

Tesis de Posgrado

Purificación del ácido láctico : Estudio previo

Schamis, Elsa L.

1955

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química
de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Schamis, Elsa L.. (1955). Purificación del ácido láctico : Estudio previo. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0826_Schamis.pdf

Cita tipo Chicago:

Schamis, Elsa L.. "Purificación del ácido láctico : Estudio previo". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1955.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0826_Schamis.pdf

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS FISICAS Y NATURALES

PURIFICACION DEL ACIDO LACTICO

Resumen

ELSA SCHAMIS

Licenciada en Ciencias Químicas

Tesis presentada para optar al título de Doctor en Química.-
Bajo la dirección del Doctor Margueritis, docente autorizado de
la Cátedra de Química Industrial II curso.-

Res. de Tesis: 826

ESTUDIO PREVIO DE LOS DISTINTOS METODOS ACTUALES
DE PURIFICACION DEL ACIDO LACTICO

El ácido láctico (ácido 2-hidroxi propiónico o α hidroxipropiónico) es producido comercialmente por la fermentación de varios hidratos de carbono, principalmente azúcar de grano, melazas, licor de citrus prensados, desecho del licor de sulfito y de la lactosa del suero de leche.

La solución acuosa del ácido láctico obtenida como resultado de la fermentación y operaciones subsiguientes, contiene numerosas impurezas orgánicas e inorgánicas tales como sulfatos de calcio, y sodio, azúcares no fermentados, materias colorantes, dextrinas y proteínas. Este ácido crudo puede ser usado para algunos procesos tecnológicos como el teñido y curtido del cuero pero no es apropiado para la industria alimenticia, y los plastificantes que exigen especificaciones muy severas.

Los procesos que se han desarrollado hasta la fecha para la purificación del ácido láctico son las siguientes:

a) Recristalización del lactato de calcio:

La sal cruda de calcio precipitada del licor de fermentación concentrado es recristalizada, disuelta y acidificada con ácido sulfúrico. (Se obtiene un ácido láctico de grado comestible).

b) Recristalización del lactato de zinc:

La sal de calcio, se convierte en lactato de zinc por tratamiento con carbonato de zinc. El lactato de zinc es recristalizado y disuelto en agua. El zinc en exceso se precipita con ácido sulfhídrico. La sal de zinc es más adecuada para estas

operaciones porque cristaliza mejor que cualquier otro lactato.

Los métodos de cristalización son largos y caros.

c) Extracción con solventes.

Estos procesos se basan en el coeficiente de distribución del ácido láctico entre el agua y varios solventes orgánicos.

El proceso de Jenemann describe un sistema contínuo a contracorriente usando éter isopropílico como solvente.

El proceso es caro y peligroso debido a que el éter es inflamable y forma peróxidos explosivos.

Otro proceso en estudio es la ~~o~~entralización del ácido láctico con una amina orgánica terciaria y luego extracción de la sal resultante con un solvente orgánico.

d) Oxidación de impurezas orgánicas.

Se puede lograr una purificación parcial por medio de una oxidación suave con oxidantes del tipo de hipoclorito de calcio o sodio, permanganato o cromato de potasio, cloro, gas ozono, ácido nítrico o agua oxigenada.

De este modo se puede lograr un ácido láctico de grado comestible.

e) Destilación fraccionada:

Cuando se calienta ácido láctico en presencia de sus impurezas tiende a descomponerse, por lo tanto no puede ser purificado por los procesos de destilación ordinarios.

Se han ensayado varias modificaciones como la introducción de vapor sobrecalentado, aire caliente y gases inertes.

Ninguno de estos procedimientos es comercialmente practicable.

f) Separación e hidrólisis de los ésteres lácticos:

Los lactatos de metilo, etilo, propilo, isopropilo

o butilo se hidrolizan fácilmente con vapor o agua caliente a presión atmosférica.

Removiendo el alcohol y concentrando el residuo al vacío se obtiene un ácido láctico que cumple con las especificaciones del grado U.S.P.

g) Otros procesos en vías experimentales son la absorción del ácido láctico por resinas intercambiadoras de iones y la electrodialisis.

II METODO DE PURIFICACION POR ESTERIFICACION CON ALCOHOL METILICO, ETILICO E ISOPROPILICO

El método es interesante porque:

1° Se puede partir del ácido ~~crudo~~, diluido o de sus sales de calcio o sodio.

2° El ester obtenido sirve directamente para la producción de plastificantes o como solvente.

3° Se obtienen rendimientos de más del 90 % del teórico.

Se han estudiado los procesos discontinuo y continuo.

El primero se basa en el calentamiento a reflujo de la mezcla de esterificación: ácido láctico, alcohol y catalizador; luego la destilación a presión atmosférica del exceso de alcohol y por último la subsiguiente destilación del ester al vacío. El ester puede ser o no hidrolizado según la finalidad del proceso.

El método continuo se basa en la esterificación y arrastre del ácido láctico por una corriente de vapor de alcohol metílico.

El alcohol puede pasar a contracorriente con el ácido por una columna • burbujear en el mismo. Los vapores que -

salen, compuestos de exceso de alcohol, ácido láctico, ester y agua se someten a una destilación fraccionada con el objeto de recuperar el alcohol y el residuo de lactato de metilo se hidroliza y concentra al vacío.

El objeto de este trabajo es estudiar las variables que condicionan la esterificación para lo cual se ensayaron los procesos discontinuo y continuo con los alcoholes metílico, etílico e isopropílico.

El método discontinuo sirve solamente para el estudio de las variables que condicionan la esterificación. Dichas variables son:

- 1) proporción de alcohol a ácido láctico.
- 2) cantidad de catalizador (ácido sulfúrico).
- 3) tiempo mínimo de calentamiento a reflujo.

Se encontró que las condiciones óptimas para el aparato usado son:

- 1 mol de ácido láctico
- 7 moles de alcohol metílico
- 2 ml de ácido sulfúrico
- 8 horas de calentamiento a la temperatura de reflujo.

Se obtienen de esta manera rendimientos mayores del 80 % del teórico.

El método continuo es interesante desde el punto de vista industrial, pues permite la recuperación del alcohol usado durante la operación.

Las variables de esta experiencia son:

- 1) velocidad de pasaje del alcohol metílico
- 2) velocidad de caída del ácido láctico
- 3) relación entre ambas velocidades
- 4) cantidad de catalizador (ácido sulfúrico)

Para la columna utilizada se encontró que las mejores condiciones fueron:

$\frac{1}{2}$ mol de ácido láctico

3 ml de ácido sulfúrico

$$10 = \frac{\text{velocidad del alcohol metílico}}{\text{velocidad del ácido láctico}}$$

Para estas condiciones se obtuvieron rendimientos del 100 %.

Los alcoholes etílico e isopropílico, evidenciaron una menor velocidad de reacción, dando rendimientos mucho menores para las mismas condiciones que las usadas con alcohol metílico. Necesitan, por lo tanto, condiciones más drásticas para obtener mejores rendimientos, lo que los hacía menos interesantes desde el punto de vista industrial.

W. M. M. M.

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS FISICAS Y NATURALES

PURIFICACION DEL ACIDO LACTICO

ELSA SCHAMIS

Licenciada en Ciencias Químicas

Tesis presentada para optar al título de Doctor en Química.-

Bajo la dirección del doctor Margueritis, docente autorizado de

la Cátedra de Química Industrial II curso.-

Tesis 826

TESIS 826

FOENBA.

ESTUDIO PREVIO DE LOS DISTINTOS METODOS ACTUALES DE PURIFICACION DEL ACIDO LACTICO

(14) El ácido láctico (ácido 2-hidroxi-propanoico o α -hidroxi-propanoico) $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$, de peso molecular 90,08, el hidroxiácido más simple con un átomo de carbono asimétrico, existe en dos formas ópticamente activas y en una modificación racémica. Las tres formas son líquidos incoloros, solubles en agua o sólidos de bajo punto de fusión al estado puro (1) (34). El ácido láctico está muy distribuido en la naturaleza, es el constituyente principal de la leche agria (de ahí su nombre) y un constituyente normal en la sangre y en el tejido muscular de los animales.

Los primeros estudios sobre el ácido láctico se relacionaron con fenómenos fisiológicos, con la estereoquímica o temas relacionados. Scheele descubrió el ácido láctico en la leche agria en 1770. Varios químicos ilustres como Liebig, Berzelius, Wurtz, Kekulé, Strecker y Wislicenus han contribuido al desarrollo histórico de nuestros conocimientos sobre el ácido láctico. Los primeros estudios trataron de caracterizar e identificar los diferentes ácidos (las formas dextro, levo y racémica) y tropezaron con propiedades físicas desfavorables. Extremadamente solubles en agua y en solventes orgánicos miscibles con agua pero insolubles en otros solventes orgánicos, los ácidos fueron obtenidos como sólidos de bajo punto de fusión, higroscópicos, generalmente mal definidos. Ultimamente, sin embargo, las formas ópticamente activas del ácido láctico y muchos de sus derivados, fueron preparados químicamente puros y suje-

FOEN-BA.

tos a un estudio intensivo. Estos descubrimientos fueron seguidos por la fabricación y rápido aprovechamiento comercial de este ácido. La manufactura y las principales aplicaciones del ácido láctico fueron desarrolladas primeramente por los americanos y la industria se estableció en Estados Unidos en el año 1881 antes que en otros países.

Los estudios recientes reflejan un interés creciente en los aspectos industriales y sintéticos de la química del ácido láctico, y en la transformación de hidratos de carbono -a través del ácido láctico como intermediario- en varios productos industrialmente valiosos como intermediarios químicos, solventes, plastificantes y resinas.

Propiedades físicas y químicas

Ambos isómeros del ácido láctico existen en la naturaleza, pero el ácido obtenido por fermentación es ópticamente inactivo (34). Los ácidos ópticamente activos han sido preparados por fermentación bajo condiciones controladas y por desdoblamiento de la modificación racémica a través de la sal de zinc amonio o de sales con alcaloides como la morfina.

La tabla siguiente muestra algunas propiedades de los isómeros. Las tres formas son higroscópicas siendo la modificación racémica más higroscópica que las otras. (1)

Acido láctico	P.F. °C	(α) 21-22 546]	Constante de disociación a 25°C
D (-)	52,8	2,6	-
L (+)	52,8	-2,6	-
DL	16,8	Inactiva	$1,33 \times 10^{-4}$

Debido a la facilidad con que el ácido láctico se autoesterifica cuando se calienta, es muy difícil determinar su punto de ebullición a distintas presiones e imposible a presión atmosférica. Siguiendo el método de Kinney, el punto de ebullición del ácido láctico a presión atmosférica es aproximadamente de 190°C. Varios investigadores han informado los siguientes puntos de ebullición a presión reducida: 119°C a 12 mm y 82°-85°C a 1 mm de presión.

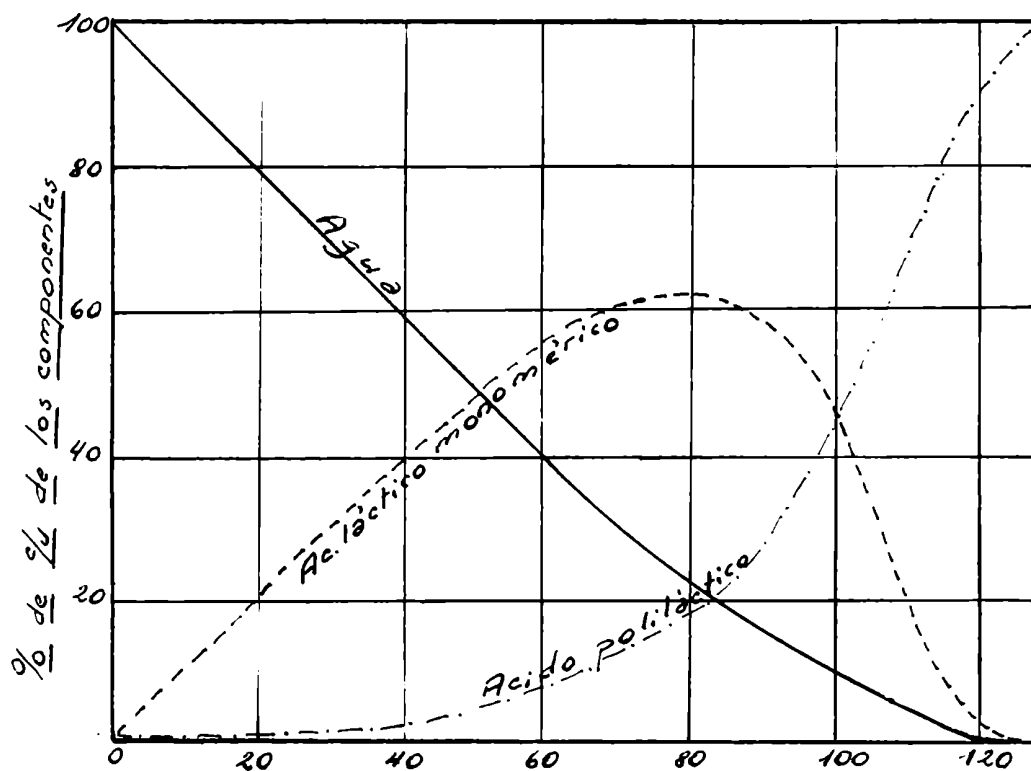
Las propiedades de la solución acuosa del ácido láctico son particularmente importantes, debido a que el ácido se encuentra usualmente en tales soluciones. La composición de las soluciones diluídas con menos del 20 % del ácido, corresponden esencialmente al ácido láctico monomérico y agua. Las soluciones de mayor concentración son más complejas debido a la autoesterificación. La composición de equilibrio depende por lo tanto de la concentración y esta relación puede observarse en la siguiente tabla (32) (24).

VISCOSIDAD Y DENSIDAD DE LAS SOLUCIONES ACUOSAS
DE ACIDO LACTICO A 25° C

Acido láctico Concentración %	Viscosidad centipoises	Densidad g/ml
0	0,89	-
9,16	1,15	1,0181
24,35	1,67	1,0545
45,48	3,09	1,1054

64,89	6,96	1,1518
75,33	13,03	1,17 8
85,31	28,50	1,1948

Composición del sistema ácido Láctico-a. ua (8)



% Acidez total después de la hidrólisis
(expresada como ácido láctico monomérico)

El calor de combustión del ácido láctico es 3615 cal/gramos y el peso específico $1,2060\frac{25}{4}$. El ácido láctico es extremadamente soluble en agua y en solventes orgánicos miscibles con agua como alcohol y acetona.

También se ha informado sobre la distribución del ácido láctico entre el agua y varios solventes miscibles con agua. Los resultados obtenidos del estudio de soluciones diluídas (2-10%) de ácido láctico en agua, aparecen en la siguiente tabla.
(15)

Distribución del ácido láctico entre agua y varios solventes

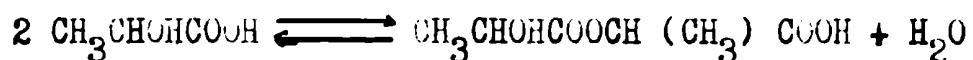
Solvente	Cw	K	Solvente	Cw	K
Alcohol n-butílico	1,34...	1,37	Acetato de Et.	1,77...	4,07
Alcohol isobut.	1,41...	1,60	Acet. de n-butyl	2,00...	8,2
Alc. n-amílico	1,65...	2,45	Acet. ciclohexíl.	2,08..	13,0
Alc. iso-amílico	1,59...	2,22	Carbonato etíl.	2,12..	21,0
Alc. bencílico	1,63...	2,33	Lactato n-butyl.	2,56...	1,88
Ciclohexanol	2,60...	1,74	Metil-isobutil cetona	3,55...	7,9
Eter etílico	1,88...	9,8	Diisobutil cet.	3,22..	36,0
Eter isopropílico	2,27..	35	Oxido de mesitilo	1,84...	3,76
Cloroformo	1,87.	100	Ciclohexanona	2,26...	1,87
Nitroetano	1,81..	11	Furfural	1,84...	3,32
Dineno	1,87..	80			

$K=C_w/C_s$; C_w = concentración en fase acuosa, C_s =conc. en fase solvente.

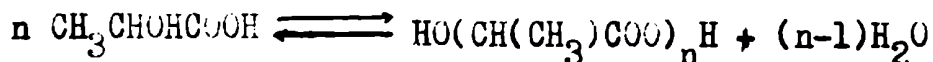
En general, se observa que los alcoholes son más efectivos para la extracción del ácido láctico.

Reacciones (14) (8) (32)

Cuando se calienta ácido láctico se forman, en virtud de sus grupos hidroxilo y carboxilo, poliésteres lineales y lactidas. Cuando se concentra una solución diluída acuosa de ácido láctico por destilación la eliminación de agua está acompañada de autoesterificación. El primer producto es el ácido lactiláctico:

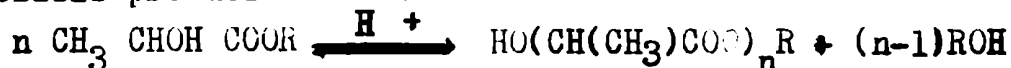


A medida que la concentración aumenta se forman lactida y ácidos polilácticos (trímeros, tetrámeros y polímeros)

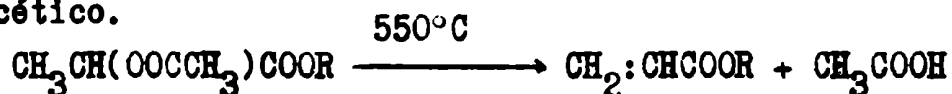


El equilibrio entre estos componentes es alcanzado lentamente (varias semanas) a temperatura ambiente. Predominan los polímeros lineales, sin embargo, la lactida, aunque originalmente presente en muy baja concentración, se forma con buenos rendimientos cuando la mezcla autoesterificada se destila a baja presión. Cuando se piroliza el ácido láctico se descompone en acetaldehído, monóxido de carbono y agua. Estas reacciones ocurren también a bajas temperaturas cuando se calienta ácido láctico en presencia de ácidos minerales. Con cantidades catalíticas de ácido mineral se forma el ácido poliláctico, mientras que con grandes cantidades de ácido mineral se descompone en acetaldehído, monóxido de carbono, ácido fórmico y agua. Los monoésteres del ácido láctico también se descomponen en acetaldehído y monóxido de carbono, cuando se pirolizan.

Bajo condiciones suaves, particularmente en presencia de ácido mineral como catalizador, los ésteres lácticos sufren auto-alcoholisis produciendo ésteres del ácido poliláctico.



En estas reacciones, los ésteres lácticos exhiben un comportamiento similar al ácido. Los diésteres sin embargo, muestran un comportamiento diferente cuando se los somete a la pirólisis, los ésteres lácticos acetilados producen ésteres acrílicos y ácido acético.



El rendimiento en este acrílico depende de la estructura del radical alcohólico R. Cuando R es un grupo térmicamente estable, o sea que por sí solo es incapaz de formar una olefina, el rendimiento en ester acrílico es elevado.

El ácido láctico muestra las reacciones típicas de un ácido orgánico. Forma numerosas sales, casi todas solubles en agua. Se esterifica rápidamente con varios alcoholes, y se han preparado ésteres lácticos por esterificación catalizada con ácido. La esterificación se complica por la formación simultánea de los ésteres del ácido poliláctico. La formación de los mismos se reduce usando un exceso de alcohol en la esterificación. Es necesario neutralizar el catalizador de la esterificación con una base como acetato de sodio, por ejemplo, antes de la destilación del ester para evitar la autoalcohólisis del mismo. Es preferible destilar el ester láctico a presión reducida. La producción de ésteres del ácido láctico es generalmente buena. Como los co-productos, los ésteres del ácido poliláctico constituyen generalmente una fuente de ácido láctico, pueden ser reciclados y de esta manera el rendimiento final de este láctico es generalmente muy elevado.

Los ésteres lácticos se hidrolizan más rápidamente que los ésteres de ácidos grasos, como el ácido acético, pero menos que los ésteres del ácido glicólico. Los ésteres lácticos de alcoholes secundarios, son, sin embargo considerablemente más resistentes a la hidrólisis que los ésteres de los correspondientes alco-

holes primarios. Los ésteres lácticos y la lactida sufren alcoholisis rápidamente con varios alcoholes. Es interesante observar que la alcoholisis de la lactida en presencia de trazas de catalizador produce ésteres del ácido lactil-láctico mientras que con cantidades mayores de catalizador da el ester del ácido láctico monomérico.

Las sales del ácido láctico con amins primarias y secundarias pueden deshidratarse y formar las lactamidas sustituidas. La lactamida y las lactamidas sustituidas pueden ser preparadas por amonólisis o aminólisis del lactato de metilo.

El ácido láctico muestra también propiedades características de los alcoholes. Puede ser esterificado con ácidos, anhídridos y cloruros de ácido. Puede ser alquilado con agentes alquilantes como diazometano y sulfato dimetílico. El ácido láctico o sus ésteres pueden ser convertidos en cloroformatos con fosgeno, en carbamatos con ácido cianico y en alofanatos y uretanos con isocianatos (todos los derivados típicos de los alcoholes). Los esterés lácticos se dehidrogenan dando el correspondiente éster pirúvico y pueden ser convertidos en ésteres de ácidos inorgánicos por tratamiento con oxiclورو de fósforo y cloruro de tionilo.

Además de la autoesterificación el ácido láctico muestra reacciones que comprenden simultáneamente los grupos hidroxilo y carboxilo. Con aldehidos y cetonas forma un compuesto tipo de acetal cíclico. Los lactatos alquílicos más urea forman 5-metil-2,4-oxazolidinedione.

Manufactura

(20)(21) (34) El ácido láctico se obtiene comercialmente de la fermentación de hidratos de carbono, principalmente

del azúcar de grano, melazas, papas, licor de citrus prensados, desechos del licor de sulfito, y de la lactosa del suero de leche. Debido a la facilidad con que se prepara el ácido láctico por este método y los excelentes rendimientos obtenidos (80-90% del teórico) la industria química lo ha producido de este modo hasta la fecha. (16) (17) No obstante desde el punto de vista de la manufactura el proceso de fermentación requiere mucho espacio, tiempo y condiciones de control muy estrictas, de ahí que se estudien otros métodos como por ejemplo la acción degradativa de los reactivos alcalinos sobre los hidratos de carbono, método que obvia en parte las dificultades mencionadas.

La solución acuosa de ácido láctico obtenida como resultado de la fermentación y operaciones subsiguientes, contiene numerosas impurezas orgánicas e inorgánicas tales como sulfatos de calcio y sodio, azúcares no fermentados, materias colorantes, dextrinas y proteínas. Este ácido crudo puede ser usado para algunos procesos tecnológicos como el teñido y curtido del cuero pero no sirve para otros procesos.

(6) En los últimos años la industria ha requerido ácido láctico de mayor pureza para la fabricación de plastificantes para las resinas de cloruro de vinilo, acetato de celulosa y etil-celulosa y para su uso como catalizador en el vaciado de las resinas de fenol-formaldehído.

En Estados Unidos la demanda ha sido, hasta 1951 de aproximadamente 90 millones de kg. anuales. Las resinas vinílicas solamente requieren el 50% de esta cifra. El resto se usa con derivados de la celulosa, caucho, caucho sintético, cauchos clorados y algunas resinas termotratables. La producción anual americana de ácido láctico en 1951 fué de dos millones de kg. Consideran

-do que la materia prima cuesta menos de 2 centavos por kg. y el rendimiento (teórico y actual) del ácido láctico es elevado, el precio del ácido láctico tendrá que disminuir cuando se extienda su producción y se mejoren los métodos de fabricación.

El ácido láctico no ha recibido suficiente atención como materia prima para la producción de plastificantes. Para ello tiene especiales ventajas: a) se obtiene con altos rendimientos a partir de materias primas baratas, b) su producción, a la inversa de otros productos químicos, no está comprometida con otras operaciones comerciales, c) tiene dos grupos funcionales, - pudiendo por ello ser convertido en derivados de alto punto de ebullición con un valor potencial como plastificantes, d) sus derivados tienen grupos ester y otros grupos compatibles. Aunque se ha sugerido el uso de ciertos lactatos y polilactatos como plastificantes, no se han publicado aun muchos datos al respecto. Los ésteres metílico, etílico y butílico, varios alcoholes primarios y secundarios y ácido láctico de 82 % (grado comestible) se usan para la fabricación de polilactatos.

(20) El ácido láctico se conoce en el mercado en cuatro grados: 1° crudo, técnico o comercial (22,44 y 50 %); 2° comestible (44 y 50 %) 3° plástico (más del 50 %); 4° U.S.P. (85 %).

Para el comestible no hay especificaciones especiales, excepto los requerimientos generales para alimentos, o sea que no contenga elementos dañinos para la salud. Los standards, determinados por cada consumidor, se basan en el color, olor y sabor. En el caso del láctico usado para la manufactura de resinas fenólicas transparentes, las especificaciones son necesariamente más rígidas. Por ejemplo:

Acidez	mayor de 50 %
Cloruros (como Cl)	menor de 5 ppm
Sulfatos (como SO ₄)	menor de 50 ppm
Cenizas	menor de 0,05 %
Hierro	no más que una traza
Color	standar permanente de la escala Lovibond.

Es sumamente importante que el contenido de hierro sea muy bajo, ya que este metal o sus compuestos reaccionan con el fenol dando compuestos coloreados. La presencia de otras sales es también dañina ya que son insolubles en la resina y por lo tanto provocan una niebla u opalescencia en el producto terminado.

Las especificaciones para plastificantes no son tan rígidas respecto al ácido sulfúrico ya que éste sirve de catalizador en el proceso de auto-alcoholisis de los ésteres lácticos o de auto-esterificación del ácido láctico para la producción de polilactatos o ácido poliláctico, respectivamente.

Debido a las rígidas especificaciones que debe cumplir el ácido láctico para la industria plástica, se han encontrado muchas dificultades en su producción a un precio que pueda competir en el mercado.

Usos

(14) Los usos del ácido láctico pueden dividirse - en dos categorías: para la industria alimenticia y para otras industrias. En general el ácido láctico se usa como acidulante en una gran variedad de productos alimenticios, debido a 1) -

tiene un suave sabor ácido en contraste con otros ácidos usados para la misma finalidad; 2) no enmascara otros sabores; 3) evita el deterioro de algunos alimentos; 4) se encuentra líquido y fácil de usar. Estas propiedades han contribuido al aumento de su uso (en el grado comestible) en alimentos animales, remedios, productos de panadería, cerveza, manteca, dulces, quesos, huevos desecados, jaleas, pectina líquida, aceitunas, pickles, etc.

También se ha informado que el ácido láctico es efectivo como bactericida, y que algunos de sus derivados como el lactato de n-dodecilamina con salicilato de n-dodecilamina, son efectivos como germicidas.

El ácido láctico se ha usado desde hace mucho tiempo en la industria del cuero y también en el teñido ácido de lanas y otros textiles (en el grado técnico). Se usa también en adhesivos, fórmulas para limpieza y pulido, electroplateado y electropulido, insecticidas y fungicidas, reveladores litográficos, tratamiento de aguas y aceites, plásticos y resinas, tintas especiales y textiles. Como ya se ha mencionado es también materia prima para los ésteres metílico, etílico y n-butílico, los cuales se usan como solventes.

En los últimos años han aparecido publicaciones indicando nuevas aplicaciones potenciales del ácido láctico y sus derivados. Así se ha informado sobre el uso del ácido láctico con glicerol (23) en las resinas alquílicas. Lo mismo sobre la preparación de revestimientos por reacción entre el ácido poliláctico y aceites secantes o pequeñas cantidades (1-6 %) de sales metales polivalentes como aluminio, cromo, cobalto, cobre, hierro, plomo, manganes, torio, zinc y titanio (33). El agregado de dicitlopentadiene al ácido láctico dá como resulta-

do un dihidrodiciclopentadienil éter-éster del ácido láctico, el cual absorbe rápidamente oxígeno del aire, especialmente en presencia de sustancias secantes, produciendo una película charolada insoluble, comportándose como un aceite secante. Este éter-éster puede polimerizarse calentándolo con peróxidos produciendo un aceite viscoso autooxidable. Muchos ésteres lácticos de alto punto de ebullición han sido evaluados (6) (19) como plastificantes para resinas. Las mezclas de ésteres lácticos y ácido adípico de los tipos $\text{ROOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOCH}(\text{CH}_3)\text{COOR}$ y $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}(\text{CH}_3)\text{COOR})_2$ son plastificantes eficientes para los copolímeros del cloruro de vinilo. El ácido láctico puede convertirse en acrilato demetilo siguiendo las reacciones: conversión a lactato de metilo, acetilación, y pirólisis a 550°C . (22) (19) (10) (8) (33).

Materiales de construcción

(14) (34) La corrosión es uno de los principales problemas con que se ha enfrentado la manufactura, almacenamiento y embarque el ácido láctico, particularmente en el caso de superficies transmisoras de calor. El hierro, el acero, acero cromo, Monel, cobre y aleaciones de cobre son muy poco resistentes al ácido láctico en solución acuosa. Un poco más resistentes son los metales como níquel, Inconel, y aleaciones con bajo contenido de hierro y altos porcentajes de níquel y cromo. La plata y el tantalio resisten la corrosión pero son muy caros. Los materiales cerámicos, especialmente los vidrios son resistentes pero sus bajos coeficientes de transmisión del calor y su fragilidad limitan su valor como materiales para el equi-

po de manufactura. La madera es adecuada para el ácido láctico diluido, pero el ácido concentrado la seca, rompiendo las juntas. El ácido láctico se vende comercialmente en barriles de roble, ciprés, pinotea o recubiertos con parafina, o en camiones tanques revestidos. Estos materiales son buenos para soluciones diluidas. Para las soluciones más concentradas se usan tanques revestidos de vidrio o damajuanas.

Análisis

El método standard para la determinación del ácido láctico, es el descrito por Friedmann y Graeser (11). El método comprende una cuidadosa y controlada oxidación del ácido láctico con permanganato de potasio para formar acetaldehído. El acetaldehído se extrae de la mezcla y se absorbe con bisulfito de sodio. La solución de bisulfito es luego titulada iodométricamente.

La acidez del ácido comercial se determina frecuentemente por una simple oxidación ácido-base. Como los ácidos polilácticos están siempre presentes en el ácido láctico, es necesario saponificarlos para determinar la acidez total.

(14) Estos métodos no distinguen las formas ópticamente activas. Debido al bajo poder rotatorio de las formas ópticamente activas, este dato no da una información adecuada ni de la forma óptica ni del porcentaje de ácido en la mezcla. El derivado benzimidazólico del ácido láctico tiene mayor poder rotatorio de modo que es adecuado para determinar la forma óptica y el porcentaje de ácido de la mezcla.

(31) Para el análisis del licor de fermentación, los

métodos descriptos no son muy apropiados, debido a las impurezas que contiene dicho licor y a su coloración oscura. Para este análisis se puede seguir el método de Ulzer y Seidel, que consiste en oxidar el láctico en medio alcalino con permanganato de potasio y agua oxigenada, a ácido oxálico y luego determinar el ácido oxálico formado por volumetría o gravimetría.

(31) El método iodométrico de Paessler se funda en la oxidación de un peso determinado de ácido láctico, por un exceso, en cantidad conocida, de solución de ácido crómico:



y valoración sobrante de éste por iodometría.

Procesos de purificación

La recuperación del ácido láctico a partir del licor de fermentación es un proceso difícil. Ya se ha visto que sus propiedades son de ácido orgánico y de alcohol, lo cual le confiere una gran flexibilidad que hace difícil su separación y purificación.

Los procesos que se han desarrollado hasta la fecha para la separación y purificación del ácido láctico son:

(34) a) Recristalización del lactato de calcio:

El licor de lactato de calcio resultante de la fermentación, se clasifica por filtración y concentración, a la temperatura de evaporación, hasta un 25 %. El licor concentrado se enfría con o sin siembra de cristales y el lactato de calcio cristaliza en racimos o grupos de cristales aciculares, a veces semejantes a cabellos.

Los cristales son extraídos del líquido madre por filtración o mejor por centrifugación y el líquido madre puede utilizarse como ácido láctico técnico.

Los cristales de lactato de calcio, se redisuelven en agua, se acidulan con ácido sulfúrico, se filtra el sulfato de calcio y el ácido láctico obtenido se concentra y refina.

El color, sabor y olor especificados, se obtienen con carbón vegetal refinado, con o sin tratamiento químico. Este último depende de la naturaleza de las impurezas y de las especificaciones que es necesario cumplir.

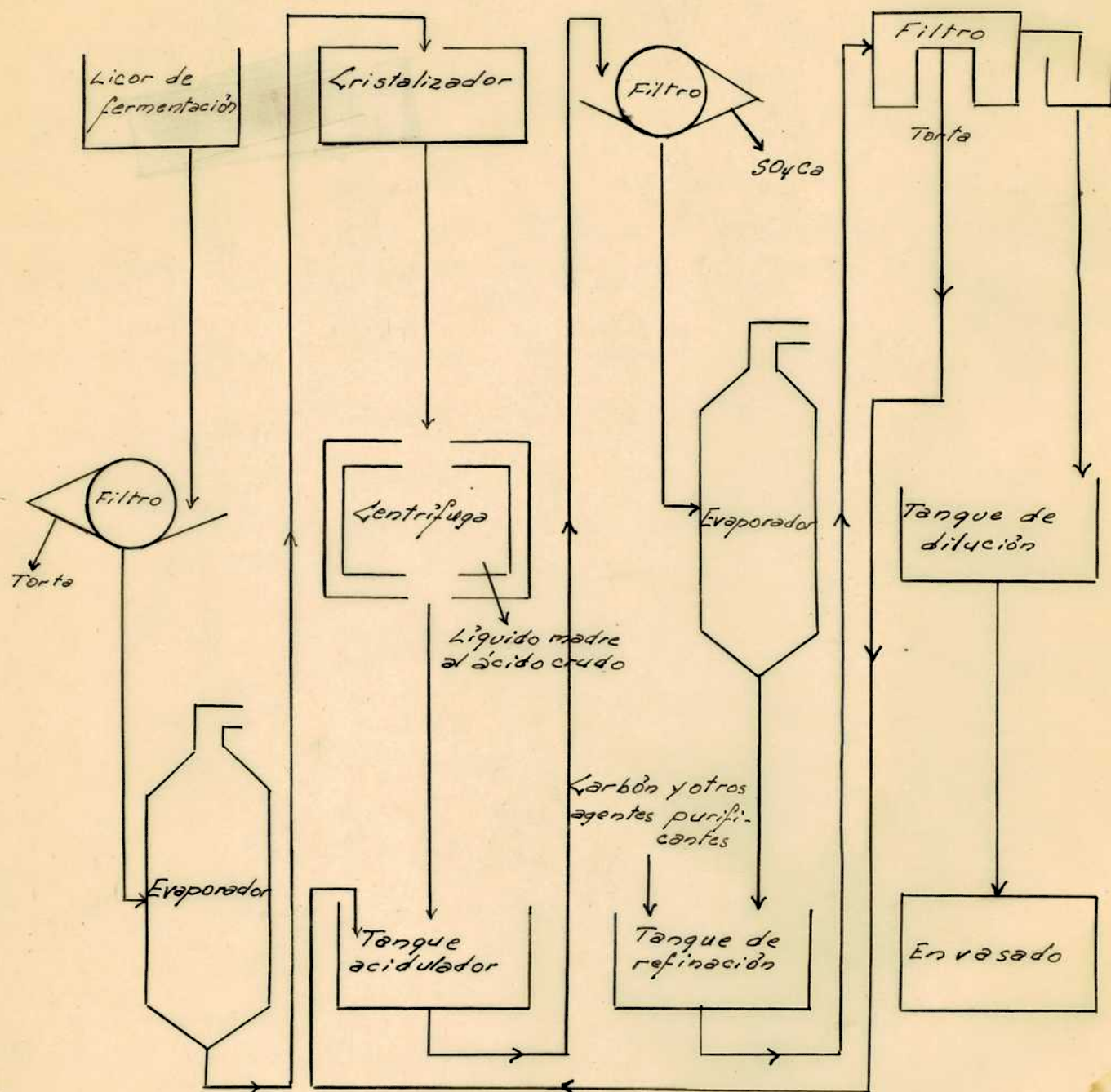
El hierro y el cobre se eliminan como ferrocianuros por adición de ferrocianuro de calcio o sodio a la solución ácida. Debe evitarse el exceso de ferrocianuro para que la solución final no quede contaminada.

Los cloruros no pueden ser eliminados convenientemente, pero por lo menos deben evitarse en el medio de fermentación.

Otra práctica para la obtención del ácido láctico comestible, consiste en la purificación preliminar del sustrato - hidrocarbonado y el uso subsiguiente de un azúcar muy refinado en el proceso de fermentación.

Depende exclusivamente de factores económicos individuales, el elegir uno u otro proceso.

Recristalización del lactato de calcio



(12) b) Recristalización del lactato de zinc:

Se procede convirtiendo el lactato de calcio en lactato de zinc. Para ello se trata la solución de lactato de calcio decolorada, con carbonato de zinc. Se filtra el exceso de carbonato de zinc y de carbonato de calcio formado. El filtrado se de

ja cristalizar. Se encontró que cuando la neutralización con carbonato de zinc es completa, la solución se oscurece considerablemente, ocasionando dificultades para la preparación del lactato de zinc incoloro. Se salva este inconveniente agregando un gramo de ácido láctico a la solución, el cual le devuelve su color amarillo original. Después de filtrar el primer grupo de cristales, el filtrado se concentra a pequeño volumen a presión reducida, obteniéndose luego una nueva porción de cristales. El lactato de zinc es recristalizado dos veces, partiendo de mezclas de alcohol-agua. Se obtiene lactato de zinc hidratado. El rendimiento es de 71 % del teórico. El zinc se precipita como sulfuro de zinc, se filtra y el filtrado se evapora al vacío.

Tanto este método como el del lactato de calcio, tienen la desventaja de ser largos, durante el proceso se pierde una gran cantidad de material, y por último se llega a un ácido láctico de grado comestible.

c) Extracción con solventes:

Se han investigado varios métodos de extracción con solventes basados en el coeficiente de distribución del ácido láctico entre el agua y solventes orgánicos (Ver tabla en propiedades del ácido láctico).

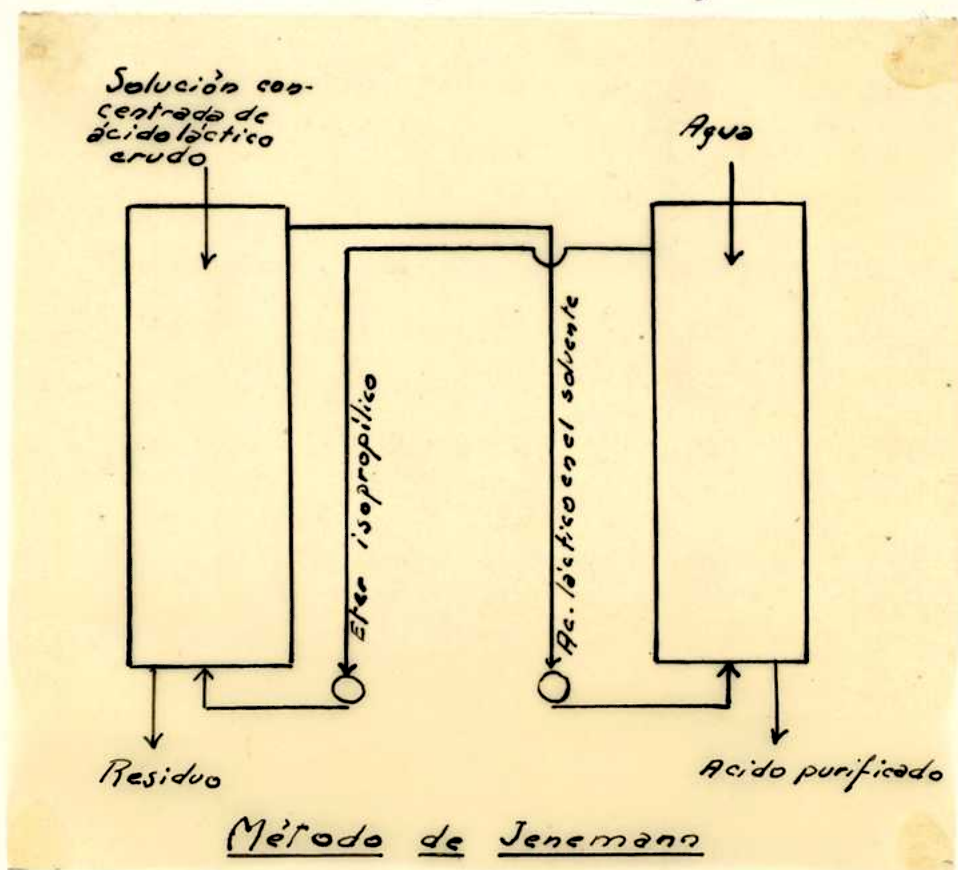
(27) Jenemann describe un sistema a contracorriente, usando éter isopropílico. El método no es eficaz debido a que es caro y peligroso, ya que el éter isopropílico es inflamable y puede formar peróxidos explosivos.

(20) El ácido láctico crudo se extrae con distintos solventes, los cuales se eligen por sus propiedades extractivas, comerciales o por la habilidad que tengan de retener el

color cuando se hace la re-extracción con agua. Después que la mezcla de iguales volúmenes de ácido láctico crudo y solvente, haya alcanzado el equilibrio, se analiza la capa acuosa y la capa de solvente. Luego se extrae con agua el ácido de la capa de solvente, determinándose la concentración del mismo en cada capa. La fase solvente de la primera extracción se analiza por cromatografía.

En general son métodos caros y consumen mucho tiempo.

(18) Otro método recientemente en estudio, es la neutralización del ácido láctico con una amina terciaria orgánica y luego la extracción de la sal formada con un solvente orgánico. Las aminas más efectivas son la triamil y la trioctilamina y los solventes usados, cloroformo y alcoholes.



(20) d) Oxidación de impurezas orgánicas:

Puede obtenerse una purificación parcial por me-

dio de una oxidación suave del licor de fermentación, de las sales lácticas o bien del ácido libre. Como agentes oxidantes, se usan soluciones de hipoclorito de calcio o sodio, cromato o permanganato de potasio, agua oxigenada, ácido nítrico, cloro u ozono.

Mediante este proceso puede obtenerse ácido láctico de grado comestible.

(20) e) Destilación fraccionada:

Cuando se calienta ácido láctico en presencia de sus impurezas se descompone, por lo tanto no puede ser purificado por los procesos de destilación ordinaria. Se han intentado varias modificaciones, como ser la introducción de vapor sobrecalentado, aire caliente y gases inertes en la destilación al vacío, pero ninguna de ellas ha sido comercialmente practicable.

(20) f) Separación e hidrólisis de los ésteres lácticos.

(21) Alcoholes como metanol, etanol propanol e isopropanol, reaccionan con el ácido láctico en presencia o no de un catalizador, dando los ésteres correspondientes, los cuales se volatilizan ya sea por destilación al vacío o por arrastre con el mismo alcohol. Los lactatos de metilo, etilo, propilo e isopropilo se hidrolizan fácilmente liberando el ácido láctico.

Este método es interesante porque: 1) se puede partir del ácido crudo, del ácido diluido o de sus sales de calcio o sodio; 2) el ester obtenido sirve directamente para la producción de plastificantes o es utilizado como solvente, 3) se obtienen rendimientos de 70 a 90 % del teórico.

g) Otros procesos que están aun en vías de experimentación, son la absorción del ácido láctico por resinas intercambiadoras (2) de iones y la electrodiálisis (5).

METODO DE PURIFICACION CON ALCOHOL METILICO,
ETILICO E ISOPROPILICO

El procedimiento, igual para los alcoholes mencionados, puede ser continuo y discontinuo. Según la literatura el alcohol metílico es el que ha dado mejores resultados.

(20) (21) El proceso discontinuo es en esencia el siguiente:

Se mezcla o disuelve lactato de calcio o sodio, bases secas con alcohol metílico, etílico e isopropílico. Se agrega una cantidad de ácido sulfúrico necesaria para liberar el ácido láctico y precipitar los sulfatos de sodio o calcio, más una cantidad adicional como catalizador. Se han usado otros catalizadores como ácido bencenesulfónico, ácido clorhídrico y ácido fosfórico, siendo el ácido sulfúrico el que da mayores resultados.

Se puede partir asimismo del ácido láctico crudo y diluido. La reacción molar de la mezcla podría ser por ejemplo, una parte de ácido láctico, 5 partes de alcohol, 0,02 partes de ácido sulfúrico, 1 parte de sulfato de calcio o 2 partes de sulfato de sodio.

La mezcla se calienta durante 4 a 8 horas a la temperatura de reflujo hasta completar la esterificación. Se filtra para eliminar el precipitado de sulfatos y demás residuos (R_1). Se destila el exceso de alcohol a presión atmosférica y luego al vacío el agua y casi todo el ester (D_1). La destilación se detiene antes de que haya carbonización debida al exceso de ácido sulfúrico. Este procedimiento sólo provoca un mínimo de hidrólisis del ester láctico.

El residuo (R_2) que queda en el balón, se puede utili-

zar en dos formas: 1) más el agregado de ácido sulfúrico se mezcla con la nueva carga, o 2) se le extrae el ester residual con alcohol metílico fresco que se usará en cargas subsiguientes.

El destilado (D_1) se diluye con agua destilada y se fracciona lentamente en una columna no corrosible. La solución de ácido láctico residual se evapora al vacío hasta obtener la concentración deseada.

Conclusiones:

La preparación, purificación e hidrólisis de los ésteres lácticos, especialmente del lactato de metilo, parece ser el método más eficiente y económico para la preparación del ácido láctico químicamente puro.

1) Los ésteres se preparan fácil y rápidamente a partir del lactato de calcio o sodio o del ácido láctico crudo, los cuales se obtienen por fermentación de materias primas baratas.

2) Cuando se usa la técnica apropiada se obtienen rendimientos de 85 % del teórico.

3) Todas las operaciones comprendidas en el método, son procesos fundamentales de química e ingeniería, muchos de los cuales son simples problemas de destilación.

4) El equipo necesario para las operaciones del laboratorio y la planta es simple y relativamente barato. No se necesitan solventes muy volátiles, inflamables o explosivos.

El lactato de metilo parece ser el más apropiado porque tanto el alcohol metílico como el ester, tienen poca masa y relativamente bajo punto de ebullición, por lo tanto requieren poco calor para su destilación y fraccionamiento. Las restricciones gubernamentales para el manipuleo del alcohol etílico no

rigen para el alcohol metílico o el lactato de metilo. El lactato de metilo es fácilmente hidrolizable y el alcohol se recupera con facilidad.

(7) (9) El método continuo se basa en que el alcohol metílico reacciona rápidamente con los polímeros de condensación del ácido láctico y el lactato de metilo formado es rápidamente volatilizado en una corriente de vapor alcohólico, destilando el lactato y el agua azeotrópicamente.

Diferentes investigadores indican que esta técnica es ventajosa para la preparación del lactato de metilo y otros ésteres lácticos a partir del ácido láctico crudo, y diluido y para la purificación del ácido a través de sus ésteres.

El procedimiento seguido por Filachioni y Fisher del Eastern Regional Research Laboratory, U.S. Department of Agriculture, consiste en hacer pasar ácido láctico y vapores de alcohol metílico a contracorriente a través de una columna calentada eléctricamente. Se hace caer el ácido láctico con o sin catalizador (los mismos mencionados en el proceso discontinuo) por arriba de la columna. La base de la misma está provista de un tubo de entrada por donde entran los vapores de alcohol. Los vapores de reacción salen por arriba de la columna. Estos vapores, compuestos esencialmente por alcohol, agua y éster láctico pasan a una columna de destilación continua donde se separa la mayor parte del alcohol que es reciclado al vaporizador y vuelve nuevamente a la columna. La solución ácido láctico-éster láctico se recoge en la base de la columna de destilación. Los datos obtenidos por saponificación y titulación dan una idea de la cantidad de ácido láctico, arrastrada principalmente como éster, por el

vapor del alcohol.

El condensado es destilado para hidrolizar el ester y recuperar el alcohol, obteniéndose una solución acuosa de ácido láctico purificado. Durante esta operación, la solución virtualmente incolora se vuelve amarillo pálido o ámbar, lo que se elimina fácilmente por un tratamiento con carbón decolorante.

El lactato de metilo puede obtenerse con muy buenos rendimientos, agregando una pequeña cantidad de acetato de sodio para neutralizar el catalizador, destilando el alcohol a presión atmosférica, agregando benceno, destilando azeotrópicamente agua y benceno y finalmente recuperando el lactato por destilación al vacío. Los rendimientos son mayores de 90 % del teórico. El rendimiento es mayor si se utiliza ácido láctico polimerizado. Para polimerizar el ácido láctico se lo destila al vacío en presencia de un catalizador como ácido sulfúrico.

Existen numerosas variantes en la técnica de estos métodos. (9) Una técnica apropiada es la siguiente: El licor de fermentación acidificado con ácido sulfúrico (filtrado o no) se coloca en un recipiente que contiene un tubo de entrada que se extiende hasta el fondo del mismo, y un tubo de salida conectado a un refrigerante. El recipiente se sumerge en un baño maría de agua hirviendo. Se introduce por el tubo de entrada vapor de alcohol metílico vaporizado en otro recipiente. Los vapores resultantes son condensados en el refrigerante y analizados, demostrando que casi todo el ácido láctico ha sido arrastrado por los vapores alcohólicos, en forma de ester. Con el condensado se sigue luego la técnica general.

Otras variaciones técnicas figuran en la bibliografía en las patentes correspondientes (28) (29) (30).

EXPERIENCIAS REALIZADAS

Para el estudio de las variables que condicionan la esterificación se comenzó por el método discontinuo.

Como materia prima se usó ácido láctico técnico de la fábrica Sunchales, provincia de Santa Fe, de 45 % de concentración.

El análisis del ácido técnico se realizó por el método de Ulser y Seidel que se describe a continuación:

Se prepara una solución de ácido láctico en agua, de modo que contenga aproximadamente 10 gr. de ácido por litro de solución. Se toman 100 ml de la solución y se agrega solución concentrada de hidróxido de sodio o potasio hasta neutralización y luego se sigue agregando hasta que los 100 ml contengan 3 gr. de hidróxido de potasio o de sodio.

Agitando poco a poco se agrega una solución al 5 % de permanganato de potasio hasta obtener una coloración violeta persistente. Calentando la solución hasta ebullición la coloración debe persistir.

Se deja enfriar y se agrega agua oxigenada hasta decoloración. El ácido oxálico se puede determinar en dos formas:

a) La solución se calienta a ebullición, se filtra, se lava el filtro con agua caliente, se acidula con ácido acético y se precipita el ácido oxálico con acetato de calcio. Se determina el oxalato de calcio por gravimetría.

b) La solución se acidula fuertemente en el filtro con ácido sulfúrico diluido y se titula con solución N/10 de permanganato de potasio a 60°-70°C. (1 ml de MnO_4K N/10=0,045 gr de ácido láctico.

Para la muestra de ácido láctico Sunchales se realiza-

ron los siguientes análisis:

1) 15,480 gr muestra en 500 ml de solución. Se tomaron 10 ml de la solución. Se utilizaron para la titulación del ácido oxálico formado 30 ml de MnO_4K N/10 f:1,047.

La solución resultó con una concentración de 45% de ácido láctico.

II) Se tomaron otros 10 ml para el ensayo por gravimetría. El precipitado dió por calcinación 0,195 gr de OCa .

$$\frac{\text{OCa}}{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{0,195}{x} \quad x=0,31 \text{ gr de ácido oxálico}$$

0,31 gr de ácido oxálico corresponden a 0,15 gr de ácido láctico, por lo tanto la solución resultó con una concentración de 48 % de ácido láctico.

La determinación de sulfatos dió como resultado un 2,8 % de sulfatos (combinado y libre).

La densidad medida con densímetro: 1,2737 (20°C)

Las otras materias primas usadas fueron alcohol metílico y ácido sulfúrico como catalizador.

Experiencia: En un balón de 1 litro se mezcló ácido láctico, alcohol metílico y catalizador en las proporciones consignadas en la tabla 1. La mezcla se calentó a reflujo durante 8 a 9 horas, manteniendo la temperatura del baño entre 110-125°C, lo cual determina una temperatura interior de 80-100°C.

Se destiló luego el exceso de alcohol a presión atmosférica en un balón de cuello corto para que la destilación

fuera rápida y no hubiera mucho arrastre de lactato. Aun con estas precauciones, se observó en el alcohol destilado una acidez variable entre el 5 y el 10 % que no corresponde al ácido sulfúrico pues sólo se observan trazas del mismo.

A continuación se destiló el ester al vacío. La temperatura de destilación depende, además de la presión, de la temperatura del baño maría, la cual se trató de mantener constante.

Observando la tabla 1, se puede decir que:

a) La proporción de alcohol a ácido láctico más ventajosa en las condiciones en que se trabajó es de 1 mol de ácido a 7 moles de alcohol, a igualdad de catalizador y de tiempo de calentamiento. (Experiencias VI, VII y X).

b) Es evidente que una mayor cantidad de ácido sulfúrico aumenta el rendimiento final. Sin embargo, se observa que ya al usar 3 ml el rendimiento no aumenta (Experiencia IX), con lo que se puede suponer que se ha llegado a las condiciones límites para el aparato usado. El ácido sulfúrico arrastrado en la destilación del alcohol a presión atmosférica y en la destilación al vacío es despreciable.

c) El tiempo mínimo de calentamiento es de 8 horas. Si se disminuye, se observa una disminución en el rendimiento final (Experiencia VIII).

Por lo tanto, se observa que una disminución de las cantidades de alcohol, catalizador y del tiempo, producen una disminución en la cantidad de ácido láctico volatilizado como lactato de metilo. En las experiencias I, V, VII y X, donde hay menor cantidad de catalizador, de tiempo y de alcohol respectivamente, la destilación al vacío se hace más len

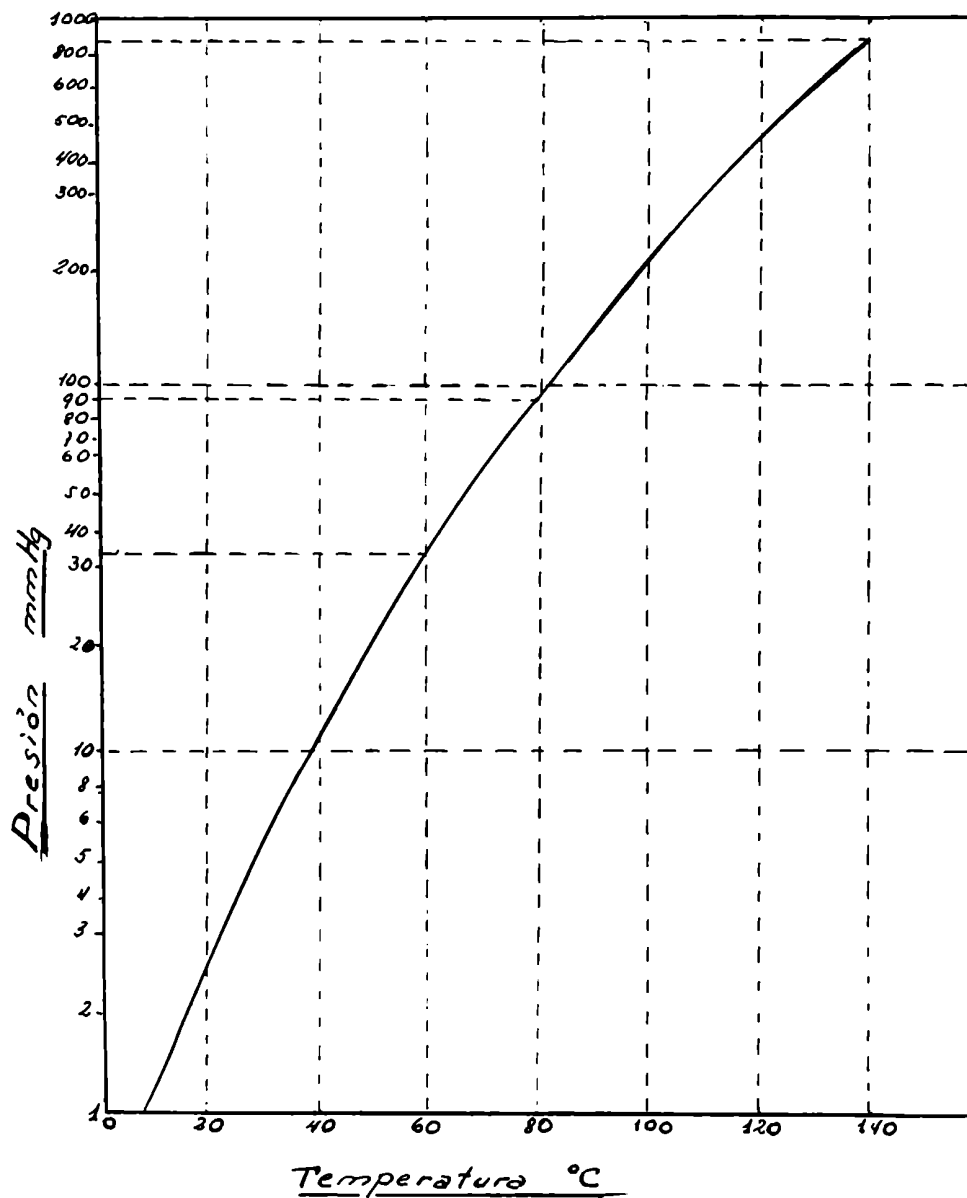
ta y el volumen de destilado obtenido es menor, debido a la menor proporción de lactato de metilo formado durante la reacción.

Las condiciones óptimas para el aparato utilizado, son por lo tanto: 1 mol de ácido láctico, 7 moles de alcohol metílico, 2 ml de ácido sulfúrico y 8 a 9 horas de calentamiento a reflujo. Se observa además que un aumento de alcohol metílico tampoco aumenta el rendimiento (Experiencia XI).

Tanto el calentamiento a reflujo como las sucesivas destilaciones, fueron realizadas con lana de vidrio dentro del balón, para evitar los saltos durante la ebullición del líquido. En las experiencias III y IV, se observa que la lana de vidrio tiene poca o ninguna influencia sobre los resultados finales.

Las experiencias con alcohol etílico e isopropílico (Tabla II) muestran que las velocidades de reacción para estos alcoholes y el ácido láctico son menores, y que para las mismas condiciones de trabajo que las usadas con alcohol metílico se obtienen rendimientos menores.

No se observó carbonización en ninguna de las experiencias realizadas.

Gráfico de las presiones de vapor del lactato de metiloMétodo continuo

Se siguieron las indicaciones del trabajo de Filachiones y Fisher ya mencionado.

Se utilizó una columna de 70 cm. de altura y 2,5 cm de diámetro rellena con Raschig de las siguientes di-

mensiones: 0,4 cm de diámetro y 0,5 cm de altura.

La columna estaba adosada a un balón de un litro, el cual estaba provisto de un tubo de entrada por donde se introducía el alcohol metílico líquido. La columna estaba calentada eléctricamente. Por la parte superior de la misma se hacía gotear el ácido láctico crudo con o sin catalizador. Los vapores de reacción que salían por la parte superior de la columna pasaban directamente a un refrigerante donde se condensaban.

El catalizador usado fué ácido sulfúrico.

El condensado se destilaba luego a presión atmosférica en la misma columna (ya limpia), para recuperar la mayor parte del alcohol.

Las variables que hay que tener en cuenta en esta experiencia son las siguientes: velocidad de pasaje del alcohol metílico, velocidad del ácido láctico: la velocidad de destilación es paralela a la velocidad del alcohol metílico, y cantidad de catalizador. Otra variable que interesaría en esta experiencia, pero que no se estudió por falta de material, es la concentración del ácido láctico.

La velocidad de pasaje del alcohol, es el cociente entre la cantidad de alcohol y el tiempo que ha durado la experiencia. Esta velocidad depende de a) la superficie de evaporación dentro del balón b) la velocidad de goteo del alcohol líquido dentro del balón, c) la temperatura de la columna, d) la temperatura del baño. Manteniendo las demás variables -- constantes, se puede medir la velocidad del alcohol, aproximadamente por la velocidad de goteo del alcohol adentro del balón. Se observa en la tabla III que dicha velocidad es aproxi-

madamente de 8 a 10 ml por minuto.

Se puede mejorar mucho el sistema y el control sería más estricto introduciendo directamente el vapor de alcohol por el tubo de entrada del balón y manteniendo éste a una temperatura superior al punto de ebullición del alcohol.

La velocidad de destilación es el cociente entre el volumen total del líquido destilado y el tiempo total de la experiencia.

La velocidad del ácido láctico se mide por el goteo.

Se observa entonces que el cociente entre la velocidad de pasaje del alcohol y la velocidad del ácido láctico es un factor importante para el rendimiento de la experiencia. Cuanto mayor es este cociente, mayor es el rendimiento, lo que se observa en las experiencias VI y VII para el alcohol metílico. En estas dos experiencias se utilizó el alcohol obtenido por recuperación de experiencias anteriores. Esto lleva a la conclusión de que si la experiencia se hiciera perfectamente continua con el reciclamiento del alcohol, es factible la volatilización total del ácido láctico.

Desde el punto de vista económico, a igualdad de las otras condiciones, debe buscarse que el cociente entre la velocidad del alcohol y la velocidad del ácido, sea el menor posible, ya que esto evitaría un gasto grande de alcohol.

La columna utilizada para recuperar el alcohol no es suficiente como columna fraccionadora, pero aun así se recuperó un 80 a un 90 % del alcohol.

Durante la experiencia IV y V, el calentamien-

to de la columna fué excesivo, obteniéndose un producto de olor desagradable debido a la descomposición de las impurezas del ácido láctico. En estas experiencias se observó carbonización dentro de la columna. La cantidad de calor que es necesario entregarle a la columna tiene que ser la mínima necesaria para hacer el proceso adiabático, es decir que hay que evitar que se disipe el calor de reacción. La temperatura interior de la columna se mantuvo entre 80° y 100°C.

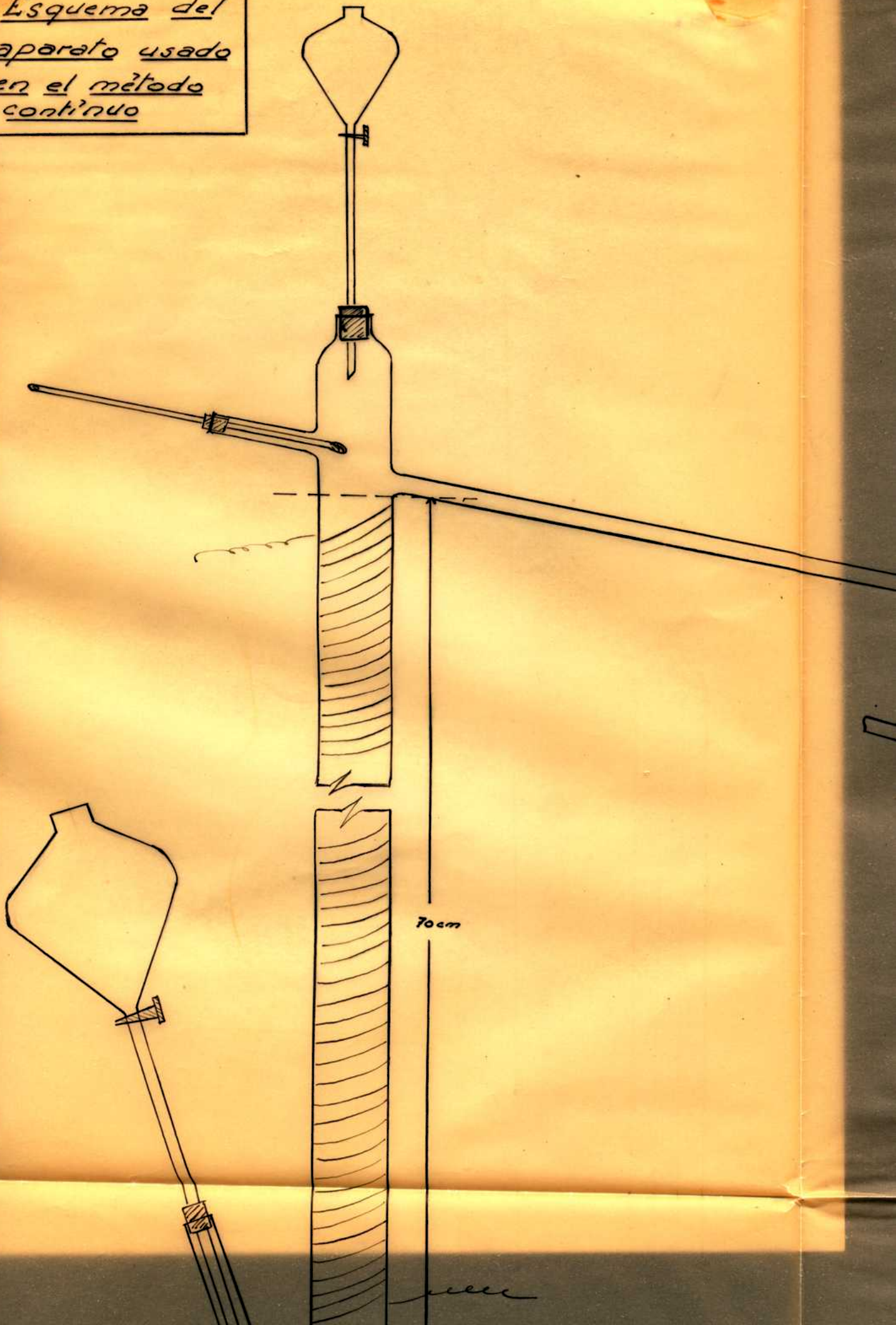
El ácido sulfúrico arrastrado en la destilación es despreciable. La temperatura del baño maría no debe ser superior a 130°-135°C, porque puede provocar la descomposición y volatilización de las impurezas del ácido láctico que caen en el balón.

Conclusiones:

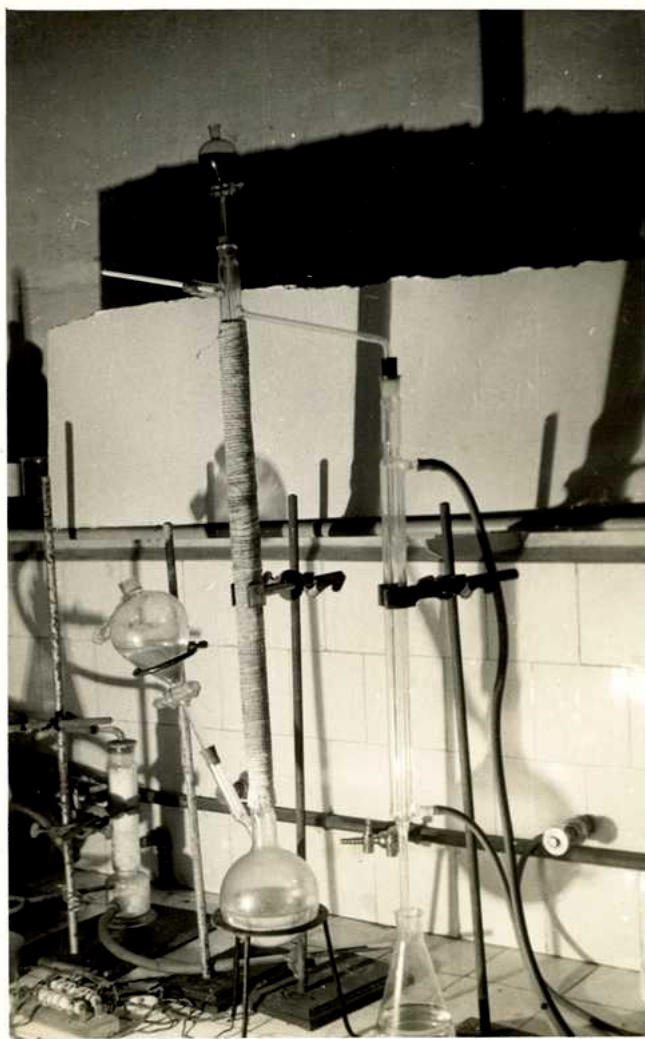
Además de la variable catalizador, es aquí muy importante la relación entre las velocidades de pasaje del alcohol y la del láctico. Las mejores condiciones para el aparato usado son: medio mol de ácido láctico con 3 ml de ácido sulfúrico y el cociente de velocidades igual a 10.

El alcohol etílico necesita una relación aun mayor que 13, y posiblemente mayor cantidad de catalizador, debido a la menor velocidad de reacción entre dicho alcohol y el ácido láctico.

Esquema del
aparato usado
en el método
continuo



Método continuo
Fotografía del aparato



BIBLIOGRAPHIA

1. Borsook, Huffman and Liu., J. Biol. Chem. 102, 449 (1933)
2. Bhatnagar, Kapur and Bhatnagar., J. Indian Chem. Soc. 17, 361 (1940)
3. Cordon, Treadway, Walsh and Osborne., Ind. Eng. Chem. 42, 1833 (1950)
4. Dietz, Degering and Schopmeyer., Ind. Eng. Chem. 39, 82 (1947)
5. Dittmer and Gustvson., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 12, 227 (1940)
6. Filachione, Costello, Dietz and Fisher.. U.S. Dept. Agr., Bur. Agr. Ind. Chem., AIC-195 (February 1951)
7. Filachione, Lengel and Fisher., Ind. Eng. Chem., 37, 388 (1945)
8. Filachione and Fisher., Ind. Eng. Chem, 38, 223 (1944)
9. Filachione and Fisher., Ind. Eng. Chem. 38, 328 (1946)
10. Fisher, Ratchford and Smith., Ind. Eng. Chem. 36, 229 (1944)
11. Friedmann and Graeser., J. Biol Chem. 100, 291 (1933)
12. Haworth, Gregory and Wiggins., J. Soc. Chem. Ind. 65, 95 (1946)
13. Horsley, Anal. Chem. 19, 508 (1947) and. 21, 831 (1949).
14. Kirk and Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 8, 167-180.
15. Leonard, Peterson and Johnson, Ind. Eng. Chem. 40, 57 (1948)
16. Montgomery R. "The chemical production of lactic acid from sugars". pub. by Sugar Research Foundation, Inc. (1949)

17. Montgomery and Ronca., Ind. Eng. Chem. 45, 1136 (1953)
18. Fatchford, Harris, Fisher, etc., Ind. Eng. Chem. 43, 778 (1951)
19. Rehberg, Faucette and Fisher., Ind. Eng. Chem. 36, 469 (1944)
20. Smith and Claborn., Ind. Eng. Chem., News Ed. 31, 641 (1939)
21. Smith and Claborn., Ind. Eng. Chem. 32, 692 (1940)
22. Smith, Fisher, Ratchford and Fein., Ind. Eng. Chem., 34, 473 (1942)
23. Stearn, Makower and Graggins., Ind. Eng. Chem. 32, 1335 (1940)
24. Troupe, Aspy and Schrodtt, Ind. Eng. Chem. 43, 1143 (1951)
25. Troype, and Kobe., Anal. Chem. 22, 545-49 (1950)
26. Troupe and Kobe., Ind. Eng. Chem. 42, 801 (1950)
27. U.S.Pat. 1, 906, 068 (April 25, 1933) J.A. Jenemann
28. U.S.Pat. 2, 290, 926 (July 28, 1942) S.M. Weisberg et Al
29. U.S.Pat. 2, 350, 370 (June 6, 1944) H.H. Shopmeyer et Al
30. U.S.Pat. 2, 390, 140 (Dec. 4, 1945) S.M. Weisberg et Al
31. Ulzer and Seidell; Monatshefte F. Chemie 18, 138 (1897)
Ber-Lunge. D'Ans. Tomo III, pág. 810
32. Watson., Ind. Eng. Chem. 32, 399 (1940)
33. Watson., Ind. Eng. Chem. 40, 1393 (1948)
34. Peckham Chem. Eng. News, 22, 440 (1944)

CONCLUSIONES

La purificación del ácido láctico por medio de la esterificación con alcohol metílico, es interesante porque permite obtener un ácido láctico puro de grado U.S.P., o sino puede utilizarse el ester metílico obtenido directamente como materia prima de plastificantes.

El método discontinuo sirve solamente para el estudio de las variables que condicionan la esterificación. Dichas variables son:

- 1) proporción de alcohol a ácido láctico,
- 2) cantidad de catalizador (ácido sulfúrico),
- 3) tiempo mínimo de calentamiento a reflujo.

Se encontró que las condiciones óptimas para el aparato usado son:

- 1 mol de ácido láctico
- 7 moles de alcohol metílico
- 2 ml de ácido sulfúrico
- 8 horas de calentamiento a la temperatura de reflujo.

Se obtienen de esta manera rendimientos mayores del 80 % del teórico.

El método continuo es interesante desde el punto de vista industrial, pues permite la recuperación del alcohol usado durante la operación.

Las variables de esta experiencia son:

- 1) velocidad de pasaje del alcohol metílico
- 2) velocidad de caída del ácido láctico
- 3) relación entre ambas velocidades
- 4) cantidad de catalizador (ácido sulfúrico)

Para la columna utilizada se encontró que las mejores condiciones fueron:

‡ mol de ácido láctico

3 ml de ácido sulfúrico

10 = $\frac{\text{velocidad del alcohol metílico}}{\text{velocidad del ácido láctico}}$

Para estas condiciones se obtuvieron rendimientos del 100 %.

Los alcoholes etílicos e isopropílico, evidenciaron una menor velocidad de reacción, dando rendimientos mucho menores para las mismas condiciones que las usadas con alcohol metílico. Necesitan, por lo tanto, condiciones más drásticas para obtener mejores rendimientos, lo que los hacía menos interesantes desde el punto de vista industrial.

T A B L A I

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
Ac. láctico crudo moles	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Alcohol metílico ml moles	300 7	300 7	300 7	300 7	300 7	300 7	300 7	300 7	300 7	200 5	400 9
Ac. sulfúrico ml	0,5	1	1	1	sin cataliz	2	2	2	3	2	3
Tiempo de reflujo	8-9	8-9	8-9	8-9	8-9	8-9	8-9	6	8-9	8-9	8-9
Destilación a pres. atm. ml	240	290	220	255	160	235	210	218	220	142	300
% láctico	7,4	5	7,6	5,2	5,8	10,8	9,2	10,6	9,7	12,6	6,5
Destilación al vacío ml	90	125	140	120	93	105	126	90	110	82	130
m m Hg	75	60 (?)	80	80	77	73	67	63	60	75	75
Temp. destil. °C	63°C	55°C	65°-70°C	50-63°C	55°C	55-66°C	55°C	55°C	68°C	70°C	70°C
Temp. baño °C	125°C	125	125-135	125	130	110	110	110	110	120	125
% láctico	43	36,4	37,8	39,6	32	50,6	43	36,4	46	50,1	39,9
gr. totales	56,8	60	69,6	61	39	77,5	74,5	56	72	59,5	71
Rendimiento	63 %	67 %	78 %	68 %	43 %	86 %	83 %	83 %	80 %	66 %	80 %
Observaciones	Reflujo y destilación lana de vidrio	Id. destil. vacío irreg.	Con lana de vidrio	Sin lana de vidrio	Con lana de vidrio	Id.	Id.	Id.	Id.	Id.	Id.

T A B L A I I

	I	II	III	IV	V
Acido lácti- co crudo moles	1	1	1	1	1
Alcohol ml moles	Etilico 400 7	Etilico 400 7	Etilico 500 8	Isopropilico 500 6	Isopropilico 500 6
Ac.sulfúrico ml	2	3	3	2	3
Tiempo de reflujo	8-9 hrs.	8-9 hrs.	8-9 hrs.	8-9 hrs.	8-9 hrs.
Destilación pres. atm. ml	280	288	380	380	360
% ác. láctico	5,1	7	6,1	4,5	6
Destilación al vacío ml	120	106	115	126	130
m m Hg	63	58	56	62	60
Temp. destil. °C	55-70	65	65	67	66
Temp. baño °C	110	105	102	106	110
% ác.láctico	33	28	26,4	21	21
gr. totales	54	50	54	43	49
Rendimiento	60 %	56 % (?)	60 %	47 %	54 %
Observaciones	Con lana de vidrio	Id. Destil. irreg.	Id.	Id.	Id.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Ac. crudo moles	0,5	0,5	0,5	1	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
H ₂ SO ₄ ml	Sin catalizador	1	2	3	2	3	3	2	3
CH ₃ OH ml	900	700	770	1000	850	1050	950	1170 <small>CH₃-C₂H₅OH</small>	1050 <small>CH₃-C₂H₅OH</small>
Vol. destilado ml	930	745	810	1050	900	1100	1000	1200	1100
Tiempo mín.	120 mín.	150 mín.	110 mín.	135 mín.	105 mín.	150 mín.	120 mín.	110 mín.	120 mín.
Veloc. CH ₃ OH ml/mín.	7,5	4,5	7	7,5	8	7	8	10,5	9
Veloc. destilación ml/mín.	8	5	7,5	8	8,5	7,5	8,5	11	9
Veloc. Láctico ml/mín.	0,9	0,91	0,91	1,1	0,95	0,6	0,8	0,7	0,7
Veloc. CH ₃ OH Láctico	8	5	8	7	8	12	10	15	13
Temp. baño	130°C	135°C	130°C	120°C	125°C	125°C	125°C	140°C	140°C
Temp. destilación	78°C	78-92°C	78-92°C	80°C	76°C	76°C	80°C	82°C	80°C
Rendimiento	75 %	80 %	80 %	90 %	90 %	100 %	100 %	54 %	75 %
OBSERVACIONES:				Calentamiento muy fuerte de la columna					

ESTUDIO PREVIO DE LOS DISTINTOS METODOS ACTUALES
DE PURIFICACION DEL ACIDO LACTICO

El ácido láctico (ácido 2-hidroxi propiónico o α hidroxi propiónico) es producido comercialmente por la fermentación de varios hidratos de carbono, principalmente azúcar de grano, melazas, licor de citrus prensados, desecho del licor de sulfito y de la lactosa del suero de leche.

La solución acuosa del ácido láctico obtenida como resultado de la fermentación y operaciones subsiguientes, contiene numerosas impurezas orgánicas e inorgánicas tales como sulfatos de calcio, y sodio, azúcares no fermentados, materias colorantes, dextrinas y proteínas. Este ácido crudo puede ser usado para algunos procesos tecnológicos como el teñido y curtido del cuero pero no es apropiado para la industria alimenticia, y los plastificantes que exigen especificaciones muy severas.

Los procesos que se han desarrollado hasta la fecha para la purificación del ácido láctico son las siguientes:

a) Recristalización del lactato de calcio:

La sal cruda de calcio precipitada del licor de fermentación concentrado es recristalizada, disuelta y acidificada con ácido sulfúrico. (Se obtiene un ácido láctico de grado comestible)

b) Recristalización del lactato de zinc:

La sal de calcio, se convierte en lactato de zinc por tratamiento con carbonato de zinc. El lactato de zinc es recristalizado y disuelto en agua. El zinc en exceso se precipita con ácido sulfhídrico. La sal de zinc es más adecuada para estas

operaciones porque cristaliza mejor que cualquier otro lactato.

Los métodos de cristalización son largos y caros.

c) Extracción con solventes.

Estos procesos se basan en el coeficiente de distribución del ácido láctico entre el agua y varios solventes orgánicos.

El proceso de Jenemann describe un sistema continuo a contracorriente usando éter isopropílico como solvente.

El proceso es caro y peligroso debido a que el éter es inflamable y forma peróxidos explosivos.

Otro proceso en estudio es la neutralización del ácido láctico con una amina orgánica terciaria y luego extracción de la sal resultante con un solvente orgánico.

d) Oxidación de impurezas orgánicas.

Se puede lograr una purificación parcial por medio de una oxidación suave con oxidantes del tipo de hipoclorito de calcio o sodio, permanganato o cromato de potasio, cloro, gas ozono, ácido nítrico o agua oxigenada.

De este modo se puede lograr un ácido láctico de grado comestible.

e) Destilación fraccionada:

Cuando se calienta ácido láctico en presencia de sus impurezas tiende a descomponerse, por lo tanto no puede ser purificado por los procesos de destilación ordinarios.

Se han ensayado varias modificaciones como la introducción de vapor sobrecalentado, aire caliente y gases inertes.

Ninguno de estos procedimientos es comercialmente practicable.

f) Separación e hidrólisis de los ésteres lácticos:

Los lactatos de metilo, etilo, propilo, isopropilo

o butilo se hidrolizan fácilmente con vapor o agua caliente a presión atmosférica.

Removiendo el alcohol y concentrando el residuo al vacío se obtiene un ácido láctico que cumple con las especificaciones del grado U.S.P.

g) Otros procesos en vías experimentales son la absorción del ácido láctico por resinas intercambiadoras de iones - y la electradiálisis.

II METODO DE PURIFICACION POR ESTERIFICACION CON ALCOHOL METILICO, ETILICO E ISOPROPILICO

El método es interesante porque:

1° Se puede partir del ácido ~~crudo~~, diluido o de sus sales de calcio o sodio.

2° El ester obtenido sirve directamente para la producción de plastificantes o como solvente.

3° Se obtienen rendimientos de más del 90 % del teórico.

Se han estudiado los procesos discontinuo y continuo.

El primero se basa en el calentamiento a reflujo de la mezcla de esterificación: ácido láctico, alcohol y catalizador; luego la destilación a presión atmosférica del exceso de alcohol y por último la subsiguiente destilación del ester al vacío. El ester puede ser o no hidrolizado según la finalidad del proceso.

El método continuo se basa en la esterificación y arrastre del ácido láctico por una corriente de vapor de alcohol metílico.

El alcohol puede pasar a contracorriente con el ácido por una columna o burbujear en el mismo. Los vapores que -

salen, compuestos de exceso de alcohol, ácido láctico, ester y agua se someten a una destilación fraccionada con el objeto de recuperar el alcohol y el residuo de lactato de metilo se hidroliza y concentra al vacío.

El objeto de este trabajo es estudiar las variables que condicionan la esterificación para lo cual se ensayaron los procesos discontinuo y continuo con los alcoholes metílico, etílico e isopropílico.

El método discontinuo sirve solamente para el estudio de las variables que condicionan la esterificación. Dichas variables son:

- 1) proporción de alcohol a ácido láctico.
- 2) cantidad de catalizador (ácido sulfúrico).
- 3) tiempo mínimo de calentamiento a reflujo.

Se encontró que las condiciones óptimas para el aparato usado son:

- 1 mol de ácido láctico
- 7 moles de alcohol metílico
- 2 ml de ácido sulfúrico
- 8 horas de calentamiento a la temperatura de reflujo.

Se obtienen de esta manera rendimientos mayores del 80 % del teórico.

El método continuo es interesante desde el punto de vista industrial, pues permite la recuperación del alcohol usado durante la operación.

Las variables de esta experiencia son:

- 1) velocidad de pasaje del alcohol metílico.
- 2) velocidad de caída del ácido láctico
- 3) relación entre ambas velocidades
- 4) cantidad de catalizador (ácido sulfúrico)

Para la columna utilizada se encontró que las mejores condiciones fueron:

- ½ mol de ácido láctico
- 3 ml de ácido sulfúrico
- 10 = velocidad del alcohol metílico
velocidad del ácido láctico

Para estas condiciones se obtuvieron rendimientos del 100 %.



Los alcoholes etílicos e isopropílicos, evidenciaron una menor velocidad de reacción, dando rendimientos mucho menores para las mismas condiciones, que las usadas con alcohol metílico. Necesitan, por lo tanto, condiciones más drásticas para obtener mejores rendimientos, lo que los hacía menos interesantes desde el punto de vista industrial.

J. J. Margheita

[Faint handwritten signature]