

# PURIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁCTICO EM UM SISTEMA DE DESTILAÇÃO REATIVA

T. B. B. ITIMURA<sup>1</sup>, A. KOMESU<sup>1</sup> e M.R. WOLF MACIEL<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química  
E-mail para contato: wolf@feq.unicamp.br

**RESUMO** – Neste trabalho, a avaliação da purificação do ácido láctico foi realizada utilizando a destilação reativa. A influência dos parâmetros razão molar etanol: ácido láctico, temperatura do refeedor e concentração de catalisador sobre o rendimento de lactato de etila foi avaliado. Os resultados mostraram que o processo proposto para a purificação do ácido láctico tem grande potencial para obtenção de ácido láctico 2,4 vezes mais concentrado que o ácido láctico inicial de alimentação.

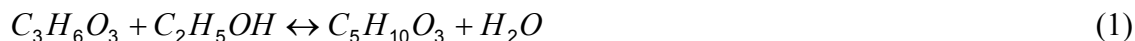
## 1. INTRODUÇÃO

O ácido láctico (ácido 2-hidroxipropanóico) é um insumo industrial em ascensão devido, principalmente, a sua grande versatilidade. É amplamente utilizado na indústria farmacêutica, química e alimentícia. Sua mais recente aplicabilidade é na produção do poli ácido-láctico (PLA). O PLA é um biopolímero utilizado para a produção de plásticos renováveis e biodegradáveis, embalagens de alimentos e utensílios plásticos em geral, substituindo o uso do petróleo, e também é utilizado em aplicações médicas para substituição óssea.

O ácido láctico pode ser produzido por fermentação microbiana ou síntese química. Os processos fermentativos são mais econômicos e, consequentemente, os mais utilizados na indústria (Silva e Mancilha, 1991). Apesar do baixo custo de produção, o ácido láctico de origem fermentativa é caracteristicamente mais hidrofílico e diluído (Joglekar *et al.*, 2006). Terminando-se o processo fermentativo, então, o processo de separação do ácido láctico é a próxima etapa.

Os processos de separação industriais tendem a representar uma grande parcela do custo de produção e capital (Wankat, 2007), tornando a otimização do processo de separação do ácido láctico impreterível. Existem diversos processos para recuperação do ácido láctico, no entanto, devido a sua grande afinidade com a água, sua baixa volatilidade e tendência de auto polimerização, ainda é grande a dificuldade de conseguir ácido láctico com elevado grau de pureza (Joglekar *et al.*, 2006).

A esterificação do ácido láctico com álcool e subsequente hidrólise é uma possibilidade para a purificação do ácido láctico. No caso desse estudo, a reação de esterificação (Equação 1) e hidrólise (Equação 2) foi realizada em um sistema de destilação reativa (DR), utilizando catalisador homogêneo.



Ácido láctico + etanol  $\rightarrow$  lactato de etila + água



Lactato de etila + água  $\rightarrow$  ácido láctico + etanol

A DR oferece vantagens em relação ao sistema convencional de esterificação-hidrólise, uma vez que condensa em um só equipamento a reação e a purificação. O processo de DR garante melhora na conversão dos reagentes, redução de custo de operação e capital e alta seletividade (Mo *et al.*, 2011, Harmsen, 2007; Zhang *et al.*, 2011).

Assim, este trabalho pretende contribuir com o estudo do processo de purificação do ácido láctico utilizando um sistema de destilação reativa.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Materiais

A solução de ácido láctico foi preparada com ácido láctico 85%, adquirido da Ecibra (São Paulo, Brasil), diluída em água destilada, de modo que a concentração de ácido láctico fosse de aproximadamente 120 g/L. Etanol 99,5% foi adquirido da Dinâmica (São Paulo, Brasil) e o catalisador ácido sulfúrico 98% foi adquirido da Ecibra (São Paulo, Brasil). Para a construção das curvas de calibração foram utilizados padrão de ácido láctico 90% e padrão de lactato de etila 98% adquiridos da Sigma-Aldrich (St Louis, Missouri, EUA).

### 2.2. Destilador Reativo

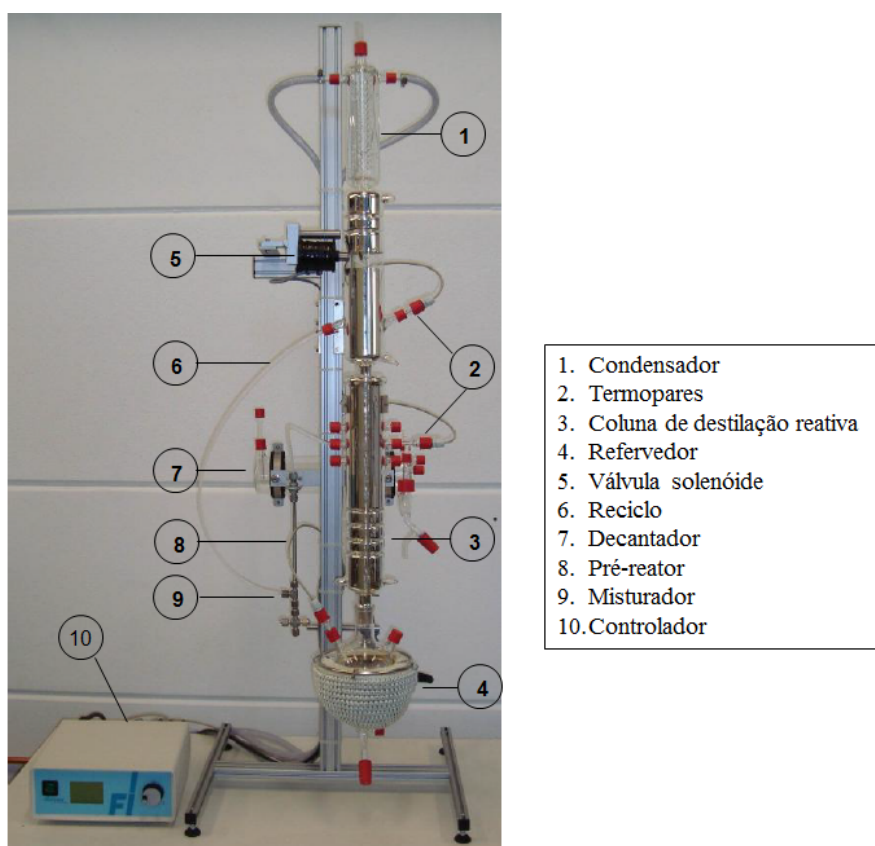
Os ensaios foram realizados em um destilador reativo da Fisher® Labodest® (Waldbuttelbrunn, Alemanha), representado na Figura 1. O equipamento é composto por uma coluna com 10 pratos perfurados de borosilicato tipo *oldershaw*. O isolamento térmico foi realizado por uma camisa de vácuo e a temperatura da coluna foi controlada por termopares e pelo controlador (Rios *et al.*, 2012). Na parte superior da coluna de destilação foi acoplado um condensador com serpentinas de vidro na qual escoava água a temperatura ambiente. Na parte inferior da coluna foi acoplado um balão volumétrico com uma manta de aquecimento, constituindo o refeedor ou *reboiler* do sistema, que eram responsáveis pelo fornecimento de calor necessário para o aquecimento da coluna. A transferência do material do recipiente de alimentação para o destilador foi realizada com o auxílio de bombas peristálticas.

Na etapa de esterificação, solução de álcool etílico com catalisador foi alimentada inicialmente no balão e solução de 120 g/L de ácido láctico foi alimentada no 7º prato da coluna (contando de baixo para cima), a temperatura ambiente e 1 atm, a uma vazão de 4,63 mL/s. Após a alimentação do ácido láctico, a temperatura do sistema foi ajustada na condição desejada e o sistema permaneceu em refluxo total durante 2 horas. Após esse tempo, o sistema operou sem refluxo até que todo o excesso de etanol e água fosse recuperado predominantemente no destilado. Lactato de etila e ácido sulfúrico foram recuperados no

resíduo. Aliquotas da corrente de resíduo foram retiradas para análise cromatográfica e colocadas em banho de gelo para a interrupção da reação.

Na etapa de hidrólise, resíduo da etapa de esterificação foi alimentada novamente no DR no 7º prato da coluna, a temperatura ambiente e 1 atm. Após a alimentação, a temperatura foi aumentada e mantida em aproximadamente 90 °C. O sistema operou em refluxo total durante 4 horas. Após esse período, o sistema operou sem refluxo para a retirada de etanol e água no destilado e recuperação de ácido láctico purificado e ácido sulfúrico no resíduo.

Figura 1 - Sistema de destilação reativa



### 2.3. Condições Reacionais

Foram realizados ensaios variando a razão molar etanol: ácido láctico (5-15), a temperatura do retervedor (100- 150 °C) e a quantidade de catalisador (2,63-8), conforme condições apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Condições experimentais utilizadas nos ensaios de esterificação.

Ensaio	Razão molar etanol: ácido lático	T do reator (°C)	Quantidade de catalisador (%)
1	5	100	4
2	5	100	8
3	15	100	4
4	15	150	4
5	10	125	2,63
6	10	125	6

## 2.4. Análises Cromatográficas

Lactato de etila foi detectado e quantificado em um equipamento de cromatografia gasosa (CG), marca Agilent Technologies e modelo 7890A, equipado com um detector de chamas ionizado (FID) e uma coluna DB-FFAP (30 m x 250 mm x 0,25 mm). A programação da coluna foi de 100 °C a 125 °C em uma taxa de 2,5 °C/min, mantendo a temperatura de 125 °C constante por 4 minutos. O gás de arraste utilizado foi o hélio (99,9% de pureza) numa taxa de 3 mL/min. A temperatura do injetor e do detector foram mantidas a 240 °C e 250 °C, respectivamente. Para cada leitura, um volume de 1 µL de amostra foi utilizado. A concentração do lactato foi por fim determinada usando a curva de calibração construída com solução padrão de lactato de etila 98%.

Ácido lático foi detectado e quantificado no cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC), marca Agilent e modelo 1260, equipado com detector (UV/vis) conectado em série com uma coluna cromatográfica Bio-Rad Aminex, modelo HPX-87H (300 x 7,8 mm). O equipamento foi controlado pelo *software* OpenLab. Uma solução 5 mM de ácido sulfúrico foi utilizada como fase móvel numa taxa de fluxo de 0,6 mL/min. A temperatura da coluna foi mantida constante a 37 °C. A cada leitura, foi utilizado 25 µL de amostra. Para a detecção e quantificação de ácido lático utilizou-se o comprimento de onda de 215 nm no sistema de detecção UV (Komesu *et al.*, 2014). A concentração do ácido foi por fim determinada usando a curva de calibração construída com solução padrão de ácido lático 90%.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O rendimento de lactato de etila ( $Y_{LE}$ ) foi definido como o número de moles de lactato formado pelo número total de moles de ácido lático alimentado na coluna, conforme Equação 3.

$$Y_{LE} = \frac{n^{\circ} \text{ de moles de lactato de etila formado}}{n^{\circ} \text{ total de moles de ácido lático inicial}} \quad (3)$$

Os rendimentos de lactato de etila obtidos na etapa de esterificação, utilizando as condições reacionais da Tabela 1, são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2 – Rendimento de lactato de etila ( $Y_{LE}$ ) dos ensaios de esterificação.

Ensaios	$Y_{LE}$
1	69,57
2	70,22
3	97,32
4	98,09
5	94,80
6	93,82

Nos ensaios 1 e 2, que variam somente a quantidade de catalisador ácido sulfúrico, observaram-se pouca variação do rendimento de lactato de etila (69,57% e 70,22%). O mesmo comportamento foi observado nos ensaios 5 e 6 (94,80% e 93,82%).

Nos ensaios 3 e 4, que variam a temperatura do reator, observou-se um ligeiro aumento do rendimento de lactato de etila com o aumento da temperatura de 100 °C (97,32%) para 150 °C (98,09%). De acordo com Barve *et al.* (2007), o rendimento de lactato de etila pode aumentar com o aumento da temperatura da reação, entretanto, em elevadas temperaturas, outras impurezas são formadas.

Os maiores rendimentos de lactato de etila foram observados nos ensaios 3 e 4 que utilizaram a maior razão molar etanol: ácido láctico. Nesse caso, o aumento da razão molar etanol: ácido láctico favoreceu a produção de lactato de etila. Isso ocorre devido ao excesso de etanol deslocar a Equação 1 para a direita, no sentido do produto desejado. Asthana *et al.* (2006) reportou que a água em soluções diluídas de ácido láctico limita a esterificação e, portanto, grande excesso de etanol e elevado custo de energia é requerido. Neste trabalho, solução diluída de ácido láctico foi utilizada com o objetivo de purificar o ácido láctico produzido por fermentação.

Após a reação de esterificação, foi realizada a hidrólise do lactato de etila visando à obtenção de ácido láctico de maior pureza. Foi escolhido o ensaio 5 para a realização da etapa de hidrólise (razão molar etanol: ácido láctico 10, 125 °C, 2,63%). O menor consumo de ácido láctico nesse ensaio representa vantagens econômicas.

A hidrólise do ensaio 5 foi realizada a 90 °C durante 4 h. Após esse tempo, a produção de destilado cessou e a hidrólise foi interrompida. Levando-se em conta que o ácido láctico utilizado na esterificação possuía concentração de 10, 96 % em massa (118,75 g/L) obteve-se após a hidrólise 26,32 % em massa (347,68 g/L), ou seja, o ácido láctico foi concentrado 2,4 vezes em termos de fração mássica e 2,93 vezes em termos de concentração g/L.

#### 4. CONCLUSÕES

Foi realizada a avaliação da purificação do ácido láctico em uma coluna de destilação reativa, utilizando solução de alimentação de ~120 g/L. Os resultados mostraram que rendimentos de lactato de etila de até 98,09% foram obtidos. Por fim, para a obtenção de ácido láctico purificado, foi realizada a hidrólise do lactato de etila. Obteve-se ácido láctico 2,4 vezes mais concentrado que o ácido láctico inicial de alimentação (em termos de fração mássica). 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 da conversão dos reagentes, melhora na seletividade, redução da quantidade de catalisador entre outros.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASTHANA, N.S.; KOLAH, A.K.; VU, D.T.; LIRA, C.T.; MILLER, D.J. A kinetic model for esterification of lactic acid and its oligomers. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 45, p. 5251-5257, 2006.
- BARVE, P.P.; KULKARNI, B.D.; NENE, S.N.; SHINDE, R.W.; GUPTE, M.Y.; JOSHI, C.N.; THITE, G.A.; CHAVAN, V.B.; DESHPANDE, T.R. Process for preparing L-(+)- lactic acid. US Patent WO/2007/010548 A1, 2007.
- HARMSEN, G.J. Reactive distillation: the front-runner of industrial process intensification: a full review of commercial applications, research, scale-up, design and operation. *Chem. Eng. Process.*, v. 46, p. 774-780, 2007.
- JOGLEKAR, H.G.; RAHMAN, I.; BABU, S.; KULKARNI, B. D.; JOSHI, A. Comparative assessment of downstream processing options for lactic acid. *Sep. Purif. Technol.*, v. 52, p.1-17, 2006.
- KOMESU, A.; MARTINS, P.F.; OLIVEIRA, J.; LUNELLI, B.H.; MACIEL FILHO R.; WOLF MACIEL, M.R. Purification of lactic acid produced from sugarcane molasses, *Chemical Engineering Transactions*, v. 37, p. 367-372, 2014.
- 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.*, v. 89, p. 2199-2206, 2011.
- RIOS L.F.; Martinez E.L.; SILVA, N.L.; DANTAS, T.S.S.; MACIEL, R.; MACIEL, M. R.W. Biodiesel production by an integrated reactive separation system: a comparative study. *Chemical Engineering Transactions*, v. 26, p. 256-260, 2012.
- SILVA, S.S.; MANCILHA, I. M. Aproveitamento de agroindustriais: ácido láctico uma alternativa. *Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, v. 25, n.1, p.37-40, 1991.
- WANKAT, P.C. *Equilibrium staged separations*. 2a ed., New York, Prentice Hall, 2007.
- ZHANG, X.; ZHANG, S.; JIAN, C. Synthesis of methylal by catalytic distillation. *Chem. Eng. Res. Des.*, v. 89, p. 573-580, 2011.

## 6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro do CNPq/PIBIC e da FAPESP.