

DESACIDIFICATION DES VINS PAR PRECIPITATIONS DES SELS DE L'ACIDE MALIQUE

A. DEVATINE

Chargée de Recherche pour la Sté Laffort-Oenologie - Bordeaux

N. GABAS

Laboratoire de Génie Chimique (UMR 5503) - ENSIACET-INPT/UPS - Toulouse

De nos jours, la désacidification des vins pose encore quelques problèmes. En effet, il est facile de précipiter l'acide tartrique sous forme de tartrate de calcium ou de bitartrate de potassium. En revanche, il est moins aisé d'éliminer l'acide malique qui possède de moins bonnes propriétés gustatives, et une stabilité microbiologique plus faible que l'acide tartrique.

Nous nous sommes donc intéressés à la cristallisation de l'acide malique sous forme de sels de calcium. La méthode dite « au sel double » (WÜRDIG & KIELHÖFER, 1963 a et b ; HAUSHOFER, 1972 ; VIALATTE, 1982 et 1987), la plus répandue actuellement, utilise le carbonate de calcium comme agent désacidifiant. Elle permet de précipiter autant d'acide malique que d'acide tartrique sous forme de tartromalate de calcium. L'opération de désacidification, effectuée sur une partie aliquote de vin à traiter, et dans des conditions de pH précises, ne donne pas complètement satisfaction en présence d'un fort excès d'acide malique par rapport à l'acide tartrique. L'objectif de ce travail est de mettre au point un procédé de désacidification efficace pour tout type de vin. Il s'agit donc de déterminer la composition optimale de la poudre désacidifiante qui dépend des caractéristiques analytiques du vin à traiter et de définir les meilleures conditions opératoires.

Dans un premier temps, nous avons entrepris d'identifier les différentes espèces susceptibles de cristalliser lors du procédé, et les conditions de leur formation (DEVATINE et al., 2001). Nous avons ensuite mené des études de désacidification, à l'échelle du laboratoire (réacteur d'un litre mécaniquement agité), sur des solutions modèles de vin et sur des vins. Nous avons enfin mis en oeuvre des essais à l'échelle semi-industrielle.

La diffraction des rayons X, sur des monocristaux ou des poudres, a permis l'identification de cinq sels de l'acide malique susceptibles de se former en solution aqueuse ou hydroalcoolique : le malate de calcium dihydraté ($M_{Ca}, 2H_2O$), le malate de calcium trihydraté ($M_{Ca}, 3H_2O$), le dihydrogénomalate de calcium hexahydraté ($(MH)_2Ca, 6H_2O$) et deux polymorphes du tartromalate de calcium octahydraté ($TM_{Ca_2}, 8H_2O$). La cinétique de formation des malates de calcium dépend de la sursaturation et de la nature du solvant. La figure n°1 résume les domaines d'existence de ces différentes espèces chimiques.

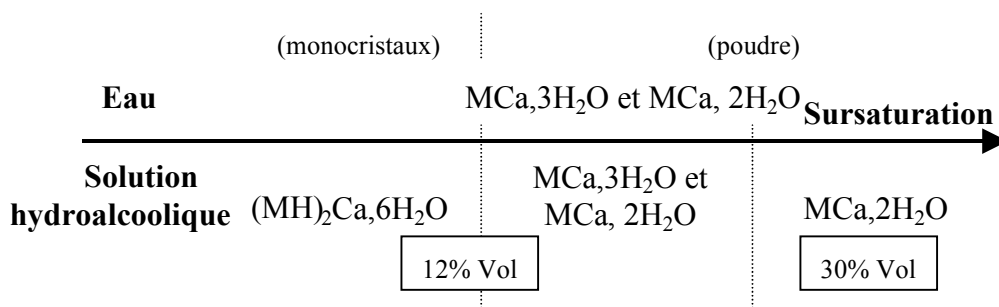


Fig. 1. Domaines d'existence des malates de calcium en fonction de la sursaturation

Dans des conditions de forte sursaturation, la précipitation du $M_{Ca}, 2H_2O$ est cependant favorisée par rapport à celle du $M_{Ca}, 3H_2O$. La structure cristalline du trihydrate, inconnue jusqu'à présent, a été résolue par diffraction des rayons X sur un monocristal ; elle donne accès au diagramme de poudre théorique de cette phase nécessaire à son identification dans les dépôts solides. Il faut noter qu'une des molécules d'eau est moins fortement liée à l'ion malate que les deux autres. Ceci est confirmé par une analyse thermogravimétrique : une déshydratation partielle conduisant au dihydrate intervient en effet dès 70°C. En atmosphère saturée d'humidité, la phase stable à température ambiante est $(MH)_2Ca, 6H_2O$. Suivant les conditions de cristallisation, on obtient deux tartromalates de calcium ayant le même degré d'hydratation : à forte sursaturation, les cristaux formés sont aciculaires alors que par recristallisation lente ils constituent des amas de plaquettes allongées.

Les premières expériences ont été réalisées à partir de solutions modèles de vins tamponnées à pH 9. Ce pH basique a été choisi car il est propice à la formation des sels contenant l'ion malate M^2- . Les paramètres opératoires étudiés sont : la température (entre 0 et 30°C) et la composition de la solution (degré alcoolique, concentrations en acides malique et tartrique et en acétate de calcium). Nous avons observé qu'à 20°C, le TM_{Ca_2} précipite seul ou accompagné de tartrate de calcium, T_{Ca} , selon les teneurs en acides tartrique et malique. S'il y a une compétition entre ces deux précipitations, l'ajout de germes de TM_{Ca_2} favorise la cristallisation du sel double. A 0°C, le malate de calcium précipite également, mais avec une vitesse lente et grâce à la présence de germes de TM_{Ca_2} . D'autre part, des expériences réalisées avec des solutions de degré alcoolique variable (compris entre 0 et 14%) ont montré que la précipitation des sels de calcium est d'autant plus importante que le

degré alcoolique est plus élevé ; il est donc préférable de désacidifier un vin plutôt qu'un moût. Des essais supplémentaires ont permis de définir la quantité optimale de calcium à introduire.

Les conditions opératoires optimales, déduites de cette première série d'essais, ont été expérimentées sur des vins blancs contenant un fort excès d'acide malique. A titre d'exemple, la figure n°2 représente les évolutions du pH du vin et de la concentration en acide malique au cours de l'opération. Il faut remarquer que, bien que le vin ait été versé rapidement dans le réacteur contenant la poudre, le pH du vin passe rapidement au-dessus de 4,5. La concentration en acide malique chute sensiblement et atteint un minimum de 0.7 g/l, ce qui correspond à l'élimination de 87% de MH₂. La valeur finale de la concentration en MH₂ est similaire à celle obtenue en solution modèle.

La mise en oeuvre de ces essais à grande échelle a donné les résultats escomptés. Le protocole opératoire, relativement simple, nécessite l'utilisation oenologique de base (cuve réfrigérée et agitée, filtre sur plaques,...).

Nous sommes donc en mesure, suite à cette étude, de mener une opération de désacidification d'un vin jusqu'à une acidité totale ou un pH désiré. De façon plus générale, ces travaux constituent une avancée dans le domaine de la maîtrise de l'acidité des vins.

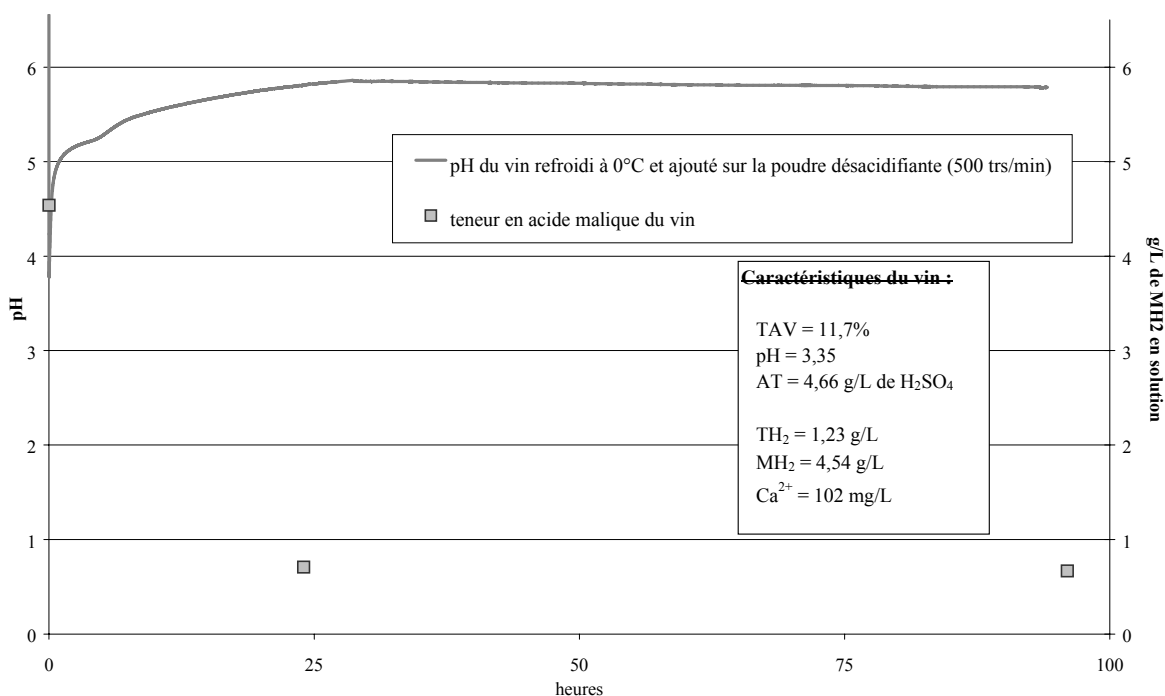


Figure n°2 : Evolution du pH et de la teneur en MH₂ au cours du temps

Bibliographie

- WÜRDIG G. et KIELHOFER E., *Deutsche Weinbau*, 24, 1041-1044, 1963 a
WÜRDIG G. et KIELHOFER E., *Wein und Rebe*, 1022-1028, 1963 b
HAUSHOFER H., La désacidification des moûts et des vins par formation de sels doubles, *Connaissance de la Vigne et du Vin*, 373-397, 1972
VIALATTE C., La désacidification des moûts et des vins par formation de sels doubles de tartromalate de calcium – Procédé Dicalcic, *Revue Française d'Oenologie*, 87, 37-42, 1982
VIALATTE C., Désacidification par formation de sels doubles, *Revue Française d'Oenologie*, 107, 16-20, 1987
DEVATINE A., GABAS N., CANSÉLIER JP., COSTESEQUE P., CRACHEREAU JC., Obtention et caractérisation de malates de calcium par précipitation en solution hydroalcoolique, *Récents Progrès en Génie des Procédés « Science et Technologie des Poudres »*, 15, 231-236, 2001