

DISEÑO Y ANÁLISIS DE ALTERNATIVAS EN EL PROCESO DE PURIFICACIÓN DE ÁCIDO LÁCTICO A PARTIR DE RESIDUOS DE LA INDUSTRIA AZUCARERA

Méndez-Alva José Andrés (1), Gasca-González Roberto (2), Morales-Rodríguez Ricardo (3)

1 [Licenciatura en Ingeniería Química, Universidad de Guanajuato] | [Dirección de correo electrónico: joseanmeal@gmail.com]

2 [Maestría en Ingeniería Química, Universidad de Guanajuato] | [Dirección de correo electrónico: roberto_gasca55@hotmail.com]

3 [Departamento de Ingeniería Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato] | [Dirección de correo electrónico: ricardo.morales@ugto.mx]

Resumen

El ácido láctico es un compuesto muy prometedor debido a sus amplias aplicaciones, una de las más importantes es la síntesis de ácido poliláctico, un biopolímero con el potencial de sustituir al plástico (PET), teniendo un menor impacto ambiental. En este trabajo se presenta el análisis del proceso purificación del ácido láctico proveniente de un caldo de fermentación utilizando extracción líquido-líquido con el objetivo de encontrar solventes que mejoren el proceso, basado en el uso de herramientas computacionales que permiten el diseño de agentes de extracción con características específicas. El proceso de extracción fue simulado en la plataforma computacional ASPEN PLUS y el diseño de solventes en PROCAMD, obteniendo como candidatos algunos alcoholes y ésteres con recuperaciones mayores del 90% de ácido láctico.

Abstract

Lactic acid is a promising compound due to its wide applications, one of the most important is the synthesis of polylactic acid, a biopolymer capable of replacing plastic (PET), resulting in a lower environmental impact. This paper presents the analysis of the lactic acid purification process from a fermentation broth using liquid-liquid extraction in order to find solvents that improve the separation process, by means of computational tools that allow the design of molecules. The extraction process was simulated in the computational platform ASPEN PLUS and the solvent design was done using PROCAMD, which proposed the use of alcohols and esters as extracting agents with recoveries over 90% of lactic acid.

Palabras Clave

Diseño molecular; Extracción líquido-líquido; Aspen Plus; Procamd.

INTRODUCCIÓN

La decadencia de los productos derivados de hidrocarburos cada vez es más notoria debido a la futura escasez de materia prima y el deterioro al ambiente que provocan. Por ello, la ciencia y tecnología se enfocan en el desarrollo de nuevos productos con un bajo impacto ambiental, costos competitivos y que no sean derivados del petróleo.

Los biocombustibles y bioproductos son un claro ejemplo de la búsqueda de alternativas para la sustitución de hidrocarburos convencionales. Estas sustancias tienen en común un esquema de producción a partir de materia prima renovable, mejor conocida como biomasa. La lignocelulosa es el componente mayoritario de la biomasa, representando la fuente orgánica más económica, abundante y renovable del mundo. Dentro de la biomasa lignocelulósica se encuentran los residuos de procesos agrícolas, forestales o industriales, que se producen en grandes cantidades.

Entre los diferentes productos químicos básicos, el ácido láctico (ácido 2-hidroxipropiónico, $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$) es interesante debido a su amplia gama de aplicaciones para producir y fabricar productos básicos, principalmente en la industria alimentaria, los productos químicos, los cosméticos y el sector farmacéutico. Recientemente, el interés por producir ácido láctico ha crecido ya que es la base para producir ácido poliláctico (PLA) [1]. El PLA es un polímero biodegradable clasificado como bioplástico y puede usarse para diferentes productos (como se muestra en la Imagen 1) debido a sus propiedades, por ejemplo: alta resistencia a la tracción, alto módulo, propiedades termoplásticas, biodegradabilidad y compatibilidad, capacidad de absorción bioambiental, además de la aplicación en el área de medicina.

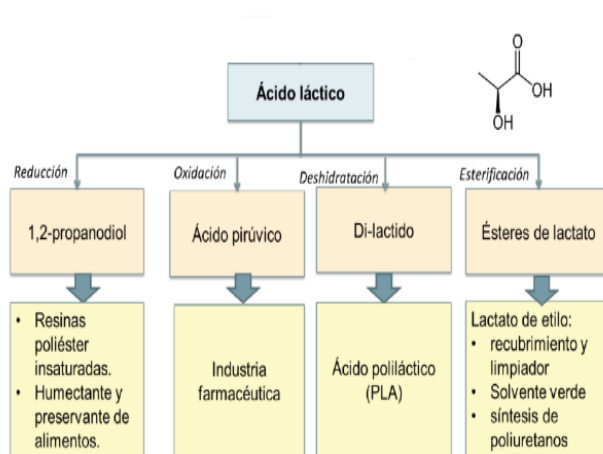


IMAGEN 1. Aplicaciones del ácido láctico.

Existen dos rutas para la producción del ácido láctico, una es mediante síntesis química y la otra se lleva a cabo mediante un proceso fermentativo. Entre las opciones, la producción fermentativa ofrece ventajas tales como, el uso de sustratos renovables y más baratos, bajas temperaturas de producción y bajo consumo de energía.

Este trabajo se basa en el análisis de la etapa subsecuente al proceso de fermentación, la purificación del ácido láctico. Ésta es la parte final del proceso de producción de ácido láctico. Se han propuesto muchos métodos para la purificación de ácido láctico, incluyendo ultrafiltración, ósmosis inversa, adsorción y extracción reactiva [2]. Sin embargo, todos estos métodos tienen desventajas, ya sea debido a que no aplican para procesos a gran escala o porcentajes bajos de recuperación de ácido láctico. Dentro de los métodos más atractivos está la extracción líquido-líquido (ELL) y la destilación reactiva [3]. De acuerdo a Su et, al. [4] la destilación reactiva es el mejor método de purificación de AL; sin embargo, a una escala industrial podría representar un fuerte gasto de instalación, operación y mantenimiento de equipos. Para la ELL, el problema recae en las recuperaciones de AL ya que no son muy altas, por ello este trabajo se enfocó en este último método. El objetivo de este estudio fue el diseño molecular de posibles agentes de extracción con características deseadas y que logran recuperaciones arriba del 85% en peso del ácido láctico, utilizando la herramienta computacional Aspen Plus para simular el proceso.

MATERIALES Y MÉTODOS

En el análisis del proceso de purificación se tomó como partida una corriente de caldo de fermentación donde los componentes principales eran ácido láctico y agua. Las fracciones másicas de cada componente fueron de 19.28 % y 80.72 % para el AL y agua, respectivamente.

Para llevar a cabo la ELL uno de los elementos fundamentales fue la selección del solvente. Esta etapa de la investigación se dividió en dos partes: una consistió en la revisión bibliográfica sobre posibles candidatos para la ELL. La segunda parte se enfocó en el diseño molecular de posibles candidatos mediante el software ICAS donde se utilizó el paquete ProCAMD [5] para la estimación de solventes.

Esta herramienta tiene algoritmos basados en el método de “contribución de grupos” la cual consiste básicamente en estimar propiedades de un compuesto a partir de su estructura debido a que el procedimiento secciona la molécula y a cada grupo se le asigna un valor estándar, dependiendo de los componentes de dicho grupo [6]. Un ejemplo de estos algoritmos es el método Joback-Reid para la estimación de la temperatura de fusión:

$$T_f = 122 + \sum n_i \Delta T_{fi} \quad (\text{Ec. 1})$$

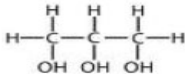
Estructura	Grupos	n	ΔT_f
	-OH	3	41.69
	CH ₂	2	7.75
	>CH-	1	12.64

IMAGEN 2. Estructura y grupos de Joback-Reid para glicerol.

Donde ΔT_{fi} es la contribución de cada grupo y n_i es la cantidad de veces que el grupo “i” aparece en la molécula, tal como se muestra en la imagen 2.

Para poder utilizar la herramienta ProCAMD se deben declarar ciertas restricciones:

- El punto de ebullición normal del solvente y la presión de vapor no debe ser similar al del ácido láctico, para lograr una fácil separación en la columna de recuperación del solvente.
- El solvente debe tener alta selectividad de alimentación y factor de separación.
- El solvente no debe formar un azeótropo con el ácido láctico ni con el agua para evitar complicaciones en la columna de recuperación.
- El solvente debe ser de tal tipo que la mezcla forme dos fases líquidas.
- El equilibrio líquido-líquido debe tomarse en cuenta para el cálculo de propiedades de la mezcla.

Una vez hecho esto, se busca un componte o componentes base con el cual se puedan declarar rangos de propiedades. Es considerable que se elija un compuesto utilizado en procesos similares o que se desee reemplazar. En este caso de estudio se encontró reportado que el 1-dodecanol es utilizado para ELL de AL [2]. Las propiedades base que se utilizaron se muestran en la Tabla 1. Una vez recopilada toda la información se ejecuta el programa y se obtienen los candidatos. Es importante resaltar que no todos los candidatos son reales, por lo que se debe llevar a cabo una selección basada en su disponibilidad en el mercado y costo comerca.

Una vez que se obtuvieron todos los candidatos, se procedió a una simulación del proceso de purificación en Aspen Plus. La imagen 3 muestra la columna diseñada. Las condiciones de operación fueron las mismas para la simulación de todos los solventes; se ajustaron 25°C, 1 atmosfera de presión y 5 etapas. El modelo termodinámico que se utilizó fue NRTL y para los parámetros de interacción y datos de equilibrio no disponibles en la base de datos del simulador, se estimaron empleando el método de contribución UNIFAC.

Las corrientes de la imagen 3 corresponden a la alimentación de la mezcla de ácido láctico más agua (A), el flujo de solvente (S), el extracto rico en AL (E) y el refinado (R) que representa la fase acuosa.

Tabla 2: Compuestos candidatos para el proceso de ELL

Reportado en la bibliografía	Estimado por ProCAMD
1-Octanol [2]	1,2-Dietoxipropano
1-Dodecanol [2]	1- (1-Etoxietoxi) propano
1-Pentanol [7]	1,1-Dietoxipropano
1-Heptanol [7]	1-(2-Etoxietoxi) propano
Acetato de Butilo [8]	1- (etoximetoxi) butano
Acetato de Butilo [8]	1,3-Dietoxipropan

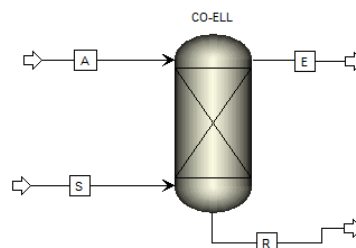


IMAGEN 3. Columna de extracción líquido-líquido

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 2: Compuestos candidatos para el proceso de ELL

Reportado en la bibliografía	Estimado por ProCAMD
1-Octanol [2]	1,2-Dietoxipropano
1-Dodecanol [2]	1- (1-Etoxietoxi) propano
1-Pentanol [7]	1,1-Dietoxipropano
1-Heptanol [7]	1-(2-Etoxietoxi) propano
Acetato de Butilo [8]	1- (etoximetoxi) butano
Acetato de Butilo [8]	1,3-Dietoxipropan

Tabla 3: Resultado de la simulación de ELL con diferentes solventes

Solvente- (Relación A:S)	% Perdido de solvente	Recuperación de AL %	% de Agua en Extracto	Perdida \$US/hr de solvente [9]	Ganancia \$US/hr de AL
1- Pentanol (1:1)	0.6930	93.75	18.83	\$3,083.07	\$20,333.45
1- Heptanol (1:3)	0.0452	91.30	5.13	\$459.64	\$19,801.37
1-Octanol (1:3)	0.0150	91.87	5.81	\$97.82	\$19,925.69
1- Dodecanol (1:5)	0.0071	91.62	3.30	\$64.40	\$19,870.91
Acetato de butilo (1:4.5)	0.1052	91.71	1.72	\$675.33	\$19,890.29

Los compuestos seleccionados se muestran en la Tabla 2. Se encontraron 5 candidatos reportados en otros trabajos y 6 fueron seleccionados del conjunto de compuestos diseñados por ProCAMD, esta selección se basó primeramente en la existencia del compuesto en el mercado y posteriormente la cantidad de información para el cálculo del equilibrio físico había disponible.

Sin embargo, los componentes (éteres) proporcionados por ProCAMD no han sido muy estudiados, esto impidió realizar una simulación en la plataforma de Aspen ya que prácticamente todos los compuestos no se encuentran en la base de datos del simulador, el único componente disponible en la base de datos de Aspen es el 1,1-Dietoxipropano pero a falta de datos de equilibrio, la simulación no genera resultados aproximados a la realidad. Por lo que la evaluación se restringió a los solventes reportados en diferentes estudios. La Tabla 3 muestra los resultados de la simulación del proceso de ELL evaluando los solventes previamente empleados experimentalmente y escala de laboratorio.

Los criterios de comparación para evaluar cada solvente en el simulador Aspen Plus, fueron 4; la relación o proporción de AL con el solvente, el porcentaje perdido de solvente en la fase acuosa (corriente R), El porcentaje de recuperación de AL proveniente de la alimentación y obtenido en el extracto (corriente E) y el porcentaje de agua arrastrado junto con el solvente y el AL. De acuerdo con los resultados obtenidos, específicamente en los criterios de pérdida de solvente y ganancia en dólares por hora, los mejores solventes son el 1-octanol y el 1-dodecanol, debido a que presentan las más bajas pérdidas de solvente y las mayores ganancias netas. El resto de solvente evaluados no son factibles desde el punto de vista económico. Cabe mencionar que el precio fijado para el AL fue de 1.5 \$US/Kg, por lo que la ganancia neta se calculó por la diferencia del capital generado por la venta de AL por hora y el capital destinado a solvente por hora.

CONCLUSIONES

El ácido láctico es un compuesto que cada vez toma más importancia en el mercado global, por ello es importante mejorar o buscar nuevas rutas para su producción. Gracias a este trabajo se logró aportar un análisis sobre los mejores solventes para llevar a cabo el proceso de purificación del AL mediante extracción líquido-líquido. Así también, este trabajo da pie a futuras investigaciones respecto a los solventes estimados por la herramienta computacional ProCAMD, ya que no existe mucha información sobre el equilibrio líquido-líquido de dichos compuestos, abriendo la posibilidad de generación de datos de equilibrio experimentalmente para el ajuste de modelos termodinámico.

REFERENCIAS

- [1] Abdel-Rahman Mohamed Ali, Yukihiro Tashiro, Kenji Sonomoto (2013). Recent advances in lactic acid production by microbial fermentation processes, *Biotechnology Advances*, 31, 877–902.
- [2] Alan D. Pérez, Sneyder Rodríguez-Barona and Javier Fontalvo. (2016). Liquid-Liquid Equilibria for Trioctylamine/1-Dodecanol/Lactic Acid/ Water System at 306.1, 310.1 and 316.1 K: Experimental Data and Prediction. *Journal of Chemical & Engineering Data*. A-H.
- [3]. Méndez-Alva, J.A., Perez-Cisneros, E.S., Rodriguez-Gomez, D., Prado-Rubio, O.A., Ruiz-Camacho, B., Morales-Rodriguez, R. (2018). "Computer-aided process simulation, design and analysis: lactic acid production from lignocellulosic residues". *Computer-Aided Chemical Engineering*. (ISSN: 1570-7946). 44, 463-468.
- [4] Chien-Yuan Su, Cheng-Ching Yu, I-Lung Chien, and Jeffrey D. Ward (2013). Plant-Wide Economic Comparison of Lactic Acid Recovery Processes by Reactive Distillation with Different Alcohols. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52, 11070-11076.
- [5] Harper, P.M., Gani, R., Kolar, P., Ishikawa, T. (1999) Computer-Aided Molecular Design with combined molecular modelling and group contribution, *Fluid Phase Equilib.*, 158-160, 337-347.
- [6] Elías N. Fierro, Claudio A. Faúndez, José O. Valderrama (2016). 23/07/2018. Recuperado de: https://scielo.conicyt.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0718-50062016000300011
- [7] Domingues L, Cussolin PA, Lopes da Silva Jr J, Hadlich de Oliveria L, Aznar M. (2013) Liquid-Liquid equilibrium for ternary systems o wáter + latic acid + C4-C7 alcohols at 298.2 K and atmospheric pressure. *Fluid Phase Equilibria*, 354, 12-18.
- [8] Afolabi, Tinuade Jolaade and Alao Adeyinka Idowu. (2014). Liquid-Liquid Equilibria of Water + Lacticacid + Butylacetate. *Journal of Chemical Engineering & Process Technology*, 5, 1-7.
- [9] Alibaba. Alibaba.com, fecha de consulta: 20 de julio de 2018.