



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

(21) **PI 1003073-5 A2**

(22) Data de Depósito: 13/08/2010
(43) Data da Publicação: 02/01/2013
(RPI 2191)



(51) Int.Cl.:
C12P 7/56
C12R 1/225
C12R 1/845
C12R 1/46

(54) Título: PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁCTICO PARA SÍNTESE DO LACTATO

(73) Titular(es): Ecoplástico Ltda

(72) Inventor(es): Tunehiro Uono

(57) Resumo: PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁCTICO PARA SÍNTESE DO LACTATO, trata de um processo para sintetizar lactato com alto grau de pureza tanto química como óptica a partir da solução aquosa do ácido láctico fermentado que inclui vários componentes orgânicos e minerais.

“PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁCTICO PARA SÍNTESE DO LACTATO”

Descrição Breve:

Refere-se a Presente Invenção a um processo para sintetizar lactato
 5 com alto grau de pureza tanto química como óptica a partir da solução aquosa do ácido láctico fermentado que inclui vários componentes orgânicos e inorgânicos.

Campo de Aplicação:

O lactato tem como pontos de aplicação a produção de polilactato, produção de lactato e produção de ácido láctico.

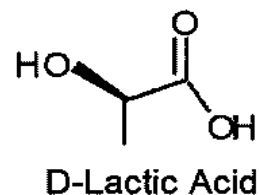
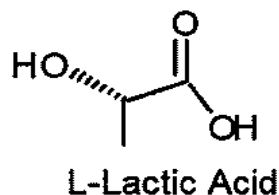
10 Embasamento:

O ácido láctico serve de matéria-prima para o polilactato que é um polímero de origem vegetal. Por sua vez, o ácido láctico pode ser produzido por síntese química ou pelo método de fermentação.

Na síntese química se produz a lactonitrila, por meio da reação entre o
 15 cianeto e acetoaldeído, com posterior hidrólise para produzir o ácido láctico.

No processo por fermentação, faz-se a hidrólise enzimática dos carboidratos de milho ou batatas pela amilase, para converter o amido em glicose, um monossacarídeo, que sob fonte adequada de nutrientes é fermentado com lactobacilos para produzir o ácido láctico. Outra alternativa é a fermentação da
 20 sacarose, frutose e glicose da cana-de-açúcar diretamente com os lactobacillus, *lactococcus*, *streptococcus* e fungos como o *Rhizopus orizae*.

O ácido láctico que apresenta enantiomerismo existe na forma L-ácido e D-ácido láctico, tal como a cadeia molecular abaixo ilustrada e/ ou demonstrada:



É de conhecimento dos técnicos no assunto, que ao sintetizar o polilactato a partir do ácido láctico com pureza óptica abaixo de 94%, o polilactato derivado não se cristaliza e as suas propriedades mecânicas e resistência térmica são baixas, além do que o polímero produzido tem baixo valor comercial. Assim sendo, a pureza óptica do ácido láctico é fator preponderante na sua produção quando se tem como objetivo a síntese do polilactato. Na síntese química acima citada, consegue-se apenas a mistura racêmica DL, sendo que para se obter apenas o L ou o D-ácido láctico, faz-se a sua produção por meio do método de fermentação.

Ao se converter os açúcares para ácido láctico por meio da fermentação láctica, o pH do meio cultural diminui com o avanço da fermentação. Quando o pH reduz para valores abaixo de 4, as bactérias tornam-se inativas e acabam morrendo. Para que a fermentação prossiga, o controle de pH do líquido fermentado é geralmente realizado por meio de componentes alcalinos tais como a amônia ou carbonato de cálcio. No final, o ácido láctico estará presente no meio fermentado como sais de lactato (lactato de cálcio, lactato de amônio) na concentração de 5 a 20% p/p.

Por um lado, além dos açúcares, proteínas como a peptona, fonte de vitaminas B como o extrato de levedura, componentes inorgânicos, tais como fosfatos de potássio, são adicionados ao meio fermentativo para o crescimento das bactérias lácticas. No crescimento das bactérias lácticas são produzidos, concomitante ao ácido láctico, outros ácidos inorgânicos tais como o ácido fórmico,

ácido maléico, ácido tartárico, ácido succínico, ácido fumárico. Em suma, o ácido láctico está presente no meio fermentativo como lactato de cálcio ou lactato de amônio juntamente com grande quantidade de impurezas. Portanto, torna-se necessário o processo de purificação para separação do ácido láctico, a fim de obter
5 um ácido láctico com alto grau de pureza.

O processo de purificação do ácido láctico não é tarefa simples, sendo necessárias instalações complexas, alto custo, grandes demandas de energia elétrica e térmica, além do tempo de processamento ser deveras longo.

Estado da Arte:

10 Como método conhecido dos técnicos da área, o lactato de cálcio obtido na fermentação é separado por filtração, reagido com ácido sulfúrico concentrado produzindo o sulfato de cálcio para liberar o ácido láctico. Posteriormente, o ácido láctico é purificado segundo diferentes métodos, tais como:

I) Purificação por destilação de Boroda T. A., Polovko V. N., Chistayakova E. A.,
15 Pishch. Prom., 1966, pp. 35-38;

II) JP3862290 - método de obtenção de ácido láctico purificado por esterificação do lactato de amônio com alcoóis de baixo peso molecular, de onde se recupera a amônia e o produto, éster de lactato segue para a destilação com posterior hidrólise;

III) JP3862290 e DE1957395 – método de purificação através de troca iônica,
20 membrana bipolar com posterior destilação de Jacquement J. C., Rhone-Poulenc;

IV) Método de purificação por exclusão de íons através de membranas de ultrafiltração com posterior destilação;

V) JP2002128727 - método de purificação por arraste de vapor, aquecendo-se o ácido láctico fermentado e concentrado com adição de vapor;

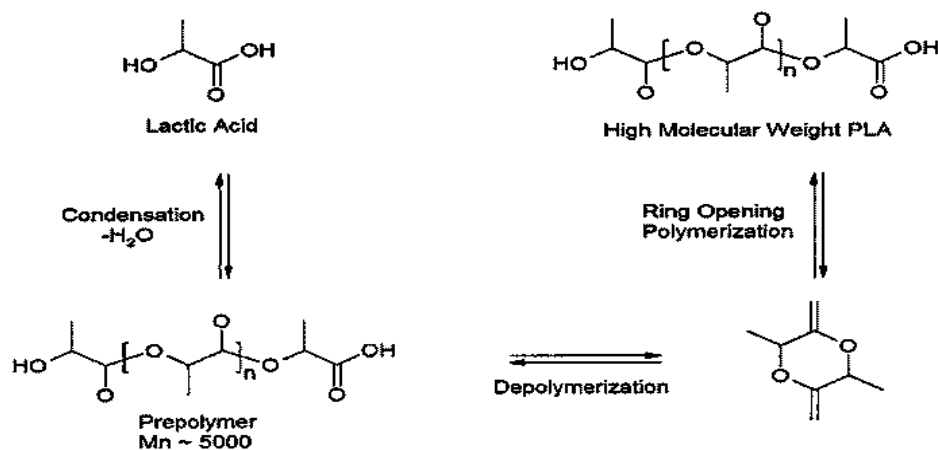
25 VI) JP2002540090 - método de purificação-separação dos outros ácidos

orgânicos destilando-se o ácido láctico concentrado com posterior cristalização do destilado.

Os complexos métodos de purificação do ácido láctico acima descritos são utilizados para alcançar as purezas, química e óptica, necessárias para a síntese do polilactato que requer alta pureza óptica (quiralidade) e para a demanda de remédios e afins, que exige alto grau de pureza química. Isto é, na existência de açúcar residual ou mesmo outros ácidos orgânicos, com o aquecimento ocorre a degradação das impurezas juntamente com a mudança de coloração, o que não satisfaz as características do grupo funcional do ácido láctico.

Por um lado, para sintetizar o polilactato a partir do ácido láctico sem ser por policondensação direta, sintetiza-se o dímero do ácido láctico, o lactato, que é um intermediário utilizado para realizar a polimerização. No entanto há diversos inconvenientes tais como o aumento da viscosidade do polímero durante o processo, necessidade de equipamento a vácuo de alta eficiência, aquisição de cor do polímero durante a polimerização, ou mesmo necessidade de demasiado tempo até que o polímero atinja massas molares elevadas. Dessa forma, geralmente produz-se lactato a partir da desidratação – condensação sob aquecimento a pressão reduzida do ácido láctico com alto grau de pureza química e óptica.

A relação entre ácido láctico, oligômero láctico, lactato e polilactato e a relação de equilíbrio químico entre os componentes pode ser demonstrada na cadeia abaixo.



Simplificando, o lactato surge com a reação intramolecular dos terminais do oligômero láctico, sendo, portanto um subproduto da polimerização do ácido láctico. Especificamente, destilando a água para fora do reator com aquecimento gradativo de 100-180°C do ácido láctico, simultâneo à redução de pressão de 760-100torr, as moléculas do ácido láctico se condensam entre si e se tornam em oligômeros. Posteriormente, adiciona-se o catalisador e reduz-se a pressão de 100-1torr com aquecimento de 180-220°C, produzindo o lactato que é um dímero cíclico que surge com a condensação intramolecular dos terminais dos oligômeros lácticos.

De acordo com a relação de equilíbrio de anel entre o lactato e oligômero láctico, ocorre a despolimerização do oligômero láctico na medida em que se destila o lactato para fora do reator. Portanto, de acordo com a declaração da DE-267826 aquece-se o ácido láctico até 200°C dentro de um reator a vácuo e produz-se o lactato pela destilação do seu refluxo dentro do reator. O lactato produzido inclui impurezas tais como ácido láctico, água, dímero do ácido láctico, que é purificado através de métodos tais como o de cristalização, recristalização, destilação. Uma vez conseguido o lactato de alto grau de pureza, a sua polimerização é simples.

Pode-se produzir facilmente polilactato com massas molares maiores que 100 mil utilizando catalisadores organometálicos tal como o etil-hexanoato de estanho.

Das desvantagens do estado da técnica:

➤ Item I – por se obter grande quantidade de sulfato de cálcio como subproduto.

5 E, ainda que o ácido láctico seja liberado com ácido sulfúrico precipitando o sulfato de cálcio, íons de cálcio permanecem no meio do ácido láctico liberado. Apresenta a desvantagem da diminuição da pureza óptica e do rendimento do ácido láctico no momento da purificação por destilação devido aos íons de cálcio estimularem a condensação e a racemização do ácido láctico. Para evitar tal desvantagem, podem
10 ser utilizados métodos de exclusão de íons através de nanofiltros, porém assim como descrito no JP2009142265, o filtro acaba retendo o próprio ácido láctico, fato que baixa o rendimento significativamente, ou mesmo, o uso de filtros caros como esses é inadequado para produção em larga escala.

➤ Item II - o tempo de reação é muito longo devido à esterificação ser realizada
15 em temperaturas relativamente baixas entre 100-130°C para evitar a racemização. No JP2006510969 está claramente descrito que se necessita o tempo de mais de 28 horas para que ocorra 94% de esterificação e 18 horas para 85% de esterificação do ácido láctico fermentado, cujas condições são para que não ocorra a racemização. E ainda, o processo de hidrólise do éster formado e de concentração do ácido láctico
20 requer outras 50-70 horas, pelo mesmo ser realizado sob baixas temperaturas de 100-120°C pra evitar a racemização e coloração. O processo é economicamente desfavorável pelo alto custo de energia térmica total da qual necessita a esterificação.

➤ Item III - existe a necessidade de regenerar a membrana bipolar ou resinas de
25 troca iônica para manter o desempenho que representa alto custo. Existe também a

desvantagem de custo de regeneração dos reagentes e do tratamento de resíduos. Outra desvantagem é o alto custo de energia elétrica utilizada pela membrana bipolar. A vida das resinas de troca iônica não é permanente, o que representa um alto custo.

5 ➤ Item IV - A ultrafiltração é possível em nível laboratorial, entretanto é um método de alto custo quando se trata de grandes quantidades. Assim como descrito anteriormente, além dos filtros para ultrafiltração serem muito caros, o rendimento não é considerado bom, pelo fato de não somente os íons, mas também o próprio ácido láctico ser eliminado pelo filtro.

10 ➤ Item V - a solução aquosa 10% do ácido láctico fermentado é uma vez concentrada até 95-99%. Posteriormente, faz-se destilação com arraste de vapor para se obter solução aquosa 5.5-14.7% de ácido láctico, o que necessita uma nova concentração. Portanto, este método, que necessita evaporar 70-180L de água para se obter 1L de ácido láctico, além da necessidade de grande quantidade de energia
15 térmica, inviabiliza-se pelo seu elevado custo.

 ➤ Item VI - além da necessidade de 16h para a cristalização do ácido láctico destilado, o rendimento de aproximadamente 60% do ácido láctico bruto não é satisfatório.

Objetivo da Invenção:

20 Sintetizar lactato com alto grau de pureza tanto química como óptica a partir da solução aquosa do ácido láctico fermentado que inclui vários componentes orgânicos e inorgânicos.

 O processo tem início com a realização da fermentação láctica sob controle de pH com amônia. O sulfato de amônio, resultado da purificação do ácido
25 láctico e da síntese do lactato, não apresenta problema de desperdício pela

possibilidade da venda / utilização como fertilizante. Por outro lado, outra vantagem do sulfato de amônio sobre o sulfato de cálcio reside no fato de que os cristais do primeiro são maiores, o que facilita a sua extração por meio de filtração. O método de fermentação láctica utiliza bactérias dos gêneros *Lactobacillus*, *Lactococcus*,
5 *Streptococcus*, ou fungos como *Rhizopus orizae*, além da utilização de componentes orgânicos, como extrato de levedura e polipeptonas, e inorgânicos como fosfato de potássio. O controle para manter o pH da fermentação constante é feito pela amônia.

Os sólidos do material fermentado, como as bactérias, são extraídos com centrífuga 1000G – 2000G; a água do líquido é evaporada em aparelhos de
10 concentração tal como o evaporador rotativo em temperaturas entre 100 – 140°C, concentrando o ácido láctico até aproximadamente 90%.

O ácido sulfúrico concentrado (0,5mol vezes a quantidade de amônia) é adicionado gradativamente ao líquido concentrado de ácido láctico fermentado. Neste momento existe uma mistura de componentes orgânicos, inorgânicos, ácido
15 láctico livre e sulfato de amônio no líquido fermentado, sendo a sua preparação simples.

Em seguida, acrescenta-se acetona, de 50 a 200% do peso do ácido láctico concentrado. Por meio desta é realizado o *salting out* dos componentes orgânicos, inorgânicos e sulfato de amônio. A separação do sólido é realizada de
20 modo simples por meio de centrífuga de 1000G a 2000G.

Daí lava-se a parte sólida, separada na centrífuga, com acetona pelo fato da mesma conter em torno de 20% de ácido láctico isolado por filtração. O líquido filtrado é uma mistura que inclui o ácido láctico de (E7) e principalmente acetona. O rendimento do ácido láctico aumenta consideravelmente por essa ação.
25 A acetona presa no sulfato de amônio é recuperada por secagem a quente.

A acetona da mistura acetona + ácido láctico é destilada sob aquecimento a 80°C com redução de pressão. A recuperação de 95% da acetona e sua reciclagem é possível pelo fato da mesma não reagir com ácido láctico. Após a destilação da acetona não resta cristal algum da parte sólida no interior do reator.

5 Após a extração da acetona é efetuada a destilação simples do ácido láctico com aquecimento 130-180°C e redução de pressão em torno de 100-1torr. Setenta a oitenta e cinco por cento do ácido láctico inicial é destilado desta forma. O rendimento aumenta ao hidrolisar o resíduo do reator; separada a parte sólida não hidrolisada através da filtração, e adicionar a parte hidrolisada do ácido láctico à
10 destilação seguinte do ácido láctico.

Posteriormente, o ácido láctico é transferido para outro reator a vácuo com condensador acoplado e condensado sob temperatura de 100 a 150°C e pressão de 500 a 100torr. Quando da massa molar média atingir valores entre 500 e 3000, adiciona-se 0,1 a 1% de catalisador como o etil hexanoato estanoso.
15 Mantendo a pressão entre 100 a 1torr e a temperatura entre 150 a 200°C o líquido em refluxo no interior do condensador transforma-se de ácido láctico para lactato, que finalmente é destilado.

Considerações:

➤ O processo inventado difere dos métodos listados no estado da técnica, nos
20 pontos específicos dos *salting out* dos componentes orgânicos e inorgânicos através da acetona. Com isso é possível prevenir o declínio da pureza óptica no momento da destilação do ácido láctico, aproveitando-se do comportamento *salting out* da acetona para eliminar efetivamente os íons, componentes orgânicos e inorgânicos. Também é possível reciclar mais de 90-95% da acetona utilizada, pela sua

purificação por destilação ser extremamente fácil e também por não reagir com os íons, e componentes orgânicos e inorgânicos utilizados na fermentação;

➤ Gera como subproduto o sulfato de amônio que pode ser utilizado como fertilizante, evitando o problema de reprocessamento, como é o caso do sulfato de cálcio do item I do estado da técnica;

➤ O tempo necessário para a purificação do ácido láctico é da ordem de 4h, não necessitando de tempos longos de reação como a lenta esterificação do processo do item II, sendo que a purificação da acetona é mais fácil que o álcool que gera reações secundárias;

➤ Não necessita de grandes quantidades de energia elétrica tampouco utiliza-se de materiais de alto custo como as resinas de troca iônica e reagentes para sua recuperação como no método do item III;

➤ Não é necessário utilizar materiais consumíveis caros como membranas de ultrafiltração como no método do item IV;

➤ Não há necessidade de reconcentrar o ácido láctico como no método do item 5;

➤ Em comparação a acetona, que tem calor latente de evaporação de cerca de 25% do da água, a energia térmica necessária para sua destilação é comparativamente pequena, sendo portanto um processo de baixo custo em termos energéticos;

➤ Não é necessário tempo de cristalização como as 16h do método do item VI, tampouco resfriamento e instalações especiais, sendo, portanto um método simples e extremamente eficiente de purificação do ácido láctico.

Resumo das vantagens da Invenção:

➤ Mais de 70-85% de ácido láctico purificado é obtido pelo *salting out* do ácido

lático fermentado através da acetona, cujo controle de pH da fermentação foi feito pela amônia, e destilado posteriormente. Deste ácido lático purificado obtém-se lactato com pureza óptica maior que 99% ee.

➤ O lactato obtido apresenta grande estabilidade em termos de qualidade, que com uma simples purificação com alcoóis de baixo peso molecular, consegue-se polilactato com massas molares médias maiores que 250 mil.

➤ O método de purificação produz somente sulfato de amônio que é um fertilizante, como subproduto.

➤ Os íons, componentes orgânicos e inorgânicos, responsáveis pela racemização no momento da destilação simples do ácido lático, são extraídos por *salting out* com adição de acetona apenas, com posterior centrifugação. Mais de 95% da acetona pode ser recuperada com eficiência por não ocorrer reações adversas da mesma;

➤ Da descrição acima o ácido lático é destilado facilmente, e a partir deste obtém-se lactato com pureza óptica extremamente alta, sem produzir subprodutos tais como sulfato de cálcio, que apresenta problemas de reprocessamento; tampouco se necessita de longo tempo de reação como a esterificação; nem de instalações complexas de destilação; e sem passar por métodos de filtração de alto custo como membranas de troca iônica, membranas bipolares.

➤ Pode-se produzir lactato de alta qualidade e com grande eficiência a partir do ácido lático fermentado, o que reduz consideravelmente o custo de produção do polilactato. Em geral o custo de produção do polilactato é mais alto do que o das poliolefinas, que é um dos grandes motivos que vem interferindo na difusão dos polímeros derivados de matérias primas vegetais.

A invenção será melhor descrita por meio das figuras abaixo que representam:

Figura 1: Fluxograma do processo inventado

Figura 2: Esquema da aparelhagem de destilação da acetona

5 Figura 3: Esquema da aparelhagem de destilação do ácido láctico

Figura 4: Esquema da aparelhagem de destilação do lactato

Figura 5: Esquema da aparelhagem de destilação do lactato

Da Invenção:

O processo tem início em uma primeira etapa (E1) com a realização da
10 fermentação láctica sob controle de pH com amônia. O método de fermentação
láctica utiliza bactérias dos gêneros *Lactobacillus*, *Lactococcus*, *Streptococcus*, ou
fungos como *Rhizopus orizae*, além da utilização de componentes orgânicos, como
extrato de levedura e polipeptonas, e minerais como fosfato de potássio. O controle
para manter o pH da fermentação constante é feito pela amônia. Em uma segunda
15 etapa (E2) os sólidos do material fermentado, como as bactérias, são extraídos com
centrífuga 1000G – 2000G; a água do líquido é evaporada em aparelhos de
concentração tal como o evaporador rotativo em temperaturas entre 100 – 140°C,
concentrando (E3) o ácido láctico até aproximadamente 90%. Em uma quarta etapa
(E4) o ácido sulfúrico concentrado, 0,5mol vezes a quantidade de amônia, é
20 adicionado gradativamente ao líquido concentrado de ácido láctico fermentado.
Neste momento existe uma mistura de componentes orgânicos, minerais, ácido
láctico livre e sulfato de amônio no líquido fermentado. Em uma quinta etapa (E5)
acrescenta-se acetona, de 50 a 200% do peso do ácido láctico concentrado. Por
meio desta é realizado o *salting out* dos componentes orgânicos, minerais e sulfato
25 de amônio. Na sexta etapa (E6) a separação do sólido é realizada de modo simples

por meio de centrífuga de 1000G a 2000G. Em uma sétima etapa (E7) lava-se com acetona a parte sólida que foi separada na centrífuga, pelo fato da mesma conter em torno de 20% de ácido láctico isolado por filtração. O líquido filtrado é uma mistura que inclui ácido láctico de (E7) e principalmente acetona. O rendimento do ácido

5 láctico aumenta consideravelmente por essa ação. A acetona presa no sulfato de amônio é recuperada pela secagem a quente. Em uma sexta etapa (E6) a acetona da mistura acetona + ácido láctico é destilada sob aquecimento a 80°C com redução de pressão. A recuperação de 95% da acetona e sua reciclagem é possível pelo fato da mesma não reagir com ácido láctico. Após a destilação da acetona não há

10 resíduos cristalinos da parte sólida no interior do reator. Em uma nona etapa (E9) após a extração da acetona é efetuada a destilação simples do ácido láctico com aquecimento 130-180°C e redução de pressão em torno de 100-1torr. Desse modo setenta a oitenta e cinco por cento do ácido láctico inicial é destilado. O rendimento aumenta ao hidrolisar o resíduo do reator e redestilá-lo. Em uma décima etapa (E10)

15 o ácido láctico é transferido para outro reator a vácuo com condensador acoplado e condensado sob temperatura de 100 a 150°C e pressão de 500 a 100torr. Quando da massa molar média atingir valores entre 500 e 3000, adiciona-se 0,1 a 1% de catalisador como o etil hexanoato estanoso. Mantendo a pressão entre 100 a 1torr e a temperatura entre 150 a 200°C o líquido em refluxo no interior do condensador

20 transforma-se de ácido láctico para lactato, que finalmente na décima primeira etapa (E11) é destilado.

Mais especificamente, a forma de realização do processo, na etapa (E1) em um tanque isotérmico mantido a 53°C foi montado um frasco de 3 bocas com capacidade de 4L, abastecido com uma composição de meio fermentativo de

25 400g de sacarose, 20g de extrato de levedura, okara de 40g de soja, 2g de citrato de

amônio dibásico, 2g de fosfato de potássio dibásico, 2g de acetato de sódio, 2g de sulfato de magnésio heptahidratado, 0.2g de sulfato de manganês (II) pentahidratado e água destilada até o volume de 4L. Ao mesmo tempo foi inoculado no meio fermentativo 100 ml de líquido pré-fermentado com *Bacillus coagulans* ATCC7050.

- 5 Procede a fermentação em meio aeróbio, com agitação de 50rpm, mantendo o pH em 6.0 com amônia a 28%p/p. O experimento terminou em 17 a 24h após o início da fermentação ao estabilizar o valor do pH. O açúcar residual da pós-fermentação foi medido com o método fenol sulfúrico que foi de 1.0%, donde se conclui que 99.0% dos açúcares foram convertidos em ácido. Segundo análise de composição em
- 10 cromatografia iônica 96,3% dos ácidos orgânicos são ácidos lácticos.

Na segunda etapa (E2) o líquido fermentado foi distribuído em tubos de centrifugação de 50 ml e centrifugados no aparelho de centrifugação (1700Gx20min) a fim de separar os sólidos. Após a separação sólido-líquido a parte líquida foi concentrada (E3) em evaporador rotatório com controlador de vácuo, a 100°C e

15 150torr. Dessa forma, 4.2 l do líquido foi concentrado até 500g, com concentração do ácido láctico de 80%.

Na quarta etapa (E4) o ácido láctico foi liberado acrescentando 0.5 mol de ácido sulfúrico concentrado em relação a quantidade molar de ácido láctico do líquido concentrado. A injeção de ácido sulfúrico libera grande quantidade de calor por isso o mesmo é adicionado aos poucos, e resfriado até a temperatura ambiente.

20 Posteriormente 500g de acetona, quantidade igual ao ácido láctico, é adicionada com agitação. Dessa forma foi feito o *salting out* (E5) do sulfato de amônio, proteínas derivadas do meio de fermentação e os minerais.

Na sexta etapa (E6) o líquido concentrado do ácido láctico fermentado

25 e livre de sulfato de amônio, proteínas e minerais por *salting out* é distribuído em

tubos de centrifugação de 50ml e centrifugados na centrífuga (1700Gx20min) para separação sólido-líquido.

Na sétima etapa (E7) a parte sólida (220g de material seco) foi novamente lavada com acetona (80g a 160g), e o sólido e líquido separados por
5 filtração. A parte líquida foi misturada ao líquido resultante de (E5). Neste momento ocorre o *salting out* de pequena quantidade de sólido que é separada novamente na centrífuga (1700Gx20min).

Na oitava etapa (E8) a mistura acetona+líquido concentrado do ácido láctico fermentado foi colocada num frasco(1) de três bocas com um condensador(4)
10 acoplado como da Figura 2 para a destilação da acetona. A temperatura do banho de óleo(3) foi fixada em 80°C e a destilação da acetona foi realizada com redução de pressão de 750torr até 1torr.

Na nona etapa (E9) após destilar a acetona, foi montada a aparelhagem da Figura 3 a fim de realizar a destilação simples do ácido láctico. A
15 temperatura do banho de óleo (3) foi aumentada até 145°C reduzindo novamente a pressão até 1 torr e o ácido láctico foi destilado e coletado no frasco (4). A quantidade de ácido láctico destilado varia de acordo com a temperatura de destilação, e é de 70% em relação ao ácido láctico inicial à temperatura de 145°C e 85% à 180°C. O ácido láctico destilado é um líquido de coloração amarelo escuro.

20 Na décima etapa (E10) o ácido láctico destilado foi colocado no reator (1) da Figura 4 juntamente com 0.03%p/p de Monobutiltin Oxide e feita a sua condensação polimérica. Isto é, o reator com um agitador magnético (2) foi mergulhado em banho de óleo (3). Foi acoplado ao reator um condensador (4) enrolado com fita de aquecimento (8) de forma que a extremidade superior esteja
25 numa temperatura abaixo de 90°C. Sob esta configuração, o banho de óleo foi

aquecido lentamente dentro de uma faixa de 150 a 200°C, e ao mesmo tempo, a pressão reduzida gradativamente de 100torr até 1torr num período de 2 a 3h. Nesta fase as moléculas do ácido láctico se esterificam entre si, aumentando a sua massa molar até que forma-se o oligômero. Dentro do reator (1) ocorre o refluxo dos componentes de baixa pressão de vapor como o ácido láctico, e os de pressão de vapor altos como a água transpõe o condensador que são coletados em condensador de gases (6) resfriado.

Dessa forma é desenvolvida a oligomerização no interior do reator, produzindo o oligômero láctico. No momento que a massa molar média atingir valores entre 2000 e 3000 o condensador é retirado para acoplar o frasco coletor de lactato (4), como mostra a Figura 5, e sob pressão reduzida de 1torr o lactato é então destilado, etapa (E11). Não há necessidade de resfriar o frasco coletor do lactato. O não resfriamento possibilita que a água destilada juntamente com o lactato evapore novamente e seja coletada no condensador de gases.

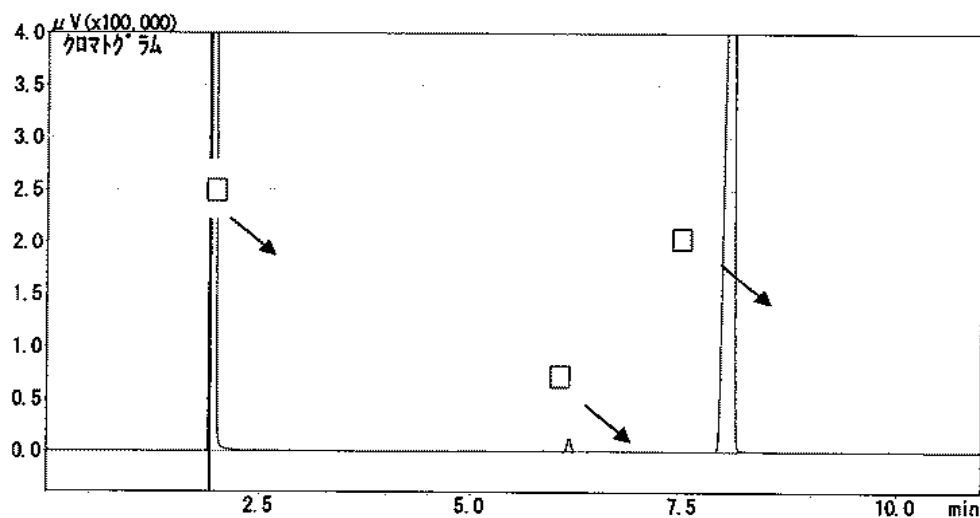
O lactato obtido foi polimerizado após sua purificação, realizada através da lavagem com álcool de baixo peso molecular, filtrado e seco. Posteriormente foi polimerizado a 140°C juntamente com 0.05%p/p de etil hexanoato estano. O polilactato obtido apresentou massa molar média M_w de 255000, e M_w/M_n de 1.45. A massa molar média foi determinada através de GPC com padrão de poliestireno. Ao medir as suas propriedades térmicas em DSC, chegou-se aos valores de 176°C para ponto de fusão, 108°C para temperatura de cristalização de 58°C para temperatura de transição vítrea.

Três por cento do lactato bruto obtido em (H) foi dissolvido em acetona para medir a pureza óptica em cromatografia gasosa. Foi utilizada coluna quiral Chrompack CP cyclodextrin- β -236M-19,50m X 0.25mm.

Conforme a Figura 5 do cromatograma obtido. (3) é o pico do solvente que é acetona, (1) é o mesolactato e (2) é o L-lactato. A partir do cromatograma conclui-se que a pureza óptica é de 99%ee. Pode-se verificar a existência do mesolactato porém não do D-lactato, ácido láctico e nem tampouco do dímero do ácido láctico.

Portanto, consegue-se o alto rendimento de 70 a 85% de ácido láctico altamente puro de forma eficiente, apenas destilando o ácido láctico livre de íons, componentes orgânicos e minerais, obtido do *salting out* com acetona do ácido láctico fermentado concentrado. Obteve-se o lactato com alto grau de pureza óptica de mais de 99%ee a partir da polimerização deste ácido láctico, com o Monobutyltin Oxide como catalisador e, posteriormente processou-se a despolimerização e destilação.

Cromatograma do lactato



REIVINDICAÇÕES

1. "PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁCTICO PARA SÍNTESE DO LACTATO", **caracterizado** por em uma primeira etapa (E1) ser realizada a

fermentação láctica sob controle de pH com amônia; em uma segunda etapa (E2) os

5 sólidos do material fermentado, como as bactérias, são extraídos com centrífuga

1000G – 2000G; na etapa (E3) a água do líquido é evaporada em aparelhos de

concentração tal como o evaporador rotativo em temperaturas entre 100 – 140°C,

concentrando o ácido láctico até aproximadamente 90%; em uma quarta etapa (E4)

o ácido sulfúrico concentrado, 0,5mol vezes a quantidade de amônia, é adicionado

10 gradativamente ao líquido concentrado de ácido láctico fermentado; em uma quinta

etapa (E5) acrescenta-se acetona, de 50 a 200% do peso do ácido láctico

concentrado; em uma sétima etapa (E7) lava-se a parte sólida, separada na etapa

(E6) na centrífuga, com acetona pelo fato da mesma conter em torno de 20% de

ácido láctico isolado por filtração; em uma oitava etapa (E8) a acetona da mistura

15 acetona + ácido láctico é destilada sob aquecimento a 80°C com redução de

pressão; em uma nona etapa (E9) após a extração da acetona é efetuada a

destilação simples do ácido láctico com aquecimento 130-180°C e redução de

pressão em torno de 100-1torr; na décima etapa (E10) o ácido láctico é transferido

para outro reator a vácuo com condensador acoplado e condensado sob

20 temperatura de 100 a 150°C e pressão de 500 a 100torr; na décima primeira etapa

(E11) o lactato é destilado.

2. "PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁCTICO PARA SÍNTESE DO LACTATO", de acordo com a reivindicação1, **caracterizado** por na fermentação

láctica utiliza bactérias dos gêneros *Lactobacillus*, *Lactococcus*, *Streptococcus*, ou

25 fungos como *Rhizopus orizae*, componentes orgânicos, como extrato de levedura e

polipeptonas, e minerais como fosfato de potássio.

3. **“PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁCTICO PARA SÍNTESE DO LACTATO”**, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por na terceira etapa (E3) haver uma mistura de componentes orgânicos, minerais, ácido lático
5 livre e sulfato de amônio no líquido fermentado.

4. **“PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁCTICO PARA SÍNTESE DO LACTATO”**, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por na quinta etapa (E5) se dar o *salting out* dos componentes orgânicos, minerais e sulfato de amônio.

5. **“PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁCTICO PARA SÍNTESE DO LACTATO”**, de acordo com a reivindicação 4, **caracterizado** pela separação do
10 sólido é realizada de modo simples por meio de centrífuga de 1000G a 2000G.

6. **“PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁCTICO PARA SÍNTESE DO LACTATO”**, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por na oitava etapa (E8) o líquido filtrado ser uma mistura que inclui o ácido lático de (E5) e (E7) e
15 principalmente acetona.

7. **“PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁCTICO PARA SÍNTESE DO LACTATO”**, de acordo com a reivindicação 6, **caracterizado** pela acetona presa no sulfato de amônio ser recuperada pela secagem a quente.

8. **“PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁCTICO PARA SÍNTESE DO LACTATO”**, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por na nona etapa (E9) setenta a oitenta e cinco por cento do ácido lático inicial é destilado desta
20 forma.

9. **“PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁCTICO PARA SÍNTESE DO LACTATO”**, de acordo com a reivindicação 8, **caracterizado** pelo rendimento
25 aumentar ao hidrolisar o resíduo do reator; destilando-o posteriormente.

10. **"PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁCTICO PARA SÍNTESE DO LACTATO"**, de acordo com a reivindicação 1, *caracterizado* por na décima etapa (E10) quando da massa molar média atingir valores entre 500 e 3000, adiciona-se 0,1 a 1% de catalisador como o etil hexanoato estanoso.

5 11. **"PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁCTICO PARA SÍNTESE DO LACTATO"**, de acordo com a reivindicação 10, *caracterizado* por mantendo a pressão entre 100 a 1torr e a temperatura entre 150 a 200°C o líquido em refluxo no interior do condensador transforma-se de ácido láctico para lactato.

10 12. **"PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁCTICO PARA SÍNTESE DO LACTATO"**, de acordo com a reivindicação 1, *caracterizado* por na etapa (E1) em um tanque isotérmico mantido a 53°C ter sido montado um frasco de 3 bocas com capacidade de 4L, abastecendo-se com uma composição de caldo fermentativo de 400g de sacarose, 20g de extrato de levedura, okara de 40g de soja, 2g de citrato de amônio dibásico, 2g de fosfato de potássio dibásico, 2g de acetato de sódio, 2g de sulfato de magnésio heptahidratado, 0.2g de sulfato de manganês (II) pentahidratado
15 e água destilada até o volume de 4L; ao mesmo tempo foi inoculado no caldo fermentativo 100 ml de líquido pré-fermentado com *Bacillus coagulans* ATCC7050; procede a fermentação em meio aeróbio, com agitação de 50rpm, mantendo o pH em 6.0 com amônia a 28%p/p.

20 13. **"PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁCTICO PARA SÍNTESE DO LACTATO"**, de acordo com a reivindicação 12, *caracterizado* pelo experimento terminar em 17-24h após o início da fermentação ao estabilizar o valor do pH.

14. **"PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁCTICO PARA SÍNTESE DO LACTATO"**, de acordo com a reivindicação 13, *caracterizado* pelo açúcar
25 residual da pós-fermentação ter sido medido com o método fenol sulfúrico que foi de

1.0%, donde se conclui que 99.0% dos açúcares foram convertidos em ácido.

15. “PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁCTICO PARA SÍNTESE DO LACTATO”, de acordo com a reivindicação14, **caracterizado** por segundo análise de composição em cromatografia iônica 96,3% dos ácidos orgânicos serem ácidos lácticos.

16. “PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁCTICO PARA SÍNTESE DO LACTATO”, de acordo com a reivindicação1, **caracterizado** por na etapa (E2) o líquido fermentado ter sido distribuído em tubos de centrifugação de 50 ml e centrifugados no aparelho de centrifugação (1700Gx20min) a fim de separar os sólidos; após a separação sólido-líquido a parte líquida ter sido concentrada em evaporador rotatório com controlador de vácuo, a 100°C e 150torr.

17. “PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁCTICO PARA SÍNTESE DO LACTATO”, de acordo com a reivindicação16, **caracterizado** por 4.2 l de o líquido ter sido concentrado até 500g, com concentração do ácido láctico de 80%.

18. “PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁCTICO PARA SÍNTESE DO LACTATO”, de acordo com a reivindicação1, **caracterizado** por na etapa (E4) o ácido láctico ter sido liberado acrescentando 0.5 mol de ácido sulfúrico concentrado em relação a quantidade molar de ácido láctico do líquido concentrado; posteriormente 500g de acetona, quantidade igual ao ácido láctico, é adicionada com agitação.

19. “PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁCTICO PARA SÍNTESE DO LACTATO”, de acordo com a reivindicação18, **caracterizado** pela injeção de ácido sulfúrico liberar grande quantidade de calor por isso o mesmo é adicionado aos poucos, e resfriado até a temperatura ambiente.

20. **“PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁCTICO PARA SÍNTESE DO LACTATO”**, de acordo com a reivindicação 18, **caracterizado** por de essa forma ter sido feito o *salting out* do sulfato de amônio, proteínas derivadas do meio de fermentação e os minerais.

5 21. **“PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁCTICO PARA SÍNTESE DO LACTATO”**, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por na sexta etapa (E6) o líquido concentrado do ácido láctico fermentado e livre de sulfato de amônio, proteínas e componentes inorgânicos por *salting out* ter sido distribuído em tubos de centrifugação de 50ml e centrifugados na centrífuga (1700Gx20min) para separação
10 sólido-líquido.

22. **“PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁCTICO PARA SÍNTESE DO LACTATO”**, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por na sétima etapa (E7) a parte sólida - 220g de material seco – ter sido novamente lavada com acetona (80g a 160g), e o sólido e líquido separados por
15 filtração.

23. **“PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁCTICO PARA SÍNTESE DO LACTATO”**, de acordo com a reivindicação 22, **caracterizado** por a parte líquida foi misturada ao líquido resultante de (E7).

20 24. **“PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁCTICO PARA SÍNTESE DO LACTATO”**, de acordo com a reivindicação 22, **caracterizado** por ocorrer o *salting out* de pequena quantidade de sólido que é separada novamente na centrífuga (1700Gx20min).

25 25. **“PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁCTICO PARA SÍNTESE DO LACTATO”**, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por na oitava etapa (E8) a mistura acetona+líquido concentrado do ácido láctico fermentado ter sido

colocada num frasco de três bocas com um condensador acopla para a destilação da acetona.

26. "PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁCTICO PARA SÍNTESE DO LACTATO", de acordo com a reivindicação 25, *caracterizado* pela temperatura do banho de óleo ter sido fixada em 80°C e a destilação da acetona ter sido realizada com redução de pressão de 750torr até 1torr.

27. "PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁCTICO PARA SÍNTESE DO LACTATO", de acordo com a reivindicação1, *caracterizado* por na nona etapa (E9) após destilar a acetona, ter sido montada a aparelhagem a fim de realizar a destilação simples do ácido láctico.

28. "PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁCTICO PARA SÍNTESE DO LACTATO", de acordo com a reivindicação 27, *caracterizado* pela temperatura do banho de óleo (3) ter sido aumentada até 145°C reduzindo novamente a pressão até 1 torr e o ácido láctico foi destilado e coletado no frasco (4).

29. "PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁCTICO PARA SÍNTESE DO LACTATO", de acordo com a reivindicação 27, *caracterizado* pela quantidade de ácido láctico destilado mudar de acordo com a temperatura de destilação, e é de 70% em relação ao ácido láctico inicial à temperatura de 145°C e 85% à 180°C.

30. "PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁCTICO PARA SÍNTESE DO LACTATO", de acordo com a reivindicação 27, *caracterizado* pelo ácido láctico destilado ser um líquido de coloração amarelo escuro.

31. "PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁCTICO PARA SÍNTESE DO LACTATO", de acordo com a reivindicação1, *caracterizado* por na décima etapa (E10) o ácido láctico destilado ter sido colocado no reator (1) juntamente com 0.03%p/p de Monobutiltin Oxide e feita a sua condensação polimérica; o reator com

um agitador magnético (2) foi mergulhado em banho de óleo (3); foi acoplado ao reator um condensador (4) enrolado com fita de aquecimento (8) de forma que a extremidade superior esteja abaixo de 90°C; sob esta configuração, o banho de óleo foi aquecido lentamente dentro de uma faixa de 150 a 200°C, e ao mesmo tempo, a
5 pressão reduzida gradativamente de 100torr até 1torr num período de 2 a 3h.

32. "PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁCTICO PARA SÍNTESE DO LACTATO", de acordo com a reivindicação 31, *caracterizado* por nesta fase as moléculas do ácido láctico se esterificam entre si, aumentando a sua massa molar até que se forma o oligômero.

10 **33. "PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁCTICO PARA SÍNTESE DO LACTATO",** de acordo com a reivindicação 31, *caracterizado* por dentro do reator (1) ocorrer o refluxo dos componentes de baixa pressão de vapor como o ácido láctico, e os de pressão de vapor altos como a água transpõe o condensador que são coletados em condensador de gases (6) resfriado.

FIGURA 1

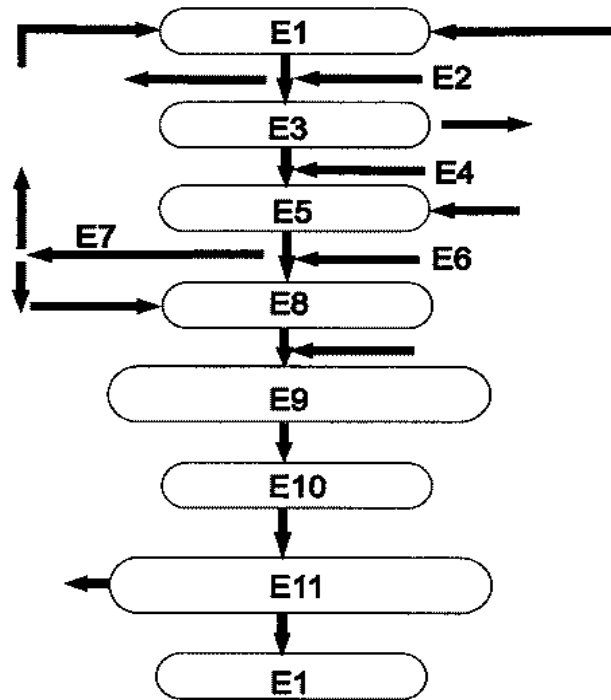


FIGURA 2

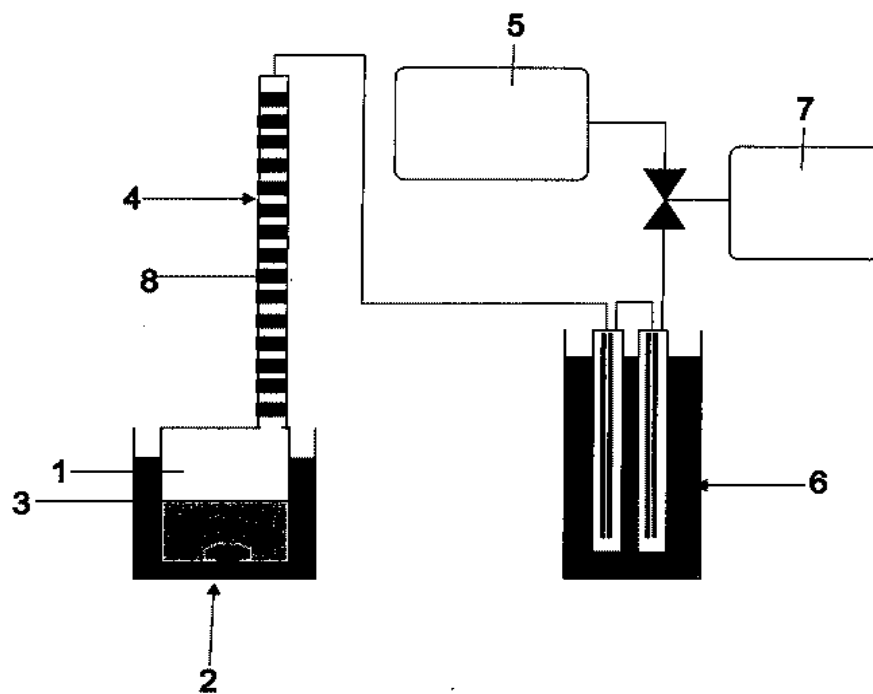


FIGURA 3

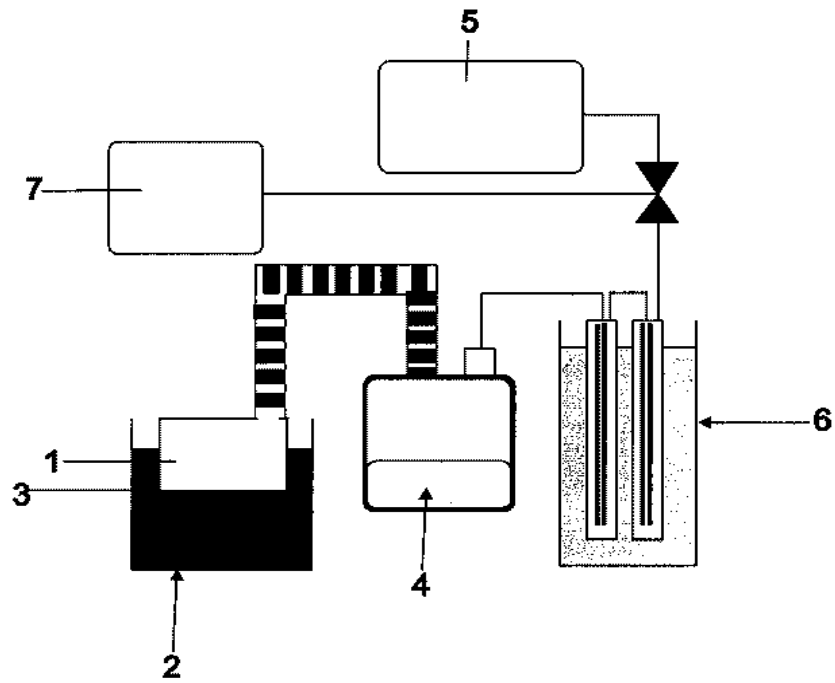


FIGURA 4

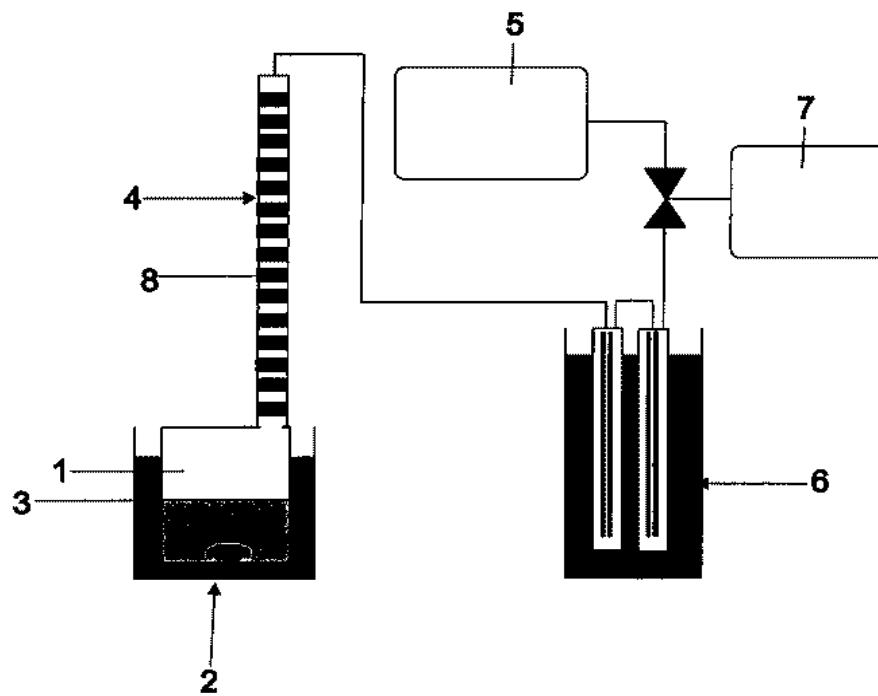
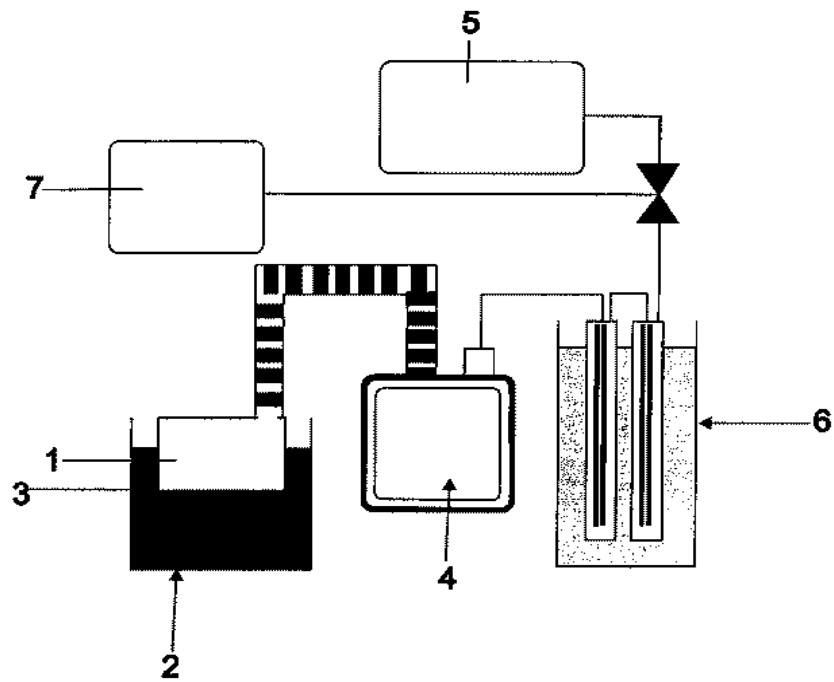


FIGURA 5



RESUMO

“PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁCTICO PARA SÍNTESE DO LACTATO”, trata de um processo para sintetizar lactato com alto grau de pureza tanto química como óptica a partir da solução aquosa do ácido láctico fermentado que
5 inclui vários componentes orgânicos e minerais.