purificação do ácido láctico proveniente da fermentação. Lactato de etila com pureza em massa de 98,1 % foi obtido e alimentado na coluna de hidrólise gerando ácido láctico com pureza em massa de 85,0 %.

A destilação reativa é uma técnica promissora para a recuperação de ácido láctico com elevada pureza e elevada conversão do caldo de fermentação, apresentando muitas vantagens: melhora na conversão dos reagentes, melhora na seletividade, redução da quantidade de catalisador entre outros.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASTHANA, N.; KOLAH, A.; VU, D.T.; LIRA, C.T.; MILLER, D.A continuous reactive separation process for ethyl lactate formation. *Org. Process Res. & Dev.*, v.9, p. 599-607, 2005.
- CAREY, J.S.; LEWIS, W.K. Studies in distillation. Liquid-vapor equilibria of ethyl alcohol-water mixtures. *J. Ind. Eng. Chem.*, v.24, 882, 1932.
- DELGADO, P.; SANZ, M.T.; BELTRAN, S. Kinetic study for esterification of lactic acid with ethanol and hydrolysis of ethyl lactate using an ion-exchange resin catalyst. *Chem. Eng. J.*, v. 126, p. 111-118, 2007.
- EDREDER, E.A.; MUJTABA, I.M.; EMTIR, M. Optimal operation of different types of batch reactive distillation columns used for hydrolysis of methyl lactate to lactic acid. *Chem. Eng. J.*, 2011.
- HAYDEN, J. G.; O'CONNELL, P.O. A generalized method for predicting second virial coefficients. *Ind. Eng. Chem., Process Des.Dev.*, v.14, p. 209-216, 1975.
- KUMAR, R.; MAHAJANI, S.M.; NANAVATI, H.; NORONHA, S.B. Recovery of lactic acid by batch reactive distillation. *J. Chem. Technol. Biot.*, v. 81, p. 1141-1150, 2006a.
- KUMAR, R.; NANAVATI, H.; NORONHA, S.B.; MAHAJANI, S.M. A continuous process for the recovery of lactic acid by reactive distillation. *J. Chem. Technol. Biot.*, v. 81, p. 1767-1777, 2006b.
- LUNELLI, B.H.; ATALA, D.I.P.; OLIVEIRA, N.; WOLF MACIEL, M.R.; MACIEL FILHO, R. Ethyl lactate production using reactive distillation: experimental and simulation. *J. Biotechnol.*, v.150, p.569, 2010.
- MO, L.; SHAO-TONG, J.S.; LI-JUN, P.; ZHI, Z.; SHUI-ZHONG, L. Design and control of reactive distillation for hydrolysis of methyl lactate. *Chem. Eng. Res. Des.*, 2011.
- MUJTABA, I. M.; EDREDER, E. A.; EMTIR, M. Significant thermal energy reduction in lactic acid production process. *Appl. Energ.*, v. 89, p. 74-80, 2012.

- OLIVEIRA, H. N. M. Determinação de dados de equilíbrio líquido-vapor para sistemas hidrocarbonetos e desenvolvimento de uma nova célula dinâmica. Natal: Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2003. Tese (Doutorado).
- PEÑA-TEJEDOR, S.; MURGA, R.; SANZ, M.T.; BELTRÁN, S. Vapor-liquid equilibria and excess volumes of the binary systems ethanol+ethyl lactate, isopropanol+isopropyl lactate and n-butanol+n-butyl lactate at 101.325 kPa. *Fluid Phase Equilib.*, v.230, p. 197-203, 2005.
- SANZ, M.T.; BELTRÁN, S.; CALVO, B.; CABEZAS, J.L. Vapor liquid equilibria of the mixtures involved in the esterification of lactic acid with methanol. *J. Chem. Eng. Data*, v.48, p.1446-1452, 2003.
- SEO, Y.; HONG, W.H.; HONG, T.H. Effects of operation variables on the recovery of lactic acid in a batch distillation process with chemical reactions. *Korean J. Chem. Eng.*, v. 16, p. 556-561, 1999.
- WASEWAR, K.L.; HEESINK, A.B.M.; VERSTEEG, G.F; PANGARKAR, V.G. Reactive extraction of lactic acid using alamine 336 in MIBK: equilibria and kinetics. *J Biotechnol.*, v. 97, p. 59-68, 2002.

7. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro da FAPESP (Processo nº 2012/17501-0).