



Wiktoria MOKROSZ

Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, Gliwice



Agnieszka SIEWNIAK

Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, Gliwice, agnieszka.siewniak@polsl.pl

Kwas mlekowy

– właściwości, synteza i zastosowania

Lactic acid – properties, synthesis and applications

DOI: 10.15199/4.2024.2.1

Aktualnie w przemyśle chemicznym poszukiwane i cenione są zrównoważone, zielone metody syntezy związków chemicznych. Takie założenia dotyczą również produkcji kwasu mlekowego, na którego zapotrzebowanie na rynku stale wzrasta. Z tego powodu opracowywane i szeroko badane są innowacyjne sposoby jego otrzymania, do których przede wszystkim należy fermentacja mikrobiologiczna wykorzystująca odpadowe, niskowartościowe pozostałości naturalne, czyli tzw. biomasę lignocelulozową. Kwas mlekowy jest cennym produktem znajdującym liczne zastosowania w skali przemysłowej, jest również półproduktem do dalszych syntez, w tym przypadku szczególnie istotna jest jego polimeryzacja prowadząca do otrzymania biopolimeru – poli(kwasu mlekowego). W pracy przedstawiono ogólne zagadnienia dotyczące kwasu mlekowego ze szczególnym uwzględnieniem najnowszych doniesień z zakresu jego produkcji i zastosowań.

Słowa kluczowe: Kwas mlekowy, fermentacja mikrobiologiczna, poli(kwas mlekowy), biomasa

A review, with 33 refs, on the use of chem. methods and fermentation for the prodn. of lactic acid. Innovative methods of obtaining lactic acid were discussed, including microbial fermentation using waste, low-value natural residues, or so-called lignocellulosic biomass. Its chem. properties and application directions were discussed extensively. Particular attention was paid to the polymn. of lactic acid leading to the prodn. of polylactic acid, which is an easily biodegradable biopolymer.

Keywords: Lactic acid, microbial fermentation, poly(lactic acid), biomass

Wstęp

Kwas 2-hydroksypropanowy, $C_3H_6O_3$, znany głównie pod nazwą zwyczajową kwas mlekowy, obecny jest w produktach pochodzenia naturalnego i należy do grupy α -hydroksykwasów. Związek ten zawiera chiralny atom węgla i występuje w postaci dwóch enancjomerów: kwasu L-mlekowego i kwasu D-mlekowego (rys. 1). Ze względu na biologiczną aktywność izomeru L jest on powszechniej stosowany np. w przemyśle farmaceutycznym i kosmetycznym, w porównaniu z izomerem D. Substancja ta została uznana przez amerykańską Agencję ds. Żywności i Leków za nieszkodliwą i jest w przemyśle oznaczana numerem E270. Co istotne, może być wytwarzana z różnorodnych materiałów odpadowych najczęściej na drodze fermentacji [1, 2].



Rys. 1. Enancjomery kwasu mlekowego

Za odkrywcę tego związku uznaje się chemika Scheele, który po raz pierwszy w 1780 r. dokonał izolacji kwasu mlekowego z kwaśnego mleka. Przez wiele lat uważano, że związek ten jest wyłącznie składnikiem mleka, aż do 1857, kiedy to Pasteur zaobserwował, że jest to produkt fermentacji wytwarzany przez niektóre mikroorganizmy. Teoria ta została potwierdzona przez naukowca Frémy'ego, co

doprowadziło w 1881 r. do przeprowadzenia pierwszego przemysłowego procesu otrzymywania kwasu mlekowego [3]. Od tamtego czasu następuje intensywny rozwój nowych technologii ściśle związany z dynamicznym postępem w inżynierii chemicznej i biotechnologii. Obecnie globalny rynek kwasu mlekowego szacuje się na 3,37 mld dolarów oraz przewiduje się, że jego wartość będzie stale rosła ze względu na jego szerokie zastosowanie przemysłowe [4]. W 2022 r. na Świecie wyprodukowano 1,5 mln t kwasu mlekowego. Prognozuje się, że w 2030 r. ilość wytworzonego produktu osiągnie wartość około 2,8 mln t [5].

Metody syntezy

Występują dwa główne sposoby produkcji kwasu mlekowego, fermentacja mikrobiologiczna oraz synteza chemiczna. Aktualnie znacznie częściej stosowaną metodą jest fermentacja, będąca bardziej ekologicznym i zrównoważonym podejściem, co jest szczególnie istotne w kontekście rozwoju nowych zielonych technologii. Chemiczna synteza jest zazwyczaj uzależniona od surowców petrochemicznych, co może wpływać na ekonomiczne aspekty procesu. W tabeli 1 przedstawiono porównanie tradycyjnej reakcji chemicznej oraz fermentacji [6–8].

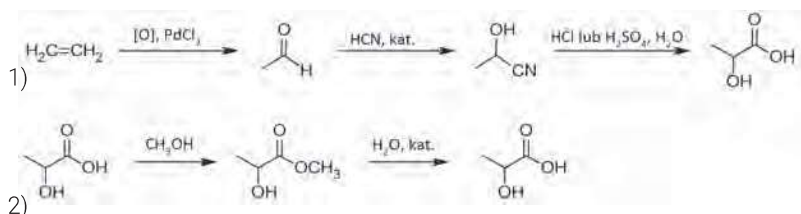
Metody chemiczne

Tradycyjna metoda syntezy chemicznej kwasu mlekowego zakłada wykorzystanie surowca petrochemicznego wg ścieżki r

Tabela 1. Główne różnice w chemicznej i fermentacyjnej metodzie syntezy kwasu mlekowego [6–8]

Czynnik	Synteza chemiczna	Fermentacja mikrobiologiczna
Surowiec	przemysłowe produkty uboczne pochodzenia petrochemicznego	odnawialne, różne materiały biomasy
Produkt	mieszanina racemiczna	izomer S lub R
Katalizator	specjalistyczny	biologiczny
Warunki	wysoka temperatura i ciśnienie	zazwyczaj łagodne
Aspekt ekologiczny	mniej przyjazna dla środowiska	zrównoważone, zielone technologie

reakcyjnej przedstawionej na rys. 2. W pierwszym etapie, eten utleniany jest do aldehydu octowego w obecności chlorku palladu(II) jako katalizatora. Następnie do układu reakcyjnego wprowadza się cyjanowodor i zasadowy katalizator. Etap ten przebiega w fazie cieklej. Otrzymany laktonitryl jest hydrolizowany pod wpływem HCl lub H_2SO_4 , w wyniku czego powstaje mieszanina zawierająca kwas mlekowy oraz odpowiednią sól amoniową. W następnym kroku, w celu oczyszczenia surowego kwasu mlekowego, jest on poddany estryfikacji metanolem z utworzeniem mleczanu metylu. Oddestylowany mleczan poddawany jest hydrolizie wodą wobec katalizatora kwasowego dając końcowy produkt, czyli mieszaninę racemiczną obu stereozomerów kwasu mlekowego. Warto wspomnieć, że w tej metodzie można zastosować jako surowiec produkty uboczne z innych gałęzi przemysłu takie jak np. laktonitryl [3, 9, 10].

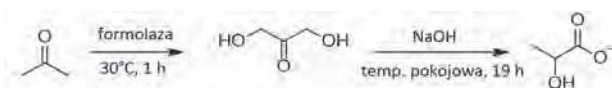


Rys. 2. Ścieżka syntezy racemicznego kwasu mlekowego z surowca petrochemicznego

Następnym przykładem chemicznego sposobu syntezy kwasu mlekowego jest hydrotermiczne przekształcenie różnych materiałów biomasy z wykorzystaniem chlorku erbu jako katalizatora [11]. Wang i zespół zaproponowali proces otrzymywania kwasu mlekowego z mono-, di- oraz polisacharydów, takich jak fruktoza, sacharoza, celuloza, jak również z surowej biomasy (łodygi kukurydzy, pszenicy, słoma ryżowa). Reakcję katalityczną prowadzono w $240^\circ C$ przez 0,5 h pod ciśnieniem 2 MPa azotu otrzymując 100% konwersję biomasy. W każdym badanym przypadku produktem głównym był kwas mlekowy (powyżej 75%), resztę stanowił kwas mrówkowy, octowy, lewulinowy oraz hydroksyaceton. Stosując celulozę jako substrat uzyskano największą wydajność 91,1%. Wynika to z możliwości innego przebiegu reakcji niż w przypadku monosacharydów. Wykorzystując surową biomasę uzyskano konwersje mieszczące się w przedziale 63,8–94,7%. Najwyższą konwersję (94,7%) i wydajność kwasu mlekowego (63,1%) osiągnięto stosując łodygi pszenicy. Ponadto, zbadano możliwość wielokrotnego użycia katalizatora, który wykazał niezmienną aktywność w trakcie 5 cykli reakcyjnych.

W 2020 r. ukazała się publikacja opisująca chemoenzymatyczną syntezę kwasu mlekowego składającą się z dwóch etapów (rys. 3) [12]. Pierwszy, to reakcja katalizowana enzymem, formolazą, w wyniku której z formaldehydu otrzymuje się dihydroksyaceton z wydajnością 91,7%. Następnie półprodukt ten ulega reakcji przegrupowania w obecności zasady tworząc sól kwasu mlekowego ze 100%

ekonomią atomową i końcową wydajnością równą 82,9%. W celu otrzymania kwasu mlekowego mieszaninę reakcyjną zakwasza się rozcieńczonym kwasem siarkowym lub chlorowodorowym.



Rys. 3. Dwuetapowa, chemoenzymatyczna metoda otrzymywania kwasu mlekowego [12]

Fermentacja mikrobiologiczna

Fermentacja mikrobiologiczna pozwala na otrzymanie kwasu mlekowego w sposób zrównoważony, ekologiczny i zgodny z założeniami zielonych procesów przemysłowych. Zakłada ona przede wszystkim wykorzystanie jako surowca odpadowej biomasy oraz mikroorganizmów, do których zaliczyć możemy *Lactobacillus*, *Leuconostoc*, *Streptococcus*, *Bacillus*, *Enterococcus*, jak również grzyby, *Rhizopus oryzae*. W każdym z wymienionych rodzajów drobnoustrojów występują różne gatunki, co zapewnia możliwość wyboru do zastosowania w fermentacji, który zależy od użytego substratu, pożądanej czystości produktu i stosowanych warunków procesu (temperatura, pH, dostępność tlenu) [13].

Lactobacillus casei w badaniach Al-Marzouqi i wspópr. zostały wykorzystane do produkcji kwasu mlekowego z pozostałości z przetwórstwa owoców daktylowych (wytłoki daktyli) [14].

Surowiec ten jest łatwo dostępny i tani szczególnie w Zjednoczonych Emiratach Arabskich i krajach Zatoki Perskiej, zawiera 35% s.m. cukrów, glukozy i fruktozy. Praca zespołu miała na celu określenie zdolności fermentacyjnej bakterii *Lactobacillus casei* oraz zbadanie efektów stosowania enzymu Cellic CTech2, czyli biokatalizatora składającego się z celulazy, β -glukozydazy i hemicelulazy zdolnego do przekształcania węglowodanów z biomasy w cukry proste przed fermentacją.

Reakcję prowadzono w termostатовanej wytrząsarce w warunkach beztlenowych (temp. $38^\circ C$ i 150 rpm) przez 7 dni. Badania potwierdziły, że proces biegnie wydajniej przy kontrolowanym pH równym 6.2. W takich warunkach otrzymano 290 g kwasu z 1 kg surowca. Dodatkowo, zastosowanie hydrolizy enzymatycznej pozwoliło na zwiększenie ilości powstającego produktu do 457 g kwasu mlekowego z 1 kg wytlóków daktyli. Stosując *n*-butanol jako ekstrahent otrzymano 78,9% czystego kwasu L-mlekowego z mieszaniny fermentacyjnej. Otrzymane wyniki potwierdzają, że ten odpadowy, tani surowiec jest potencjalnym i obiecującym materiałem do wytwarzania kwasu mlekowego.

Kolejnym interesującym przykładem zastosowania odpadów z owoców do produkcji kwasu mlekowego jest zastosowanie wytlóków jabłek nerkowca, które są niskowartościowym produktem ubocznym występującym w Brazylii [15]. Są one co prawda wykorzystywane do pasz i niektórych artykułów spożywczych, jednakże wytworzenie z nich cennego produktu pozwoliłoby podnieść wartość tych odpadów, wspierając przy tym zrównoważony rozwój procesów technologicznych. W badaniach zastosowano dwa szczepy bakterii kwasu mlekowego, *Lactobacillus plantarum* 07 i 14. Pierwszym etapem procesu było przygotowanie surowca, które polegało na hydrolizie wytlóków jabłek nerkowca za pomocą kwasu siarkowego(VI). Otrzymano hydrolizat hemicelulozowy składający się z glukozy (39,9 g/L) oraz ksylozy (28 g/L). Biotechnologiczną produkcję kwasu mlekowego prowadzono w wytrząsarce orbitalnej przez 72 h.

W ramach badań przeprowadzono optymalizację czasu wzrostu inokulum, temperatury, rotacji wytrząsania orbitalnego oraz dodatku źródła azotu. Dla obu szczepów najlepszymi parametrami procesu były: czas wzrostu inokulum 20 h, 30°C, 100 rpm oraz dodanie ekstraktu drożdżowego jako źródła azotu. Dla tych parametrów, stosując szczep *L. plantarum* 07 otrzymano 25,5 g/L i 0,65 g kwasu/g glukozy, a w przypadku szczepu *L. plantarum* 14 uzyskano odpowiednio 24,9 g/L i 0,55 g kwasu/g glukozy. Zsyntezowany kwas mlekowy następnie wykorzystano do produkcji biopolimeru, poli(kwasu mlekowego) metodą enzymatyczną katalizowaną przez lipazę B. Z przeprowadzonych badań wynika, że wytłoki z jabłek nerkowca mogą być substratem stosowanym w potencjalnej biorafinerii do otrzymywania produktów takich jak kwas mlekowy i jego polimer.

W syntezie kwasu mlekowego drogą fermentacji mikrobiologicznej surowcem mogą być zarówno odpady z jednego źródła, jak również mieszane resztki, odpady kuchenne [16]. Zhu i wspólnie jako surowiec do produkcji kwasu mlekowego zastosował pozostałości z żywności zawierające kapustę, marchew, skórki banana, jabłka, pomarańcze, ryż, kości z kurczaka, smażonego kurczaka, herbatę i skorupki jaj. Surowiec miał charakter złożony, składał się z wody, celulozy, hemicelulozy, ligniny i białka. Hemiceluloza wraz z ligniną tworzą warstwę, która otacza celulozę utrudniając jej kontakt z enzymem w trakcie hydrolizy enzymatycznej. Z tego względu konieczne jest wstępne przygotowanie surowca, które polega na dodaniu kwasu siarkowego (VI) w temp. 120°C. Kolejnym etapem jest hydroliza enzymatyczna katalizowana przez glukoamylazy i celulazy, przebiegająca w temp. 55°C przez 72 h. Fermentację otrzymanego hydrolizatu prowadzono w temp. 43°C, mieszając przez 48 h, a pH utrzymywano na poziomie 6,8 poprzez dodawanie NaOH jako neutralizatora. W tym przypadku jako mikroorganizm stosowano *Enterococcus mundtii*, który zdolny jest do metabolizowania różnych cukrów (glukozy, ksylozy, fruktozy). Jako produkt otrzymano 60,3 g kwasu/L i 0,83 g kwasu/g cukru całkowitego oraz 0,31 g kwasu/g (s.m.), co stanowiło o 11% więcej niż w przypadku nie zastosowania obróbki wstępnej kwasem siarkowym.

Róża skalna (*Cistus ladanifer*) to roślina wykorzystywana w przemyśle kosmetycznym i perfumeryjnym do wytwarzania olejków eterycznych, występuje w klimacie śródziemnomorskim. Jej pozostałość po przerobieniu, znajduje zastosowanie głównie jako niskowartościowy czynnik energetyczny. Jednakże, jak wykazał Fernandes i wspólnie, możliwe jest wykorzystanie biomasy lignocelulozowej z róży skalnej do produkcji kwasu mlekowego [17]. Tak jak w poprzednich procesach, aby osiągnąć efektywną hydrolizę celulozy konieczne jest usunięcie hemicelulozy i ligniny. Pierwszym etapem przygotowania materiału było wykonanie hydrolizy hemicelulozy za pomocą gorącej wody, dzięki czemu otrzymano frakcję zawierającą głównie celulozę oraz ligninę. Następnie przeprowadzono delignifikację poprzez zmieszanie otrzymanej frakcji z wodorotlenkiem sodu (2 h, temp. 130°C). Tak przygotowany materiał był gotowy do poddania go procesowi scukrzania i fermentacji. Scukrzanie prowadzono z udziałem komercyjnego enzymu Accellerase 1000 w temp. 50°C, mieszając 150 rpm przez 24 h, a fermentacja przebiegała pod wpływem zmodyfikowanego metabolicznie szczepu *Escherichia coli* JU15. W badaniach udowodniono, że wstępna obróbka za pomocą hydrolizy zwiększa 1,8-krotnie wydajność scukrzania glukanu (z 22,59 do 40,67%), a dodatkowa delignifikacja pozwala na osiągnięcie jeszcze większej wydajności 84,25%. Co więcej, fermentacja przebiegła z wydajnością 100% w prawie wszystkich przypadkach. W procesie fermentacji hydrolizatu enzymatycznego udało się otrzymać 9,91–32,96 g/L kwasu mlekowego.

Syntezę kwasu mlekowego można przeprowadzić także, stosując biomasę z odpadów rolniczych, które są dobrym źródłem lignocelulozy. W 2023 r. ukazał się artykuł opisujący produkcję kwasu L-mlekowego ze słomy kukurydzianej, pozostałości kolb kukurydzy i słomy pszenicy [18]. W tym przypadku zastosowano skonsolidowane bioprzetwarzanie, co oznacza, że etapy produkcji (enzymatyczna hydroliza, fermentacja) zintegrowano w jednym procesie. Na początku przeprowadzono wstępne przygotowanie biomasy poprzez obróbkę alkaliczną wodorotlenkiem sodu. Następnie w fermentorze wykonano proces scukrzania, surowiec zaszczerpiono *Clostridium thermocellum*, otrzymując wydajność cukrów 0,81 g/g biomasy. Kolejnym etapem było sfermentowanie cukrów w tym samym reaktorze, w tych samych warunkach (60°C, pH = 6,5), co proces scukrzania. W tym przypadku stosowano szczep bakterii *Geobacillus stearothermophilus* 2H-3, a proces prowadzono 48–72 h. Produkt końcowy, czyli kwas L-mlekowy, uzyskano z 99,5% optyczną czystością oraz z wydajnością 0,74 g/g biomasy. Otrzymane wyniki potwierdzają, że z odpadów rolniczych można otrzymać w sposób zrównoważony kwas mlekowy.

W Polsce od 2022 r. w zakładzie Orlen Południe działa instalacja pilotażowa produkująca kwas mlekowy poprzez fermentację [19]. Surowcem jest melasa, czyli odpad powstały przy produkcji cukru z buraków cukrowych. Moc produkcyjna ma wynosić 5000 t/r. i jak wskazuje Orlen pokryje to ponad połowę zapotrzebowania na ten surowiec w kraju.

Zastosowanie kwasu mlekowego

Kwas mlekowy znajduje wiele zastosowań w różnych gałęziach przemysłu takich jak spożywczy, farmaceutyczny, kosmetyczny, jest on również surowcem do dalszych syntez chemicznych (rys. 4). Największe zapotrzebowanie na ten kwas występuje w przemyśle spożywczym, który pochłania ok. 85% jego produkcji. Kwas mlekowy działa jako regulator kwasowości, konserwant, środek aromatyzujący oraz regulator pH. Kwas mlekowy w połączeniu z kwasem octowym ma działanie bakteriobójcze, natomiast mleczan wapnia zapobiega zmętnieniu spowodowanemu przez wapń i może być wykorzystywany jako zamiennik soli kwasu cytrynowego. Kwas mlekowy można spotkać w sałatkach, gdzie odpowiedzialny jest za nadawanie łagodnego, kwaskowatego smaku, w marynowanych warzywach, w których obniża pH powodując zakwaszenie i kontrolę rozwoju mikroorganizmów. Hamowanie rozwoju drobnoustrojów jest również istotne w przypadku wyrobów mięsnych, gdzie kwas mlekowy wydłuża ich przydatność do spożycia. Jest on również stosowany w produkcji wina oraz napoi gazowanych, powodując wzmocnienie smaku oraz trwałości [20, 21].

Kwas mlekowy stosowany jest w przemyśle farmaceutycznym i kosmetycznym przede wszystkim w maściach, balsamach wykazujących właściwości przeciwzapalne, przeciwstarzeniowe i rozjaśniające niedoskonałości. Ponadto kwas ten nawilża i reguluje pH oraz wspomaga produkcję kolagenu, który ujędźnia skórę. Działa jako elektrolit w roztworach do dializy za pomocą sztucznych aparatów nerkowych i płynach podawanych dożylnie. Kwas mlekowy może być również składnikiem preparatów mineralnych, tabletek i szwów chirurgicznych. Warto wspomnieć, że sole kwasu mlekowego są stosowane w leczeniu niedoboru wapnia (mleczan wapnia) a także wykazują właściwości przeciwnowotworowe. Co istotne farmaceutyki zawierają wyłącznie kwas L-mlekowy, ponieważ D-mlekowy nie jest przyswajalny przez człowieka [21, 22].

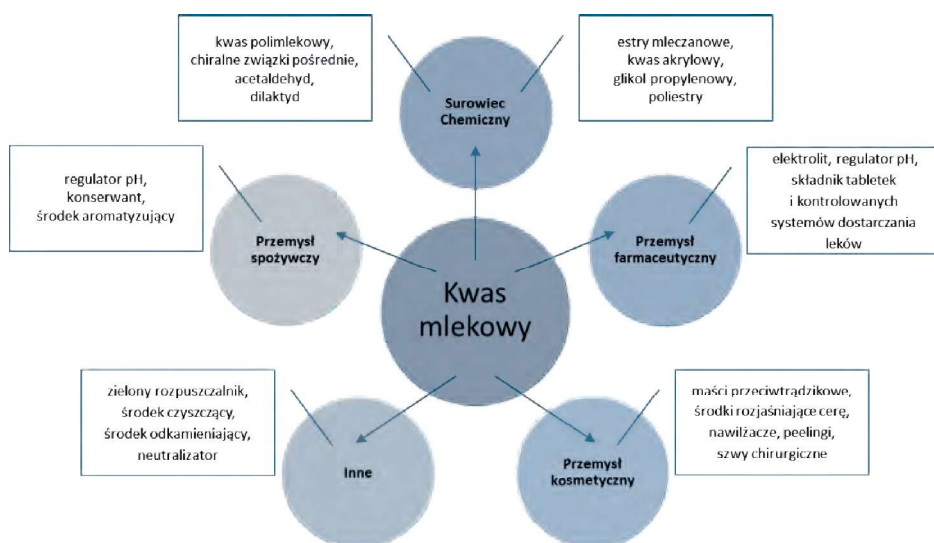
W kontekście przemysłu chemicznego, kwas mlekowy ze względu na zdolność regulacji pH oraz zatrzymywanie rozwoju drobnoustrojów

stosowany jest jako środek czyszczący, zielony rozpuszczalnik, środek odkamieniający a także neutralizator. Kwas mlekowy w swojej budowie zawiera dwie reaktywne grupy, hydroksylową i karboksylową, które powodują, że może on ulegać wielu reakcjom chemicznym. Dzięki temu jest on wartościowym półproduktem do dalszych syntez chemicznych [23]. W tabeli 2 przedstawiono przykładowe reakcje, jakim może ulegać kwas mlekowy wraz z uwzględnieniem powstających produktów. Szczególnie interesującym produktem otrzymywanym w reakcji polimeryzacji jest biodegradowalny kwas polimlekowy, który może zastępować polimery otrzymywane z monomerów pochodzenia petrochemicznego. Oprócz tego, w reakcji redukcji kwasu mlekowego można otrzymać kwas propanowy, jak również glikol propylenowy, który następnie może zostać przekształcony do tlenku propylenu. W wyniku innych przemian np. reakcji estryfikacji z udziałem alkoholu, otrzymuje się estry mleczanowe, możliwe jest również zsyntezowanie kwasu akrylowego, z którego uzyskuje się wiele cennych produktów np. kwas poliakrylowy, estry akrylowe i kwas propanowy [21, 24].

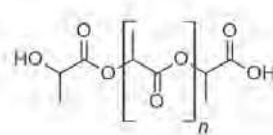
Polimery syntetyczne produkowane z surowców pochodzenia petrochemicznego odegrały istotną rolę w rozwoju gospodarczym i zyskały wiele przemysłowych zastosowań, szczególnie ze względu na ich niski koszt, jak również przetwarzalność. Jednakże wykazują one jedną kluczową wadę, nie ulegają biodegradacji, co powoduje, że zalegają w środowisku naturalnym zanieczyszczając je. Z tego względu intensywnie poszukiwane są biodegradowalne

Tabela 2. Ścieżki syntezy wykorzystujące kwas mlekowy [9, 21, 23, 25, 26]

Reakcja	Produkt
Polikondensacja	dilaktyd → kwas polimlekowy
Estryfikacja z alkoholem	estry mleczanowe
Kondensacja i dekarboksylacja	2,3-pentanodion
Odwodornienie	→ kwas poliakrylowy kwas akrylowy → ester akrylowy → kwas propanowy
Utlenianie i dekarboksylacja	kwas etanodiowy
Redukcja	kwas propanowy
Redukcja	glikol propylenowy → tlenek propylenu
Decarboksylacja	aldehid octowy



Rys. 4. Przykładowe przemysłowe zastosowania kwasu mlekowego [20–24]



Rys. 5. Poli(kwas mlekowy)

polimery będące substytutami polipropylenu, politereftalanu etylenu (PET) oraz polistyrenu. Jednym z nich jest poli(kwas mlekowy), nazywany również polilaktydem [27, 28]. Szybkość degradacji kwasu polimlekowego wynosi od 1 tygodnia do 24 miesięcy, natomiast, dla polistyrenu czas ten wynosi powyżej 400 lat, a w przypadku PETu jest on jeszcze dłuższy, od 400 do tysięcy lat [29]. Polilaktyd jest przyjazny dla środowiska, charakteryzuje się zarówno biodegradowalnością, jak i biokompatybilnością, nie jest toksyczny ani rakotwórczy, co jest szczególnie istotne, jeśli używany jest w opakowaniach do żywności i medycynie. W procesie jego degradacji końcowym produktem jest woda i ditlenek węgla. Poli(kwas mlekowy) wykazuje jednak kilka wad, do których można zaliczyć słabą wytrzymałość, wolne tempo degradacji w temperaturze pokojowej (szybki rozkład w temp. 58°C), niską reaktywność chemiczną, co powoduje, że modyfikacje polimeru są utrudnione oraz wyższą cenę w porównaniu z tradycyjnymi polimerami [27, 30, 31].

Aktualnie opracowywane są nowe metody syntezy mające na celu uzyskanie produktu z jak największym zyskiem ekonomicznym oraz szeroko badane są różne sposoby modyfikacji biopolimeru. Występują cztery główne metody syntezy poli(kwasu mlekowego), które zostały przedstawione i scharakteryzowane w tabeli 3. Każda z tych ścieżek syntezy jest zapoczątkowana produkcją kwasu mlekowego (najczęściej przez fermentację mikrobiologiczną) oraz jego separacją i oczyszczaniem, następnie półprodukt wykorzystuje się do utworzenia laktydu, cyklicznych dimerów, które poddaje się polimeryzacji [32, 33].

Kwas polimlekowy jest wykorzystywany w wielu sektorach przemysłowych, np. do produkcji opakowań. W celu poprawy właściwości takich jak antybakteryjność oraz wytrzymałość, co jest szczególnie istotne w kontakcie z żywnością, jest on modyfikowany za pomocą tlenków metali, β -cyklodekstryn i naturalnych olejków. Wchodzi w skład wielu materiałów medycznych np. masek, szwów, opatrunków oraz stentów naczyniowych i kostnych. W budownictwie można spotkać materiały WPC (*wood-plastic composite*) na bazie poli(kwasu mlekowego), jak również w filamentach do druku 3D. Co więcej jest stosowany w membranach do separacji oleju i wody, zapewniając super hydrofobowość i wysoką wydajność separacji oleju [33].

Podsumowanie

Kwas mlekowy należący do α -hydroksykwasów znajduje wiele zastosowań w przemyśle spożywczym, chemicznym, farmaceutycznym i kosmetycznym, a od 1881 r. jest produkowany na skalę przemysłową. Co istotne, prognozy wskazują na stały wzrost zapotrzebowania na kwas mlekowy. Jest cennym produktem i półproduktem w syntezach chemicznych. Szczególnie istotnym związkiem wytwarzanym z tego kwasu jest poli(kwas mlekowy), biopolimer, który jest potencjalnym substytutem tworzyw pochodzenia petrochemicznego. Kwas mlekowy otrzymywany

Tabela 3. Metody polimerizacji kwasu mlekowego prowadzące do otrzymania biopolimeru [31, 32]

Metoda	Opis
Bezpośrednia polikondensacja	jest to jednoetapowa, najtańsza metoda otrzymywania biopolimeru, jednakże otrzymany produkt ma znacznie niższą masę cząsteczkową niż w przypadku innych ścieżek syntetycznych, co wpływa na jego znacznie niższą jakość – gorsze właściwości mechaniczne. Proces ten jest niskociśnieniowy i katalityczny
Polimeryzacja enzymatyczna	alternatywna, przyjazna dla środowiska metoda, może przebiegać bezpośrednio z kwasu mlekowego lub przez laktyd i otwieranie pierścienia, wtedy uzyskuje się biopolimer o wysokiej masie cząsteczkowej. Reakcja katalizowana przez enzym
Odwodornienie azeotropowe	pozwala na otrzymanie poli(kwasu mlekowego) o dużej masie cząsteczkowej. Jednakże są stosowane toksyczne rozpuszczalniki, ksylene, toluen, eter difenylowy oraz katalizatory takie jak kwas siarkowy i borowy. Proces biegnie pod zmniejszonym ciśnieniem. Tworząca się ubocznie woda jest usuwana przez destylację azeotropową
Polimeryzacja z otwarciem pierścienia laktydu	najpowszechniejsza metoda syntezy, pozwala na otrzymanie produktu o wysokiej masie cząsteczkowej i z wysoką wydajnością. Konieczne jest dokładne oczyszczanie surowca, co wiąże się z wysokimi kosztami. Etap otwarcia pierścienia laktydu jest procesem katalitycznym, stosowane są np. związki metali przejściowych, octan cyny(II).

jest dwiema metodami, chemiczną i przez fermentację mikrobiologiczną, z których ta druga zdecydowanie dominuje ze względu na zgodność z założeniami zielonej chemii i zrównoważonego rozwoju. Ekologiczna produkcja fermentacyjna zakłada wykorzystanie różnych grup bakterii i grzybów oraz odpadowego surowca – biomasy.

Inż. Wiktoria MOKROSZ. W 2024 roku ukończyła I stopień studiów na kierunku Technologia chemiczna na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach. Obecnie jest studentką II stopnia na tej samej uczelni na kierunku Technologia chemiczna na specjalności technologia organiczna. Jej głównym obszarem zainteresowań jest opracowywanie zrównoważonych syntez organicznych.

Dr inż. Agnieszka SIEWNIAK ukończyła studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach. W 2007 r. uzyskała stopień doktora nauk technicznych. Obecnie jest adiunktem w Katedrze Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej. Specjalność – inżynieria chemiczna.

LITERATURA

- Martinez C. A. F., Balciunas M. E., Salgado M. J., González D. M. J., Converti A., Oliveira S. P. R.: Lactic acid properties, applications and production. A review, *Trends Food Sci. Technol.* 2013, 30, 1, 70–83.
- Ren J.: Lactic Acid [w:] *Biodegradable Poly(Lactic Acid)*. Synthesis, Modification, Processing and Applications, Springer Berlin, Heidelberg 2010, 4–14.
- Ghaffar T., Irshad M., Anwar Z., Aqil T., Zulfiqar Z., Tariq A., Kamran M., Ehsan N., Mehmood S.: Recent trends in lactic acid biotechnology. A brief review on production to purification, *J. Radia. Res. Appl. Sci.* 2014, 7, 2, 222–229.
- <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/lactic-acid-and-poly-lactic-acid-market>, dostęp 10 czerwca 2024.
- <https://www.statista.com/statistics/1310495/lactic-acid-market-volume-worldwide/>, dostęp 10 czerwca 2024.
- Swetha T. A., Ananthi V., Bora A., Sengottuvelan N., Ponnuchamy K., Muthusamy G., Arun A.: A review on biodegradable polylactic acid (PLA) production from fermentative food waste - Its applications and degradation, *Int. J. Biolog. Macromol.* 2023, 234, 123703.
- Rodrigues C., Vandenberghe L. P. S., Woiciechowski A. L., de Oliveira J., Letti L. A. J., Socol C. R.: Production and Application of Lactic Acid, *Curr. Develop. Biotechnol. Bioeng.*, 2017, 543–556.
- Eş, I., Mousavi Khaneghah A., Barba F. J., Saraiva J. A., Sant'Ana A. S., Hashemi S. M. B.: Recent advancements in lactic acid production - a review, *Food Res. Int.*, 2018, 107, 763–770.
- Ojo A. O., de Smidt O.: Lactic Acid: A Comprehensive Review of Production to Purification, *Processes*. 2023, 11, 3, 688.
- Pal P., Sikder, J., Roy S., Giorno L.: Process intensification in lactic acid production. A review of membrane based processes. *Chem. Eng. Process. Process Intensification*, 2009, 48, 11–12, 1549–1559.
- Lei X., Wang F.-F., Liu C.-L., Yang R.-Z., Dong W.-S.: One-pot catalytic conversion of carbohydrate biomass to lactic acid using an $ErCl_3$ catalyst, *Appl. Catal. A, Gen.*, 2014, 482, 78–83.
- Li T., Tang Z., Wei H., Tan Z., Liu P., Li J., Ma, Y.: Totally atom-economical synthesis of lactic acid from formaldehyde: combined bio-carboligation and chemorearrangement without the isolation of intermediates, *Green Chem.*, 2020, 22, 6809–6814.
- Chauhan S., Mitra S., Yadav M., Kumar, A.: Microbial production of lactic acid using organic wastes as low-cost substrates. *Phys. Sci. Rev.*, 2024, 9, 2, 875–889.
- Haris S., Kamal-Eldin A., Ayyash M. M., Van der Bruggen B., Mohamed M. M., Al-Marzouqi H. A.: Production of lactic acid from date fruit pomace using *Lactobacillus casei* and the enzyme Cellic CTec2. *Environ. Technol. Innov.*, 2023, 103151.
- Marques E. J. Junior, de Queiroz P. L., de Albuquerque L. T., de Souza Zampieri D., Vânia Melo M. M., Rocha P. V. M.: Lactic acid production from cashew apple bagasse, an agro-industrial waste, and its application in the enzymatic synthesis of polylactic acid. *Biocatal. Agric. Biotechnol.*, 2024, 56, 102987.
- Zhu, W., Wang, Q., Liu, F., Zhang, Y., Ma X., Li Y., Liu S., Wu C., Gao M.: Optimization of dilute sulfuric acid pretreatment of kitchen garbage for increased lactic acid production. *Biomass Conv. Bioref.*, 2021, 14, 10855–10870.
- Fernandes, M. C., Alves-Ferreira, J., Duarte, L. C., Pereira H., Carvalheiro F., Martinez A.: D-lactic acid production from hydrothermally pretreated, alkali delignified and enzymatically saccharified rockrose with the metabolic engineered *Escherichia coli* strain JU15, *Biomass Conv. Bioref.*, 2023, 13, 12849–12858.
- Liu Y. J., Zhang Y., Chi F., Chen C., Wan W., Feng Y., Song X., Cui Q.: Integrated lactic acid production from lignocellulosic agricultural wastes under thermal conditions, *J. Environ. Manag.*, 2023, 342, 118281.
- <https://www.orien.pl/pl/o-firmie/media/komunikaty-prasowe/2022/kwiecien/W-ORLEN-Poludnie-powstaje-innowacyjny-bioproduct>, 10 czerwca 2024.
- Ameen M. S., Caruso G.: *Lactic Acid in the Food Industry*, Springer Cham, 2017, 4, 33–44.
- Kim, J.; Kim, Y.-M., Lebaka, V. R.; Wee, Y.-J.: Lactic Acid for Green Chemical Industry: Recent Advances in and Future Prospects for Production Technology, Recovery, and Applications, *Fermentation*, 2022, 8, 609.
- Alsaheb A. A. R., Aladdin A., Othman Z. N., Malek A. R., Leng M. O., Aziz R., El Enshasy A. H.: Lactic acid applications in pharmaceutical and cosmeceutical industries, *J. Chem. Pharm. Res.*, 2015, 7, 10, 729–735.
- Krishna S. B., Nikhlesh S. S. G., Tarun B., Saibaba K. V. N., Gopinadh R.: Industrial production of lactic acid and its applications, *Int. J. Biotech. Res.*, 2018, 1, 42–54.
- de Oliveira A. R., Komesu A., Rossell V. E. C., Filho M. R.: Challenges and opportunities in lactic acid bioprocess design - From economic to production aspects, *Biochem. Eng. J.*, 2018, 133, 219–239.
- Abedi E., Hashemi S. M. B.: Lactic acid production - producing microorganisms and substrates sources-state of art, *Heliyon*, 2020, 6, 10, e04974.
- Dorosoz U., Pankalla E., Gillner D.: Chemiczne i enzymatyczne metody estryfikacji kwasu mlekowego, *Przem. Chem.*, 2020, 99, nr 10, 1487–1494.
- Ahmad A., Banat F., Alsafar H. i in.: An overview of biodegradable poly(lactic acid) production from fermentative lactic acid for biomedical and bioplastic applications, *Biomass Conv. Bioref.*, 2024, 14, 3057–3076.
- de Eugenio L. I., Murguiondo C., Galea-Outon S., Prieto A., Barriuso, J.: Fungal-Lactobacteria Consortia and Enzymatic Catalysis for Polylactic Acid Production, *J. Fungi*, 2023, 9, 342.
- Khouri G. N., Bahú O. J., Blanco-Llamero C., Severino P., Concha C. O. V., Souto B. E.: Polylactic acid (PLA): Properties, synthesis, and biomedical applications – A review of the literature, *J. Mol. Struct.*, 2024, 1309, 138243.
- Shekhar N., Mondal A.: Synthesis, properties, environmental degradation, processing, and applications of Polylactic Acid (PLA): an overview, *Polym. Bull.*, 2024, doi.org/10.1007/s00289-024-05252-7.
- Ferreira P. S., Ribeiro S. M., Pontes, R., Nunes J.: Production methods and applications of bioactive polylactic acid: a review, *Environ. Chem. Lett.*, 2024, 22, 1831–1859.
- Swetha A. T., Bora A. V., Sengottuvelan N., Ponnuchamy K., Muthusamy G., Arun A. G.: A review on biodegradable polylactic acid (PLA) production from fermentative food waste - Its applications and degradation, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2023, 234, 123703.
- Balasubramanian V. K., Muthuramalingam J. B., Chen Y. P., Chou J. Y.: Recent trends in lactic acid-producing microorganisms through microbial fermentation for the synthesis of polylactic acid, *Arch. Microbiol.*, 2024, 206, 31.