



HAL
open science

L'ACIDE LACTIQUE ET SES APPLICATIONS

G. Genin

► **To cite this version:**

G. Genin. L'ACIDE LACTIQUE ET SES APPLICATIONS. Le Lait, 1960, 40 (391_392), pp.27-37.
hal-00928261

HAL Id: hal-00928261

<https://hal.science/hal-00928261>

Submitted on 11 May 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Therefore one should abandon complicated standards and adopt a more realistic classification. The possibility for the introduction of the term « whole milk cheese » should be explored and one should make possible to put on free sale, on local markets, all types of cheese produced from skimmed milk under condition that the type of cheese and the fat content is obligatory declared in percentage without labeling them « 3/4 whole milk cheese », « 1/2 whole milk, cheese » etc.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] W. LETHEM. C. R. du XIV^e Congrès International sur le lait et ses dérivés, vol. III, partie I, pp. 218-227, Rome 1956.
- [2] G. THIEULIN G. *Ibid.* pp. 265-274, Rome 1956.
- [3] Règlement sur la qualité de denrées alimentaires, des conditions pour leur production et la vente (*J.O.* de 20-3-57, Belgrade).
- [4] A. ROCHAIX et A. TAPERNOUX. Le Lait et ses Dérivés, Paris-Lyon, 1948.
- [5] Recueil de Standard bulgare pour le lait et ses produits, Sofia-1956.
- [6] GUNNAR AAS. C. R. du XIV^e Congrès International sur le lait et ses dérivés, vol. III, partie I, pp. 291-300, Rome 1956.
- [7] E. CARLEBERG. *Ibid.* pp. 75-86, Rome 1956.
- [8] G. ROEDER. Grundzüge der Milchwirtschaft und Molkereiwesens, Hamburg-Berlin, s. 96-1954.

SUPPLÉMENT TECHNIQUE

L'ACIDE LACTIQUE ET SES APPLICATIONS

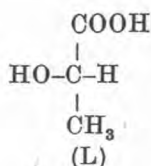
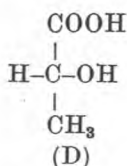
par

G. GENIN

Ingénieur E.P.C.I.

Généralités

La découverte de l'acide lactique remonte à environ deux cents ans et sa présence avait été reconnue à l'époque dans le lait sur, ainsi que dans les composés que l'on obtient par extraction aqueuse du tissu musculaire. Cependant, ce n'est que plus tard que l'on reconnut que, si les acides provenant de ces deux sources ne peuvent être distingués chimiquement, ils fournissent des sels qui diffèrent par leur forme cristalline et par leurs autres propriétés physiques. C'est à la suite de cette observation qu'il fut établi que l'acide lactique peut se présenter sous deux formes constituant deux isomères optiques, la forme D et la forme L qui diffèrent par l'arrangement spatial des groupes attachés à l'un des trois atomes de carbone de l'acide. Si l'on représente la structure de ces deux acides sur un plan, on admet les deux configurations possibles suivantes :



On sait aujourd'hui que l'acide contenu dans le lait sur est un mélange équimoléculaire des formes D et L, on dit qu'il s'agit d'un mélange racémique, tandis que le produit extrait du tissu musculaire est de l'acide lactique L pur.

La fabrication de l'acide lactique se réalise aujourd'hui par fermentation d'hydrates de carbone. Cependant, d'autres procédés purement chimiques ont été proposés, dont la majorité date du XIX^e siècle et ils ne présentent en général qu'un intérêt purement académique. Nous les rappelons néanmoins.

Un procédé qui bénéficie de l'avantage de partir de matières premières d'un approvisionnement facile est celui qui repose sur l'hydrolyse, par l'acide chlorhydrique concentré et à basse température, de la cyanhydride de l'acétaldéhyde, que l'on peut préparer en partant d'aldéhyde et d'acide cyanhydrique.



On peut également obtenir de l'acide lactique par oxydation du propylèneglycol en présence de noir de platine.



L'oxydation de l'acétol par différents agents oxydants, tels que les sels cuivriques et l'oxyde mercurique en présence d'alcali, donne de l'acide lactique avec formation d'aldéhyde pyruvique comme produit intermédiaire.



Cependant la rareté de l'acétol ne permet pas l'utilisation industrielle de ce procédé.

Nous citerons également un procédé de synthèse décrit dans un récent brevet [1], qui repose sur le traitement de l'acétaldéhyde par un mélange d'oxyde de carbone et d'eau, en présence d'acide sulfurique et en opérant à température et à pression élevée.



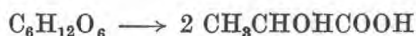
Enfin, nous rappellerons l'intérêt historique de la première synthèse de l'acide lactique par Strecker qui, en partant d'acétaldéhyde et d'ammoniac, préparait de l'acétaldéhyde-ammoniac qui

traité par l'acide cyanhydrique fournissait de l'alanine ; finalement, par oxydation par l'acide nitreux, on obtenait de l'acide lactique.

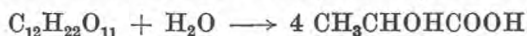
Fabrication industrielle de l'acide lactique

Les méthodes commerciales les plus importantes de fabrication de l'acide lactique reposent toutes sur la fermentation d'un hydrate de carbone et cette industrie a fait son apparition il y a environ quatre-vingts ans. Aujourd'hui, la majeure partie de l'acide lactique fabriqué par fermentation s'obtient en partant du glucose, du lactose, du sucrose ou du maltose. La matière première que l'on utilise dépend des conditions particulières de l'usine, mais il y a dans tous les cas avantage à partir d'un produit aussi pur que possible, et c'est la raison pour laquelle l'emploi des mélasses, qui présentera un grand intérêt économique, n'a pas été retenu par suite des difficultés auxquelles on se heurte dans la purification du produit final.

De nombreuses bactéries peuvent provoquer la transformation des sucres en acide lactique, mais nombreuses de ces bactéries fournissent en même temps des quantités importantes d'autres acides organiques et seules les bactéries lactiques ne fournissent que de l'acide lactique par un mécanisme très complexe qui n'a été que récemment élucidé. L'ensemble des réactions qui prennent naissance peut se représenter très simplement de la façon suivante : dans le cas du glucose :



dans les cas des disaccharides : lactose, sucrose, et maltose :



Commercialement, la fermentation du glucose s'effectue avec l'aide de *Lactobacillus delbrückii*. Cette même bactérie convient également pour le maltose. Cependant *L. delbrückii* ne fermente pas le lactose et dans ce cas, on emploie *L. bulgaricus*. De nombreux autres organismes ont été étudiés et en particulier on a écrit [2] certains organismes qui permettent d'obtenir de l'acide lactique L pur avec un très haut rendement. On a également examiné la production de l'acide lactique en partant de glucose comme milieu nutritif et en employant des moisissures, et dans ce cas encore, il a été décrit un procédé qui permet d'obtenir [3] de l'acide lactique L avec un bon rendement.

L'installation des ateliers dans lesquels s'effectue la fermentation peut varier par de multiples points de détail [4], mais nous étudierons plus particulièrement, dans cet article, une installation qui, quoiqu'utilisant du glucose, présente de l'intérêt par suite de son modernisme. Il s'agit d'une installation réalisée par la firme

britannique Bowmans Chemicals Ltd de Widnes qui a été décrite dans un article de G. Machell [5] à qui nous emprunterons les renseignements qui suivent.

La matière première utilisée est le glucose et celui-ci est préparé en partant d'un mélange d'amidon de maïs et de farine d'orge. Ces deux produits fournissent par hydrolyse, au moyen d'un acide minéral dilué, le glucose nécessaire et l'orge fournit en outre les protéines et autres produits nutritifs nécessaires à la croissance des micro-organismes.

Après avoir été transférée dans des cuves en bois, la solution de glucose est inoculée par les organismes choisis, et la fermentation se poursuit à la température d'environ 50°C. Il peut sembler qu'il s'agisse d'une température relativement élevée pour une opération de fermentation, mais elle a été retenue, car elle empêche d'une façon efficace la croissance d'autres organismes nuisibles.

Le *Lactobacillus* se développant dans des conditions satisfaisantes pour un pH d'environ 5,5, il est nécessaire de neutraliser l'acide lactique au fur et à mesure de sa formation et ce résultat est obtenu par la présence d'un excès de carbonate de calcium. La concentration initiale en hydrate de carbone dans la solution est de 9%, elle s'abaisse à 0,2% après six jours et le rendement en acide lactique, par rapport à l'hydrate de carbone consommé, peut atteindre 95%. Il est inutile de poursuivre la fermentation plus loin, car l'opération deviendrait extrêmement lente et l'acide lactique pourrait se transformer partiellement en acide butyrique.

Lorsque la teneur en hydrate de carbone a atteint le niveau désiré, le pH de la solution est réglé à environ 10 par addition de chaux, et l'organisme est détruit par chauffage. Cette opération a pour objet également de coaguler les protéines présentes et le milieu alcalin transforme en acides les hydrates de carbone restant encore dans la solution.

Le choix des opérations qui suivent dépend de la qualité d'acide lactique que l'on désire obtenir. Pour certaines applications, l'acidification directe de la solution brute de lactate de calcium fournit un produit suffisamment pur. L'acide sulfurique est le produit le plus souvent utilisé, car le sulfate de calcium formé peut être facilement séparé par filtration, par suite de sa faible solubilité dans l'eau. La solution d'acide lactique préparée dans ces conditions est de coloration foncée et elle contient des quantités non négligeables de métaux lourds, d'hydrates de carbone et d'autres produits organiques, tels que les amino-acides provenant des matières premières employées.

Purification de l'acide lactique

Dans la plupart des applications, il est nécessaire de purifier l'acide brut, et c'est là que les difficultés commencent et que des solutions élégantes doivent être choisies. La cristallisation de l'acide de ses solutions aqueuses ou de tout autre solvant est pratiquement impossible, par suite du faible point de fusion de ce produit : 18°C. Par ailleurs l'acide ne peut être distillé à la pression atmosphérique, mais sa distillation est possible sous pression réduite. Par exemple, son point d'ébullition est de 122°C. sous une pression de 15 millimètres de mercure.

Cependant, l'acide préparé comme il vient d'être dit par fermentation est en solution aqueuse et l'eau doit être chassée avant distillation. On peut opérer par évaporation sous pression réduite, mais il peut être avantageux d'opérer à la pression ordinaire et pour cela d'employer un agent d'entraînement qui forme un mélange azéotropique avec l'eau. Il faut que cet agent ne soit pas miscible, de préférence ni avec l'eau, ni avec l'acide lactique et qu'on puisse facilement le récupérer. On peut employer dans ce but les hydrocarbures aromatiques tels que le benzène et le toluène et les paraffines chlorées.

Dans la pratique, la distillation de l'acide concentré est une opération difficile, par suite de la rapidité avec laquelle l'acide se décompose et s'estérifie. L'acide distillé risque également de se contaminer par les produits de décomposition des hydrates de carbone restant dans la chaudière. Si l'on peut éviter cet inconvénient par un traitement préalable de l'acide brut avec un agent oxydant, cela impose une phase nouvelle dans l'opération de purification.

Aussi, quand on ne peut purifier l'acide ni par cristallisation, ni par distillation, on envisage fréquemment d'effectuer cette opération en passant par l'intermédiaire d'un dérivé tel qu'un sel. La première idée qui vient à l'esprit est d'utiliser le sel de calcium, puisque c'est le composé qu'on obtient lorsqu'on procède à la fabrication de l'acide lactique par fermentation en présence de carbonate de calcium. Malheureusement, des difficultés se présentent lorsqu'on envisage l'utilisation de ce sel, car il est très soluble dans l'eau et il cristallise sous forme de sel pentahydraté ; les cristaux se présentant en faisceaux d'aiguilles, d'où il est très difficile de chasser les eaux-mères. Si en effet, on procède aux lavages indispensables, les eaux utilisées dissolvent d'importantes quantités de lactate de calcium qu'il faut réintroduire en fabrication. En dépit de ces difficultés, la purification par l'intermédiaire du sel de calcium avait été jusqu'à ces dernières années le principal procédé utilisé.

On s'est également intéressé à l'emploi des sels que forme l'acide lactique avec les bases organiques. Par exemple, les sels d'alcoylamines secondaires et tertiaires sont suffisamment stables pour permettre leur extraction d'une solution aqueuse, au moyen d'un solvant organique. Le solvant est ensuite chassé et le sel décomposé en acide lactique [6].

On a proposé différentes méthodes d'extraction de l'acide lactique de ses solutions aqueuses, différents solvants ont été envisagés et l'emploi de certains d'entre eux se fait aujourd'hui sur une importante échelle. Avec les alcools simples et les éthers qu'on pense immédiatement à utiliser, l'extraction n'est pas suffisamment sélective. Les résultats sont meilleurs lorsqu'on utilise l'éther isopropylique et il est intéressant de rappeler qu'un procédé reposant sur l'emploi de ce solvant avait fait l'objet d'un brevet il y a environ 25 ans [7]. On utilise également en Angleterre un procédé de séparation par cristallisation du lactate de calcium [8].

Il a été reconnu aujourd'hui que l'extraction par les solvants peut être facilitée par l'addition de sels minéraux à la solution aqueuse de l'acide lactique pour précipiter en quelque sorte celui-ci. On peut utiliser dans ce but le sulfate d'ammonium qui est un produit bon marché ; il en faut au minimum un équivalent par molécule d'acide lactique présent. Ce dernier est ensuite extrait au moyen d'alcool ou d'acétone [9].

Il est cependant probable que la méthode actuellement la plus satisfaisante de purification de l'acide lactique, mais qui reste également la plus coûteuse, est la méthode par estérification. Ce procédé consiste essentiellement à préparer un ester de l'acide, à le distiller pour éliminer les impuretés et à récupérer ensuite l'acide et l'alcool par hydrolyse au moyen d'eau bouillante. De nombreuses variantes ont été apportées à ce principe. Dans un article récent [10], qui contient la description d'une installation existante, on part d'une solution impure d'acide lactique renfermant environ 80% d'acide et une trace d'acide sulfurique agissant comme catalyseur. Cette solution est chauffée à 100° et on y fait passer des vapeurs d'alcool méthylique. On obtient un condensat qui contient un mélange d'alcool méthylique, d'eau et de lactate de méthyle. Par distillation, on sépare ce lactate qui est hydrolysé. Il faut, par ce procédé, utiliser environ 9 molécules d'alcool méthylique qu'on peut bien entendu récupérer, pour transformer une molécule d'acide lactique en ester.

EMPLOIS DE L'ACIDE LACTIQUE

L'acide lactique peut être utilisé soit directement, soit sous la forme de certains de ses composés et en particulier de ses poly-

l'acide lentement de 100 à 180°C., elle est facilitée en opérant sous pression réduite en présence d'un catalyseur d'estérification comme l'acide sulfurique et d'un agent entraînant l'eau formée.

Les acides polylactyliques de poids moléculaire élevé sont des produits résineux qui n'ont pas d'importantes applications, par suite de leur forte acidité résiduelle et de leur faible résistance à l'hydrolyse. Cependant, on a pu préparer des résines utilisables en chauffant l'acide polylactylique avec des huiles végétales : de ricin, de lin, de soya, ou avec des huiles siccatives synthétiques, en présence d'un catalyseur tel que sels ou oxydes d'aluminium, de cobalt ou de fer [15].

Ces résines sont élastiques et ne forment pas d'éclats. On peut les employer pour la préparation d'adhésifs ou de vernis et par exemple pour le vernissage de récipients pour produits alimentaires, on emploiera des siccatifs non toxiques à base de zinc, de cobalt ou de fer et les vernis, après application, subissent une cuisson entre 160 et 200°C. Ces vernis résistent aux acides dilués, aux alcalis, aux alcools, et en général à tous les produits employés dans la fabrication des aliments, ces vernis conviennent particulièrement bien pour protéger le matériel utilisé dans l'industrie laitière.

Les résines obtenues par condensation d'acides polylactyliques et d'huiles siccatives se sont révélées compatibles avec les résines phénoliques solubles dans l'huile, ce qui était à priori assez étonnant. On peut donc employer ces dernières pour abaisser le prix de revient des résines lactyliques.

L'acide polylactylique fournit également des résines thermostiques lorsqu'on le chauffe avec un mélange de furfural et d'alcool polyhydrique tel que la glycérine. Ces résines sont dures, tenaces, résistent à l'eau après condensation et conviennent pour la préparation de vernis. On peut remplacer l'alcool polyhydrique par un disaccharide tel que le lactose et le nombre élevé de groupes hydroxyles existant dans la molécule de ces produits facilite la formation d'une structure très rigide.

L'acide lactique se copolymérise avec les hydroxyacides plus simples tels que l'acide glycolique, en présence d'un stabilisant à base de phosphite de triphényle et d'un catalyseur constitué de trioxyde d'antimoine à environ 200°. Lorsque le dégagement de l'eau est terminé, la prolongation du chauffage dans le vide à la même température fournit un copolymère de poids moléculaire élevé. Ce produit [16], analogue aux polymères de l'acide lactique, bénéficie de propriétés améliorées.

Le chauffage prolongé de l'acide lactique à 140° sous pression réduite le transforme en un composé reconnu comme un lactide et il est probable que l'acide monolactyl-lactique formé initiale-

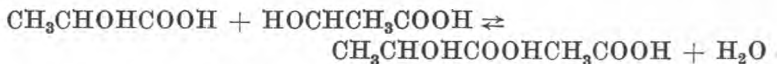
liques, mais l'acide lactique est souvent préféré, car il communique de bonnes qualités physiques aux produits qui en contiennent. On a également utilisé l'acide lactique comme agent de dispersion dans la préparation de plaques à base de caséine [12], ainsi que comme régulateur de polymérisation dans la copolymérisation en émulsion du butadiène avec le styrène ou le nitrile acrylique [13].

On trouve dans de nombreuses formules de flux pour souder une certaine proportion d'acide lactique [14], ce qui permet de laisser subsister sur la pièce soudée un résidu non corrosif et non hygroscopique. Une formule type de ces flux est constituée par exemple, lorsqu'on veut employer un produit liquide, par une solution d'acide lactique, d'urée et d'un agent mouillant dans l'alcool aqueux et si l'on désire préparer une pâte, par les mêmes constituants incorporés dans la gelée de pétrole.

L'acide lactique a été également employé pour la désinfection de l'atmosphère et il bénéficie de toutes les propriétés que doit posséder un produit de ce genre : haute activité bactéricide, faible toxicité pour l'homme, faible tension de vapeur, solubilité dans l'eau, résistance à l'oxydation et à l'action de nombreux produits chimiques. Pour le vaporiser, on peut faire passer de la vapeur d'eau sursaturée dans une solution aqueuse d'acide, celui-ci est efficace à la concentration de 3,5 mg. par mètre cube d'air.

Emplois des dérivés de l'acide lactique

Lorsqu'une solution aqueuse d'acide lactique est concentrée, il y a formation d'anhydride et inter-estérification. La formation d'anhydride est un phénomène commun à tous les acides carboxyliques, mais l'inter-estérification n'est possible qu'avec les hydroxyacides qui contiennent dans une même molécule les groupes OH et COOH nécessaires. L'inter-estérification commence à se produire lorsque la concentration en acide lactique dans la solution dépasse 20%. La réaction initiale donne de l'acide monolactyllactique et on peut l'écrire :



La réaction est réversible et l'élimination progressive de l'eau favorise la formation de l'ester acide. En poursuivant la déshydratation, l'inter-estérification se poursuit avec formation d'acide lactyllactyllactique et d'acides supérieurs répondant à la formule générale :



acides connus sous le nom d'acides polylactyllactiques ou polylactyllactiques. La déshydratation peut être réalisée en chauffant

l'acide lentement de 100 à 180°C., elle est facilitée en opérant sous pression réduite en présence d'un catalyseur d'estérification comme l'acide sulfurique et d'un agent entraînant l'eau formée.

Les acides polylactyques de poids moléculaire élevé sont des produits résineux qui n'ont pas d'importantes applications, par suite de leur forte acidité résiduelle et de leur faible résistance à l'hydrolyse. Cependant, on a pu préparer des résines utilisables en chauffant l'acide polylactylique avec des huiles végétales : de ricin, de lin, de soya, ou avec des huiles siccatives synthétiques, en présence d'un catalyseur tel que sels ou oxydes d'aluminium, de cobalt ou de fer [15].

Ces résines sont élastiques et ne forment pas d'éclats. On peut les employer pour la préparation d'adhésifs ou de vernis et par exemple pour le vernissage de récipients pour produits alimentaires, on emploiera des siccatifs non toxiques à base de zinc, de cobalt ou de fer et les vernis, après application, subissent une cuisson entre 160 et 200°C. Ces vernis résistent aux acides dilués, aux alcalis, aux alcools, et en général à tous les produits employés dans la fabrication des aliments, ces vernis conviennent particulièrement bien pour protéger le matériel utilisé dans l'industrie laitière.

Les résines obtenues par condensation d'acides polylactyques et d'huiles siccatives se sont révélées compatibles avec les résines phénoliques solubles dans l'huile, ce qui était à priori assez étonnant. On peut donc employer ces dernières pour abaisser le prix de revient des résines lactyques.

L'acide polylactique fournit également des résines thermostiques lorsqu'on le chauffe avec un mélange de furfural et d'alcool polyhydrique tel que la glycérine. Ces résines sont dures, tenaces, résistent à l'eau après condensation et conviennent pour la préparation de vernis. On peut remplacer l'alcool polyhydrique par un disaccharide tel que le lactose et le nombre élevé de groupes hydroxyles existant dans la molécule de ces produits facilite la formation d'une structure très rigide.

L'acide lactique se copolymérise avec les hydroxyacides plus simples tels que l'acide glycolique, en présence d'un stabilisant à base de phosphite de triphényle et d'un catalyseur constitué de trioxyde d'antimoine à environ 200°. Lorsque le dégagement de l'eau est terminé, la prolongation du chauffage dans le vide à la même température fournit un copolymère de poids moléculaire élevé. Ce produit [16], analogue aux polymères de l'acide lactique, bénéficie de propriétés améliorées.

Le chauffage prolongé de l'acide lactique à 140° sous pression réduite le transforme en un composé reconnu comme un lactide et il est probable que l'acide monolactyl-lactique formé initiale-

The direct uses of lactic acid and its derivatives are very numerous.

RÉFÉRENCES

- [1] Br. am. 2.265.945.
- [2] C. H. WERKMAN et A. A. ANDERSON. *J. Bact.*, 1938, **35**, p. 69.
- [3] G. E. WARD. *Ind. Eng. Chem.*, 1938, t. XXX, p. 1233.
- [4] L. A. UNDERKOFLEER et R. J. HICKEY « Industrial fermentations », publié par *Chem. Pub. Co*, New-York, 1954.
- [5] MACHELL G. *Ind. Chem.*, t. XXXV, n° 412, p. 283.
- [6] Br. am. 2.539.472.
- [7] Br. am. 1.906.068.
- [8] Renseignement communiqué par *Bowmans Chemicals Ltd.*
- [9] Br. am. 2.710.880.
- [10] E. M. FILACHIONE et C. H. FISHER, *Ind. Eng. Chem.*, 1946, t. XXXVIII, p. 228.
- [11] G. S. RANSHAW, *Silk and Rayon*, 1942, t. XVI, p. 225, 302.
- [12] Br. am. 2.342.739.
- [13] Br. am. 2.562.944.
- [14] Br. am. 2.581.820.
- [15] P. D. WATSON, *Ind. Eng. Chem.*, 1948, t. XL, p. 1393.
- [16] Br. am. 2.683.136.
- [17] Br. am. 2.703.316.
- [18] Br. am. 2.758.987.

Bulletin analytique

(Revue)

Plastiques

Lachan (A.) et Carneiro (L. A. M.). — Utilisation des résidus de nature protéinique. I. Nouveau procédé de plastification des protéines. *Rev. Quim. Ind. Rio-de-Janeiro*, 1956, t. XXV, n° 295, p. 13.

Description d'une méthode permettant l'emploi de résidus de protéines d'origine animale comme la caséine ou l'albumine ou d'origine végétale comme les tourteaux ayant servi à l'extraction des huiles, pour la fabrication de plastiques moulables. Le produit est traité avec une petite quantité de diméthylolurée et de formaldéhyde en utilisant un catalyseur tel que l'acide phtalique, l'acide oxalique, etc... Les liaisons transversales se forment entre le protéine et l'aminoplaste et on obtient un produit dont la résistance à l'eau est satisfaisante et qui se moule assez bien.

Pinner (S. H.). — Fonctionnalité des mélanges non équivalents. *Journal Polymer Sci.*, 1956, t. XXI, p. 153.

Application à de nouveaux problèmes des travaux antérieurs de Carothers concernant la fonctionnalité des mélanges binaires et ternaires non