

# MAÎTRISE DE L'ACIDITÉ DES VINS ET DES PRÉCIPITATIONS TARTRIQUES : LE LOGICIEL MEXTAR®

## PREDICTION AND MASTERING OF WINE ACIDITY AND TARTARIC PRECIPITATIONS: THE MEXTAR® SOFTWARE TOOL

Audrey DEVATINE<sup>1, 2, \*</sup>, V. GERBAUD<sup>2</sup>, Nadine GABAS<sup>2</sup> et J. BLOUIN<sup>3</sup>

1 : Société Laffort-Œnologie, BP 17, 33015 BORDEAUX Cedex, France

2 : Laboratoire de Génie Chimique (UMR 5503), ENSIACET-INPT/UPS, BP 1301,

5 rue Paulin Talabot, 31106 Toulouse cedex 1, France

3 : Château Arche Robin, 33141 Villegouge, France

**Résumé :** Le logiciel MEXTAR® est un outil mathématique de prédiction de l'état physico-chimique d'un vin. En résolvant les équilibres physico-chimiques en solution, il simule les précipitations tartriques, la désacidification, l'acidification et la fermentation malolactique.

A partir de la mesure du pH, de l'acidité totale, du titre alcoométrique volumique, des dosages acide tartrique et potassium, le logiciel détermine diverses caractéristiques du vin avant et après simulation : pH, acidité totale, pouvoir tampon, sursaturation et températures de saturation vis-à-vis des sels tartriques, quantités de sels cristallisables pour obtenir une sursaturation ou une température de saturation désirée par l'utilisateur, masses de désacidifiant ou d'acidifiant nécessaires pour atteindre un pH ou une acidité totale désirée.

Une validation expérimentale appliquée à des vins des résultats de MEXTAR® est présentée.

**Summary :** The MEXTAR® software is a mathematical tool able to predict the physicochemical state of a wine. Solving rigorously physicochemical equilibria, including complexation ones, it enables to simulate various operations endured by a wine: tartaric precipitations, acid addition, acid removal, malolactic fermentation.

Using only classical chemical analytic determinations, namely, pH, total acidity, tartaric acid and potassium content, MEXTAR® computes the physicochemical state of a wine before and after the endured operation: pH and total acidity, tartaric salts supersaturation and the associated saturation temperature taking into account both the ionic activity coefficients and the complexed fraction of the involved ions, amount of tartaric salts that can be precipitated to obtain either a supersaturation chosen by the user at a given temperature or a chosen final saturation temperature, required amount of acidification or desacidification chemical substances to reach a chosen pH or total acidity. The article describes the theoretical background upon which MEXTAR® has been developed and details the computation procedures associated to the simulation of the operations described above. Iterative processes are used to determine the various parameters enounced above. They aim in particular at the verification of the electroneutrality of the sample. However, at first electroneutrality is rarely verified because the wine chemical analytical determination is never exhaustive. Therefore, we introduce the concept of «vinic acid» to compensate the negative ion deficit of usual wine chemical analytical determination. This «vinic acid» is describe as a diacid with a fixed second dissociation constant ( $pK_2 = 5$ ) and a first dissociation constant determined automatically by MEXTAR®. This enables MEXTAR® to simulate accurately experimental tartaric precipitations for several samples. Thanks to the predicting capacity of MEXTAR®, the correlation between the total polyphenol content (IPT) in red wines and the difficulty to stabilise high IPT wine with respect to tartaric salts is confirmed. Finally, malolactic fermentations are also well simulated. A validation of MEXTAR® for the acid addition or removal has yet to be done when reliable experimental data are available.

**Mots clés :** logiciel MEXTAR®, acidité, précipitations tartriques, désacidification, acidification

**Key words :** MEXTAR® Software, acidity, tartrate precipitations, deacidification, acidification

## INTRODUCTION

Le vin est une solution ionique complexe qui, dans les conditions normales de conservation, contient un excès de bitartrate de potassium (KHT) et/ou de tartrate de calcium (CaT), sels naturels de l'acide tartrique issu du moût de raisin (MAUJEAN *et al.*, 1985 ; USSEGLIO-TOMASSET *et al.*, 1992, PEYNAUD et BLOUIN, 2001). Si dans les vins rouges et à un degré moindre dans les vins blancs, le principal sel incriminé est le KHT, dans les vins de Champagne s'ajoute le risque de cristallisation du CaT.

De son élaboration à sa consommation, le vin se trouve dans un état métastable de sorte que des cristaux de KHT et/ou de CaT peuvent se déposer peu à peu dans les récipients vinaires. Dans tous les cas, le phénomène de cristallisation des sels tartriques est extrêmement lent et peut survenir plusieurs mois, voire plusieurs années après la vinification. C'est un accident redouté dans le commerce du vin car la présence de cristaux, en particulier dans les vins blancs en bouteilles, bien qu'elle soit sans aucun rapport avec la qualité, peut rebuter les consommateurs. Il est donc impératif de savoir apprécier le risque de cristallisation et, si ce risque existe, de prévoir, ensuite, les moyens de l'éliminer par des traitements adaptés dont on peut vérifier l'efficacité.

Dans cet article, nous utilisons la notion de sursaturation définie comme la grandeur qui permet de quantifier l'écart à l'équilibre liquide - solide. Ainsi, une solution est dite sursaturée si elle contient un excès de sel par rapport à l'état de saturation représenté par l'équilibre liquide - solide.

Tester rapidement et efficacement la stabilité des vins vis-à-vis de la cristallisation des sels tartriques est important afin de juger de la nécessité et de l'intensité d'un traitement stabilisant ou d'apprécier l'efficacité d'un traitement employé. Or, les professionnels du vin ont depuis longtemps remarqué que certains vins ne donnent jamais de cristaux alors que certains tests de stabilité les prédisent instables. Trois explications sont possibles. La première explication est due au caractère métastable des solutions sursaturées (RHEIN et NERADT, 1979 ; MAUJEAN *et al.*, 1985 ; RODRIGUEZ-CLEMENTE et CORREA-GORROSPE, 1988 *et al.* ; GERBAUD, 1996) qui ne donnent pas de cristaux même après une longue période. En outre, ce caractère métastable est accentué dans les vins, en particulier les rouges, par la présence de macromolécules jouant le rôle de « colloïdes protecteurs » (BERG et KEEFER, 1958 ; MAUJEAN *et al.*, 1985 ; MAUJEAN *et al.*, 1986 ; LUBBERS *et al.*, 1993 ; MOINE et DUBOURDIEU, 1995 ; GERBAUD *et al.*, 1997). La deuxième explication provient d'une majoration du risque de cris-

tallisation à cause d'une surestimation de la sursaturation lorsque les coefficients d'activité des ions ne sont pas pris en compte (GERBAUD, 1996). Cela a souvent été le cas jusqu'à présent en œnologie, notamment avec l'utilisation du produit de concentration (CP) pour évaluer le risque de cristallisation (BERG et KEEFER, 1958 ; BERG et AKIYOSHI, 1971). Enfin, la troisième cause probable de surévaluation de la sursaturation, peut provenir de l'absence de prise en compte de la complexation d'une partie des ions calcium, potassium, tartrate (TH<sup>-</sup>) et bitartrate (T<sup>2-</sup>) ces ions complexés étant alors indisponibles pour la cristallisation du KHT (Mc KINNON *et al.*, 1994 ; VENTEMILLAS-VERDAGUER et RODRIGUEZ-CLEMENTE, 1990 ; GERBAUD, 1996).

Dans cet article, nous présentons MEXTAR® (Mesure de l'EXcès de TARtre), logiciel de calcul de la stabilité des vins destiné aux professionnels de l'œnologie. Il permet de simuler non seulement les précipitations tartriques en résolvant l'ensemble des équilibres physico-chimiques en solution y compris les équilibres de complexation mais aussi les opérations courantes effectuées lors de l'élaboration d'un vin, telles que la désacidification, l'acidification et la fermentation malolactique.

À partir de déterminations analytiques classiques telles que le pH, l'acidité totale, le titre alcoométrique volumique, le dosage de l'acide tartrique et du potassium, le logiciel permet de déterminer diverses caractéristiques du vin :

- Les rapports de sursaturation vis-à-vis du KHT et du CaT. Ces valeurs prennent en compte à la fois l'activité ionique et les complexes du potassium et du calcium,

- Les températures de saturation vis-à-vis de KHT et CaT,  $T_{\text{sat}}^{\text{KHT}}$  et  $T_{\text{sat}}^{\text{CaT}}$

- Les quantités de KHT et/ou de CaT cristallisables jusqu'à l'obtention du rapport de sursaturation désiré (ou de la  $T_{\text{sat}}$  désirée) par l'utilisateur à une température donnée,

- Le pH, l'acidité totale (AT) ainsi que le pouvoir tampon (PT) en fonction des teneurs en anions et en cations,

- Les masses de désacidifiant ou d'acidifiant nécessaires pour atteindre un pH ou une acidité totale désirée.

Nous présentons dans un premier temps quelques notions théoriques relatives à la thermodynamique des solutions d'électrolytes et à la précipitation des sels en solution, puis nous détaillons les diverses séquences

de calcul de MEXTAR®. La dernière partie concerne la validation des résultats obtenus avec MEXTAR®.

## NOTIONS THÉORIQUES

### I - ACTIVITÉ ET COEFFICIENT D'ACTIVITÉ

MULLIN et SÖHNEL (1977) ont montré qu'il est préférable, pour les solutions d'électrolytes, de définir la concentration par rapport à la masse de solvant plutôt que par rapport au volume de la solution. Les concentrations des espèces sont alors exprimées en molalité notée  $m$  (moles par kg de solvant). En outre, cette grandeur est indépendante de la température, contrairement à la molarité  $C$  (mol/l de solution) qui fait intervenir la masse volumique de la solution.

Dans l'échelle des molalités, l'activité d'une espèce  $i$ ,  $a_i$ , est égale au produit du coefficient d'activité,  $\gamma_i$ , et de la molalité,  $m_i$  :

$$a_i = \gamma_i m_i \quad (1)$$

Le coefficient d'activité  $\gamma_i$  traduit la non idéalité d'une solution à cause de l'existence d'interactions entre les constituants de la solution. Aux interactions de faible portée (de type Van der Waals), qui concernent les particules dans le voisinage immédiat de l'ion, s'ajoute la force d'attraction entre ions qui agit à des distances beaucoup plus importantes. De surcroît, les ions interagissent avec les molécules de solvant. Plus la solution est concentrée en électrolytes, ce qui correspond à une force ionique élevée, moins ces interactions peuvent être négligées.

En solution, un ion n'est jamais isolé car il est toujours associé à un contre-ion. Ainsi, le terme de coefficient d'activité  $\gamma_i$  d'un ion  $i$  est impropre et l'on doit parler de coefficient d'activité moyen d'une espèce en solution,  $\gamma_{\pm}$ . Le modèle de Debye et Hückel permet d'évaluer la valeur de  $\gamma_{\pm}$  à l'aide d'une expression semi-empirique (ZEMAITIS *et al.*, 1986). La loi dite « limite » de Debye et Hückel s'applique à des électrolytes parfaitement dissociés contenus en solution dont la force ionique ( $I$ ) est inférieure à 0,001 mol/kg de solvant. La loi « étendue » de Debye et Hückel est valable pour des valeurs de la force ionique inférieures à 0,1 mol/kg de solvant. La force ionique des vins quantifie la teneur en ions ; dans les vins, elle est généralement comprise entre 0,02 et 0,06 mol/kg de solvant (BERG et KEEFER, 1958). C'est donc la loi étendue de Debye-Hückel qui doit être utilisée pour calculer les coefficients d'activité moyens des sels  $\gamma_{\pm}$  dans les vins. Dans l'échelle des molalités, elle s'écrit :

$$\log \gamma_{\pm} = -A_{DH} z_+ |z_-| \frac{\sqrt{I}}{1 + B_{DH} \alpha \sqrt{I}} + C_{DH} I \quad (2)$$

$$\text{avec } A_{DH} = \frac{1}{4 \pi \ln 10} \left( \frac{e}{\sqrt{\epsilon k_B (T + 273,15)}} \right)^3 \sqrt{\frac{\rho_0 N_A}{2}} \quad (3)$$

$$B_{DH} = \sqrt{\frac{2 e^2 N_A \rho_0}{\epsilon k_B (T + 273,15)}} \quad (4)$$

$$C_{DH} = 0,055$$

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 \quad (5)$$

où  $I$  est la force ionique (mol/kg de solvant),

$z_i$  est la charge d'un ion  $i$ ,

$z_+$  est la charge des ions positifs,

$z_-$  est la charge des ions négatifs,

$N_A$  est le nombre d'Avogadro  
(= 6,022136.10<sup>23</sup> mol<sup>-1</sup>),

$k_B$  est la constante de Boltzmann  
(= 1,380658.10<sup>-23</sup> J/K),

$e$  est la charge de l'électron (= 1,602177.10<sup>-19</sup> C),

$\epsilon$  est la constante diélectrique du solvant (F/m),

$\epsilon_r$  est la constante diélectrique relative du solvant ( $\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$ ),

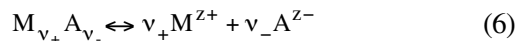
$\epsilon_0$  est la permittivité du vide (= 8,854187.10<sup>-12</sup> F/m),

$\rho$  est la masse volumique du solvant (kg/m<sup>3</sup>),

$\alpha$  est la distance la plus courte d'approche du cation hydraté (Å) (4 Å pour les cations potassium et calcium et 5 Å pour l'ion hydrogène),

$T$  est la température (°C).

Si on considère l'équilibre suivant :



où  $v_+$  et  $v_-$  sont respectivement les nombres d'ions positifs et négatifs,

Il existe une relation entre les coefficients d'activité ioniques ( $\gamma_{M^{z_+}}$  et  $\gamma_{A^{z_-}}$ ) et le coefficient d'activité moyen ( $\gamma_{\pm, M_{v_+} A_{v_-}}$ ) :

$$\gamma_{M^{z_+}}^{v_+} \text{ et } \gamma_{A^{z_-}}^{v_-} \text{ et } \gamma_{\pm, M_{v_+} A_{v_-}} \text{ et } \gamma_{A^{z_-}} \quad (8)$$

avec  $v = v_+$  et  $v_-$

La prise en compte de ces coefficients dans les calculs de la répartition des espèces ioniques est récente dans le domaine de l'œnologie. Or, la correction est

importante puisque la valeur de  $\gamma_{\pm}$  est voisine de 0,8 dans la gamme de force ionique rencontrée dans le vin (GERBAUD, 1996).  $\gamma_{\pm}$  est généralement considéré à tort égal à 1, ce qui suppose que le vin est une solution idéale.

## II - ÉLECTRONEUTRALITÉ ET pH

Comme toute solution liquide, le vin est une solution électriquement neutre. L'équation d'électroneutralité stipule qu'il y a autant d'ions positifs, les cations, que d'ions négatifs, les anions. Du fait de l'apparition et de la transformation d'un certain nombre d'acides lors de la fermentation alcoolique, le vin est une solution acide plus complexe que le moût et son pH est compris entre 2,8 et 4,2. Le pH intervient dans l'équation d'électroneutralité par l'intermédiaire des ions hydrogènes  $H^+$  auxquels il est relié par la formule suivante :

$$pH = -\log a_{H^+} = -\log (m_{H^+} \gamma_{H^+}) \quad (9)$$

Cette équation fait intervenir le coefficient d'activité ionique de  $H^+$ ,  $\gamma_{H^+}$ . L'utilisation d'une convention est nécessaire pour relier ce coefficient d'activité au coefficient d'activité moyen d'un sel. En particulier, il existe la convention de MacInnes selon laquelle le coefficient d'activité de l'ion  $Cl^-$  dans une solution est égal au coefficient moyen de chlorure de potassium KCl dans une solution de même force ionique et de même solvant (HARVIE *et al.*, 1984 ; DENBIGH, 1981). On définit alors n'importe quel coefficient d'activité ionique à l'aide de cette convention. Par exemple, le coefficient d'activité ionique de  $H^+$  qui sert à calculer le pH s'exprime à l'aide de l'équation suivante :

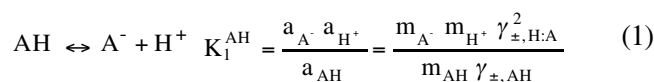
$$\gamma_{H^+, \text{McInnes}} = \gamma_{H^+} \frac{\gamma_{Cl^-}}{\gamma_{\pm, KCl}} = \frac{\gamma_{\pm, HCl}^2}{\gamma_{\pm, KCl}} \quad (10)$$

L'équation (9) est la vraie définition du pH, qui n'est donc pas égal à  $\log (M_{H^+})$ . Les valeurs  $\gamma_{H^+}$ , McInnes peuvent être très différentes puisqu'elles dépendent de la force ionique de la solution. Dans le vin, ne pas prendre en compte  $\gamma_{H^+}$ , McInnes peut conduire à une erreur de calcul du pH de 0,15 unité et de la molalité en ions  $H^+$  de 30 p. cent.

## III - ÉQUILIBRES DE DISSOCIATION DES ACIDES

Le vin contient de nombreux acides organiques partiellement dissociés. Les molalités des espèces ioniques se déduisent des équations de dissociation des acides de la forme de l'équation (6).

Pour un monoacide, AH (par exemple les acides lactique, acétique, galacturonique, glucuronique, gluconique...), l'équation de dissociation s'écrit :

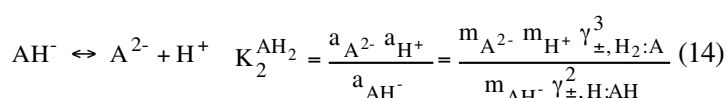
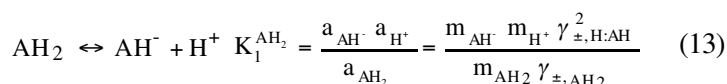


$$\gamma_{\pm, AH} = 1 \text{ avec} \\ (\text{par convention pour une espèce neutre}) \quad (12)$$

où H:A est un électrolyte 1-1,

$K_1$  est la 1<sup>ère</sup> constante de dissociation.

Un diacide,  $AH_2$  (par exemple les acides tartrique, malique...), se dissocie comme suit :



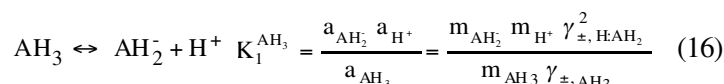
$$\text{avec } \gamma_{\pm, AH_2} = 1 \\ (\text{par convention pour une espèce neutre}) \quad (15)$$

où H:AH et  $H_2:A$

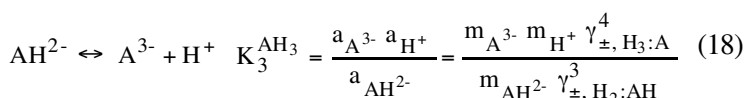
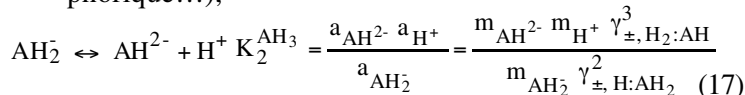
sont respectivement des électrolytes 1-1 et 2-1,

$K_1$  et  $K_2$  sont les 1<sup>e</sup> et 2<sup>e</sup> constantes de dissociation.

Pour un triacide,  $AH_3$  (par exemple les acides citrique, phos-



phorique...),



on a :

$$\text{avec } \gamma_{\pm, AH_3} = 1 \\ (\text{par convention pour une espèce neutre}) \quad (19)$$

où H:AH<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>:AH et H<sub>3</sub>:A sont respectivement des électrolytes 1-1, 2-1 et 3-1,

$K_1$ ,  $K_2$  et  $K_3$  sont les 1<sup>e</sup>, 2<sup>e</sup> et 3<sup>e</sup> constantes de dissociation.

IV - SURSATURATION

À une température et une pression données, lorsqu'une solution est saturée en électrolyte  $M_{v+}A_{v-}$ , la phase solide est en équilibre avec la solution qui contient les ions  $M^{z+}$  et  $A^{z-}$ . L'équilibre de dissociation est donné par l'équation (6). En appliquant l'égalité des potentiels chimiques, on démontre qu'à la température et à la pression considérées, le produit de solubilité de l'électrolyte dans le solvant considéré, noté  $K_{ST}$ , est une constante, contrairement à la solubilité (par exemple en g/L) qui varie notamment avec la teneur en ions de la solution. Le produit de solubilité est défini par l'équation suivante :

$$K_{ST} = a_{M^{z+}}^{v+} a_{A^{z-}}^{v-} = m_{M^{z+}}^{v+} m_{A^{z-}}^{v-} \gamma_{\pm, M_{v+}A_{v-}}^{v+ + v-}$$

$$S = \left( \frac{K_v}{K_{ST}} \right)^{\frac{1}{v}}$$

$$(20) K_v = a_{+}^{v+} a_{-}^{v-}$$

Lorsque la solution saturée est amenée à une température inférieure à sa température d'équilibre, on dit qu'elle est sursaturée (cas où la solubilité augmente lorsque la température croît). Le rapport de sursaturation (S) quantifie l'écart à l'équilibre liquide - solide :

$$K_v = m_{Ca^{2+}} m_{T^{2-}} \gamma_{\pm, CaT}^2$$

(21)

avec (22)

où + et - sont les indices se rapportant aux ions positifs et négatifs.

avec pour KHT,  
pour CaT.

Le test de stabilité d'un vin, vis-à-vis du KHT ou du CaT, consiste à évaluer le produit des activités  $K_v$  et de le comparer à la valeur du produit de solubilité du sel tartrique considéré dans la solution hydroalcoolique de même degré alcoolique que le vin à la même température et pression ( $K_{ST}$ ). Lorsque  $K_v \leq K_{ST}$ ,  $S \leq 1$  et le vin est thermodynamiquement stable à la température considérée. Sinon, il peut présenter un risque de cristallisation. Plus la valeur du rapport de sursaturation S est importante, plus la probabilité d'apparition des cristaux est grande. Des vins ayant des saturations proches de l'unité peuvent rester dans un état métastable, c'est-à-dire sans donner de cristaux pendant une période relativement longue à cause de la présence d'inhibiteurs de cristallisation dans les vins (GERBAUD *et al.*, 1997).

C'est pourquoi, on choisit souvent une valeur limite de la sursaturation au-delà de laquelle le risque de cristallisation est suffisamment grand pour justifier un traitement. La température à laquelle  $S = 1$  est appelée température de saturation.

La figure 1 illustre la relation entre les notions de sursaturation et de température de saturation. Un vin est considéré stable lorsque sa température est supérieure à sa température de saturation.

DESCRIPTION DES CALCULS

I - GESTION DES IONS NON DOSÉS

La résolution rigoureuse des équilibres chimiques existant dans le vin nécessite la connaissance exhaustive et exacte de tous les ions présents dans le vin. Toutefois, pour des raisons évidentes liées à l'impossibilité matérielle de tout doser et aux incertitudes analytiques inhérentes aux dosages, on ne dispose que de bilans ioniques incomplets et imprécis. Il est cependant possible d'effectuer des calculs techniquement corrects en faisant appel au concept d'acide « vinique ».

Classiquement, les dosages effectués sont ceux du potassium  $K^+$ , qui représente 80 à 90 p. cent de l'ensemble des cations (calcium  $Ca^{2+}$ , magnésium  $Mg^{2+}$ , sodium  $Na^+$ , ferrique  $Fe^{3+}$ ...), et des acides tartrique  $TH_2$  et malique  $MH_2$ , sachant que le vin contient 30 à 40 acides organiques dont une dizaine peuvent jouer un rôle significatif dans l'acidité (acides citrique, acétique, lactique, succinique, pyruvique, galacturonique, glucuronique, gluconique). Le plus souvent, les anions minéraux (ions chlorures  $Cl^-$ , sulfates  $SO_4^{2-}$ , phosphates  $PO_4^{2-}$ ), qui sont les bases conjuguées d'acides forts entièrement dissociés au pH du vin ( $PO_4^{2-}$

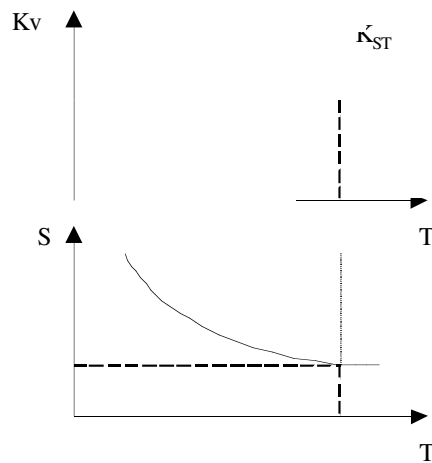


Fig. 1 - Correspondance entre les notions de sursaturation et de température de saturation

Correlation between supersaturation and saturation temperature

excepté), ne sont pas dosés ; leur quantité totale moyenne est du même ordre de grandeur que celle des cations autres que le potassium. Enfin, le dosage du SO<sub>2</sub> est fréquent lors de bilans œnologiques et sa teneur est souvent inférieure à 2 mmol/l, mais peut aller jusqu'à 4 mmol/l.

Toutes les espèces citées précédemment peuvent être introduites en tant que données initiales du pro-

gramme, sachant que les données analytiques à fournir obligatoirement sont le titre alcoométrique, le pH, l'acidité totale et les dosages de l'acide tartrique total TH<sub>2</sub> et du potassium K<sub>+</sub>. Les acides aminés, les phénols et les acides gras ayant une faible contribution sur l'acidité totale du vin et n'étant pas dosés en routine, ils ne figurent pas parmi les paramètres d'entrée du programme.

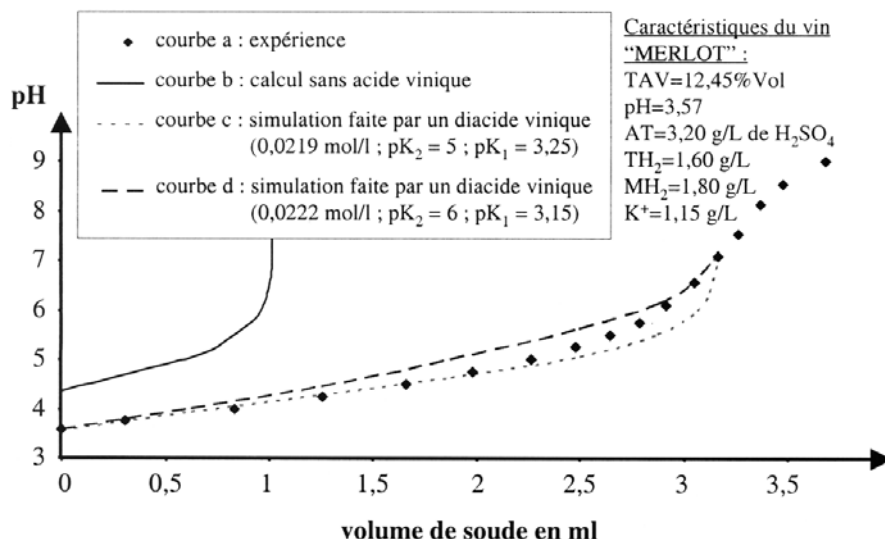


Fig. 2 - Courbe de neutralisation d'un vin par la soude.

Comparaison entre la courbe expérimentale et les courbes calculées sans « acide vinique » et avec.

Wine neutralisation curve with soda. Comparison between experimental data and simulated curves computed with or without a pseudo-acid, so-called «vinic acid», introduced to compensate the frequently observed acid deficiency of wine chemical analysis

TABLEAU I

Importance des diverses espèces chimiques pour les calculs de MEXTAR®

(précipitations tartriques, calcul du pH – AT – pouvoir tampon, acidification, désacidification, fermentation malolactique)

Requirements of several chemical species for the calculations performed by MEXTAR®

(tartaric salt precipitation, computation of pH, total acidity, acid addition, acid removal, malolactic fermentation)

Espèces	Vin rouge	Vin blanc		Obligation de cette donnée dans MEXTAR®
		Sec	Liquoreux	
Acide tartrique	+++	+++	+++	indispensable
Acide malique	+	+++	+++	facultative
Acide citrique	-	-	+	facultative
Acide lactique	++	+	+	facultative
Acide acétique	+	+	+	facultative
Acide gluconique	-	-	+++	facultative
Acide succinique	+	+	+	facultative
Acide pyruvique	+	+	+	facultative
K <sup>+</sup>	+++	+++	+++	indispensable
Ca <sub>2</sub> <sup>+</sup>	+	+	+	indispensable pour S(CaT)
Mg <sub>2</sub> <sup>+</sup>	+	+	+	facultative
Na <sup>+</sup>	-	-	-	facultative
SO <sub>2</sub>	+	+	+	facultative
PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-	-	+	facultative

+++ très important ; ++ moyennement important ; + important ; - négligeable

En règle générale, on observe de grandes différences entre le pH et l'acidité totale du vin calculé à partir des mesures expérimentales de  $TH_2$  et  $K_+$ . C'est pourquoi on constate un grand écart entre la courbe de neutralisation expérimentale du vin et celle calculée avec ces seules données (figure 2, courbes a et b). Ce résultat provient d'un déficit en anions dans le vin simulé dû à un manque de données analytiques sur les acides.

L'évolution du pH du vin lors de la neutralisation par la soude est essentiellement due aux diacides. On introduit alors dans les calculs du programme un diacide fictif, appelé acide vinique ( $VH_2$ ), qui constitue un acide équivalent à l'ensemble des acides et bases non dosés. Pour pouvoir simuler au mieux la courbe expérimentale de neutralisation, les caractéristiques de l'acide vinique correspondant à un vin sont déterminées à partir du pH mesuré et de l'acidité totale mesurée. Le calcul de la molalité de toutes les espèces ( $VH_2$ ,  $VH^-$ ,  $V^{2-}$ ) est effectué de façon à satisfaire l'électroneutralité de la solution. Il est réalisé à la température de mesure du pH et de l'acidité totale mesurés.

Le système d'équation ayant un seul degré de liberté, on calcule le  $pK_1$  de l'acide vinique tandis que le  $pK_2$  de l'acide vinique est fixé à partir de simulations effectuées sur un grand nombre de vins dans la plage de valeurs des  $pK_2$  des acides non dosés (entre 5 et 6). Comme le montre la figure 2 (courbes c et d comparées à la courbe a, la valeur  $pK_2 = 5$  est préférable à  $pK_2 = 6$ ). De plus, on remarque sur la figure 2 que la courbe a de neutralisation expérimentale et la courbe simulée c ( $pK_2 = 5$ ) se superposent dans la zone de pH inférieure à 5, zone dans laquelle se situe le pH des vins.

De façon évidente, plus l'analyse chimique d'un vin est incomplète, plus la correction est importante, et donc plus la concentration en acide vinique est élevée. Remarquons que cette procédure corrective est pertinente parce que les acides organiques manquants compensés par l'acide vinique sont relativement mineurs par rapport à  $TH_2$  et  $MH_2$  et ont des valeurs de constantes de dissociation  $pK_i$  du même ordre de grandeur. Dans tous les cas, le calcul correctif n'est qu'un palliatif aux carences analytiques et une analyse la plus fine possible est préconisée.

L'importance des différentes espèces qui influent sur les propriétés acido-basiques du vin varie suivant le type de vin : rouge, blanc sec ou blanc liquoreux. Le tableau I indique que la mesure des quantités d'acide tartrique et de potassium est indispensable. Pour les vins rouges, il faut ajouter l'acide lactique, produit de la fermentation malolactique. Pour les vins blancs n'ayant pas opéré leur fermentation malolactique, il

faut prendre en compte l'acide malique. Il faut y ajouter l'acide gluconique pour les liquoreux.

## II - CALCUL DU pH, DU RAPPORT DE SURSATURATION, DES MOLALITÉS, DE L'ACIDITÉ TOTALE ET DU POUVOIR TAMPON

$$PT = \frac{20}{pH_1 - pH_0}$$

Après avoir déterminé l'acide vinique d'un vin donné, on calcule le pH, le rapport de sursaturation et les molalités de toutes les espèces selon une double procédure itérative sur la force ionique et la molalité en ions  $H^+$  directement liée au pH. Le programme permet aussi de déduire l'acidité totale d'une boucle de calcul qui simule l'ajout de soude jusqu'à obtenir un pH égal à 7, conformément à la définition de l'acidité totale. Le pouvoir tampon du vin (PT) est déterminé à partir de l'équation suivante :

(23)

où PT est le pouvoir tampon en méq/l/unité de pH

$pH_1$  est le pH du vin neutralisé avec 20 méq/l de soude N/10

$pH_0$  est le pH initial du vin.

Les températures de saturation  $T_{sat}^{KHT}$  et  $T_{sat}^{CaT}$  sont obtenues par itération sur la température jusqu'à ce que les rapports de sursaturation respectifs soient égaux à 1.

## III - OPÉRATIONS SIMULÉES

### 1) Les précipitations tartriques

Les quantités de sels tartriques susceptibles de cristalliser sont estimées à une température  $T$  donnée soit jusqu'à l'obtention des rapports de sursaturation  $S(KHT)$  et  $S(CaT)$  souhaités soit jusqu'à l'obtention de  $T_{sat}^{KHT}$  et  $T_{sat}^{CaT}$  désirées. MEXTAR® simule en premier lieu la précipitation de KHT puis celle de CaT, car si le vin est sursaturé vis-à-vis des deux sels, le rapport de sursaturation vis-à-vis de KHT augmente beaucoup plus rapidement avec la diminution de la température que celui vis-à-vis de CaT. Cette double précipitation réduisant la quantité d'acide tartrique, elle peut naturellement se traduire par une sursaturation finale par rapport au KHT (ou une  $T_{sat}^{KHT}$  finale) inférieure à celle souhaitée. La masse de KHT précipitable est la masse de KHT à précipiter pour obtenir un rapport de sursaturation (ou une  $T_{sat}^{KHT}$ ) égal à celui désiré. Une fois la cristallisation de KHT simulée, MEXTAR® calcule le rapport de sursaturation  $S(CaT)$  ou la  $T_{sat}^{CaT}$  et simule la précipitation du CaT s'il y a lieu.

**TABLEAU II**  
**Données analytiques des vins étudiés**  
**Chemical analysis data of the wines studied**

Vins		Données analytiques				
		TAV (% vol)	pH	AT (g/l de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	TH <sub>2</sub> (g/l)	K <sup>+</sup> (g/l)
Rouge	R 1	12,00	3,56	3,30	2,2	1,060
	R 2	11,90	3,64	3,10	2,0	1,100
	R 3	12,60	3,72	3,10	2,0	1,220
	R 4	13,95	3,64	3,30	2,2	0,960
	R 5	12,55	3,77	3,00	2,0	1,240
	R 6	12,45	3,77	3,10	1,8	1,280
	R 7	13,15	3,62	3,90	1,8	1,120
	R 8	12,75	3,57	3,20	2,0	1,150
Blanc	B 1	13,70	3,49	4,70	1,4	1,300
	B 2	14,55	3,81	4,30	1,2	2,080
	B 3	14,00	3,32	4,10	2,3	0,730
	B 4	15,40	3,44	3,30	1,7	0,930
	B 5	13,15	3,63	2,70	1,7	0,920
	B 6	11,90	3,34	3,70	2,2	0,740
	B 7	11,00	3,36	3,70	2,2	0,810
	B 8	11,60	3,52	4,70	1,3	0,960
	B 9	11,20	3,28	4,00	2,0	0,780
Rosé	Ro 1	12,60	3,29	3,60	2,1	0,630
	Ro 2	13,05	3,36	3,70	2,0	0,840

**TABLEAU IV**  
**Comparaison entre  $T_{\text{sat}}^{\text{KHT}}$  mesurée à l'aide du STABISAT<sup>®</sup> et  $T_{\text{sat}}^{\text{KHT}}$  calculée à l'aide de MEXTAR<sup>®</sup>**  
**Comparison between experimental  $T_{\text{sat}}^{\text{KHT}}$  measured by the STABISAT<sup>®</sup> and  $T_{\text{sat}}^{\text{KHT}}$  predicted by MEXTAR<sup>®</sup>**

Vins	$T_{\text{sat}}^{\text{KHT}}$ mesurée avec le STABISAT <sup>®</sup>	$T_{\text{sat}}^{\text{KHT}}$ calculée avec MEXTAR <sup>®</sup>	$T_{\text{sat}}^{\text{KHT}}$ calculée - $T_{\text{sat}}^{\text{KHT}}$ mesurée
R 1	22,7	24,3	+ 1,6
R 2	19,9	23,6	+ 3,7
R 3	20,8	25,0	+ 4,2
R 4	22,1	24,3	+ 2,2
R 5	19,7	25,2	+ 5,5
R 6	20,8	24,1	+ 3,3
R 7	18,7	23,1	+ 4,4
R 8	22,3	24,4	+ 2,1
B 1	19,7	21,1	+ 1,4
B 2	>25,0	23,5	> 1,5
B 3	18,7	20,6	+ 1,9
B 4	18,8	20,4	+ 1,6
B 5	19,5	20,6	+ 1,1
B 6	16,1	19,6	+ 3,5
B 7	17,0	19,9	+ 2,9
B 8	16,9	16,4	- 0,5
B 9	16,8	17,7	+ 0,9
Ro 1	14,9	17,3	+ 2,4
Ro 2	19,2	20,3	+ 1,1



**TABLEAU III**  
**Effet de l'incertitude des mesures analytiques sur le calcul de  $T_{sat}^{KHT}$**   
**Impact of chemical analysis experimental errors on the prediction of the KHT saturation temperature  $T_{sat}^{KHT}$**

MEXTAR	Calcul des températures de saturation en fonction des incertitudes $= T_{sat}^{KHT} \text{ calculée} - T_{sat}^{KHT} \text{ calculée en introduisant une incertitude}$													
	$T_{sat}^{KHT}$	TAV (% vol)			pH		Incertitudes expérimentales			AT (g/l d'H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )		TH <sub>2</sub> (g/l)		K <sup>+</sup> (g/l)
			-0,19	+0,19	-0,05	+0,05	-0,025	+0,025	-0,2	+0,2	-0,07	+0,066		
Vins														
R 1	24,3	+0,1	-0,1	+0,2	-0,1	0	0	+1,2	-1,2	+0,6	-0,7			
R 2	23,6	+0,1	-0,2	+0,1	-0,1	0	0	+1,3	-1,3	+0,5	-0,6			
R 3	25,0	+0,1	-0,1	0	0	0	0	+1,2	-1,3	+0,5	-0,6			
R 4	24,3	0	0	+0,2	-0,1	0	0	+1,1	-0,9	+0,7	-0,6			
R 5	25,2	+0,1	-0,1	0	+0,1	0	0	+1,3	-1,2	+0,5	-0,5			
R 6	24,1	+0,1	-0,1	0	0	0	0	0	-1,4	+0,4	-0,4			
R 7	23,1	+0,1	0	+0,2	-0,1	0	0	+1,4	-1,3	+0,5	-0,6			
R 8	24,4	+0,1	0	+0,2	+0,2	-0,1	-0,1	+1,4	-1,2	+0,6	-0,5			
R 9	21,1	0	-0,1	+0,2	-0,2	0	0	+1,4	-1,6	+0,5	-0,5			
R 10	23,5	0	0	0	-0,3	+0,1	+0,1	+2,1	-1,7	+0,2	-0,2			
R 11	20,6	+0,1	0	+0,3	-0,3	0	0	+0,7	-0,9	+0,6	-0,8			
R 12	20,4	0	0	+0,1	-0,1	0	0	+1,2	-1,0	+0,4	-0,4			
R 13	20,6	+0,1	-0,1	+0,1	-0,3	0	-0,1	+1	-1,3	+0,4	-0,6			
R 14	19,6	+0,1	-0,1	+0,5	-0,4	0	0	+1,3	-0,7	+1,1	-0,6			
R 15	19,9	+0,2	-0,2	+0,4	-0,3	0	0	+1,2	-0,7	+0,9	-0,5			
R 16	16,4	+0,2	-0,2	+0,3	-0,2	0	0	+2,2	-1,9	+0,7	-0,5			
R 17	17,7	+0,2	-0,2	+0,4	-0,5	0	0	+1,4	-1,4	+1	-0,9			
R 18	17,3	+0,1	-0,1	+0,5	-0,4	0	0	+1,3	-1,1	+1,3	-1,1			
R 19	20,3	0	-0,1	+0,1	-0,3	0	0	+1	-1,1	+0,5	-0,7			

**TABLEAU V**  
**Comparaison entre le pH et l'acidité totale expérimentaux et calculés par MEXTAR® après précipitations tartriques jusqu'à T<sub>sat</sub> expérimentale du vin traité.**  
**Comparison between experimental pH and total acidity values and predicted values by MEXTAR® after simulated tartaric precipitations bringing the wine at its experimental KHT saturation temperature.**

Vins	Données analytiques							Comparaison entre valeurs calculée et expérimentales	
	TAV (% vol)	pH	AT (g/l de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	TH <sub>2</sub> (g/l)	K <sup>+</sup> (g/l)	IPT	KHT T <sub>sat</sub> (°C)	ΔpH	ΔAT
R 9	11,85	3,58	3,41	1,85	1,32	45	24,3	0	-0,07
				1,74	1,21	39	22,4		
R 10	11,85	3,59	3,46	1,85	1,28	46	24,7	-0,01	+0,03
					1,24	42	23,5		
R 11	11,85	3,60	3,41	1,89	1,35	45	24,5	0	-0,06
				1,77	1,34	41	23,1		
R 12	11,85	3,60	3,35	1,96	1,40	46	24,5	+0,01	-0,06
					1,36	39	22,6		
R 13	11,85	3,60	3,35	1,93	1,36	42	23,4	-0,01	-0,03
				1,87	1,42	40	22,9		

IPT : Indice de Polyphénols Totaux - Total polyphenol content indicator

Après cristallisation des sels tartriques excédentaires, l'acidité totale, le pH, le pouvoir tampon, les rapports de sursaturation ainsi que T<sub>sat</sub><sup>KHT</sup> et T<sub>sat</sub><sup>CaT</sup> sont estimés à nouveau. On observera une baisse de l'acidité totale puisqu'on réalise la cristallisation de sels d'acides organiques. En revanche, la valeur du pH après cristallisation peut être soit inférieure soit supérieure à sa valeur initiale. Quelques règles générales peuvent être données en considérant les équilibres chimiques de l'acide tartrique caractérisés par les valeurs du pK<sub>1</sub> (≈3) et du pK<sub>2</sub> (≈4,5) qui définissent la répartition des espèces tartriques en fonction du pH (GERBAUD, 1996). Quand KHT cristallise seul, le pH diminue généralement lorsque le pH initial est inférieur à 3,5 et augmente lorsque le pH initial est supérieur à 3,8. En effet, la cristallisation de KHT ôtant des ions TH<sup>-</sup>, les équilibres de l'acide tartrique compensent la perte en créant ces mêmes ions, à partir des ions T<sup>2-</sup> avec gain d'ions H<sup>+</sup> et à partir de TH<sup>2-</sup> avec perte de H<sup>+</sup>. Selon le pH initial, la quantité d'ions H<sup>+</sup> finale a augmenté ou diminuée et le pH a diminué ou augmenté respectivement. Lorsque CaT cristallise seul, il ôte des ions T<sup>2-</sup> à la solution. Les équilibres de l'acide tartrique compensent cette perte en libérant des ions H<sup>+</sup> dans la solution, ce qui fait diminuer le pH.

## 2) La désacidification

On peut envisager de désacidifier le vin en ajoutant soit du carbonate de calcium CaCO<sub>3</sub>, soit du bicarbonate de potassium KHCO<sub>3</sub>. MEXTAR® résout donc l'ensemble des équilibres du vin auxquels on doit ajouter les équilibres induits par l'ajout de désacidifiant. MEXTAR® prédit la masse de désacidifiant à ajouter pour obtenir un pH ou une acidité totale souhaités par l'utilisateur en procédant par itération sur KHCO<sub>3</sub> ou CaCO<sub>3</sub>, jusqu'à atteindre l'objectif fixé. MEXTAR® suppose que la dissolution de KHCO<sub>3</sub> ou CaCO<sub>3</sub> est effectuée jusqu'à saturation de la solution en KHCO<sub>3</sub> ou CaCO<sub>3</sub> et que l'opération s'effectue à 20°C.

L'ajout de l'un ou l'autre des désacidifiants augmentant respectivement la sursaturation vis-à-vis du KHT ou du CaT, MEXTAR® offre la possibilité de simuler la précipitation des sels tartriques comme décrit précédemment.

## 3) L'acidification

L'acidification est réalisée par ajout d'un acide, notamment l'acide tartrique, conformément à la réglementation européenne.

Comme pour la désacidification, la température de traitement est fixée à 20°C et l'ajout de TH<sub>2</sub> augmente le rapport de sursaturation vis-à-vis de KHT ou de CaT.

TABLEAU VI

**Comparaison entre le pH et l'acidité totale expérimentaux et calculés par MEXTAR<sup>®</sup> après précipitations tartriques jusqu'à  $T_{\text{sat}}^{\text{KHT}} = 21^\circ\text{C}$  pour R 1 à R 8 et jusqu'à  $T_{\text{sat}}^{\text{KHT}} = 12,5^\circ\text{C}$  pour B 1 à Ro 2.**

IPT : Indice de Polyphénols Totaux

**Comparison between experimental pH and total acidity values and predicted values by MEXTAR<sup>®</sup> after simulated tartaric precipitations bringing the wine at a KHT saturation temperature  $T_{\text{sat}}^{\text{KHT}} = 21^\circ\text{C}$  for R 1 to R 8 wine samples and  $T_{\text{sat}}^{\text{KHT}} = 12,5^\circ\text{C}$  for B 1 to Ro 2 wine samples.**

IPT: Total polyphenol content indicator

Vins	(pH <sub>sim</sub> - pH <sub>exp</sub> )	(AT <sub>sim</sub> - AT <sub>exp</sub> )	IPT
R 1	+ 0,03	- 0,03	+
R 2	+ 0,04	- 0,08	+
R 3	+ 0,01	- 0,05	+
R 4	0	- 0,12	+++
R 5	+ 0,02	- 0,15	++
R 6	0	- 0,11	++
R 7	0	- 0,07	++
R 8	- 0,28	- 0,12	+++
B 1	- 0,02	- 0,21	
B 2	+ 0,01	- 0,23	
B 3	- 0,06	- 0,14	
B 4	- 0,05	- 0,22	
B 5	- 0,03	- 0,22	
B 6	- 0,02	- 0,19	
B 7	0	- 0,10	
B 8	0	- 0,08	
B 9	- 0,01	- 0,14	
Ro 1	+ 0,01	- 0,11	
Ro 2	- 0,01	- 0,22	

+++ : très important ; ++ : moyennement important ; + : important

Le principe du calcul est similaire à celui de la désacidification avec de nouveau la possibilité de simuler les précipitations tartriques.

#### 4) La fermentation malolactique

MEXTAR<sup>®</sup> peut aussi simuler une fermentation malolactique. L'acide malique résiduel a été fixé à 0,2 g/l - ordre de grandeur généralement observé après la fermentation malolactique (BLOUIN et PEYNAUD, 2001) - avec la possibilité de simuler les précipitations tartriques.

### VALIDATION

#### DES PRÉVISIONS DE MEXTAR<sup>®</sup>

Dans cette partie, nous nous intéressons d'abord aux répercussions que peuvent avoir les incertitudes des analyses sur les prédictions du logiciel. Nous simu-

lons également des précipitations tartriques et des fermentations malolactiques suivies d'un traitement stabilisant au froid. L'absence de données expérimentales fiables sur l'acidification ou la désacidification des vins ne nous permet pas de valider ces opérations pour l'instant.

#### I- INFLUENCE DES INCERTITUDES DES ANALYSES SUR LES RÉSULTATS PRÉDICTIONNELS DE MEXTAR<sup>®</sup>

Dans le cadre d'une étude visant à prévoir la stabilisation des vins vis-à-vis des précipitations tartriques, nous avons étudié un lot de vins rouges (R 1 à R 8), blancs (B 1 à B 9) et rosés (Ro 1 et Ro 2) dont les caractéristiques sont reportées dans le tableau II. Les incertitudes sur les analyses suivantes ont été relevées dans le Journal Officiel du 3 octobre 1990 :

- [K<sup>+</sup>] : concentration en ion potassium (g/l) avec une incertitude de  $\pm 66$  mg/l ;

- [TH<sub>2</sub>] : concentration en espèces tartriques (g/l) avec une incertitude de  $\pm 0,2$  g/l ;

- pH avec une incertitude de  $\pm 0,05$  unités ;

- acidité totale avec une incertitude de  $\pm 0,25$  g/l en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pour les vins rouges et  $\pm 0,2$  g/l en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pour les vins blancs et rosés ;

- titre alcoométrique volumique (TAV) avec une incertitude de  $\pm 0,19$  p. cent.

Le tableau III résume l'influence de ces incertitudes sur le calcul de la température de saturation vis-à-vis de KHT, en considérant des incertitudes maximales et non couplées. On peut observer que les incertitudes liées à la mesure du TAV ( $\pm 0,19$  p. cent), du pH ( $\pm 0,05$ ), et de l'acidité totale ( $\pm 0,25/0,2$ ) influencent peu la valeur de la  $T_{\text{sat}}^{\text{KHT}}$  quel que soit le type de vin étudié. L'écart maximal calculé pour ces trois variables est de  $0,5^\circ\text{C}$

$$\frac{\Delta S}{S} = \frac{\Delta [K^+]}{K^+} + \frac{\Delta [TH_2]}{TH_2} + \Delta \text{pH} \left(1 - \frac{\% TH^-}{100}\right)$$

l'écart type des écarts est égal à  $0,16^\circ\text{C}$ . En revanche, les imprécisions dues aux dosages des espèces tartriques et du potassium influencent de façon sensible la valeur de la  $T_{\text{sat}}^{\text{KHT}}$ : pour les vins étudiés, l'écart maximal calculé est de  $2,2^\circ\text{C}$ . L'écart moyen est d'environ  $1,2^\circ\text{C}$  pour une incertitude sur le dosage de TH<sub>2</sub> et de  $0,6^\circ\text{C}$  pour une incertitude sur le dosage du potassium. L'écart type des écarts est égal à  $1,03^\circ\text{C}$ . Cela s'explique par la relation directe entre les espèces tartriques, le potassium et le rapport de sursaturation, elle-même reliée de façon univoque à la  $T_{\text{sat}}$ . D'après la définition du rapport de sursaturation, l'erreur relative s'écrit :

**TABEAU VII**  
**Comparaison entre le pH et l'acidité totale expérimentaux et calculés par MEXTAR®**  
**après fermentation malolactique et précipitations tartriques jusqu'à  $T_{sat}^{KHT} = 21^{\circ}C$ .**  
**Comparison between experimental pH and total acidity values and predicted values by MEXTAR® after a malolactic fermentation and tartaric precipitations bringing the wine**  
**at a KHT saturation temperature  $T_{sat}^{KHT} = 21^{\circ}C$**

Vins	Données analytiques										Comparaison entre valeur simulée et valeur expérimentale		
	Avant fermentation malolactique et précipitations tartriques					Après fermentation malolactique et précipitations tartriques					$\Delta pH$	$\Delta AT$	
TAV (%vol)	pH	AT (g/l de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	TH <sub>2</sub> (g/l)	MH <sub>2</sub> (g/l)	K <sup>+</sup> (g/l)	pH	AT (g/l de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	TH <sub>2</sub> (g/l)	MH <sub>2</sub> (g/l)	K <sup>+</sup> (g/l)			
R 14	11,9	3,67	5,05	2,84	3,23	1,98	3,72	3,27	1,77	0,08	1,08	+ 0,08	+ 0,10
R 15	11,9	3,70	5,24	2,88	3,28	1,94	3,69	3,27	1,82	0,06	1,06	+ 0,06	+ 0,28
R 16	12,0	3,72	4,85	2,72	3,26	1,60	3,74	3,27	1,74	0,11	1,23	+ 0,15	0
R 17	11,7	3,62	4,95	3,00	2,94	1,50	3,72	3,27	1,83	0,08	1,06	+ 0,02	+ 0,29
R 18	12,0	3,62	4,75	2,96	3,11	1,50	3,69	3,27	1,84	0,07	1,01	+ 0,08	- 0,44
R 19	11,9	3,65	4,95	3,12	3,07	1,57	3,69	3,27	1,82	0,08	0,98	+ 0,11	+ 0,08
R 20	11,9	3,60	4,75	2,96	2,47	1,31	3,63	3,27	1,82	0,07	1,07	+ 0,10	+ 0,20
R 21	12,1	3,59	4,95	2,88	2,86	1,94	3,61	3,27	1,78	0,07	0,99	+ 0,09	+ 0,14
R 22	12,0	3,63	4,85	3,00	2,89	1,50	3,65	3,27	1,78	0,10	0,98	+ 0,12	+ 0,08
R 23	12,1	3,65	4,85	2,88	3,16	1,63	3,71	3,17	1,67	0,07	0,99	+ 0,09	+ 0,09
R 24	12,3	3,64	4,95	2,92	2,90	1,47	3,67	3,36	1,83	0,06	1,07	+ 0,11	+ 0,11
R 25	11,9	3,58	4,85	3,08	2,76	1,44	3,66	3,27	1,79	0,07	0,93	+ 0,05	+ 0,13
R 26	12,3	3,64	5,24	3,72	3,70	1,57	3,68	3,36	2,26	0,09	1,16	+ 0,19	- 0,10
R 27	12,3	3,65	5,34	3,76	3,85	1,69	3,70	3,31	2,28	0,10	1,22	+ 0,16	- 0,06
R 28	12,0	3,59	5,05	3,12	3,31	1,31	3,62	3,27	1,60	0,06	0,99	+ 0,17	+ 0,16

(24)

En insérant les incertitudes relatives sur le dosage de  $\text{TH}_2$  et  $\text{K}^+$ , la précision sur la valeur du rapport de sur-saturation  $\Delta\text{S}/\text{S}$  est égale à  $\pm 27$  p. cent (équation 24), ce qui a des répercussions sur l'estimation de la  $T_{\text{sat}}^{\text{KHT}}$  calculée itérativement jusqu'à atteindre  $\Delta\text{S}/\text{S} = 1$

## II- COMPARAISON ENTRE LES TEMPÉRATURES DE SATURATION CALCULÉE ET MESURÉE

La température de saturation d'un vin vis-à-vis de KHT peut être mesurée à l'aide d'un appareil semi-automatique, le STABISAT, effectuant un cycle [addition de cristaux de KHT - refroidissement - réchauffement] tout en suivant la conductivité de l'échantillon, indicateur de sa teneur en ions libres, donc non cristallisés (FAVAREL, 1991). On constate dans tableau IV une différence non négligeable entre la  $T_{\text{sat}}^{\text{KHT}}$  mesurée et celle calculée. L'écart maximal observé est de  $5,5^\circ\text{C}$  et l'écart type des écarts est égal à  $1,49^\circ\text{C}$ . Ces écarts peuvent être dus aux incertitudes sur les dosages analytiques de  $\text{TH}_2$  et  $\text{K}^+$ , mais aussi à l'erreur expérimentale sur la mesure de la  $T_{\text{sat}}^{\text{KHT}}$ . En effet, il faut noter que la température de saturation mesurée ne correspond pas exactement à la température d'équilibre liquide - solide. Pour cela, il faudrait prendre un certain nombre de précautions expérimentales (GARCIA-RUIZ *et al.*, 1991) :

- attendre l'établissement de l'équilibre liquide - solide après ajout des 4 g/l de KHT. Pratiquement, il faut laisser croître les cristaux jusqu'à atteindre la saturation,

- réchauffer la solution plus lentement que la vitesse de dissolution des cristaux.

Ces deux précautions expérimentales sont difficilement envisageables dans une mesure systématique. Leur non prise en compte entraîne une erreur systématique sur la mesure de la  $T_{\text{sat}}^{\text{KHT}}$  qui s'ajoute à la précision intrinsèque de mesure de la  $T_{\text{sat}}^{\text{KHT}}$  évaluée à  $0,5^\circ\text{C}$  (FAVAREL, 1991 ; TUSSEAU et FENEUIL, 1992).

## III - PRÉDICTION DES PRÉCIPITATIONS TARTRIQUES

1) Simulations de précipitations tartriques effectuées sur des échantillons stabilisés de  $T_{\text{sat}}^{\text{KHT}}$  finale connue

Nous avons simulé des précipitations tartriques sur cinq vins (R 9 à R 13) pour lesquels nous connaissons les valeurs de  $T_{\text{sat}}^{\text{KHT}}$  avant et après stabilisation au froid. MEXTAR<sup>®</sup> a simulé la précipitation de KHT

jusqu'à obtenir la  $T_{\text{sat}}^{\text{KHT}}$  expérimentale du vin après traitement. Nous comparons ensuite les valeurs expérimentales et calculées du pH et de l'acidité totale après précipitation.

Le tableau V montre des résultats remarquables puisque l'écart maximal observé sur le pH est de 0,02 et l'écart type des écarts est égal à 0,008. Pour l'acidité totale, l'écart maximal observé est de 0,1 g/l de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et l'écart type des écarts est égal à 0,040. Ces écarts sont techniquement négligeables.

De ce tableau, nous concluons que MEXTAR<sup>®</sup> permet de prévoir correctement l'état d'un vin après une stabilisation au froid.

2) Simulations de précipitations tartriques effectuées sur des échantillons stabilisés de  $T_{\text{sat}}^{\text{KHT}}$  finale non déterminée

MEXTAR<sup>®</sup> peut être utilisé comme outil de prédiction de l'état d'un vin ayant subi un traitement de stabilisation tartrique par le froid. Pour l'ensemble des vins décrits dans le tableau II (R 1 à R 8, B 1 à B 9, Ro 1 à Ro 2), une stabilisation au froid a été réalisée ( $-4^\circ\text{C}$  pendant 3 semaines). Puis le pH, l'acidité totale et les concentrations en potassium et en espèces tartriques ont été mesurés. Les précipitations tartriques ont été simulées jusqu'à l'obtention d'une  $T_{\text{sat}}^{\text{KHT}}$  choisie par l'utilisateur et égale à  $21^\circ\text{C}$  pour les vins rouges et  $12,5^\circ\text{C}$  pour les vins blancs et rosés. Comme nous l'avons indiqué auparavant, le pH final après stabilisation varie très peu et peut augmenter ou diminuer. En revanche, l'acidité totale après stabilisation diminue du fait de la disparition de l'acide tartrique et s'avère le paramètre le plus pertinent à évaluer.

Le tableau VI compare les acidités totales calculée et expérimentale après stabilisation. On constate que l'acidité totale calculée est toujours inférieure à l'acidité totale expérimentale. L'écart maximal observé sur la valeur de l'acidité totale est de  $+0,23$  g/L et l'écart type des écarts est égal à  $+0,06$  g/L. Cela signifie que le traitement au froid a ôté moins d'acide tartrique que prévu par MEXTAR<sup>®</sup> pour atteindre une  $T_{\text{sat}}^{\text{KHT}}$  de  $21^\circ\text{C}$  pour les vins rouges et  $12,5^\circ\text{C}$  pour les vins blancs. On peut donc conclure que la  $T_{\text{sat}}^{\text{KHT}}$  expérimentale après traitement (mesures non disponibles) est supérieure à  $21^\circ\text{C}$  pour les rouges et à  $12,5^\circ\text{C}$  pour les blancs.

Par ailleurs, les écarts les plus importants sont observés pour les vins rouges ayant des IPT (Indice de Polyphénols Totaux) les plus élevés. Ces résultats confirment l'effet inhibiteur des polyphénols sur la cristallisation du KHT (GAILLARD *et al.*, 1990 ; GERBAUD *et al.*, 1997) et la pertinence de la mesure de

l'IPT pour évaluer la difficulté à obtenir par stabilisation par le froid le résultat souhaité.

Enfin, ces résultats suggèrent que la stabilisation par le froid réalisée n'est pas suffisante pour atteindre une température de saturation de 21°C pour les rouges et 12,5°C pour les blancs et rosés. On peut donc envisager de rallonger les durées de stabilisation par le froid pour les vins ayant des IPT élevés, ou accepter des  $T_{\text{sat}}$  plus élevées.

#### IV - PRÉDICTION DES FERMENTATIONS MALOLACTIQUES

Nous avons calculé les valeurs du pH et de l'acidité totale d'une série de vins rouges (R14 à R28) ayant subi une fermentation malolactique suivie d'une stabilisation à 0°C pendant 2 semaines. Nous avons considéré que la cristallisation de KHT s'arrête pour une valeur de  $T_{\text{sat}}^{\text{KHT}}$  égale à 21°C. Remarquons que du fait de l'incertitude liée aux mesures expérimentales, les nombres de mole d'acide tartrique et de potassium ayant précipité sont différents. Nous avons retenu comme référence pour les calculs de précipitation la diminution du nombre de moles d'acide tartrique. Comme précédemment, nous avons comparé les pH et acidité totale expérimentaux et simulés de ces vins (tableau VII). Pour le pH, l'écart maximal observé est de 0,56 et l'écart type des écarts est égal à 0,125. Pour l'acidité totale, l'écart maximal observé est de 0,73 et l'écart type des écarts est égal à 0,177.

On constate que les écarts entre les valeurs de pH et d'AT expérimentales et simulées sont plus importants que ceux trouvés lors de la simulation des précipitations tartriques. En plus de l'impact de l'IPT sur les résultats de MEXTAR® évoqué auparavant, la simulation de deux traitements successifs augmente l'écart entre les valeurs expérimentales et simulées. On note cependant que MEXTAR® prédit un bon ordre de grandeur du pH et de l'acidité totale du vin traité.

### CONCLUSIONS

Notre objectif a été de transférer les méthodologies utilisées dans le domaine de la cristallisation en solution au domaine de l'œnologie, en particulier le calcul de la sursaturation thermodynamique qui tient compte des coefficients d'activité des ions. Ce calcul rigoureux et fiable a permis de développer MEXTAR®, un logiciel diagnostiquant de façon sûre la stabilité ou le degré d'instabilité d'un vin. MEXTAR® est un outil de calcul et d'analyse qui associe à la fois rapidité et convivialité. Il fait appel à des procédures de calcul s'appuyant sur une validation expérimentale appliquée à des vins. C'est un programme évolutif qui intègre les derniers résultats de la recherche dans le domaine.

Ainsi les professionnels du vin pourront décider, sur des bases scientifiques, de la nécessité ou non de stabiliser un vin, avec prise en compte des évolutions spontanées ou provoquées, alors qu'à l'état actuel cette décision est le plus souvent prise de façon empirique. Le code de calcul MEXTAR® permet en outre de contribuer à la modélisation de l'acidité des vins en simulant les opérations de désacidification, d'acidification et de fermentation malolactique et en permettant de prédire les valeurs du pH de l'acidité totale et du pouvoir tampon après ces opérations.

### RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- BERG H.W. et R.M. KEEFER, 1958. Analytical determination of tartrate stability in wine. I. Potassium bitartrate. *Am. J. Enol. Vitic.*, **9**, 4, pp.180-199
- BERG H.W. et M. AKIYOSHI, 1971. The utility of potassium bitartrate concentration product value in wine processing. *Am. J. Enol. Vitic.*, **22**, 3, pp.127-137
- BLOUIN J et PEYNAUD E, 2001. *Connaissance de la vigne et du vin*. Ed. DUNOD, Paris.
- DENBIGH K., 1981. *The principles of Chemical Equilibrium, with Applications in Chemistry and Chemical Engineering*. 4<sup>e</sup> ed., Cambridge University Press, Cambridge, 494.
- FAVAREL J.L., 1991. Mesure de la stabilité des vins pour optimiser les traitements. *Viti*, **150**, 79-81.
- GAILLARD M., B. RATSIMBA et J.L. FAVAREL, 1990. Stabilité tartrique des vins. Comparaison de différents tests – mesure de l'influence des polyphénols. *Rev. fr. Œnol. – cahier scientifique*, **123**, pp.7-13.
- GARCIA-RUIZ J.M., R. ALCANTARA et J. MARTIN, 1991. Evaluation of wine stability to potassium hydrogen tartrate precipitation. *Am. J. Enol. Vitic.*, **42**, 4, 336-340.
- GERBAUD V., 1996. Détermination de l'état de sursaturation et effet des polysaccharides sur la cristallisation du bitartrate de potassium dans les vins. *Thèse doctorat*, Institut National Polytechnique, Toulouse,
- GERBAUD V., N. GABAS, C. LAGUERIE, J. BLOUIN, P. PELLERIN et M. MOUTOUNET, 1997. Effet des polysaccharides et des polyphénols du vin sur la cristallisation de l'hydrogénéotartrate de potassium. *J. Int. Sci. Vigne Vin*, **31**, 2, pp.65-83, 1997
- HARVIE C.E., N. MOLLER et J.H. WEARE, 1984. The prediction of mineral solubilities in natural waters : the Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO<sub>4</sub>-HCO<sub>3</sub>-CO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system to high ionic strength at 25°C ", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **48**, 723-751.
- LUBBERS S., B. LEGER, C. CHARPENTIER et M. FEUILLAT, 1993. Effet colloïdes protecteurs d'extraits de paroi de levures sur la stabilité tartrique

- d'une solution hydroalcoolique modèle. *J. Int. Sci. Vigne Vin*, **27**, 1, 13-22.
- MAUJEAN A., D. VALLEE et L. SAUSY, 1986. Influence de la granulométrie des cristaux de tartres de contact et des traitements et collages sur la cinétique de cristallisation du bitartrate de potassium dans les vins blancs. *Rev. fr. Œnol. – cahier scientifique*, **104**, 3, 34-42, 1986.
- MAUJEAN A., L. SAUSY et D. VALLEE, 1985. Détermination de la sursaturation en bitartrate de potassium d'un vin. Quantification des effets colloïdes protecteurs. *Rev. fr. Œnol. – cahier scientifique*, **104**, 4, 39-49.
- Mc KINNON A.J., G.R. SCOLLARY, D.H. SALOMON et P.J. WILLIAMS, 1994. The mechanism of precipitation of calcium L(+)-tartrate in a model wine solution", *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering aspects*, **82**, 225-235.
- MOINE V. et D. DUBOURDIEU, 1995. Mise au point d'une préparation industrielle extraite de la levure, améliorant la stabilité protéique et inhibant les précipitations tartriques. *Proc. V<sup>e</sup> Symp. int. Œnol. Actualités œnologiques*.
- MULLIN J.W. et O. SÖHNEL, 1977. Expression of supersaturation in crystallisation studies. *Chem. Engin. Sci.*, **32**, 7, 683-686.
- RHEIN O. et F. NERADT, 1979. Tartrate stabilization by the contact process. *Am. J. Enol. Vitic.*, **30**, 4, 265-271
- RODRIGUEZ-CLEMENTE R. et I. CORREA-GOROSPE, 1988. Structural, morphological and kinetics aspects of potassium hydrogen tartrate precipitation from wines and ethanolic solutions. *Am. J. Enol. Vitic.*, **39**, 2, 169-178
- TUSSEAU D. et A. FENEUIL, 1992. Stabilité tartrique des vins. Comparaison de quelques appareils de mesure. *Le Vigneron Champenois*, **4**, 7-16

---

Reçu le 6 février 2002  
accepté pour publication le 23 mars 2002

---

USSEGLIO-TOMASSET L., M. UBIGLI et L. BARBERO,

1992. L'état de sursaturation des vins en tartrate acide

de potassium. *Bull. O.I.V.*, **739-740**, 703-719.

VENTEMILLAS-VERDAGUER S. et R. RODRIGUEZ-

CLEMENTE, 1990. Crystal growth of potassium

hydrogen tartrate from aqueous solution. *J. Crystal*

*Growth*, **99**, 211-216.

ZEMAITIS J.F., D.M. CLARK, R. MARSHALL et N.C.

SCRIVNER, 1986. *Handbook of Aqueous Electrolyte*

*Thermodynamics : Theory & Application*. Ed. DIPPR,

36-56.