

ELECTROTECHNOLOGIES EN ŒNOLOGIE : REALISATIONS ET PERSPECTIVES

Michel MOUTOUNET¹, Bernard SAINT-PIERRE², Jean-Louis BATTLE², Jean-Louis ESCUDIER²

¹Unité Mixte de Recherche Sciences Pour l'Œnologie

²Unité Expérimentale INRA de Pech-Rouge

D'une manière générale, on entendra par ELECTROTECHNOLOGIES tout procédé qui consiste à appliquer une tension aux bornes d'électrodes afin d'assurer le transfert de n électrons entre une phase à conduction électronique (générateur de courant continu aux électrodes) et une phase à conduction ionique (solution à traiter). Les cellules fonctionnelles des électroprocédés sont généralement composées de deux électrodes métalliques immergées dans un ou plusieurs électrolytes séparés par des membranes spécifiques assurant la conduction ionique ainsi que la séparation des espèces chargées et rendant éventuellement indépendante les réactions aux électrodes. Le passage du courant dans les solutions ioniques et les réactions électrochimiques associées aux électrodes (cathodes ou anodes) sont largement exploitées dans l'industrie chimique, quelques applications ont été développées ou sont en cours d'études en agroalimentaire, en particulier avec la mise en œuvre de membranes à perméabilité sélectives aux ions.

Les électrotechnologies sont entrées en œnologie par le biais de l'application du principe de l'électrodialyse à la stabilisation tartrique des vins. La régulation du pH, en particulier son abaissement, est en cours d'étude prometteuse, tandis que la régulation du redox s'inscrit en perspective de réalisation.

La stabilisation tartrique des vins par un procédé électromembranaire, l'électrodialyse.

L'électrodialyse met en jeu, d'une part, un champ électrique qui constitue la force motrice du transport des ions en solution, et d'autre part, des membranes perméables aux ions qui assurent la sélectivité du transport ionique et permettent ainsi d'extraire une part de la charge ionique des solutions. Un électrodialyseur est constitué d'un empilement de membranes alternativement perméables aux cations (membranes cationiques) et perméables aux anions (membranes anioniques) délimitant deux compartiments hydrauliques : le produit à traiter et le circuit de récupération des ions. Sous l'influence d'une tension appliquée aux bornes d'électrodes, les cations vont se diriger vers la cathode, ils traversent les membranes cationiques et restent dans le compartiment voisin retenus par la membrane anionique ; les anions qui circulent à sens inverse vont être extraits selon le même schéma, ils migrent au travers des membranes anioniques tandis qu'ils sont arrêtés par les membranes cationiques adjacentes. C'est donc un procédé de désionisation à la fois de cations et d'anions. Dans le cas de la stabilisation tartrique des vins, il s'agit donc d'éliminer des quantités suffisantes de potassium et d'anions tartrates en excès.

L'idée de stabiliser les vins vis-à-vis des risques de précipitations tartriques par électrodialyse est ancienne, des travaux ont été réalisés dans les années 70 par des équipes de plusieurs pays (Allemagne, Italie, Etats Unis, ex URSS). Le développement du procédé a pu aboutir grâce à l'adaptation de membranes aux traitements des vins et à la mise au point d'un test prédictif qui permet d'ajuster le traitement aux seuls besoins de la stabilisation et de piloter le fonctionnement des appareils (Escudier et al 1993., Moutounet et al 1994). Admis par l'OIV à l'Assemblée Générale tenue à Punta del Este en décembre 1995, le procédé est autorisé pour l'ensemble des vins des pays viticoles de la Communauté Européenne depuis le 1/08/2001. Actuellement on possède un recul correspondant aux traitements de plus de trois millions d'hl. Plusieurs installations, soit fixes, soit mobiles pour le traitement à façon, sont opérationnelles dans la plupart des grands pays viticoles.

Désormais, sans frein réglementaire et après un long cheminement semble-t-il incontournable pour l'adoption de nouvelles technologies par la filière vitivinicole dans le contexte actuel, on peut raisonnablement augurer du développement de cette technique de stabilisation tartrique en raison de ses atouts spécifiques. Ceux-ci ont été largement évoqués dans des publications et comptes rendus

d'essais. On rappellera simplement ici les principaux arguments. Le choix de l'électrodialyse a été fait pour privilégier les traitements physiques au détriment d'additifs afin de limiter les intrants. Le Stabilisateur Tartrique Membranaire, grâce à son système de contrôle-commande qui constitue la véritable innovation du procédé, n'élimine du vin que la quantité d'ions nécessaire et suffisante à l'obtention de la stabilité acquise dans l'absolu ; Ainsi chaque cuvée de vin est traitée spécifiquement en fonction de son degré d'instabilité déterminé par avance au moyen d'un test prédictif. Le procédé permet d'obtenir un niveau d'assurance qualité inaccessible par les technologies classiques. Il s'inscrit dans une démarche de certification des entreprises viticoles de plus en plus à l'ordre du jour. Le système contrôle-commande donne accès à la traçabilité des différentes opérations en regard de l'identité des vins traités.

Régulation du pH

Le niveau de pH des vins joue un rôle important sur ses caractéristiques organoleptiques ainsi que sur leur évolution ; les pH élevés favorisent les phénomènes d'oxydation et les développements microbiens. C'est pourquoi, dans ces circonstances, l'ajustement du pH peut présenter un grand intérêt pour une meilleure maîtrise de l'évolution des vins.

Les valeurs de pH jugées trop élevées ne sont, généralement pas dues à un déficit de la teneur en acides organiques mais plutôt à un excès de cations et surtout de potassium. Dans le contexte actuel de la réglementation en vigueur, l'acidification ou la désacidification est, en général, une opération difficile à maîtriser et la prédiction du pH résultant aléatoire. Compte tenu de l'équilibre de salification des acides organiques du vin, l'acidification doit viser à l'abaissement du pH et non de l'acidité titrable du vin comme l'a rapporté Usseglio-Tomasset (1989) ce qui revient à augmenter la proportion d'acides libres au détriment des formes salifiées. Les vins étant des solutions tampons, car ils renferment des acides faibles en présence de leurs sels de bases

fortes, l'effet acidifiant sera la conséquence d'une diminution de l'alcalinité des cendres et donc des cations formant des bases fortes. La désacidification pourra être obtenue par le maintien des cations de bases fortes et l'élimination des formes ionisées (anions) des acides organiques.

Les procédés électromembranaires permettent d'extraire des ions des solutions comme cela a été décrit plus haut au sujet de l'électrodialyse. La disponibilité de membranes bipolaires offrent d'autres possibilités de sélection des ions. On peut considérer qu'une membrane bipolaire est constituée d'un assemblage d'une membrane cationique et d'une membrane anionique. Le positionnement convenable des faces soit anioniques, soit cationiques dans un empilement interdit respectivement le transfert des cations ou des anions. Ainsi, l'association dans un empilement de membranes bipolaires avec des membranes cationiques conduit à l'exportation des cations et à la rétention des anions et entraîne, ainsi, la réduction du pH. L'incorporation de membranes anioniques à la place des cationiques permet l'opération inverse qui peut être exploitée pour la désacidification des vins.

Régulation du redox

Les substances chimiques ayant une affinité propre pour les électrons se comportent comme des agents réducteurs (capacité à céder des électrons) soit comme des agents oxydants (capacité à recevoir des électrons). Ce pouvoir oxydant ou réducteur est appelé potentiel d'oxydo-réduction ou redox. Cette mesure du potentiel électrique, exprimée en volts, d'une solution permet de prévoir le sens des réactions chimiques d'oxydoréduction. Plus ce potentiel est élevé plus la substance possède un pouvoir accru en tant qu'agent oxydant, à l'inverse plus le potentiel est bas plus l'espèce chimique est réductrice.

Une bonne part des voies d'évolution des produits alimentaires (processus d'altération, de dégradation ou au contraire de bonification) peut être interprétée par des mécanismes d'oxydoréduction dans lesquels l'oxygène dissous joue un rôle particulier. Tout système biologique ou toute denrée alimentaire peut exister à l'état réduit ou oxydé selon les conditions du milieu (pH, teneur en oxygène, concentration et état de transition des composés en solution) La valeur du potentiel d'oxydoréduction ou redox va donc être susceptible d'influencer l'évolution qualitative des produits

agroalimentaires. Il est bien établi que le niveau redox oriente le métabolisme des micro-organismes. Les conditions réductrices des fermentations peuvent favoriser l'apparition d'arômes défectueux (production de composés soufrés volatils) ou préserver les arômes d'intérêt technologiques (comme la mercapto-pentanone dans le cas des vins blancs de sauvignon) Les conditions oxydantes ont plutôt tendance à favoriser l'évolution des vins rouges durant l'élevage et la stabilisation de la matière colorante alors qui sont plutôt néfastes pour les vins accomplis. Dans la pratique œnologique pour induire ou amoindrir ces phénomènes on utilise le séjour en barriques (ainsi que la micro-oxygénation) ou l'emploi d'additifs à pouvoir réducteur comme les sulfites ou l'acide ascorbique.

L'idée de gérer ces différentes situations au moyen de procédés électrochimiques devrait déboucher sur des innovations d'intérêt pour l'œnologie.

Théoriquement, dans un milieu comme le vin en équilibre chimique sur le plan des échanges d'électrons entre espèces chimiques en solution (potentiel redox évoluant lentement ou fixe) l'application d'une tension aux électrodes judicieusement agencées peut induire des réactions d'électroréductions à la cathode (réactions électrochimiques donnant un ou plusieurs électrons à un composé afin de le réduire) et abaisser le potentiel redox ou bien des réactions d'électro-oxydations au sein de la solution anodique et augmenter le niveau redox.

Le titane, du fait de ses propriétés (résistance à la corrosion, bon conducteur, biocompatible, faible adhésion des matières organiques ...) se prête bien à son utilisation pour induire des modifications de l'équilibre redox. Il a fait l'objet de premières tentatives d'utilisation en œnologie pour générer de l'oxygène moléculaire in situ ; dans ce cas, une cuve en titane est reliée à la borne positive du générateur de courant (jouant le rôle d'anode) et la contre-électrode à la borne négative. Le calcul montre au rendement faradique près qu'un courant d'une dizaine de micro-ampère suffit à délivrer des quantités d'oxygène compatibles avec la micro-oxygénation des vins. Cependant à ces faibles niveaux d'intensité, l'importance des fuites de courant peuvent se révéler difficiles à maîtriser. On peut imaginer que l'opération inverse, c'est à dire l'électroréduction à la cathode, puisse être un moyen de désoxygénation des vins. La faisabilité reste toutefois à évaluer en conditions œnologiques, l'efficacité pouvant être contrariée par d'autres modifications qui pourraient s'avérer rédhibitoires.

Dans ces dispositifs mettant en œuvre le contact direct des produits avec les électrodes pour provoquer soit des oxydations soit des réductions il peut se produire l'oxydation à l'anode de l'espèce réduite à la cathode et vice versa. L'introduction dans le dispositif de membranes perméables aux seuls anions ou aux seuls cations permet d'éviter ces phénomènes ; la membrane a pour rôle de laisser passer le courant afin d'assurer la neutralité électrique des solutions réactionnelles tout en les séparant. L'électroréduction pourra être réalisée par la circulation du produit à traiter à la cathode associée à une membrane cationique qui empêche les anions de migrer vers l'anode et sont retenus dans le produit ; l'application d'une tension entre les deux électrodes entraînera dans ce cas un chute du redox, tandis que l'augmentation de celui-ci pouvant être obtenue par la circulation du produit à l'anode couplée à une membrane anionique.

La maîtrise de ces techniques d'électroréduction ou d'électro-oxydation avant qu'elles ne trouvent des applications en œnologie, passe par une étude plus approfondie des phénomènes redox des vins, en raison de la complexité chimique et compositionnelle des vins. Une meilleure connaissance des phénomènes redox liés à l'évolution des composés phénoliques et à l'expression aromatique des vins nous aidera peut être à mieux contrôler les réactions de détériorations qualitatives des vins et à parfaire leur évolution tout en évitant ou en réduisant de manière significative l'utilisation d'additifs.