



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI  
**FEDERICO II**



**UNESCO-IHE**  
Institute for Water Education

# **Recupero di acido lattico da un modello di brodo di fermentazione attraverso resine di scambio anionico**

**Candidato:** Angelo Palma (M67/254)\*

**Relatori:** Prof. Francesco Pirozzi\*, Prof. Piet N. L. Lens\*\*

**Correlatore:** Dr. Nirakar Pradhan

*\* Dipartimento di Ingegneria Civile, Edile ed Ambientale, Università degli studi di Napoli 'Federico II'*

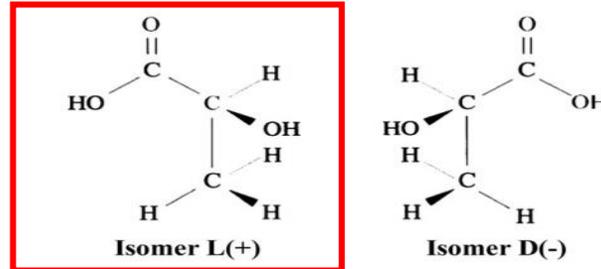
*\*\* UNESCO-IHE, Institute for water education, Delft, Netherlands*

# Introduzione

**L'acido lattico** (acido 2-idrossipropanoico) è un acido carbossilico di valore, presente in due enantiomeri D(-) e L(+).

## Principali applicazioni

- Alimentare
- Medico
- Farmaceutico
- Chimico



Polimerizzazione

## Proprietà

- Bio-adsorbibile
- Bio-degradabile
- Bio-based



**Acido Polilattico (PLA)**



**Polistirene**



**PET**

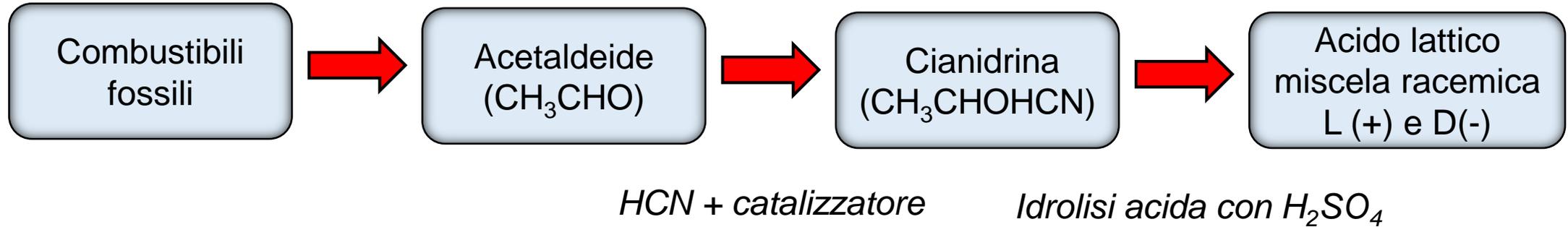
Plastiche tradizionali

La **domanda mondiale di acido lattico** è stata stimata essere circa pari a **700 kilotons nel 2013**, con una crescita attesa di **2,000 kilotons entro il 2020 spinta dalla richiesta di PLA** <sup>(1)</sup>

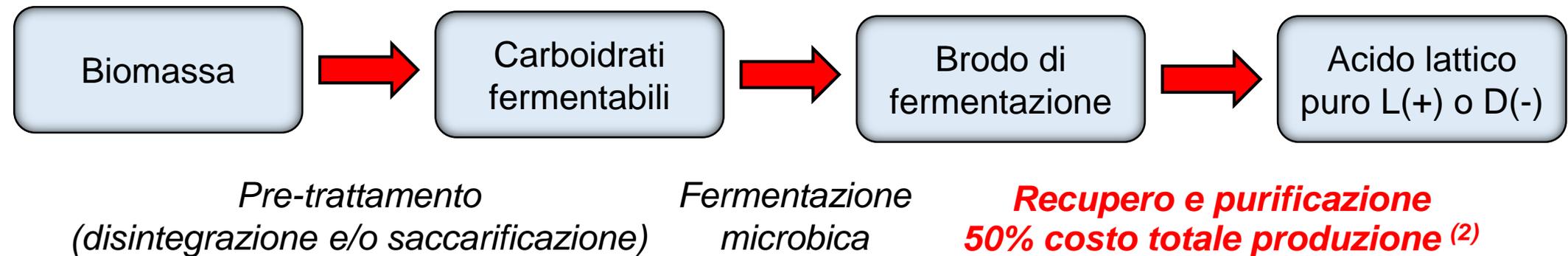
<sup>(1)</sup> Global Lactic Acid And Poly Lactic Acid (PLA) Market By Application (Packaging, Agriculture, Transport, Electronics, Textiles) by Grand View Research Inc. (Maggio 2015)

# Produzione acido lattico

## ■ Sintesi chimica



## ■ Biologica



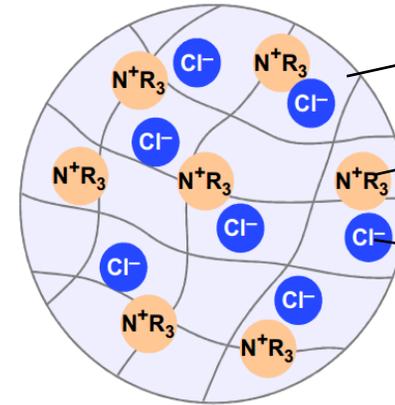
<sup>(2)</sup> Evangelista, R.L. and Z.L. Nikolov. Recovery and purification of lactic acid from fermentation broth by adsorption (1996)

# Recupero e purificazione

## Tecniche disponibili

- Cristallizzazione lattato di calcio
- Estrazione liquido-liquido
- Sistemi a membrana (MF e UF)
- Elettrodialisi
- Distillazione reattiva
- **Adsorbimento e scambio ionico**

## Struttura resina anionica <sup>(3)</sup>



**Matrice polimerica**

**Gruppo funzionale**  
(fisso, +)

**Controione**  
(mobile, -)

$L^-$  = ione lattato

$Cl^-$  = ione cloruro

$[N^+R_3]$  = ammonio quaternario

## Meccanismo di scambio ionico



## Vantaggi adsorbimento/scambio ionico

- Idoneo per soluzioni diluite e complesse
- Applicabile ad alte temperature
- Flessibile e semplice
- Assenza di sottoprodotti
- Non tossico per i microrganismi

## Brodo di fermentazione

### *T. neapolitana*

- 2-5 g/L acido lattico
- $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$
- pH 6.5



<sup>(3)</sup> Ion exchange introduction, Lenntech (Settembre 2008)

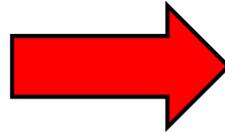
# Materiali impiegati e misurazioni

- **Modello brodo di fermentazione *T. neapolitana* (fase liquida)**

**Soluzione acido lattico (88% w/w)**

**+**

**acqua demineralizzata**



**Cromatografia  
ionica**



- **Selezione resine polimeriche anioniche (fase solida)**

**Amberlite® IRA-900  
(IRA-900)**



**Amberlite® IRA-400  
(IRA-400)**



**Amberlite® IRA-96  
(IRA-96)**



**Amberlite® IRA-67  
(IRA-67)**



**Resine anioniche forti (SBA)**

**Resine anioniche deboli (WBA)**

# Metodologie – Esperimenti in batch

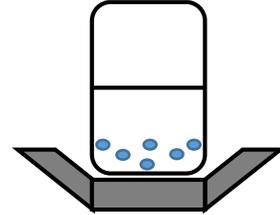
resina anionica (0.5 g)

+

modello brodo di fermentazione (5 mL)

(10% w/v)

Tempo di contatto: 4 h



Bottiglie di siero  
(30 mL)

a) Shaker orbitale (30 °C), 180 rpm

b) Bagno termostatico (80 °C), 180 rpm

a)



b)



## Set di esperimenti

1) Effetto pH iniziale (2-6.5) e **pre-trattamento** resine

- 1 N HCl
- Acqua demineralizzata
- 1 N NaOH
- Acqua demineralizzata
- 1 N HCl
- Acqua demineralizzata (pH 7)

IRA-900

IRA-96

IRA-400

IRA-67

- 1 N NaOH
- Acqua demineralizzata
- 1 N HCl
- Acqua demineralizzata
- 1 N NaOH
- Acqua demineralizzata (pH 7)

2) Effetto concentrazione iniziale (1.4-18.0 g/L) e temperatura (30-80 °C)



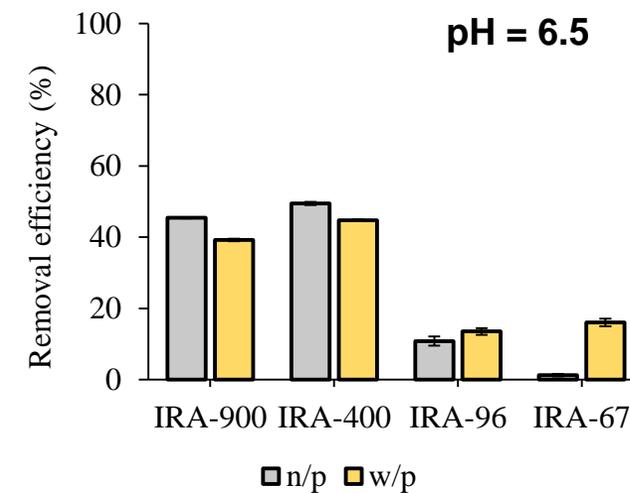
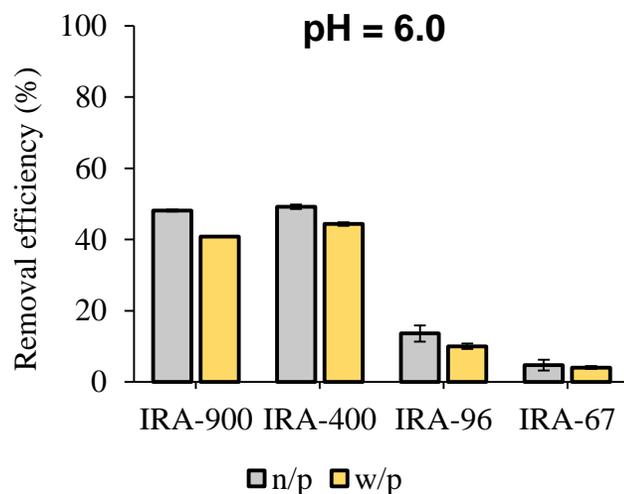
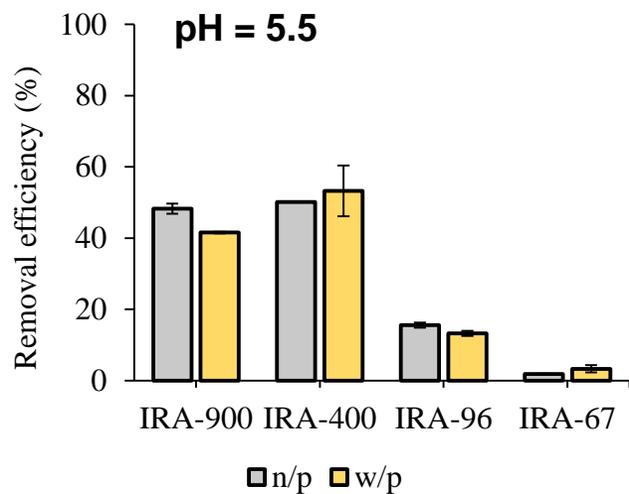
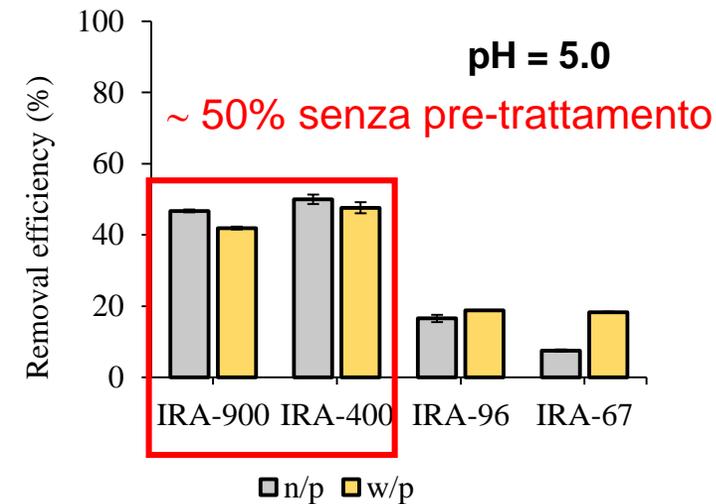
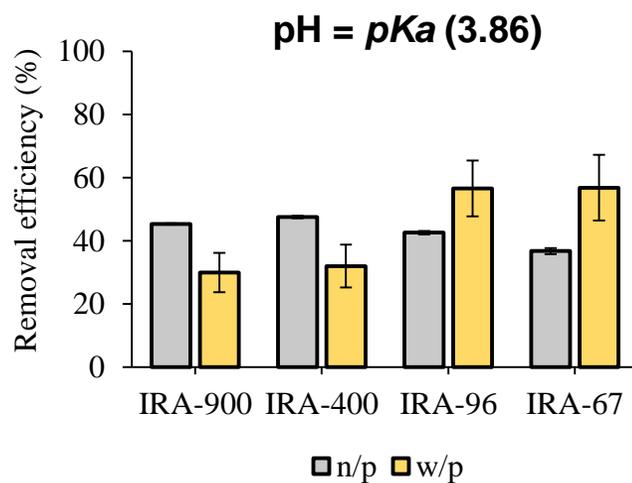
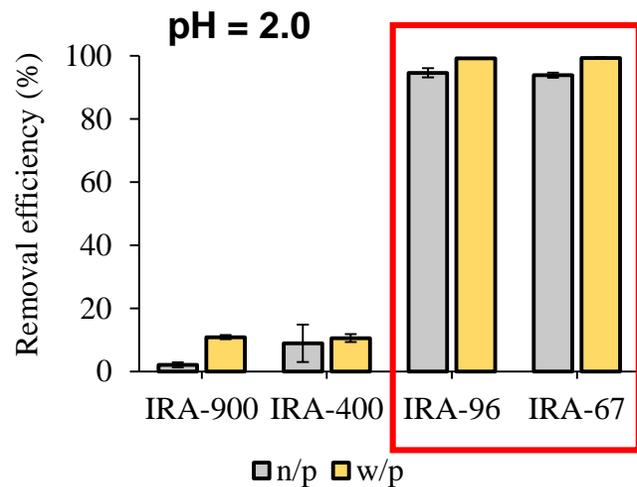
3) Effetto tempo di contatto (24 h)

4) Adsorbimento-desorbimento (13 cicli)

# Effetto pH e pre-trattamento resine

(10% w/v, 4.5 g/L acido lattico, t = 4 h, T = 30 °C)

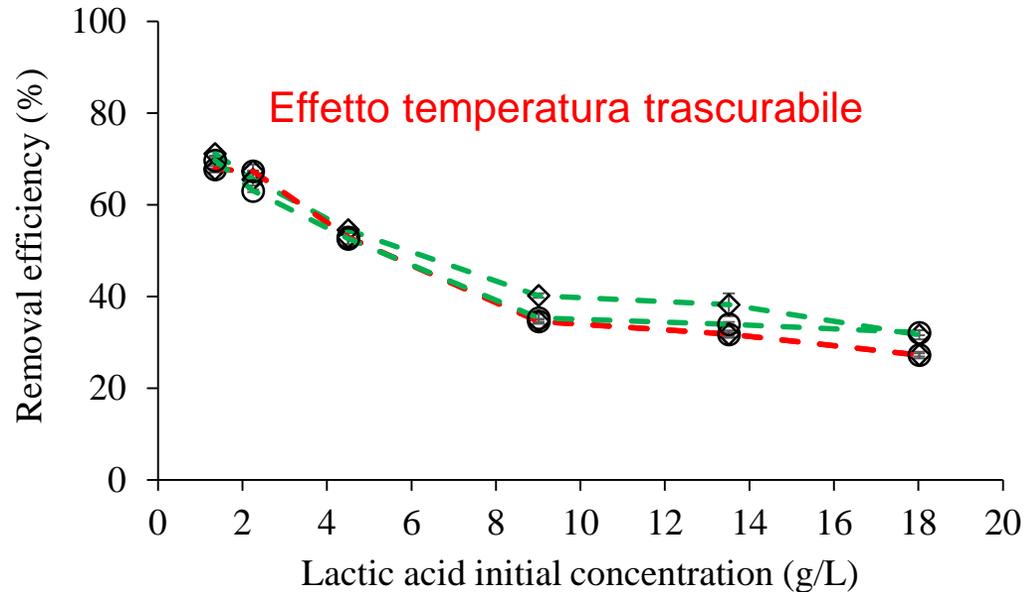
> 99% con pre-trattamento



# Effetto concentrazione iniziale ( $T = 30-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

(10% w/v resine pre-trattate,  $t = 4\text{ h}$ )

## SBA (pH = 5)



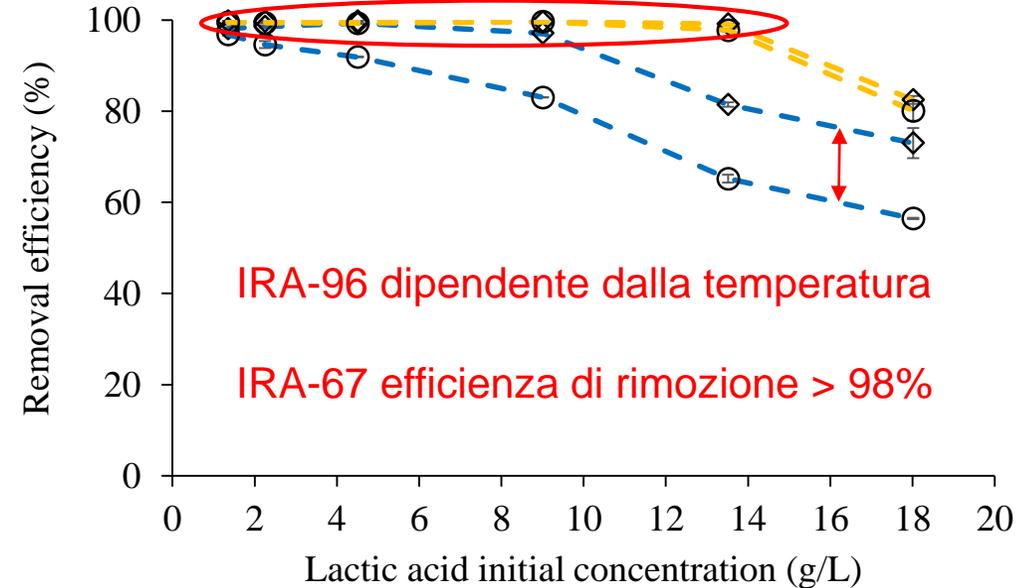
—◇— IRA-900 ( $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ )  
—○— IRA-900 ( $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

—◇— IRA-400 ( $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ )  
—○— IRA-400 ( $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ )



**IRA-400**

## WBA (pH = 2)



—◇— IRA-96 ( $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ )  
—○— IRA-96 ( $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

—◇— IRA-67 ( $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ )  
—○— IRA-67 ( $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

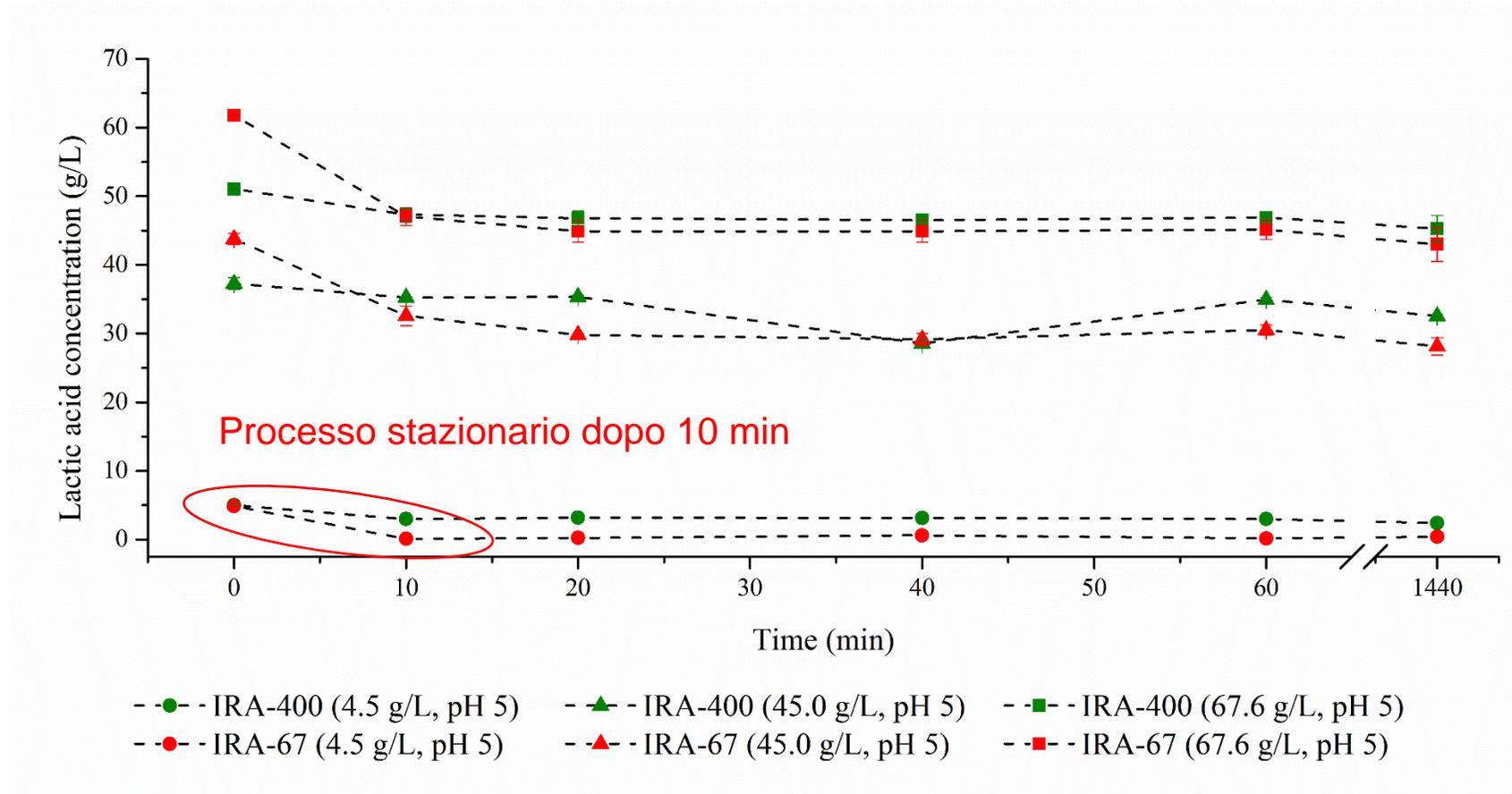


**IRA-67**

**Scelta migliori resine anioniche nelle diverse condizioni operative**

# Effetto tempo di contatto (0-24 h)

(10% w/v resine pre-trattate, T = 30 °C)

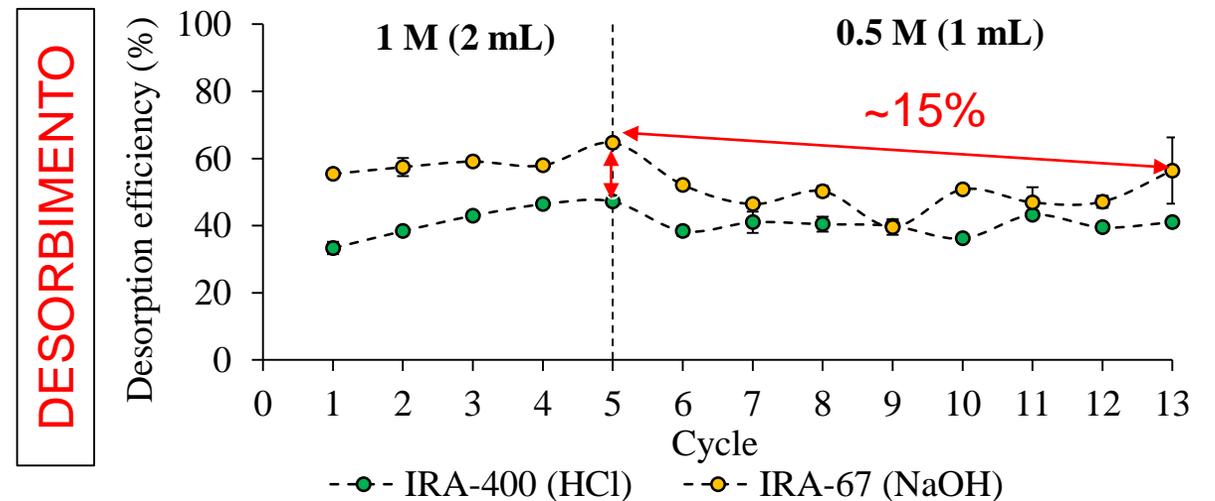
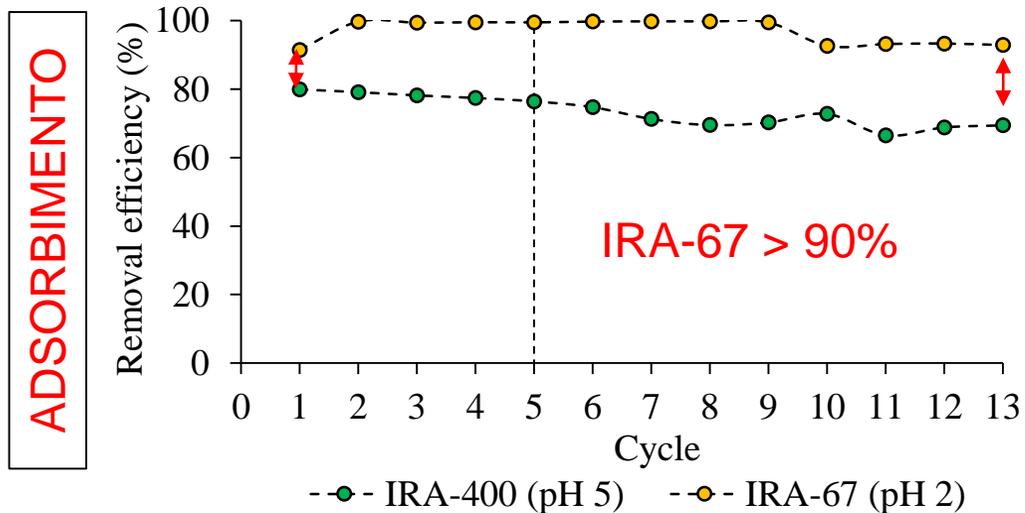
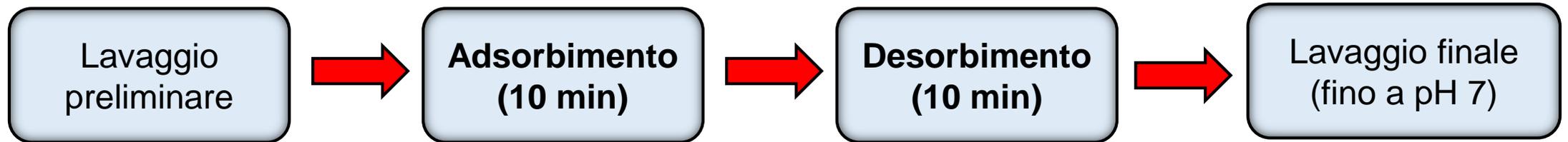


Pattern cinetico caratterizzato da un **primo stadio di scambio ionico/adsorbimento veloce** seguito da un **secondo stadio lento**, con concentrazione di acido lattico costante

# Adsorbimento-desorbimento (13 cicli)

(4.5 g/L acido lattico, 40% w/v resine non trattate, T = 30 °C)

- Desorbimento {
- Eluenti: HCl per IRA-400 e NaOH per IRA-67
  - Quantitativo e concentrazione: 2 mL e 1 M (5 cicli), 1 mL e 0.5 M (successivi 8 cicli)

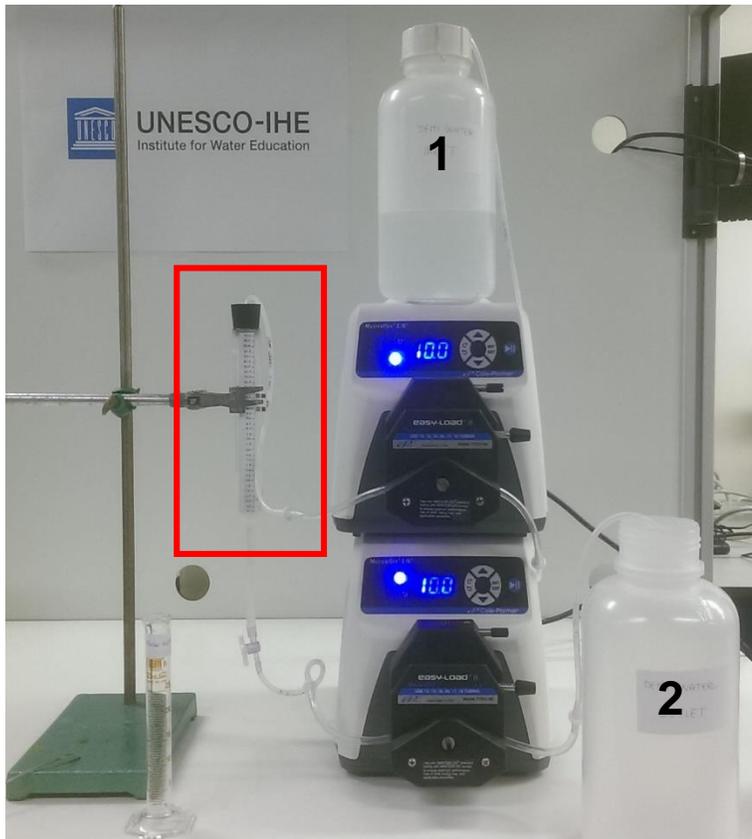


**Scelta di IRA-67 e 0.5 M NaOH per gli studi adsorbimento-desorbimento in colonna**

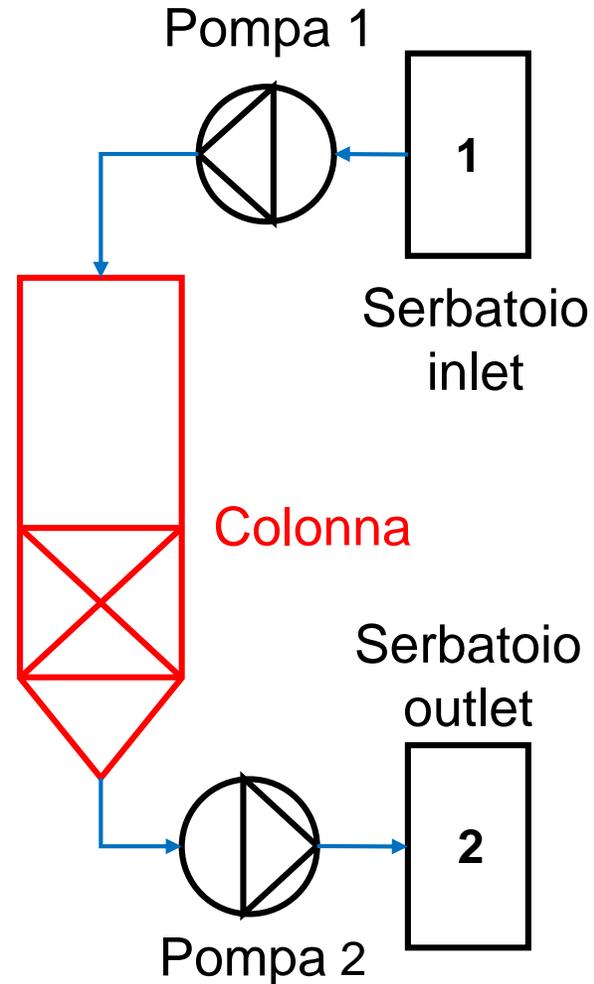
# Metodologie – Esperimenti in colonna (I)

(4.5 g/L acido lattico, pH 2, 10 g IRA-67, T = 25 °C)

## Set-up (scala banco)



## Colonna di scambio ionico (FBR)

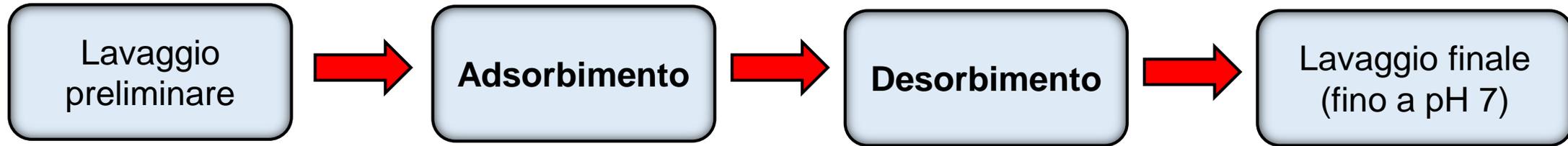


## Geometria

- Lunghezza = 17.9 cm
- I.D. = 2.6 cm
- O.D. = 2.9 cm
- Quantitativo di resina = 10 g
- Bed Volume (BV) = 18.9 cm

# Metodologie – Esperimenti in colonna (II)

(4.5 g/L acido lattico, pH 2, 10 g IRA-67, T = 25 °C)

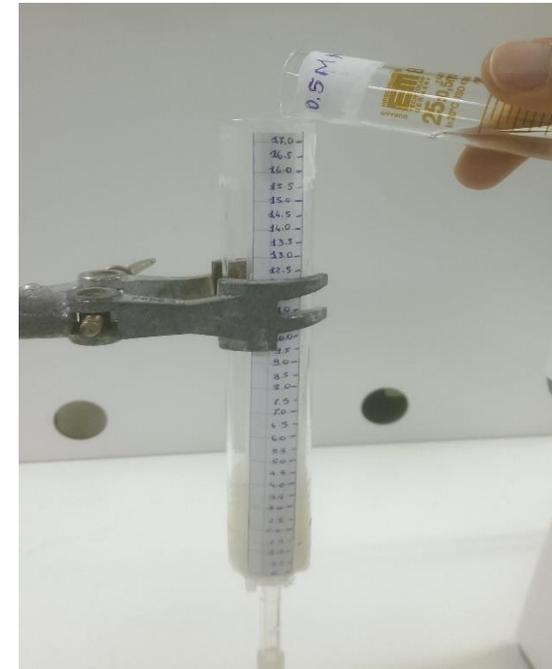


## Set di esperimenti

**5) Effetto portata (2.5-10.0 mL/min)**  
durata: 8 h

**6) Stabilità FBR**  
**(6 cicli adsorbimento-desorbimento)**  
durata: 5 h

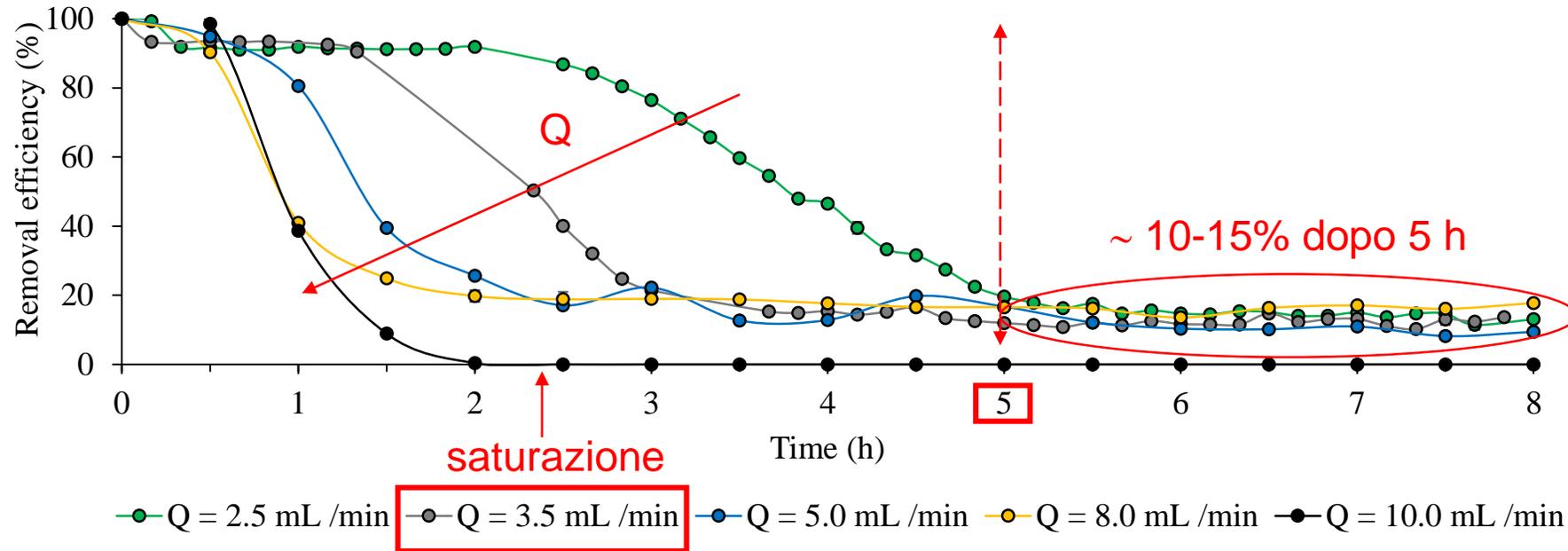
**Batch mode**  
**3 BV 0.5 M NaOH**  
**(t = 20 min)**



# Effetto portata

(4.5 g/L acido lattico, pH 2, 10 g IRA-67, T = 25 °C)

ADSORBIMENTO



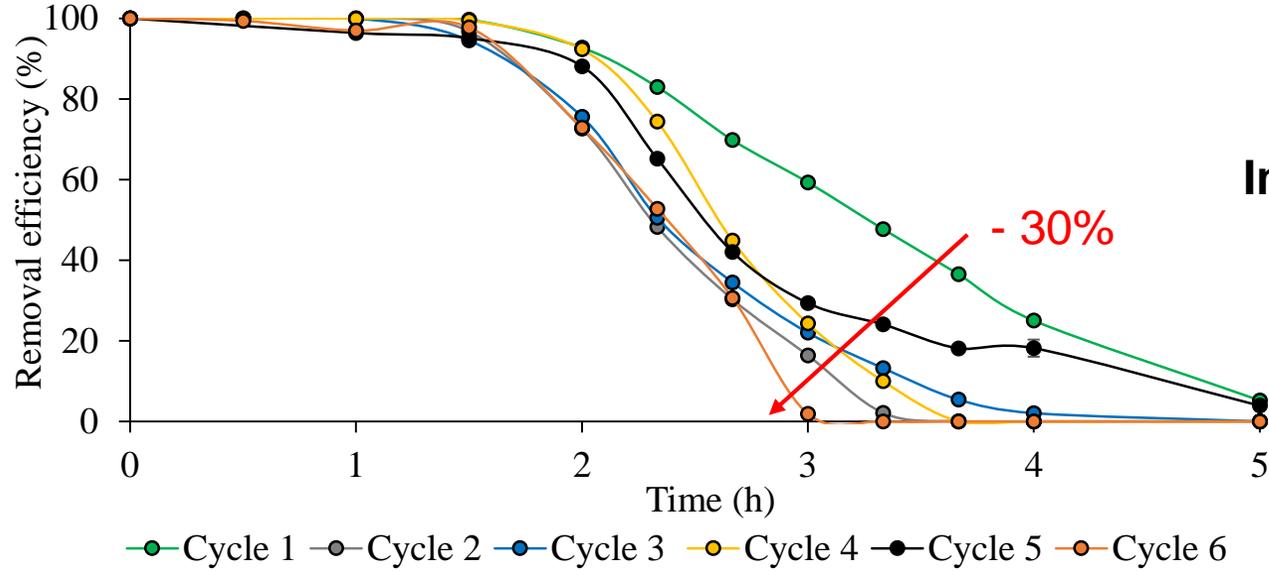
DESORBIMENTO

Ciclo	Eluente	Efficienza di desorbimento (%)	Concentrazione acido lattico (g/L)
1	0.5 M NaOH (3 BV)	54.4 (± 0.4)	32.3 (± 0.9)
2		51.2 (± 1.2)	29.6 (± 0.9)
3		46.3 (± 0.8)	30.0 (± 0.6)
4		21.7 (± 0.2)	21.3 (± 1.0)
5		51.1 (± 0.6)	26.2 (± 0.6)

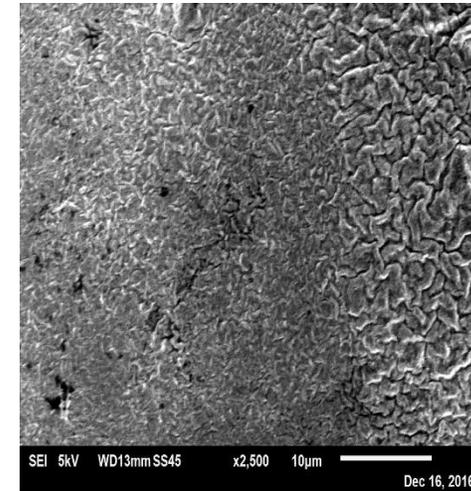
# Stabilità FBR in condizioni ottimizzate

(Q = 3.5 mL/min, 4.5 g/L acido lattico, pH 2, 10 g IRA-67, T = 25 °C)

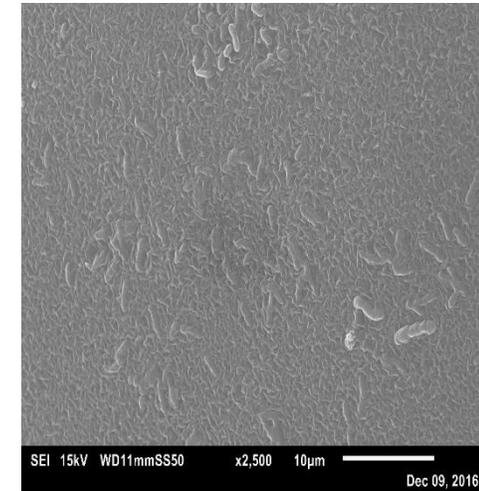
ADSORBIMENTO



Immagini SEM (Scanning Electron Microscope)



Resina fresca



Resina dopo 6 cicli

DESORBIMENTO

Ciclo	Eluente	Efficienza di desorbimento (%)	Concentrazione acido lattico (g/L)
1	0.5 M NaOH (3 BV)	64.7 (± 0.3)	29.7 (± 0.4)
2		89.2 (± 0.4)	27.8 (± 0.4)
3		73.0 (± 1.2)	24.8 (± 0.4)
4		73.6 (± 0.9)	26.0 (± 0.3)
5		59.1 (± 0.7)	24.6 (± 0.3)
6		56.5 (± 2.2)	19.3 (± 0.8)

# Conclusioni

- 1) **pH ottimali** (indipendentemente dal pre-trattamento): 5.0 ( $> pKa$ ) per IRA-900 e IRA-400; **2.0** ( $< pKa$ ) per IRA-96 e **IRA-67**
- 2) **Effetto trascurabile della temperatura**, per le concentrazioni testate per IRA-400 e **IRA-67**
- 3) **10 minuti tempo di contatto** idoneo per stazionarietà adsorbimento (**4.5 g/L acido lattico**) per IRA-400 e **IRA-67**
- 4) **IRA-67** ha mostrato **stabilità nella fase di adsorbimento ( $> 90\%$ )**, con **efficienza di desorbimento leggermente variabile con le condizioni dell'eluente NaOH (-15%)** durante 13 cicli
- 5) **Portata** ottimale durante la fase di adsorbimento pari a **3.5 mL/min**
- 6) **Buona stabilità del sistema FBR (-30% efficienza di rimozione dopo 6 cicli)**, con **eluato concentrato rispetto al valore di feed** (fino a 29.7 g/L vs 4.5 g/L acido lattico)



**IRA-67 è potenzialmente utilizzabile per il recupero di acido lattico in termini di selettività, stabilità, facilità di rigenerazione, previa acidificazione del brodo di fermentazione (pH 2)**

# Prospettive future

- **Applicazione modelli cinetici** per validare i risultati sperimentali
- **Valutazione effetto adsorbimento competitivo** (brodo di fermentazione *T. neapolitana* reale)
- **Ottimizzazione della fase di desorbimento** impiegando diversi eluenti (quantitativo e concentrazioni variabili) in **esperimenti batch e in continuo**