



APPLICATIONS DE LA REFRIGERATION DES VINS DANS L'ASSURANCE DE LA STABILITE TARTRIQUE ♦

Ovidiu Tita¹, Mihaela Tita¹, Adriana Dabija², Iuliana Sion²

¹Université « Lucian Blaga » Sibiu, 7-9, Dr. I. Ratiu, Sibiu, Roumanie
Tel. (04069)21 13 38, E-mail: ovidiu.tita@ulbsibiu.ro

²Université de Bacau, Département de Génie Chimique et Alimentaire, 157,
Calea Marasesti, 600115 Bacau, Roumanie, dadianadabija@yahoo.com

Abstract: The excess of tartaric salts determines in certain conditions the formation of characteristic crystals that fall in the form of sediment. The crystallization and sedimentation of the tartaric salts are useful when they take place in the sedimentation vessel and are an inconvenience, especially from a commercial and sensorial point of view, when they appear in the bottled wines. The formation of a small crystal, called the nucleus in the liquid stage, corresponds to the creation of an interface between the two phases, process that requires a lot of energy, called interfacial energy [1]. In the wine, the phenomenon is influenced by the presence of macromolecules inhibited by the phenomenon of agglomeration of the tartaric salts.

Keywords: *tartaric acid, sedimentation, wine, crystals, crystallization, energy*

INTRODUCTION

La réfrigération est le traitement de base en vue de l'assurance de la stabilité tartrique et il s'agit du refroidissement des vins près du point de congélation, le vin étant laissé en repos à cette température pour un certain intervalle de temps pour la formation et la

♦ Paper presented at COFrRoCA 2006: Quatrième Colloque Franco-Roumain de Chimie Appliquée, 28 June – 2 July, Clermont-Ferrand, France

déposition des cristaux et le filtrage iso thermique pour retenir les cristaux en phase liquide. La température de réfrigération doit s'approcher plutôt du point de congélation (T), d'habitude cette température plus grande avec 0,5 °C que ce ci :

$$T = -(0,04 \cdot P - 0,02 \cdot E + K) \quad (1)$$

ou : P – contenu d'alcool (g/L); E – extrait (g/L); K – constante dépendant de la concentration (% vol.) en alcool: 0,6 pour 10 % ; 1,1 pour 12 % ; 1,6 pour 14 %.

Pour favoriser le procédé de cristallisation et agrandissement des cristaux, on recommande l'agitation du vin ou l'ensemencement avec du poudre de tartrate acide de calcium (approx. 5 g/h) qui constitue les centres de cristallisation. Pour réaliser la réfrigération on utilise des installations et des appareils de grande capacité, automatisées, cylindriques ou avec des plaques, en préférant les unes avec un refroidissement directe.

Les facteurs principaux qui influencent la solubilité et, par conséquence, l'apparition des cristaux sont:

- *La température* influence la solubilité des sels tartriques, pendant le saison froid la plus large parti des tartrates se dépose, réalisant ainsi un certain établissement naturel, mais qui n'est pas toujours suffisant.

- *La concentration alcoolique* diminue leur solubilité.

- *Le pH des vins* – la solubilité du tartrate de calcium grandit au fur et au mesure que le pH devient plus bas, et tous les processus ou opérations technologiques qui mènent a la variation du pH déterminent aussi une modification de la solubilité et donc, de la stabilité des vins.

- *La concentration dans des cations de Ca^{2+} et de K^+* – les vins sont traites au froid après le premier tirage, quand ils on acquis une certaine limpidité, parce que l'agitation, spécialement celle crée par les protéines, s'oppose au processus de cristallisation.

MATERIAUX ET METHODES D'ANALYSE

Les premiers qui ont utilisé la propriété des moûts et des vins d'être électrolytes, pour la poursuite des précipitations tartriques ont été Wurdig et Muller. La méthode est basée sur la précipitation du hydrogènotartrate de potassium (THK) qui se trouve dans le mout ou le vin sous une forme dissoute et ionisée, donc conductrice d'électricité et son passage à l'état cristallise.

Le principe de mesurer la conductivité consiste dans la création d'un „fil électrique” de vin, défini géométriquement par la distance/surface de séparation de deux électrodes avec une section S de platine. La cellule conductimétrique est soumise à la circulation alternative, et pour la solution de référence et les vins, on règle la fréquence à 1 kHz, évitant ainsi le phénomène de polarisation des électrodes. L'utilisation d'un conductimètre permet la poursuite de la précipitation tartrique du vin.

Wurdig a émis l'idée que le plus petite la température du vin et le moins sursaturé dans de sels de THK, le plus soluble dans le vin est le THK.

La température de saturation du vin (T_{sat}) est plus petite au début, fait qui fait le vin être capable de se dissoudre au début dans des quantités de THK plus larges. Dans ce test, la mesure de la température, utilisée aussi comme moyen d'estimation de la stabilité tartrique du vin, se réfère au phénomène de solubilisation du sel. La solubilisation d'un

sel est un phénomène spontané, rapide, répétable et moins dépendant de la granulométrie des cristaux du tartrate ajouté.

La détermination expérimentale de la température de saturation du vin par la détermination de la conductivité électrique est réalisée par deux méthodes :

- Le vin est apporté avec l'aide d'une baignoire thermostatée équipée d'une source chaude et une source froide, à une température voisine à celle de 0 °C, quand il est soumis à des variations de température de 0,5 °C à 20 °C, chaque variation déterminant un agrandissement de sa conductivité.

- dans un volume de 100 mL de même vin, apporté en avant à une température proche de 0 °C, on ajoute 4 g/L de cristaux de THK et après on augmente la température du vin jusqu'à 20 °C de 0,5 °C en 0,5 °C, la conductivité étant plus élevée après chaque variation. On peut rencontrer deux tels cas:

1. Le vin après avoir ajouté de 4 g/L de THK, à une variation linéaire de la conductivité, pour des températures basses, présente une courbe linéaire identique à celle du vin dans l'absence des cristaux, jusqu'à une température T_{sat} , quand on observe un agrandissement brusque de la conductivité.

2. Le vin à une température proche de celle de 0 °C, après avoir ajouté de 4 g/L de cristaux de THK, présente une conductivité inférieure à celle du vin sans cristaux. Cette remarque indique le fait que le vin à une température basse fait une cristallisation induite.

Au présent, il y a deux méthodes de traitement pour les moûts et les vins par froid en vue de la prévention de l'agitation tartrique:

- la technologie traditionnelle de saturation longue (figure 1),
- la technologie moderne de saturation courte (Müller-Späth) d'ensemencement du vin avec des cristaux de tartre – le traitement continu (figure 2).

On ajoute à ces deux méthodes *l'électrodialyse*. On peut utiliser aussi pour l'établissement des moûts et des vins *des résines qui changent des ions*, ou ajouter dans ces résines des inhibiteurs de cristallisation semblables au *acide métatartrique* ou l'utilisation des *mono protéines* extraites de la lie.



Figure 1. Installation de réfrigération des vins par contact (compagnie VELO)



Figure 2. Installation de stabilisation tartrique continue avec d'opération du processus sur l'ordinateur

Les deux technologies de traitement par froid artificiel n'ont pas le même mécanisme de cristallisation. Dans le cas de la première technologie le phénomène de nucléation initiale, spontané, phénomène qui conduit à l'obtention des cristaux grands, parce que la

vitesse d'agrandissement des nucléons est lente, et dans le cas de la deuxième méthode, parce que l'étape limitante dans la nucléation initiale s'échange brusquement en favorisant la nucléation secondaire homogène et rapide, on arrive à la formation de petits cristaux de tartre exogènes, qui augmentent l'état de sursaturation du vin.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Le vin représente une solution sursaturée de sels tartriques qui commencent à se précipiter et se déposer même pendant la fermentation alcoolique. Le phénomène continue aussi après la formation du vin dans la période de maintien sous l'influence de différents facteurs. En principal, c'est le tartrate acide de potassium (THK) qui se précipite accompagné par le tartrate neutre de calcium (TCa).

Le THK se trouve dans le vin dans les états suivants: dissout – dissocie, dissout – non dissocie et en état solide sous la forme de cristaux. Dans l'état dissout il se maintient justement quand il se trouve dans de petites quantités dans le vin. A partir du moment quand il se trouve dans une concentration plus grande que sa solubilité limite, il commence à se séparer sous la forme d'un précipité cristallin. La précipitation continue jusqu'au moment quand la concentration THK baisse à la valeur de la solubilité limite, appelée aussi concentration de saturation. Le système forme par les cristaux de THK en contact avec la solution de THK dissout, évolue jusqu'on arrive à un état d'équilibre. Parce que il y a un équilibre entre la phase cristalline et la phase dissoute, la quantité de THK dissout – ne dissocie du vin reste constant.

Entre la concentration THK non dissocie du vin et la température il y a une liaison directe, ainsi, aux températures basses de 0-6 °C on a l'état de solubilisation, entre 6-20 °C on remarque l'état de sursaturation, et au dessus de la température de 20 °C on rencontre l'état de solubilisation.

Dans le processus de formation des cristaux de THK on distingue deux étapes: une de formation des germes des cristaux et de agrandissement des cristaux. La formation des germes de cristaux, appelée aussi la nucléation, dépend du degré de sursaturation en sels tartriques du vin, et les germes se forment spontanément seulement dans des solutions sursaturées.

L'état de sursaturation en sels tartriques du vin peut être maintenue une période, sans la formation des germes de cristallisation. Celle ci est la période d'induction ou latente, mais quand la sursaturation dépasse une certaine limite on remarque la cristallisation spontanée du THK. Outre la nucléation spontanée il y a aussi une nucléation provoquée, dans laquelle la formation des germes de cristallisation est induite par des discontinuités provoquées dans la masse du vin réfrigéré comme dans le cas où on ajoute de petits cristaux de THK, la présence des particules d'agitation dans le vin, le contact avec les aspérités de la surface intérieure des vas et citernes [2].

La formation d'un petit cristal, appelé nucléé dans la phase liquide, correspond à la création d'une interface entre deux phases, processus qui a besoin de beaucoup d'énergie, appelée énergie inter faciale. Dans le vin, le phénomène est influencé par la présence des macromolécules inhibées par le phénomène d'agglomération des sels tartriques. Parmi ces molécules, appelées aussi des colloïdes protecteurs, il y a les protéines, les tanins condensés, mais aussi des poly mers glucidiques comme les peptines et les gommages, appelées polyosides neutres [3].

L'effet colloïdal protecteur sur l'établissement bi tartrique du vin dépend du mode de vinification et des types de vin qui sont désirés. Les vins rouges, plus riches dans des composés phénoliques que les vins blancs, bénéficient d'un effet inhibiteur cause par les tannins condensés. Naturellement, un vin se trouve toujours dans un état de sursaturation et donc d'instabilité. Cette situation peut durer une période plus ou moins longue, en fonction des modifications des colloïdes qui se passent pendant la conservation et vieillissement des vins. Les conditions de température qui mènent à l'arrêt de la fermentation sont décisives pour provoquer une agitation de cristallisation du THK. De plus, le traitement par froid artificiel est essentiel pour les vins mousseux.

Le tartrate de calcium est un sel moins soluble que le tartrate acide de potassium. La présence en excès du calcium peut être causée par l'utilisation de la bentonite calcique dans de diverses traitements ou par l'utilisation du carbonate de calcium pour la désacidification. Ces agrandissements de la concentration de calcium dans le cadre d'un agrandissement du pH peuvent déterminer un état de sursaturation en sels de calcium dans les vins, fait qui apporte à la formation des dépôts de cristaux. Robillard a démontré que la cristallisation du tartrate acide de potassium n'introduit pas la cristallisation du calcium, mais à l'inverse, la cristallisation du tartrate de calcium peut induire celle du THK.

La prévention des agitations du tartrate de calcium est plus compliquée parce que le tartrate de calcium est peu soluble sans le cas du baissement de la température du vin.

L'effet favorable de la réfrigération est plus évident le plus jeunes sont les vins, les imprimant une certaine souplesse et, en favorisant la dissolution des quantités relativement larges d'oxygène, la réfrigération rends les procès de formation et maturation des vins plus rapides.

La vitesse de cristallisation est proportionnelle avec la valeur de l'interface et avec l'état de sursaturation du vin. La crème de tartre qui est ajoutée dans la suspension de vin doit occuper le volume de la cuve entière et doit être agitée continuellement pour assurer le meilleur contact.

Wurdig, après des examinations statiques de quelques sortes de vins a établi une relation linéaire de la température de sursaturation, définie par l'équation:

$$T_{sat} = 20 - \frac{(\Delta L)_{20^{\circ}C}}{29,30} \quad (2)$$

qui aide a la détermination de la température de saturation du vin. Dans (2), $(\Delta L)_{20^{\circ}C}$ est la variation de la conductivité du vin a $20^{\circ}C$. La température de saturation peut être déterminée avec l'équation:

$$T_{sat} = 29,91 - \frac{(\Delta L)_{30^{\circ}C}}{29580} \quad (3)$$

La détermination de la température de saturation du vin, avant le traitement par froid, donne des informations sur le pourcent d'ensemencement du vin.

Manjean a essayé déterminer une relation entre la température de saturation et la température de stabilisation du vin. Pour ça, par la détermination de la conductivité électrique, on peut établir les équations des courbes de solubilité et hypersolubilité. Elles vérifient une loi exponentielle du type suivant:

$$C = a \times e^{b \times t} \quad (4)$$

dans laquelle C = conductivité, t = température, b = constantes.

L'efficacité du traitement par froid artificiel présuppose une grande attention à l'état de sursaturation initiale du vin, à la granulométrie du tartre ajouté, au pourcentage d'ensemencement, à la qualité du processus d'agitation qui influence le maintien en suspension des cristaux dans la cuve entière, à la température de traitement et à la durée de contact entre le vin et la crème de tartre.

À l'aide de membranes filtrantes ajustées on peut séparer de la masse du moût ou du vin de différents éléments ou composés qui déterminent l'état d'instabilité comme de différents cations (K^+ , Ca^{2+} , Fe^{2+}), des substances protéiques, des polyphénols condensés ou autres composés macromoléculaires.

CONCLUSIONS

La présence du calcium dans de larges quantités dans le vin est causée exclusivement par les sources exogènes comme l'utilisation de la bentonite calcique, la filtration alluvionnaire avec des diatomites, la déposition du vin dans des citernes de béton, la désacidification du vin avec du carbonate de calcium. Les vins qui ont un contenu de calcium dépassant 100 mg/L sont prédisposés aux dépôts de tartrate de calcium.

Les sels tartriques ont une solubilité faible dans le vin et sous l'influence des facteurs comme le pouvoir alcoolique, le pH, la température, deviennent insolubles en formant des cristaux caractéristiques qui se déposent sur les murs de vases ou de bouteilles sous une forme de sédiments cristallins.

Le traitement du vin par réfrigération avec froid artificiel est un processus technologique dirigé et contrôlé par lequel on acquit plusieurs objectifs comme l'insolubilisation rapide du excès de tartrate du vin, l'élimination des matières organiques restées dans la suspension, l'accélération du processus de maturation du vin par l'absorption additionnelle d'oxygène.

La formation d'un petit cristal, appelé noyau en phase liquide, correspond à la création d'une interface entre deux phases, et dans le vin le phénomène est influencé par la présence des macromolécules inhibées par le phénomène d'agglomération des sels tartriques appelés colloïdes protecteurs, l'effet colloïdal protecteur sur la stabilisation biotannique du vin dépendant du mode de vinification et des types de vin qui sont obtenus.

L'efficacité du traitement par froid artificiel présuppose une grande attention à l'état de sursaturation initiale du vin, à la granulométrie du tartre ajouté, au pourcentage d'ensemencement, à la qualité du processus d'agitation qui influence le maintien en suspension des cristaux dans la cuve entière, à la température de traitement et à la durée de contact entre le vin et la crème de tartre.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Rhein, O., Nersdt, F.: Tartrate stabilization by the contact process, *Am. J. Enol and Vitic.*, **1997**, 4, pp. 265-266.
2. Țârdea, C., Sârbu, G., Țârdea, A.: *Tratat de vinificație*, Editura Ion Ionescu de la Brad Iași, **2000**, pp. 537-546.
3. Usseglio-Tomasset, L., Ubigli, M., Barbero, L.: L'état de sursaturation des vins en tartrate acide de potassium, *Bull. OIV*, **1992**, 65 (739-740), pp. 703-719.