

APPLICATION DE L'ELECTRODIALYSE A L'ELIMINATION DE CERTAINS COMPOSANTS DU JUS DE RAISIN ET DU VIN

ESSAIS DE LABORATOIRE

R. AUDINOS *, J.P. ROSON **, C. JOURET **

* Laboratoire de Chimie-Physique et Electrochimie
Université Paul Sabatier, 118, route de Narbonne, 31077 Toulouse

** Laboratoire de Technologie des Produits Végétaux
I.N.R.A. Centre de Recherches de Toulouse, Auzeville 31320 Castanet

L'électrodialyse est un procédé de séparation qui utilise la propriété de membranes à perméabilités sélective de laisser passer principalement soit les anions (on parle de membranes anioniques), soit les cations (membranes cationiques).

Le développement de cette technique au stade industriel a été favorisé par la mise au point de membranes artificielles dont les caractéristiques sont bien connues. Parmi les applications actuelles les plus courantes, citons le dessalement des eaux saumâtres et pour l'industrie alimentaire, la déminéralisation des lactosérums.

Des essais d'application de l'électrodialyse dans l'industrie vinicole ont été entrepris en Allemagne Fédérale (WUCHERPFENNIG, 1974 ; WUCHERPFENNIG et BRETTHAUER, 1975 ; WUCHERPFENNIG et MILLIES, 1979 a et b) et en U.R.S.S. (SCHPRITZMAN et GAVRILUK, 1975 ; OKONOV et *al.*, 1975), dans le but surtout de prévenir les précipitations tartriques. Nous avons cherché ici par des essais en laboratoire, à préciser le comportement de certains constituants des jus de raisin et des vins, acides et éléments minéraux principalement ; pour cela, nous avons opéré d'une part sur des solutions synthétiques, d'autre part sur un vin blanc.

DESCRIPTION DE L'ELECTRODIALYSE

Un électrodialyseur est constitué par plusieurs compartiments dans lesquels circulent les liquides à traiter, séparés les uns des autres par des membranes alternativement anioniques et cationiques (figure 1).

Sous l'influence d'un champ électrique, les anions A^- se déplacent vers la gauche et peuvent, s'ils sont par exemple dans le compartiment VI,

franchir la membrane anionique a_3 ; ils pénètrent dans le compartiment V, mais ne peuvent en sortir car ils sont arrêtés par la membrane cationique c_2 .

De même les cations C^+ , se déplaçant vers la droite peuvent quitter le compartiment VI en franchissant la membrane c_3 ; ils pénètrent dans le compartiment VII, mais ne peuvent le quitter car ils sont arrêtés par la membrane a_4 .

On voit alors que dans le compartiment VI ou compartiment de dilution, la concentration en anions et cations décroît alors qu'elle augmente dans les compartiments V et VII ou compartiments de concentration.

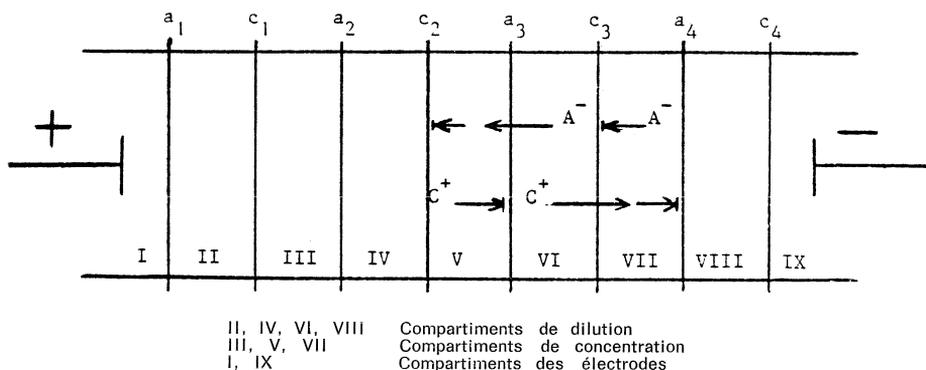


Fig. 1. — Schéma de fonctionnement d'un électrodialyseur

MODALITES EXPERIMENTALES

Cette technique a été mise en œuvre selon deux types de montage à recyclage total : dans l'un, les liquides (diluats et concentrats) passent en parallèle dans les différentes chambres ; dans l'autre, ils circulent en série dans tous les compartiments de même nature. Les volumes traités sont de l'ordre de 250 ml. (1)

Il y a dans tous les cas trois circuits : le circuit du diluat, le circuit du concentrat et le circuit de l'électrodat destiné à laver les électrodes (figures 2 et 3).

Les diluats et concentrats sont recyclés pendant une période de temps allant de 30 à 330 minutes. La température des solutions est maintenue constante (20 °C) par un bain thermostaté ; la différence de potentiel est fixée et l'intensité du courant est connue à tout moment.

(1) L'électrodialyseur utilisé a été réalisé au laboratoire ; il est constitué par plusieurs compartiments séparés par les membranes alternativement cationiques et anioniques selon un montage du type filtre presse. Les membranes sont fournies par Rhône Poulenc.

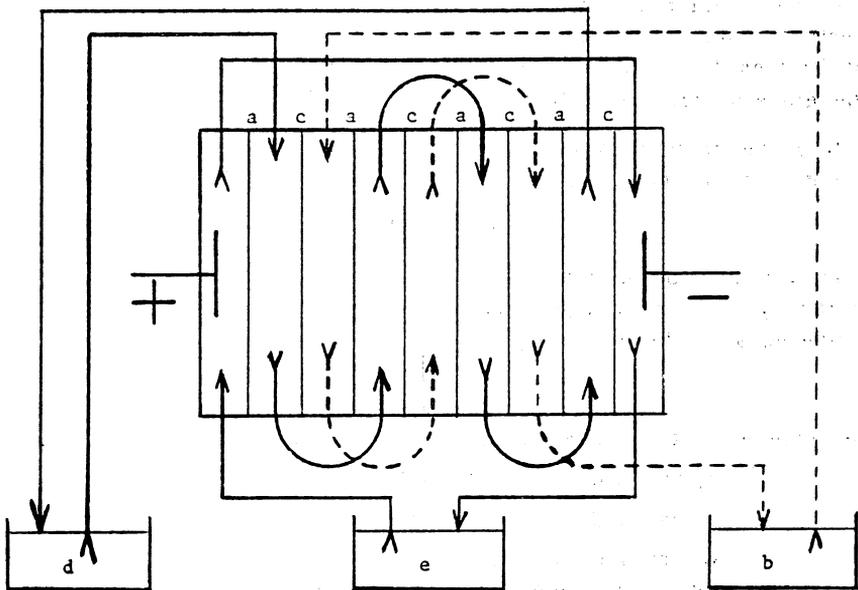


Fig. 2. — Circulation des liquides dans le montage en série
 d : diluat ; b : concentrat ; e : électrodat (destiné à laver les électrodes et à entraîner les produits de réaction).

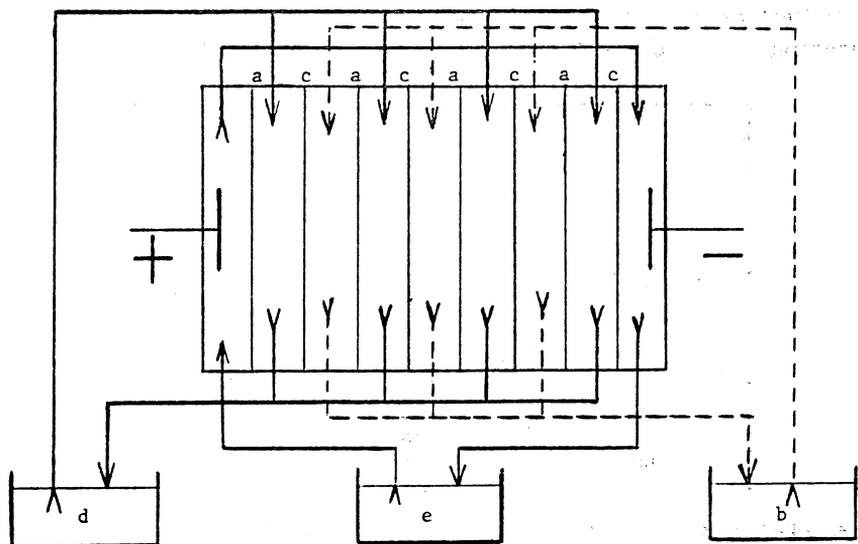


Fig. 3. — Circulation des liquides dans le montage en parallèle
 d : diluat ; b : concentrat ; e : électrodat

Le calcul du réacteur, la comparaison cinétique des deux dispositifs d'électrodialyse, l'étude des flux de matière en fonction des paramètres géométriques du réacteur et des caractéristiques du courant ont fait l'objet d'une étude séparée (AUDINOS et ROSON, 1978).

Nous ne rapportons ici que les résultats relatifs à l'évolution des concentrations au cours du traitement.

RESULTATS

La variation de la concentration d'un cation ou d'un anion dans un électrodialyseur à recyclage total peut s'exprimer en fonction du temps par une équation de la forme.

$$c = c_0 \exp (- wt)$$

dans laquelle c est la concentration en mole/l au bout du temps t

c_0 est la concentration initiale

t est la durée du traitement en minutes

w est une constante de vitesse qui dépend de la conductivité du milieu, du courant électrique et des caractéristiques géométriques de l'électrodialyseur (AUDINOS et ROSON, 1978) (w est exprimé en min^{-1}).

Le tracé des courbes $\lg_{10}c$ en fonction du temps (figures 4 et 5) montre que cette loi est vérifiée pour les trois acides étudiés, tartrique, malique et acétique et pour les éléments minéraux K^+ , Ca^{++} , Na^+ , Fe^{+++} dans tous les milieux synthétiques étudiés, et dans le vin lorsque les temps de traitement sont inférieurs à 100 minutes ; au-delà de ce temps, la concentration en ions est trop raréfiée et le flux de matière diminué.

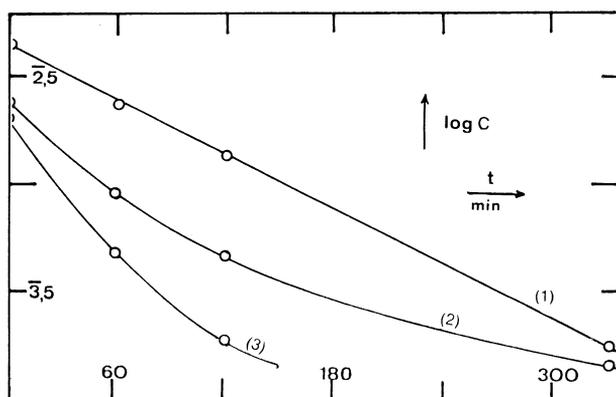


Fig. 4. — Evolution de la concentration en acide tartrique (moles/l) dans trois solutions synthétiques de composition suivante par litre :

- (1) acide tartrique 8 g, acide malique 8 g
- (2) acide tartrique 4 g, acide malique 8 g
- (3) Acide tartrique 3 g, potassium 1,46 g

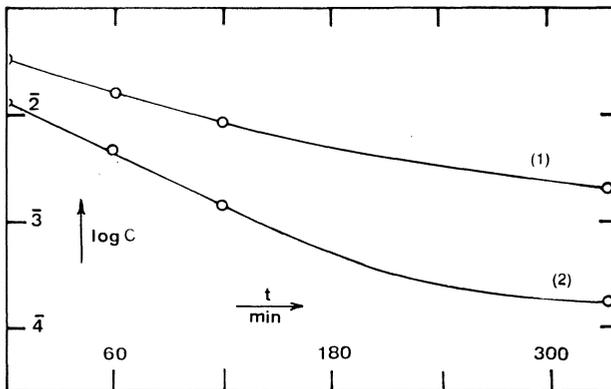


Fig. 5. — Evolution de la concentration (moles/l) en acide tartrique (courbe 1) et en potassium (courbe 2) dans la solution synthétique dont la composition initiale par litre est :

- acide tartrique 5,0 g
- potassium 0,490 g

Les valeurs des constantes de vitesse w ont été déduites des courbes ci-dessus.

Nous reproduisons dans le tableau I les valeurs de w pour certains composants placés d'une part dans la solution synthétique de composition suivante par litre : éthanol 10 p. 100 vol., acide tartrique 5 g, acide malique 5 g, acide acétique 0,5 g ; la solution est ajustée à pH 3,00 avec de la potasse ; d'autre part, dans un vin blanc de titre alcoométrique 10°3 et contenant par litre : acide tartrique 2,15 g, fer 10 mg, potassium 660 mg, calcium 90 mg et sodium 18 mg (vin blanc de Mauzac originaire de Gaillac, âgé de 6 mois).

TABLEAU I

Constantes de vitesse (10^3w) de différents constituants en solution synthétique et dans un vin blanc

	Solution synthétique	Vin blanc
Acide tartrique	11,96	4,90
Acide malique	9,48	—
Acide acétique	8,67	—
Potassium	17,44	12,49
Calcium	—	8,12
Sodium	—	9,20
Fer	—	7,73
Ethanol	0	0

L'ensemble des mesures effectuées conduit aux constatations suivantes :

1. — Extraction des acides

Pour les trois acides, la vitesse d'extraction décroît de l'acide tartrique à l'acide malique puis à l'acide acétique.

Les essais d'électrodialyse de solution d'acide seul à différentes concentrations et d'acides mélangés entre eux ou avec des sucres, glucose et fructose, montrent que

- un acide est extrait plus vite s'il est seul que s'il est en mélange ;
- la vitesse d'extraction est d'autant plus élevée que la concentration initiale est plus forte ; elle diminue quand la quantité d'ions se raréfie ;
- les vitesses de passage dans les mélanges sucrés sont inférieures à celles des mélanges alcoolisés ;
- l'extraction de l'acide paraît favorisée s'il est salifié (cas du tartrate neutre de potassium) ;
- l'extraction totale ou pratiquement totale est possible si le temps d'électrodialyse est suffisant.

2. — Extraction des cations

Par ordre de vitesse d'extraction décroissante, les éléments minéraux se classent de la façon suivante : K^+ , Na^+ , Ca^{++} , Fe^{+++} . Tous les cations et particulièrement le potassium sont extraits plus rapidement que l'acide tartrique, ce qui se traduit dans un premier temps par un abaissement du pH de la solution ou du vin.

Dans un milieu complexe, les cations passent également plus lentement que lorsqu'ils sont sous forme d'un seul sel en solution.

3. — Extraction des sucres et de l'éthanol

Glucose, fructose et éthanol ne sont pratiquement pas extraits lorsque la durée du traitement est inférieure à 100 minutes. Cependant, une légère diminution a été constatée au cours des essais les plus longs ; pour l'éthanol, cette perte est surtout imputable à une évaporation due au dispositif utilisé qui comportait une agitation des liquides et une régularisation thermique par immersion des récipients dans un bain thermo-régulé. Dans le cas des sucres, la diminution atteint 5 à 10 p. 100 à l'issue des temps d'électrodialyse les plus longs (330 minutes).

4. — Autres composés

D'autres contrôles effectués de façon non systématique sur le vin par suite de volumes insuffisants mis en œuvre montrent que l'anhydride

sulfureux, les acides aminés totaux sont également affectés par l'électrodialyse et passent aussi bien que les acides organiques.

5. — Extraction limitée

L'électrodialyse appliquée au vin peut se concevoir d'abord pour corriger les anomalies du milieu ; il s'agit alors d'extraire la proportion du ou des composés en excès susceptibles de provoquer des accidents de conservation.

Dans le tableau II, on a indiqué le temps en minutes du 1/10 de réaction, c'est-à-dire celui pour lequel le rapport $\frac{c}{c_0} = 0,90$, en ce qui concerne les principaux constituants du mélange synthétique et du vin blanc.

TABEAU II

Temps en minutes, nécessaire pour éliminer 10 p. 100 de la valeur initiale de diverses substances

	Solution synthétique	Vin blanc
Acide tartrique	9	22
Acide malique	11	—
Acide acétique	12	—
Potassium	6	8,4
Calcium	—	13
Sodium	—	12
Fer	—	17
Ethanol	∞	∞

Plus le constituant que l'on veut éliminer est difficile à extraire, plus la composition du vin sera perturbée puisque l'extraction d'un composé déterminé ne peut se faire isolément. Nous avons ainsi calculé (tableau III) le pourcentage d'élimination des autres constituants contrôlés quand la concentration du potassium est diminuée de 10 p. 100, c'est-à-dire au bout de 6 minutes dans le mélange synthétique et de 8,4 minutes dans le vin ; cette valeur est généralement suffisante pour assurer une stabilité des vins vis-à-vis des précipitations tartriques.

6. — Extraction maximale

Des essais d'électrodialyse prolongée montrent que l'on peut extraire du milieu pratiquement la totalité des acides et des éléments minéraux. On isole, ainsi, grossièrement dans les compartiments de dilution, soit les sucres si l'on opère sur un jus, soit les alcools accompagnés des esters,

et des aldéhydes (WUCHERPFENNIG et BRETTAUER, 1975 ; SCHPRITZMAN et GAVRILUK, 1975) si l'on part d'un vin.

Nous indiquons ci-après (tableau IV) la quantité résiduelle et le pourcentage d'extraction pour les constituants étudiés du mélange synthétique et du vin blanc, après des temps d'électrodialyse de 300 minutes et 390 minutes.

TABLEAU III

**Pourcentage d'élimination de différents constituants
quand on enlève 10 p. 100 de la teneur initiale de potassium**

	Solution synthétique	Vin blanc
Acide tartrique	7	4,1
Acide malique	5,5	—
Acide acétique	5	—
Potassium	10	10
Calcium	—	6,6
Sodium	—	7,4
Fer	—	6,3
Ethanol	0	0

TABLEAU IV

**Teneur résiduelle et pourcentage d'extraction après 330 minutes
pour la solution synthétique et 390 minutes pour le vin blanc**

	Solution synthétique		Vin blanc	
	Teneur résiduelle	pourcentage d'extraction	Teneur résiduelle	pourcentage d'extraction
Acide tartrique (g/l)	0,30	88	0	100
Acide malique (g/l)	0	100	—	—
Acide acétique (g/l)	0,07	83	—	—
Potassium (mg/l)	7	98	12,5	98
Calcium (mg/l)	—	—	4,5	95
Sodium (mg/l)	—	—	1,0	95
Fer (mg/l)	—	—	1,2	88
Ethanol (p. 100 vol.)	8,35	14	—	—

CONCLUSIONS

Ces premiers essais ont permis de préciser le comportement des principaux constituants du jus de raisin et du vin soumis à l'électrodialyse.

Ainsi, il a été vérifié, d'une part, que les sucres et l'éthanol sont peu ou pas affectés par le traitement,

d'autre part, que la concentration des acides et des cations présents dans le milieu évolue selon une loi exponentielle dans certaines conditions de durée et de concentration ; la quantité des constituants à extraire peut donc être déterminée avec précision en fonction de la solution, des paramètres électriques et des caractéristiques de l'appareil.

L'électrodialyse présente l'avantage, pour les industries alimentaires, de ne faire appel qu'à des phénomènes physiques relativement doux (champ électrique et perméabilité sélective des membranes) et de pouvoir apporter des corrections sans addition de produits étrangers. Elle peut y trouver des applications dans la mesure où des modifications recherchées dans la composition des milieux seront parfaitement maîtrisées.

Manuscrit reçu le 6 septembre 1979.

RÉSUMÉ

Des essais d'électrodialyse effectués en laboratoire sur des solutions synthétiques puis sur un vin blanc ont montré que la concentration c des principaux cations et anions du vin, évolue, en fonction du temps de traitement selon la loi générale : $c = c_0 \exp(-wt)$, dans laquelle w est une constante de vitesse qui dépend de la composition du milieu et des caractéristiques de l'appareillage. La connaissance de w , déterminée expérimentalement dans ces différents milieux permet de fixer les conditions de traitement correspondant à la correction voulue et de mieux contrôler la technique.

SUMMARY

Electrodialysis tests carried out in a laboratory on synthetic solutions and then on a white wine have shown that the concentration c of the principal cations and anions of wine, develop, depending on the time of treatment according to the general law : $c = c_0 \exp(-wt)$, in which w is a constant of speed which depends on the composition of the medium and the characteristics of the apparatus. The knowledge of w , determined experimentally in these different media permits the conditions of treatment corresponding to the correction desired to be fixed and a better control of the technique.

ZUSAMMENFASSUNG

Elektrodialyseversuche, die im Laboratorium an synthetischen Lösungen und anschliessend am Wein vorgenommen wurden, haben ergeben, dass die Konzentration c der hauptsächlichlichen Kationen und Anionen des Weines einer Entwicklung unterworfen sind entsprechend der Behandlungsdauer gemäss dem allgemeinen Gesetz : $c = c_0 \exp(-wt)$, in welchem W eine Geschwindigkeitskonstante ist, welche von der Milieuzusammensetzung und den Merkmalen der Apparatur abhängig ist. Die Kenntnis von w , welches durch Versuche innerhalb dieser diversen Milieus bestimmt worden ist, gestattet, die Behandlungsbedingungen festzulegen, welche der gewollten Korrektur entsprechen, sowie die bessere Kontrolle der Technik.

RESUMEN

Ensayos de electrodiálisis efectuados en el laboratorio con soluciones sintéticas y con una muestra de vino blanco demuestran que la concentración c de los cationes y aniones principales del vino, cambia en función del tiempo de tratamiento según la ley general :

$$c = c_0 \exp (-wt)$$

donde w es una constante de velocidad que depende de la composición del medio y de las características del equipo. El conocimiento de w , que se determina experimentalmente en distintos medios, permite fijar las condiciones de tratamiento para lograr la corrección deseada y un mejor control de la técnica.

RIASSUNTO

Prove di elettrodialisi effettuate in laboratorio, in soluzioni sintetiche poi in vino bianco, hanno mostrato che la concentrazione c dei maggiori cationi ed anioni del vino, si trasforma secondo il tempo di trattamento con la legge generale : $c = c^0 \exp (-wt)$ nella quale w è una costante di velocità che dipende dalla composizione del mezzo e dalle caratteristiche dell'apparecchiatura. La conoscenza di w determinata sperimentalmente in questi differenti mezzi, permette di fissare le condizioni di trattamento che corrispondono alla correzione desiderata e di controllare meglio la tecnica.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AUDINOS R. et ROSON J.P., 1978. Etudes de quelques paramètres de l'électrodialyse utilisée pour éliminer certains composants des vins et des jus de raisins. *1^{er} Congrès méditerranéen de génie chimique*, Barcelone (Espagne).
- OKONOV R.A., TOKHMAKHTCHI N.S., LOZOVIK G.I. et SALADZE K.M., 1975. Accroissement de la stabilité des vins de raisin par le traitement au moyen de l'électrodialyse. *Vinodelié i vinogradarstvo*, U.R.S.S., n° 7, 16-20.
- SCHPRITZMAN E.M. et GAVRILUK V.S., 1975. Régulation de l'acidité des vins par la méthode de l'électrodialyse. *Sadovod., Vinograd., Vinod.*, Moldavie, U.R.S.S., 30, n° 4, 25-28.
- WUCHERPFENNIG K., 1974. Possibilités d'utilisation de la technique de l'électrodialyse pour éviter le dépôt de tartre lors de la concentration du jus de raisin. *Séminaire de Technologie et des Industries des Boissons*, Badrenburg (R.F.A.).
- WUCHERPFENNIG K. et BRETTHAUER G., 1975. L'influence d'un traitement électrodialytique sur les substances aromatiques du vin. *Die Wein-Wissenschaft*, R.F.A., n° 2, 61-81.
- WUCHERPFENNIG K. et MILLIES K.D., 1976. De l'influence du traitement à l'électrodialyse appliquée pour stabiliser le bitartrate de potassium sur la concentration des aminoacides dans le vin. *Mitteilungen*, Autriche, N° 1, n° 13-26.

WUCHERPFENNIG K. et MILLIES K.D., 1976. L'influence du traitement par l'électrodialyse sur la teneur des vins en métaux lourds. *Weinberg und Keller*, R.F.A., n° 6, 241-256.