Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin, 1995, **29**, N°1, 49-53

ADSORPTION DES ACIDES TARTRIQUE ET MALIQUE PAR LES CHARBONS ACTIFS

ADSORPTION OF TARTARIC ACID AND MALIC BY ACTIVE CARBONS

L. ROBERT*, J. MOURGUES**, Arlette PAMAR-ROBERT***, D. ACHOUR*** et J. MOLINIER***

*École Nationale Supérieure des Ingénieurs du Génie Chimique - Chemin de la Loge - 31078 Toulouse (France)
**Institut Supérieur de la Vigne et du Vin - I.N.R.A. - I.P.V., Station Expérimentale de Pech Rouge-Narbonne - 11430 Gruissan (France)
***École Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse 118 Route de Narbonne - 31077 Toulouse (France)

Résumé : Les charbons actifs peuvent adsorber des quantités importantes d'acides tartrique et malique à partir de leurs solutions acides. Ces quantités diminuent fortement quand le pH des solutions augmente, pour devenir négligeables pour les solutions neutres. Vis-à-vis des solutions contenant simultanément les deux acides, les charbons actifs montrent une adsorption préférentielle pour l'acide malique.

Abstract : Adsorption of tartaric acid and malic acid by active carbons bas been tested with six samples of carbons. At acid pH ; the adsorbed amounts of tartaric acid and of malic acid are practically the same. For a solution concentration of 20 g/l, adsorbed amounts from 0.008 to 0.29 gramme for one gramme of carbon have been found, variation which may be due to various states of carbon surface oxidation. Increasing the pH of the solutions shows a dramatic decrease of adsorbed amounts, this decrease being more rapid for tartaric acid than for malic acid. At neutral pH, the adsorption becomes negligible. With acidic solutions containing the two acids altogether, acid malic is more adsorbed than tartaric acid.

Mots clefs : acide tartrique - acide malique - charbons
Key words : tartaric acid - malic acid - carbons

INTRODUCTION

La fabrication des moûts concentrés rectifiés (sucre de raisin), utilisant des procédés basés sur l'échange d'ions, amène à rejeter des effluents dont certains posent des problèmes de pollution organique. Ces effluents contiennent une charge organique formée principalement d'acides tartrique et malique sous forme de leur sels sodiques.

L'extraction et la récupération de ces acides est doublement intéressante car elle amène une réduction de la pollution et la mise à disposition de produits de bonne valeur marchande.

L'extraction des acides tartrique et malique dans ces effluents fait surtout appel à des procédés par précipitation des sels de calcium (MOURGUES et *al.*, 1988). Il a été proposé d'utiliser l'extraction liquide-liquide (SMAGGHE, 1991). Les procédés d'adsorption ne semblent pas avoir fait l'objet de recherches dans ce domaine.

Parmi les adsorbants industriels, les charbons actifs sont connus pour leur propriété d'adsorption de nombreuses molécules organiques à partir de leur solution aqueuse (ROBERT, 1988). Cette propriété, mise à profit pour le traitement des eaux, est utilisée depuis longtemps en œnologie (MALVEZIN, 1931 ; SINGLETON et DRAPER, 1962) et appliquée à la décoloration, l'élimination des tannins, l'extraction d'arôme.

Nous nous sommes donc intéressés dans ce travail à étudier l'adsorption par les charbons actifs des acides tartrique et malique en solution aqueuse à divers pH.

TABLEAU I

Charbons testés

	Désignation	Forme	Source	Usage
1	Charbon pour chromatographie	grain (0,3 - 0,5 mm)	MERCK	chromatographie en phase liquide
2	NC 35	grain (0,4 - 1,7 mm)	CECA	traitement des eaux
3	Picactif 60	grain (0,3 - 0,6 mm)	PICA	traitement des eaux
4	Négrib	poudre	LITTORALE ŒNOLOGIE	décolorant
5	SA plus	poudre	NORIT	décolorant
6	Noir animal	poudre	PROLABO	décolorant

MATÉRIELS ET MÉTHODES

I — PRODUITS UTILISÉS

Les caractéristiques des charbons en grains et en poudre de différentes origines testés sont indiquées dans le tableau I.

L'acide tartrique est l'acide L (+) pur pour analyse. Pour l'acide malique, on a utilisé l'acide L (-) et l'acide racémique DL pour usages biochimiques fournis par MERCK.

II — PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

Dans les flacons de 250 ml, pouvant être bouchés, on introduit 100 ml de solution aqueuse à étudier et une masse m de charbon. La suspension est agitée, flacon fermé, par agitateur magnétique pendant deux heures, à la température ambiante (18° à 23°C).

Après agitation, on prélève une certaine quantité de la solution surnageante, qui est soumise à l'analyse après filtration.

En appelant C la concentration de l'acide dans le volume v de solution mise initialement au contact de la masse m de charbon et c la concentration après l'adsorption, la quantité q adsorbée est calculé selon la relation classique :

$$q = (C - c)\, v/m$$

En exprimant les concentrations en gramme/litre, la masse de charbon en gramme et le volume de solution en litre, la quantité adsorbée q est exprimée en gramme/gramme.

La variation de q en fonction de c représente l'isotherme d'adsorption de l'acide, la quantité adsorbée pour un gramme de charbon étant fonction uniquement de la concentration c dans la solution en équilibre d'adsorption.

La concentration initiale C a été prise entre 10 et 40 g/l, la quantité de charbon entre 2 et 20 g pour un volume v de 100 ml, de manière à obtenir des concentrations après adsorption de l'ordre de 5 à 20 g/l, permettant de tracer les isothermes d'adsorption pour les valeurs de c comprises entre 0 et 20 g/l.

Pour étudier l'influence du pH des solutions sur les quantités adsorbées, on provoque l'accroissement du pH par l'addition de soude. Pour étudier le comportement du mélange des deux acides en solution, on a utilisé des solutions contenant des quantités égales d'acide malique et d'acide tartrique, solutions dont le pH peut être modifié par l'addition de soude.

III — MÉTHODES DE DOSAGE

Avec l'acide tartrique seul en solution aqueuse, de même qu'avec l'acide malique, les dosages sont faits par acidimétrie à la soude N/10 en présence de phénolphtaléine.

TABLEAU II

Adsorption de l'acide tartrique

Concentration c	Quantité adsorbée q					
	1	2	3	4	5	6
5	0,12	0,15	0,16	0,03	0,21	0,11
10	0,15	0,19	0,21	0,04	0,25	0,14
20	0,19	0,22	0,26	0,06	0,29	0,18

q : quantités d'acide tartrique adsorbé en gramme pour un gramme de charbon
c : concentration en acide tartrique en g/l dans la solution après adsorption

Avec les solutions de ces acides partiellement neutralisés par la soude afin d'étudier l'influence du pH sur l'adsorption, ainsi qu'avec les solutions contenant les deux acides en mélange, les dosages sont effectués par chromatographie en phase liquide sous haute pression (HPLC) à l'aide d'un chromatrographe SPECTRA-PHYSICS, avec une colonne BIORAD AMINEX HPX 87 H et élution avec H2SO4 0,0008 N.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

I — ADSORPTION DE L'ACIDE TARTRIQUE ET DE L'ACIDE MALIQUE

Il a été trouvé que les quantités d'acide tartrique ou malique adsorbées à partir de leur solution aqueuse, tant à leur pH acide naturel qu'à des pH plus élevés, n'augmentent que très lentement après deux heures d'agitation. A titre d'exemple, on trouve qu'avec le charbon 1 les quantités d'acide tartrique adsorbé au bout de deux heures représentent plus de 90 p. cent des quantités adsorbées au bout de 24 heures d'agitation (figure 1). Nous avons retenu ce temps d'agitation de deux heures pour toutes nos mesures.

Les quantités q d'acide adsorbé augmentent avec la concentration c d'acide dans la solution en contact avec le charbon après l'adsorption (figure 1). La variation de q avec c, l'isotherme d'adsorption, présente la forme classique des isothermes obtenues avec les charbons actifs, connue sous le nom d'isotherme de Freundlich (ROBERT, 1988).

Avec les solutions d'acide à leur pH naturel, l'acide de L (-) malique et l'acide racémique DL sont adsorbés de façon égale ; l'acide tartrique est adsorbé de façon pratiquement équivalente à celle de l'acide malique.

Les capacités d'adsorption, q, des six charbons testés pour l'acide tartrique sont indiquées dans le tableau II. Elles ont été déterminées à partir des isothermes d'adsorption de ces 6 charbons en choisissant trois valeurs de la concentration après adsorption, c, soit 5, 10 et 20 g/l.

TABLEAU III

Adsorption simultanée d'acides tartrique et malique à partir de leur mélange en solution au pH naturel

	Charbon 1			Charbon 2		
	Concentration avant adsorption (en g/l)	Concentration après adsorption (en g/l)	Quantité adsorbée (en g/g)	Concentration avant adsorption (en g/l)	Concentration après adsorption (en g/l)	Quantité adsorbée (en g/g)
Acide tartrique	20	12	0,08	10	8,4	0,08
Acide malique	20	8,5	0,11	10	7,3	0,13

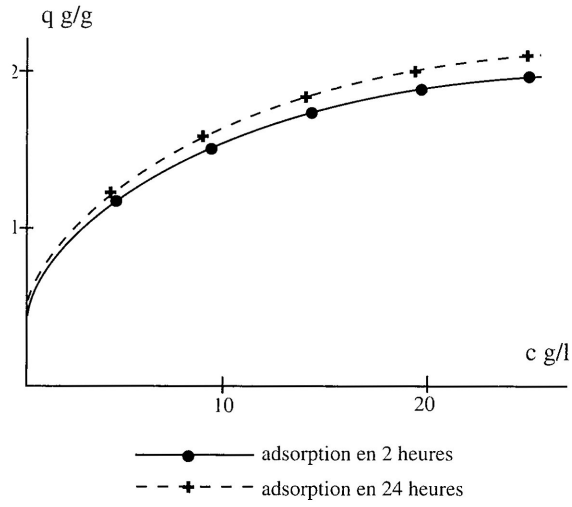


Fig. 1 — Isotherme d'adsorption de l'acide tartrique par le charbon 1

Ces capacités d'adsorption sont très variables. Le charbon en poudre 5 adsorbe 25 p. cent de son poids d'acide, pour une concentration c de 10 g/l, alors que pour cette même concentration, le charbon en poudre 4 n'en fixe que 4 p. cent. De telles variations de la capacité d'adsorption sont à relier à l'aire de surface spécifique de ces adsorbants ainsi qu'à leur état d'oxydation superficielle (HACINI, 1987).

Influence du pH

On a déterminé les quantités q adsorbées par les charbons quand on fait varier le pH des solutions d'acide. Ces quantités diminuent rapidement quand le pH augmente (figure 2).

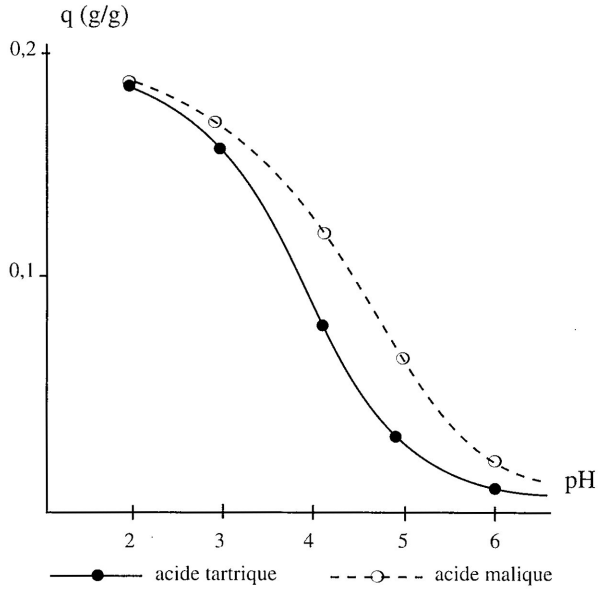


Fig. 2 — Quantités adsorbées en fonction du pH (charbon 1)

Cette chute est plus rapide pour l'acide tartrique que pour l'acide malique. Pour les pH de 6 et plus, les quantités adsorbées deviennent négligeables.

La diminution de la quantité adsorbée q avec le pH suit la diminution de la concentration en acide non-dissocié en fonction du pH comme on le voit dans la figure 3 (CHAMPAGNOL, 1986). Il apparaît donc que les acides tartrique et malique sont adsorbés sur les charbons dans leur état moléculaire non-dissocié. Dans leur état ionique qui se forme quand le pH augmente par l'addition d'une base, les acides tartrique et malique ne doivent être que peu ou pas adsorbés.

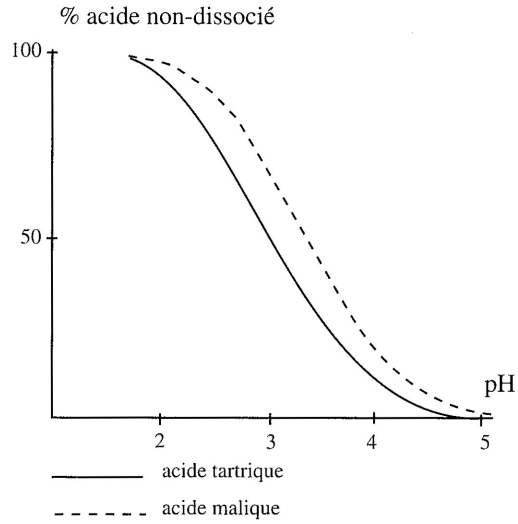


Fig. 3 — Pourcentage d'acide non dissocié en fonction du pH

L'acide malique étant un acide plus faible que l'acide tartrique (les pK de première ionisation sont respectivement de 3,6 et 2,98), la proportion d'acide non-dissocié, pour un pH donné est toujours plus élevée pour l'acide malique que pour l'acide tartrique, ce qui amène une adsorption plus importante de l'acide malique.

II — ADSORPTION DES MÉLANGES D'ACIDES TARTRIQUE ET MALIQUE

Quand les acides tartrique et malique sont mis en compétition d'adsorption à partir de leur mélange 50 - 50 en poids au pH naturel de leur solution, l'acide malique est adsorbé en plus grande quantité que l'acide tartrique (tableau III). Rappelons que dans ces mêmes conditions de pH, l'acide tartrique et l'acide malique sont adsorbés en quantité pratiquement équivalente quand ces acides sont seuls en solution.

Les charbons actifs montrent donc une plus grande affinité d'adsorption pour l'acide malique que pour l'acide tartrique quand ces deux acides sont en mélange.

En opérant avec des solutions à 50 - 50 en poids des deux acides de pH croissant, on retrouve la chute importante des quantités adsorbées due au passage des acides à l'état d'anions.

CONCLUSION

L'étude de différents charbons actifs, utilisés soit comme décolorant, soit pour le traitement des eaux, montre que ces adsorbants peuvent fixer des quantités importantes d'acides tartrique et malique à partir de leur solution acide, alors que cette adsorption devient négligeable à partir de leur solution neutre.

La connaissance de ces propriétés d'adsorption des charbons actifs permet de prévoir les possibilités d'extraction de ces acides, en particulier à partir des effluents de la fabrication des moûts concentrés rectifiés (sucre de raisin). Elle permet aussi de montrer qu'il faut prendre en compte la fraction de ces acides qui peuvent être extraite dans les opérations de décoloration par charbon actif, décoloration mise en oeuvre pour la purification de l'acide tartrique par exemple, ou pour dosage de ces acides dans les produits de la vigne.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

CHAMPAGNOL P., 1986. L'acidité des moûts et des vins. *Rev. Fr. Oenol.*, **104**, 26 - 57.

HACINI O., 1987. Adsorption par le charbon actif de micropolluants organiques en solution aqueuse. *Thèse*, Institut National Polytechnique, Toulouse.

MALVEZIN P., 1931. L'adsorption en œnologie. *Chim. Ind.*, n° spécial, mars, 799-804.

MOURGUES J., CONGES J.B. et WEYLAND D., 1988. Valorisation des effluents de fabrication de moût concentré rectifié (sucre de raisin). Possibilité de récupération de tartrate et de malate de calcium. *Bull. O.I.V.*, **61**, 687-706.

ROBERT L., 1988. Adsorption in : *Traité Génie et Procédés Chimiques*, Technique de l'Ingénieur, Paris.

SINGLETON V.L. et DRAPER D.E., 1962. Adsorbents and wines. I. Selection of actived charcoals for treatments of wine. *Am. J. Enol. Vitic.*, **13**, 114-125.

SMAGGHE F., 1991. Séparation des acides tartrique et malique par extraction liquide-liquide. *Thèse*, Institut National Polytechnique, Toulouse.

Manuscrit reçu le 18 juillet 1994 ;
accepté pour publication le 10 décembre 1994