Connaissance Vigne Vin, 1988, **22,** N° 3, 169-187.

REFROIDISSEMENT D'UN MOÛT EN FERMENTATION PAR ÉVAPORATION NATURELLE D'EAU ET D'ALCOOL

C. VANNOBEL

CEMAGREF, Groupement de Montpellier
Domaine de Lavalette, avenue du Val de Montferrand
B.P. 5095, 34033 Montpellier Cedex (France).

INTRODUCTION

Le coefficient de convection attaché à un fluide au contact d'une paroi d'échange thermique a donné lieu à de nombreuses expressions. Outre des valeurs telles que la vitesse du fluide considéré et les dimensions de la surface d'échange, elles font intervenir des nombres adimensionnels tels que ceux de REYNOLDS, PRANDTL, NUSSELT, BIOT. Ces derniers sont établis à partir des propriétés thermophysiques des fluides telles que la viscosité, la masse volumique, la tension superficielle, la conductivité thermique, la diffusivité thermique et la chaleur massique. Quelques valeurs de ces propriétés sont données en œnologie essentiellement pour le vin mais elles sont rares et elles ne tiennent pas compte de tous les composants du moût ou du vin : eau, alcool, sucres, matières sèches solubles ou en suspension. Par ailleurs, elles sont données pour une température de référence, généralement 20° C, et l'on ne sait pas toujours tenir compte de leur éventuelle évolution en fonction de la température.

Devant ce manque de données, l'industriel tend à se référer aux valeurs données pour l'eau, ce qui est susceptible d'engendrer des erreurs grossières. C'est le cas par exemple, de la conception d'échangeurs de chaleur pour le refroidissement de moûts de muscat, en vue du débourbage : la viscosité relativement importante que peuvent atteindre ces moûts n'a pas été prise en compte.

Le problème se complique encore lorsqu'il s'agit de transferts de chaleur en fermentation vinicole, pour un échangeur immergé, par exemple. En effet, les propriétés thermophysiques du moût évoluent au cours du déroulement de la fermentation. En outre, pour traduire les effets mécaniques influençant la diffusion de chaleur **et** l'épaisseur de la couche limite, les expressions du coefficient de convection ne peuvent plus faire appel à une vitesse du fluide.

L'illusion d'un mouvement coordonné de l'ensemble des molécules qui composent le moût en fermentation dans une cuve, à l'image du déplacement d'un moût dans une tuyauterie, est vite détruite lorsque l'on recherche un tel mouvement avec un capteur de vitesse aussi sensible soit-il. En effet, les actions mécaniques à l'origine de la convection se situent à un tout autre niveau : elles résultent de l'ascension des bulles

de gaz carbonique qui entrainent des éléments fluides; il s'agit certes de microphénomènes (quasi Browniens) mais qui, si on les ajoute, sont très efficaces. Il suffit pour le comprendre d'effectuer ici une analogie avec le phénomène d'ébullition des liquides en récipients ou avec les phénomènes de circulation engendrés par insuflation d'oxygène dans un fermenteur. Dans ces deux derniers cas il existe des expressions mathématiques pour décrire les transferts.

Rien de semblable, à notre connaissance, n'existe sur l'effet des bulles de CO_2 qui naissent au sein du moût en fermentation. L'analyse de tels phénomènes passe par le calcul aussi précis que possible, du bilan des transferts thermiques au regard de la production interne de chaleur d'origine chimique. Elle nécessite donc une bonne appréhension de la thermochimie liée à la transformation du moût en vin et des transferts. En l'occurrence, la surface d'échange d'une cuve de fermentation, doit être plus finement évaluée en tenant compte des effets conductifs transversaux de la paroi du récipient vers sa toiture et son soubassement et du rayonnement généralement négligé. Il faut également évaluer l'évaporation d'eau et d'alcool qui engendre un refroidissement du moût lié à la chaleur latente des vapeurs de ces produits respectifs.

Les moyens d'études actuels (précision des mesures, enregistrement continu des données et puissance de calcul) sont tels qu'ils devraient permettre de proposer des logiciels susceptibles d'assurer un suivi thermique de la fermentation ou de calculer des échangeurs soumis à des cas précis.

Encore faut-il que les différents facteurs évoqués (propriétés thermophysiques, convection provoquée par les bulles, réactions d'une paroi de cuve aux transferts de chaleur, chaleur de fermentation...) soient connus avec une précision suffisante selon le moût et que l'on connaisse leur évolution.

Dans ce travail, nous nous proposons d'examiner les répercussions des pertes d'éthanol et d'eau sur le bilan thermique d'une fermentation, au long de celle-ci.

BIBLIOGRAPHIE

Peu de travaux expérimentaux ont été entrepris en ce domaine. Pour effectuer leur bilan thermique expérimental en vue du suivi de la fermentation de moûts de raisin, DUBRUNFAUT (1856) et BOUFFARD (1895) ont tenu compte de la chaleur latente de l'eau évaporée, l'eau étant recueillie par condensation et pesée. BARRILLON et *al.,* (1970) apprécient le refroidissement provoqué par l'évaporation de l'eau et de l'alcool en cours d'une vinification continue en estimant le poids de ces vapeurs par application de la loi de RAOULT et en tenant compte des constantes tonoméríques de ces deux corps.

A partir du modèle de BOULTON (1979), WILLIAMS et BOULTON (1983), devant l'émotion provoquée par la pollution consécutive à l'évaporation de l'éthanol ont également évalué le taux d'alcool évaporé durant la fermentation. Mais on note, des différences importantes par rapport aux résultats expérimentaux dans l'évaluation du débit instantané d'éthanol vapeur, en particulier au cours du premier tiers de la fermenta-

tion. A notre avis, l'importance de la vitesse de transformation des sucres lors de cette phase est plus grande que celle que définit le modèle cinétique de BOULTON.

MÉTHODE

Le refroidissement provoqué par l'évaporation des constituants volatils d'un moût en fermentation ne peut être dissocié des transferts thermiques d'origines diverses dont ce moût est le siège. Il ne peut être mesuré d'une manière directe. Son évaluation passe donc bien par celle des masses des produits évaporés. Il peut être tenté de multiplier les mesures expérimentales pour produire une expression mathématique de leur valeur par la voie statistique classique, expression tenant compte de la composition du moût, de la température, de l'activité fermentaire. Cela serait coûteux, long et d'autant plus aléatoire que la recherche porterait sur la connaissance des valeurs instantanées des masses des produits évaporés.

Dans ces conditions, il apparait qu'une tentative de recherche d'une solution à partir de la théorie est opportune.

THÉORIE

Les équilibres entre les phases gazeuse et liquide de substances organiques sont régies essentiellement par la loi de RAOULT, en solution idéale, et par la loi de DALTON (WILLIAMS, 1983).

La loi de RAOULT exprime la variation de la tension de vapeur de la phase gazeuse en équilibre avec la phase liquide d'un corps organique pur, lorsqu'une substance organique solide ou liquide, volatile ou non, est mise en solution dans la phase liquide : la variation de la tension de vapeur est fonction de la fraction molaire du solvant dans la solution. Si le corps dissous est volatil, on a, de même, une évolution de la tension de vapeur du soluté en fonction de la fraction molaire dans la solution. La loi de RAOULT est adaptée à des solutions dites «idéales». Ce n'est pas le cas pour une solution hydro-alcoolique. Il y a lieu de modifier cette loi en introduisant des coefficients censés ajuster les valeurs théoriques et expérimentales. On distingue :

- *Le coefficient tonométrique,* rapport entre la densité de la vapeur saturante du solvant pur et celle d'un gaz parfait à basse température et faible pression. Il est quelquefois utilisé (BARRILLON, 1970).

- *Le coefficient d'activité* est le rapport entre la pression de vapeur d'un corps donné dans une solution donnée et celle qu'il aurait dans une solution idéale.

La littérature nous livre les valeur de γ pour l'éthanol et l'eau dans une solution hydro-alcoolique suivant leur fraction molaire et la température, valeurs déterminées, soit expérimentalement, soit à l'aide d'équations empiriques. Ainsi KUO TSUNG YU et J. COULL (1952) ont proposé, à pression constante, des relations dérivées de celles de VAN LAAR, pouvant être utilisées à la température d'un moût en fermentation. A titre d'exemple, les courbes de la figure 1 représentent le valeurs de $1_n\gamma$ en fonction de 1/T (°K), telles qu'elles découlent de ces relations pour des fractions molaires données, au regard des valeurs expérimentales. Outre la forme linéaire de ces fonctions

nous retiendrons, qu'aux concentrations et aux températures rencontrées en fermentations de moût de raisin, γ est pratiquement constant et égal à 1, pour l'eau.

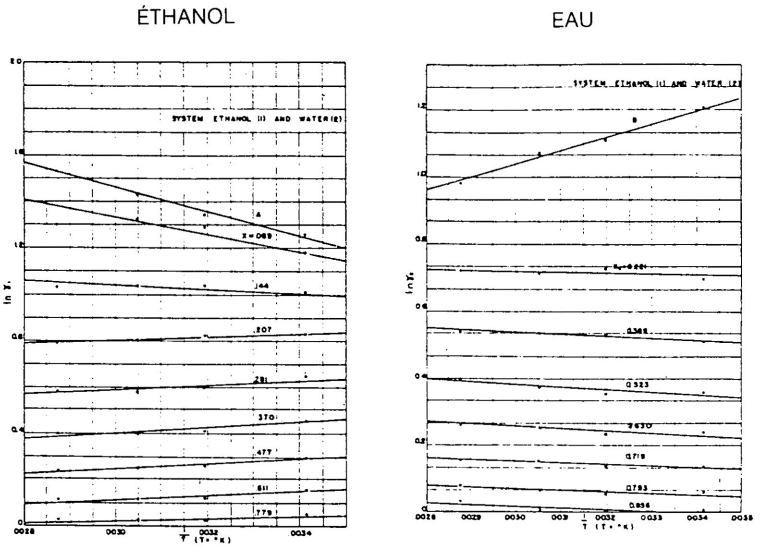


Fig. 1. — Effet de la température sur les coefficients d'activité d'une solution éthanol-eau.
Source : KUO TSUNG YU et COULL j. 1952.

Le coefficient d'activité est lié à la concentration et à la température. Le coefficient tonométrique concerne de faibles concentrations à basse température. Il va sans dire que pour le moût en fermentation où la concentration des composés évolue et où la température n'est pas négligeable, c'est le coefficient d'activité qu'il convient d'adopter malgré les difficultés que cela entraîne.

La loi de DALTON exprime que la pression partielle d'un gaz constitutif d'un mélange gazeux est le produit de la pression totale exercée sur le mélange par la fraction molaire du gaz.

La littérature propose pour de nombreux mélanges, binaires surtout, les valeurs des fractions molaires des composants liquides et gazeux en équilibre, sous forme graphique, à la température d'ébullition. Elles ne peuvent donc être utilisées pour l'évaporation de l'alcool en cours de fermentation.

A partir des lois de RAOULT et DALTON il peut être formulé :

$$P_a = \gamma_a x_a P_a^\circ \qquad x_a + x_b + x_c \ldots + x_n = 1$$

$$P_b = \gamma_b x_b P_b^\circ \qquad y_a + y_b + y_c \ldots + y_n = 1$$

$$P_a = y_a P. ; \quad P_b = y_b P. \qquad y_a = \gamma_a x_a \frac{P_a^\circ}{P}, \; y_b = \gamma_b x_b \frac{P_b^\circ}{P},$$

$$P_a + P_b + P_c \ldots + P_n = P$$

Formules dans lesquelles :

a, b, c,...n caractérisent les différents composants de la solution.

$P°_a$, $P°_b$... les pressions de vapeur saturante des purs composants a et b...

P_a, P_b... les pressions de vapeurs partielles des composants a, b... dans la phase gazeuse en équilibre avec la solution.

P, la pression totale à laquelle est soumis l'ensemble.

x_a, x_b... la fraction (ou titre) molaire des composants a, b... dans la phase liquide.

y_a, y_b... la fraction (ou titre) molaire des composants a, b... dans la phase gazeuse.

γ_a, γ_b... les coefficients d'activité des différents composants a, b... au regard des autres composants.

Pour la *détermination de la pression de vapeur saturante* d'un corps pur, on peut faire appel à l'équation semi-empirique d'ANTOINE (WILLIAMS, 1983) encore utilisée par WILLIAMS et BOULTON (1983)

$$\text{Log}_{10}\, P° = A - \frac{B}{T + C}$$

avec : P° = pression de vapeur en mm Hg
T = température en °C

Les constantes A, B et C données pour l'eau et l'éthanol sont les suivantes :

	A	B	C
Eau	7,96681	1668,2	228,0
Éthanol	8,04494	1554,3	222,65

Cet ensemble théorique parait de nature à recevoir une application dans la recherche de la masse des produits évaporés du moût en fermentation, à partir de quelques définitions.

Définition synthétique du moût en fermentation

En particulier, l'application des formules donnant les équilibres de solutions se complique dès lors que l'on met en jeu des mélanges multi-constituants ($N > 2$) et que ces constituants se comportent de manière non idéale au sein du milieu liquide. C'est le cas d'un moût en fermentation ou du vin. Faute de données sur ces mélanges complexes, il convient de procéder à des simplifications en raisonnant à partir de trois constituants principaux : l'eau, les sucres fermentescibles, l'éthanol.

On peut encore distinguer :

Les formes solubles ou non se retrouvant en matières sèches après évaporation (protéines, pulpe, pectines, polyosides, colloïdes, levures, etc...) qui subissent le plus souvent des transformations chimiques ou biochimiques et qui constituent en bonne part les lies déposées par gravité. On peut estimer leur poids à 50 g par litre dans un moût brut issu de pressurage, et de 25 g par litre pour un vin en fin de fermentation. Par mesure de simplification nous avons choisi une valeur de 40 g par litre, constante

tout au long de la fermentation. Cette approximation n'entâche pas les résultats de manière sensible. Ces corps ont en effet des propriétés thermophysiques, pour autant qu'elles sont connues, qui se rapprochent de celles des sucres.

Les liquides indépendamment de ceux qui peuvent émaner de la transformation des sucres par la levure, sont assimilés à l'eau.

Les produits secondaires de la fermentation, qui représentent une concentration de l'ordre de dix grammes par litre environ, sont considérés avoir une volatilité et une chaleur latente assimilables à celles de l'alcool. En pratique cela signifie que pour l'évaluation du refroidissement lié à l'évaporation de l'alcool, nous tiendrons compte de la formule de GAY-LUSSAC selon laquelle 92,14 g d'alcool sont produits par la dégradation de 180,158 g de sucre (15,43 g pour 1 % vol/vol); le CO_2 dissous, en faible quantité, est négligé.

Définition synthétique de l'atmosphère en équilibre

Le gaz carbonique issu de la dégradation des sucres, après une première phase, brève, de dissolution dans le moût jusqu'à saturation, est libéré pour le complément sous forme de bulles au sein même de la masse du moût et prend très vite la place de l'air saturé d'eau au sommet de la cuve. La recherche de la quantité de gaz carbonique émis par un moût de raisin en fermentation, à l'aide d'un compteur à gaz démontre, s'il est besoin, que le gaz carbonique n'est pas la seule émanation. Le liquide obtenu par condensation dans l'appareillage s'avère être un mélange d'alcool et d'eau accompagné de divers composés volatils. Leur forte volatilité, qui va de pair avec une faible chaleur latente de vaporisation, et surtout leur très faible quantité relative, nous permet de les négliger dans cette étude. Ainsi, durant la formation des bulles et leur montée vers la surface, le CO_2 se sature de vapeur d'eau et d'alcool.

Le débit de CO_2 peut être déterminé à partir de l'équation de GAY-LUSSAC si l'on connait la vitesse de la dégradation des sucres. Si S' représente cette vitesse ($\frac{ds}{dt}$) le débit de CO_2 s'exprime en g/h-l par l'équation :

$$\frac{S' \times 88.018}{180.158} = 0.4886\ S'\ g/h\text{-}l$$

En accord avec BOUFFARD (1895), et pour tenir compte de la baisse de rendement issue de la formation des produits secondaires, il est préférable de choisir la formule :

$$S' \times \frac{46}{105.65} = 0.4354\ S' \quad \text{en g/l-h (3)}$$

La vitesse de dégradation des sucres implique de nombreux paramètres physiques, chimiques, biochimiques. Elle fait toujours l'objet de travaux (BOULTON, 1979) et on ne peut encore l'estimer à priori sans aléas . Il est préférable de se référer à des mesures expérimentales sur un moût en fermentation.

Les conditions paraissent dorénavant réunies pour un développement mathématique. Après avoir recherché l'influence des sucres dissous sur les résultats, le refroidis-

sement instantané sera évalué par calcul préalable des masses d'eau et d'alcool. Une intégration conduira au calcul de l'énergie échangée. Une formulation simplifiée des résultats sera recherchée en appréciant l'approximation à laquelle elle conduit.

Organisation des essais

Le *refroidissement instantané* donnera lieu à deux séries de calculs, en application du modèle proposé.

- l'une s'attache à une vinification en blanc, à mi-fermentation. Nous avons considéré un moût titrant au départ 213,9 g par litre de sucres fermentescibles à l'origine. Il n'en comporte plus de 120 g, à la température de 21,1° C. La pression atmosphérique est de 760 mmHg. La vitesse de dégradation des sucres est de —2,29 g par litre et par heure.

- l'autre correspond à une fermentation en rouge, encore active, à la fin de celle-ci, à température élevée : le moût qui comportait 205 g de sucres par litre avant fermentation n'en compte plus que 10 g. La vitesse de dégradation des sucres est de —4 g par litre et par heure et la température mesurée est de 32° C.

Ces deux applications seront complétées par deux autres calculs effectués à partir des données de deux essais consignés par WILLIAMS et BOULTON (1983). Ils portent cette fois sur la *masse de l'alcool évaporé* qui sera comparée à la mesure expérimentale.

- Le premier essai a été réalisé par un organisme officiel dans une cuve de grande capacité. Le moût avait été maintenu à la température de 11,3° C. D'une teneur originelle en sucres fermentescibles estimée à 218 g par litre, le milieu ne comportait plus que 162 g par litre 55 heures après le début de la fermentation, au moment où le flux d'éthanol évaporé était le plus important. La vitesse de dégradation des sucres à cet instant était de —2,42 g par litre et par heure, environ.

- Le second essai a été réalisé dans un récipient d'une dizaine de litres par ZIMMERMAN et *al.,* (1964) à une température constante de 21° C. La vitesse de dégradation des sucres en pointe, après 30 heures de séjour en cuve a été estimée à —5,5 g par litre et par heure. La teneur en sucres était à l'origine de 276 g par litre. Elle était estimée à 160 g au bout de 30 heures. Un second calcul a été fait à partir des données de cette expérimentation 65 heures après le début de la fermentation, la vitesse de dégradation des sucres étant de 1,47 g par litre et par heure et la teneur en sucres de 70 g.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

I. — INCIDENCE DES SUCRES DISSOUS SUR LA BAISSE DES PRESSIONS PARTIELLES DES VAPEURS D'EAU ET D'ALCOOL

D'après la loi de RAOULT, les sucres et composés assimilés présents dans le moût, considérés comme non volatils, diminuent la pression partielle des gaz en équilibre avec la phase liquide, par rapport à un mélange hydro-alcoolique comportant les

mêmes quantités d'eau et d'alcool, en fonction de la fraction molaire des sucres dans la phase liquide.

Pour la suite de ce travail, il est apparu intéressant de déduire cette fraction molaire des sucres à partir de celles, cumulées, de l'eau et de l'alcool. Leur estimation découle d'une évaluation préalable des masses et volumes des constituants dans un litre. Dans la gamme des concentrations condidérées en œnologie il est logique de tenir compte d'une contraction de 5 % des sucres et de 7 % de l'alcool (moyenne entre 5 et 9 %) dans leur mélange avec l'eau pour la détermination de la masse d'eau (figure 2). On retient finalement pour les masses volumiques les valeurs suivantes exprimées en g par millilitre : 1,54 pour les sucres fermentescibles et composés assimilés; 0,789 pour l'alcool éthylique; 1 pour l'eau;

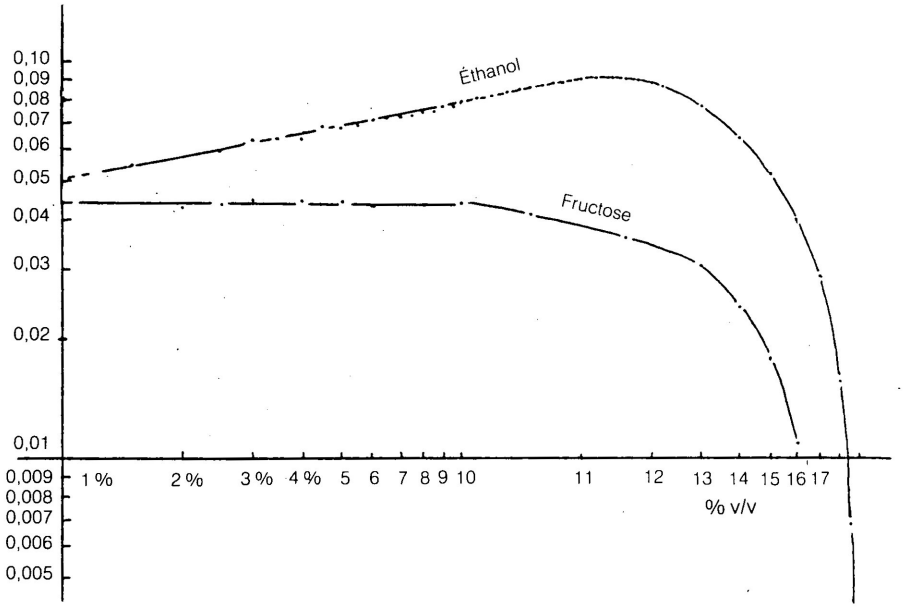


Fig. 2. — Contraction de solutions eau-éthanol, eau-glucose.
Rapport de la diminution de volume de la solution au volume, hors mélange, de l'éthanol ou de fructose à 20° C.
(Établi à partir des données de *Handbook of Chemistry and physics*, 65th Edition, D-231 et D-233).

Posons a, e, c, s, les indices correspondant à l'alcool, l'eau, le CO_2, les sucres; n le nombre de moles d'une substance dans un litre de solution; M, la masse molaire d'un composant; A la masse par litre des composants assimilés aux sucres; S_o, la masse de sucres fermenstescibles avant fermentation; S, la masse de sucres fermentescibles subsistant à un instant donné.

L'équation donnant les fractions molaires (à 20° C) de l'alcool et de l'eau dans un moût s'écrit :

$$(x_a + x_e) = \frac{\frac{2(S_o - S).M_e}{M_s} + 1000 - \frac{0,95}{1,54}(S + A) - \frac{2 \times 0,93}{0,789}(S_o - S)\frac{M_a}{M_s}}{2(S_o - S)\frac{M_e}{M_s} + 1000 - \frac{0,95}{1,54}(S + A) - \frac{2 \times 0,93}{0,789}(S_o - S)\frac{M_a}{M_s} + (S + A) \times \frac{M_e}{M_s}}$$

ce qui conduit à :

$$x_a + x_e = 0,975 + 0,022\frac{(S_o - S)}{S_o} \quad (4) \quad \text{, et à :} \quad x_s = 0,025 - 0,22\frac{S_o - S}{S_o} \# 0,022\frac{S}{S_o}$$

Si l'on ne souhaite pas tant de rigueur, il est également raisonnable de poser

$x_a + x_e = 0,985$ (à 1 % près) (4 bis), quelle que soit la concentration en sucres.

Ainsi, les sucres n'ont qu'une faible influence sur l'évaporation de l'eau et de l'alcool d'un moût. En outre, ce résultat conduit à ne considérer, en matière de fraction molaire, que celles de l'eau et de l'alcool, dans un mélange binaire, avec une correction de $-0,022\frac{S}{S_o}$ sur leur somme.

II. — CALCUL DU REFROIDISSEMENT INSTANTANÉ

A partir des relations découlant des lois de RAOULT et de DALTON, en tenant compte d'une influence équivalente des sucres sur x_a et x_e, avec un flux de gaz carbonique égal à 0,4354 S' (3), le flux d'eau évaporé peut s'exprimer sous la forme :

$$m_e' = \frac{\gamma_e.x_e.P_e^\circ\,(1 - 0,022\frac{S}{S_o})\,(0,9893\,S').M_e}{100.[P - (\gamma_e.x_e.P_e^\circ + \gamma_a.x_a.P_a^\circ)(1 - 0,022\frac{S}{S_o})]} \quad (5)$$

Le débit d'alcool évaporé est obtenu avec une expression similaire, les indices e devenant a et vice et versa. En retenant 225 kcal/kg et 580 kcal/kg (BARRILLON et *al.*, 1970) pour les chaleurs de vaporisation de l'alcool et de l'eau, on peut dès lors calculer le flux frigorifique correspondant ($\gamma_e \# 1$).

$$Q'_{ev} \# \frac{0,1029\,[x_eP_e^\circ + \gamma_a.x_a.P_a^\circ]\,S'}{\frac{P}{1 - 0,022\frac{S}{S_o}} - (\gamma_a.x_a.P_a^\circ + x_eP_e^\circ)} \text{ kcal/h-l} \quad (6)$$

Cette expression du flux frigorifique qui fait appel aux paramètres intervenant dans la détermination de la pression de vapeur des composants d'une solution binaire hydro-alcoolique fait apparaitre l'influence de la teneur en sucre sur le refroidissement. La concentration en sucre n'affecte que le terme de pression totale à laquelle est soumis l'ensemble

La résolution de cette équation, T (température en degrés Celcius), S' (vitesse de dégradation des sucres en grammes), S et S_0 (teneurs en sucres à l'instant considéré et à l'origine, en grammes) étant posés, passe par la détermination de x_e et x_a, de $p_e°$ et $p_a°$ au moyen de l'équation d'ANTOINE et par l'appréciation de γa. Pour cette dernière grandeur on peut se référer aux graphiques de KUO TSUNG YU et J. COULL (1952) (figure 1) ou à la relation que donnent ces auteurs.

Son application, selon les données exposées précédemment, à une fermentation «en blanc» puis à une fermentation «en rouge» en cours d'achèvement conduit aux résultats consignés dans le tableau I.

TABLEAU I

Application de la formule (6) à deux cas particuliers.

	Fermentation en blanc (mi-fermentation)	Fermentation en rouge (achèvement)
Fraction molaire de l'éthanol	0,022	0,044
Fraction molaire de l'eau	0,98	0,956
Coefficient d'activité de l'éthanol (apprécié graphiquement)	3,42	3,53
Pression de vapeur de l'éthanol (mmHg)	3,46	13,5
Pression de vapeur de l'eau (mmHg)	21,67	34
Flux frigorifique (fg/l.h)	$6,83 \times 10^{-3}$	$27,4 \times 10^{-3}$

L'application de la relation fournie par KUO TSUNG YU et J. COULL (1952) aurait entraîné dans le 1er cas une évaluation de γa à : 3,34, soit par rapport à notre appréciation sur le graphique une différence de 2,4 % en moins, alors que les droites représentatives des valeurs de γa se situent légèrement sous celles qui sont obtenues expérimentalement. Il est vrai que nous sommes à la limite inférieure de validité des coefficients. Pour l'eau nous avons retenu pour valeur de γe, 1.

*
* *

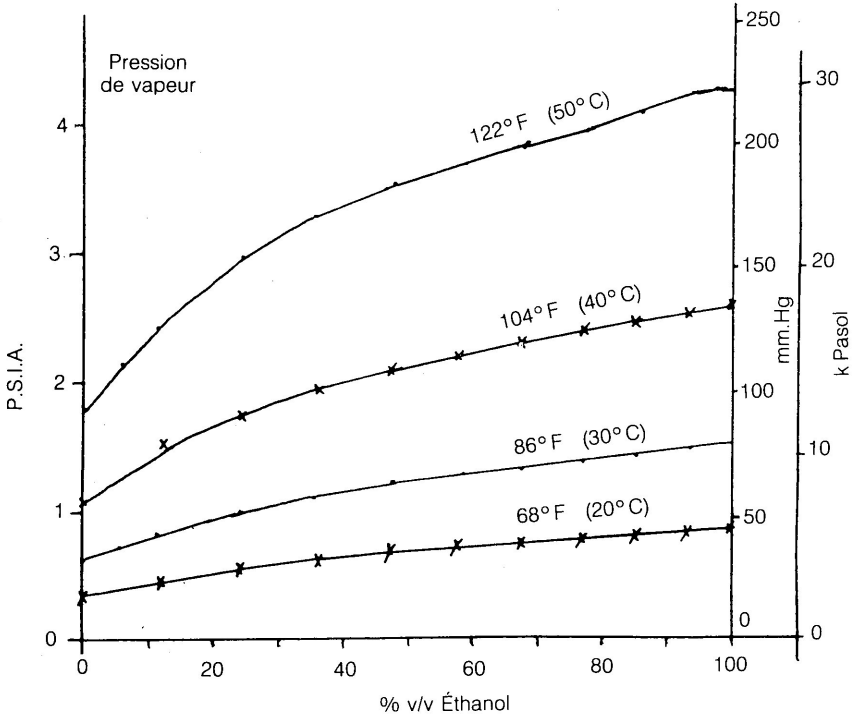
Les calculs précédents peuvent être effectués avec l'aide d'un calculateur électronique. Ils gagnent cependant à être simplifiés. Un formule analytique présente, par exemple, l'avantage de permettre de situer l'influence de chaque paramètre. En terme de pressions partielles la relation (6) peut encore s'écrire :

$$Q'_{ev} = \frac{0{,}1029\,(P_e + P_a)\,S'}{\dfrac{P}{(1 - 0{,}022\,\dfrac{S}{S_o})} - (P_e + P_a)} \qquad (7)$$

$(P_e + P_a)$ représente la somme des pressions partielles de l'eau et de l'alcool en équilibre avec une solution hydro-alcoolique. Les valeurs cumulées de ces pressions partielles ont été mesurées. Utilisant deux sources différentes WILLIAMS (1983) a dressé un graphique de ces valeurs en fonction du titre alcoolique, et de la température (figure 3). Dans une gamme de variations limitées de 0 à 25 % d'alcool, la représentation est quasi linéaire. C'est en pratique ce qui se passe lors d'une fermentation d'un moût de raisin. On peut représenter la somme de ces pressions par l'équation :

$$P_{(e + a)T} = 2{,}849\,(\frac{T_v}{20} + 2)\,.\,1{,}0592^T \text{ (en mmHg)}, \quad (8)$$

T étant la température des 2 phases en ° Celsius et T_v le titre volumique en % vol d'alcool.



origine :

—•—•—•— Nal Phys. Laboratory (Teddington, U.K.), Reports of chemistry. 43. (1976)

—x—x—x— International critical Tables vol. 3, p. 290

Fig. 3. — Pressions de vapeur exercées par des solutions éthanol-eau.
Source : WILLIAM L.A., 1983.

Le titre volumique alcoolique T_v rapport entre le volume d'alcool hors solution et celui de l'eau et de l'alcool dissous, à l'exclusion de tout autre constituant, exprimé en fonction de S et S_o, conduit à :

$$P_{(e+a)T} = 2{,}849 \left(\frac{5\,(S_o - S)}{1514{,}19 - 0{,}95\,S} + 2\right) 1{,}0592^T \qquad (9)$$

Le flux frigorifique provenant de l'évaporation peut dès lors s'exprimer par :

$$Q'_{ev} = \frac{0{,}1029\,S'.U}{\frac{266{,}86}{(1 - 0{,}022\,\frac{S}{S_o})} - U} \qquad \text{avec } U = \frac{P_{(e+a)T}}{2{,}849}$$

Les assimilations à l'eau, aux sucres ou à l'alcool que nous avons effectuées pour les autres nombreux constituants d'un moût de raisin en fermentation, et les intéractions autres qu'ils ne doivent pas manquer d'avoir, tout de même, sur l'équilibre des tensions de vapeur, la moins bonne précision que l'on peut obtenir d'une manière courante pour la mesure de la concentration des sucres fermentescibles en cours de fermentation, conduisent à prétendre qu'une erreur de 1 % au plus sur l'expression ci-dessus en faisant $1 - 0{,}022\ S/S_o = 0{,}985$ (4) est très supportable. Dans ces conditions, l'expression du flux frigorifique devient :

$$Q'_{ev} = \frac{0{,}1029.S'.U}{270{,}92 - U} \text{ kcal/l-h} \qquad (10)$$

TABLEAU II

Comparaison des résultats obtenus à partir des relations (6) ou (10).

	Fermentation en blanc (mi-fermentation)	Fermentation en rouge (achèvement)
Flux frigorifique obtenu avec (6), en frigories/l.h	$6{,}83 \times 10^{-3}$	$27{,}39 \times 10^{-3}$
Flux frigorifique obtenu avec (10), en frigories/l.h	$7{,}04 \times 10^{-3}$	27×10^{-3}
Différences relative entre les résultats (%)	3	1,4
Importance relative du refroidissement par rapport à la chaleur de réaction (%)	2,35	5,18
Importance relative de la différence par rapport à la chaleur de réaction (‰)	0,7	0,74

Dans le tableau II sont consignés les résultats des calculs obtenus respectivement avec les équations (6) et (10).

La chaleur de réaction a été estimée à partir d'une quantité d'énergie de 23,5 kcal pour une mole de sucres dégradée (WILLIAMS 1982). La différence des résultats obtenus par ces deux méthodes est inférieure à la précision de la valeur estimée de cette énergie. On notera principalement que le flux frigorifique dégagé par l'évaporation est loin d'être négligeable, surtout dans le 2e cas (fermentation en rouge).

III. — QUANTITÉ D'ÉNERGIE FRIGORIFIQUE ENGENDRÉE PAR L'ÉVAPORATION

L'expression de la puissance frigorifique instantanée Q'_{ev} en fonction de la vitesse de la dégradation des sucres S' revêt un intérêt certain. En liant la variation Q_{ev} et celle des autres paramètres intervenant dans les échanges thermiques générés dans une cuve de fermentation, on peut obtenir leur valeur maximale. Cela permet d'ajuster au mieux les performances du matériel frigorifique destiné à la maîtrise des températures de fermentation.

Cependant, certains calculs passent par l'étude du bilan des quantités d'énergie échangées durant la fermentation ou par tranches de cette fermentation.

Pratiquement, les deux variables S (teneur en sucre) et T (température) sont généralement exprimées en cave, en fonction du temps t sur un graphique unique à partir de deux mesures quotidiennes. On tend vers une représentation continue de ces variables par la mise en œuvre de capteurs appropriés en liaison avec un processus informatique pouvant délivrer leur expression mathématique en fonction du temps. Elle est également possible à partir des représentations graphiques usuelles, mais avec moins de finesse et surtout de rapidité.

— soit $\alpha(t)$ la fonction exprimant la teneur en sucre résiduel en fonction du temps.

— et $\varnothing(t)$ celle de l'évolution de la température en fonction de cette même variable.

Sachant que $S' = \frac{dS}{dt}$, l'expression (10) devient :

$$Q_{ev} = \int \frac{\alpha'(t).\,0{,}1029\,.\,V(t)}{270{,}92 - V(t)}\,.\,dt + C \text{ avec } V_{(t)} = \left[\frac{5\,(S_o - \alpha_{(t)})}{1514{,}19 - 0{,}95\,\alpha_{(t)}} + 2\right] 1{,}0592^{\varnothing(t)} \qquad (12)$$

Q_{ev} exprimant une quantité d'énergie.

Sous cette forme, Q_{ev} peut être calculée à l'aide d'un micro-ordinateur, entre deux instants quelconques de la fermentation quelle que soit l'évolution de la température. De même, si l'on peut lier par une relation S et T, on peut obtenir une expression de Q_{ev} indépendante du temps.

IV. — COMPARAISONS AVEC LES OBSERVATIONS EXPÉRIMENTALES

Le suivi expérimental du refroidissement passe par le biais de la mesure des dégagements gazeux correspondants, généralement refroidis et liquéfiés.

Il nous a semblé intéressant de comparer les résultats de l'application des expressions mathématiques que nous avons développées avec ceux dont font état WILLIAMS et BOULTON (1983), et qui portent seulement sur la quantité d'éthanol évaporé.

Pour apprécier la quantité d'éthanol évaporé, nous avons été amené à recourir à l'expression de la masse d'alcool produite instantanément (5) dans laquelle la valeur de $P_{(e + a)T}$, telle qu'elle est exprimée en (9), est substituée au dénominateur, pour obtenir :

$$m_a' = \frac{0{,}16\gamma_a.x_a.P°_a.S'}{270{,}92 - \left[2 + \frac{5\,(S_o - S)}{1514{,}19 - 0{,}95\,S}\right] 1{,}0592^T} \quad \text{(g/l-h)}$$

S'il n'est plus besoin de déterminer préalablement x_e et $P°_e$, cette formulation passe malheureusement par l'appréciation de γa. Par ailleurs, elle nécessite le calcul préalable de x_a et $P°_a$.

TABLEAU III

Comparaison des flux d'alcool évaporé, obtenus suivant la méthode adoptée.

Nature de l'essai	Flux d'alcool évaporé (mg/h.l)		
	Résultats d'essais	Calcul par équation proposée	Calcul par modèle de de WILLIAMS et BOULTON (1983)
Essai en site industriel à 11,3° C (en pointe d'évaporation)	1,9	1,56	0,9
Essai en laboratoire à 21° C (en pointe d'évaporation)	14,5	15	6,5
Essai en laboratoire à 21° C (en phase d'achèvement)	4,5	6,84	7

Nos résultats obtenus à partir des données explicitées précédemment, sont rassemblées dans le tableau III. Ils sont proches des valeurs expérimentales obtenues par ailleurs, tant au laboratoire qu'en site industriel. La démarche suivie est donc bonne. Elle est nettement meilleure que celle de WILLIAMS et BOULTON pour les valeurs instantanées importantes de l'alcool évaporé. D'ailleurs ces auteurs constatent que leur modèle mathématique, s'il donne une valeur proche de celle de l'essai pour la quantité d'alcool évaporé durant la majeure partie de la fermentation, en est très éloigné en ce qui concerne le flux d'alcool évaporé lors de la pointe.

Une expression de m_e', comparable à celle de m_a', entraine également le calcul préalable de x_e et $P°_e$. Mais γe étant très proche de 1, l'estimation de la masse d'eau évaporée est beaucoup plus précise. Le flux frigorifique correspondant est donc éga-

lement proche de la réalité, en particulier au moment des périodes les plus actives de la fermentation, celles qui nécessitent la meilleure précision pour le calcul des installations frigorifiques.

L'expression (12) libérée des calculs préalables de γ_a, $P°_a$, et x_a et x_e, mais qui intègre ces valeurs à partir de résultats expérimentaux synthétiques ne peut que refléter davantage encore la réalité.

V. — INFLUENCE DES DIFFÉRENTS PARAMÈTRES

L'expression (12), se prête mal cependant à une discussion du fait de sa forme compliquée due en particulier à l'évolution de la température. En nous bornant au cas d'une fermentation à température constante et en partant de l'équation (12), on obtient après un changement de variable :

Entre 2 valeurs de S :

$$Q_{ev}\Big|_1^2 = \frac{0{,}71 \times 1{,}0592^T}{(6{,}9 \times 1{,}0592^T - 257{,}37)^2}\left[(S_1 - S_2)(6{,}9 \times 1{,}0592^T - 257{,}37) + (297.265{,}8 - 186{,}5\,S_0)\log\frac{1 + K.S_2}{1 + K.S_1}\right]$$

$$\text{avec } K = \frac{6{,}9 \times 1{,}0592^T - 257{,}37}{1514{,}19\,(270{,}92 - 2 \times 1{,}0592^T) - 5\,S_0 \times 1{,}0592^T} \qquad (14)$$

Pour la fermentation complète :

$$Q_{ev} = \frac{0{,}71 \times 1{,}0592^T}{(6{,}9 \times 1{,}0592^T - 257{,}37)^2}\left[S_0\,(6{,}9 \times 1{,}0592^T - 257{,}37) - (297.265{,}8 - 186{,}5\,S_0)\log(1 + K.S_0)\right] \qquad (15)$$

En partant à nouveau des données graphiques de ZIMMERMAN et *al.*, (1964), on obtient pour une température constante de 21° C et la totalité de la fermentation une déperdition de chaleur du moût de 899,4 x 10^{-3} kcal/l représentant 2,45 % de la chaleur de fermentation; si la fermentation avait été menée à 29° C, cette déperdition aurait été de 1452 x 10^{-3} kcal/l, représentant un peu plus de 4 % de la chaleur de réaction.

Les représentations (14) et (15) de Q_{ev}, à température de fermentation constante sont rigoureuses et permettent de déterminer les valeurs recherchées. Q_{ev} est fonction de la température et de la quantité de sucres transformée durant la période de fermentation considérée. Si nous pouvons dire que le temps n'a pas d'influence sur le résultat et que dans ces conditions, la vitesse de fermentation n'intervient pas, l'influence de la température et des sucres consommés n'est pas nette.

Après quelques approximations et avec une erreur qui ne devrait pas dépasser 4 % pour une fermentation complète, on aboutit à l'expression :

$$Q_{ev}\Big|_1^2 \# \frac{1{,}0592^T}{1415}(S_2 - S_1)\left[1132 + 2\,(S_0 - \frac{S_1 + S_2}{2})\right] \times 10^{-3}$$

$(S_2 - S_1)$ représente la consommation de sucres durant la phase considérée et $(S_o - \frac{S_1 + S_2}{2})$ correspond à la valeur moyenne des sucres transformés depuis l'origine jusqu'à mi-phase, valeur proportionnelle à la quantité d'alcool formé. Il découle :

a) *Au cours d'une phase quelconque* de la fermentation la valeur du refroidissement dû à l'évaporation est, d'une manière approchée :

- proportionnelle à la quantité de sucres consommée dans cette phase,
- fonction de la température exprimée sous forme exponentielle (décuplement en 40° C) (figure 4)
- fonction de la quantité moyenne d'alcool du moût au cours de la phase.

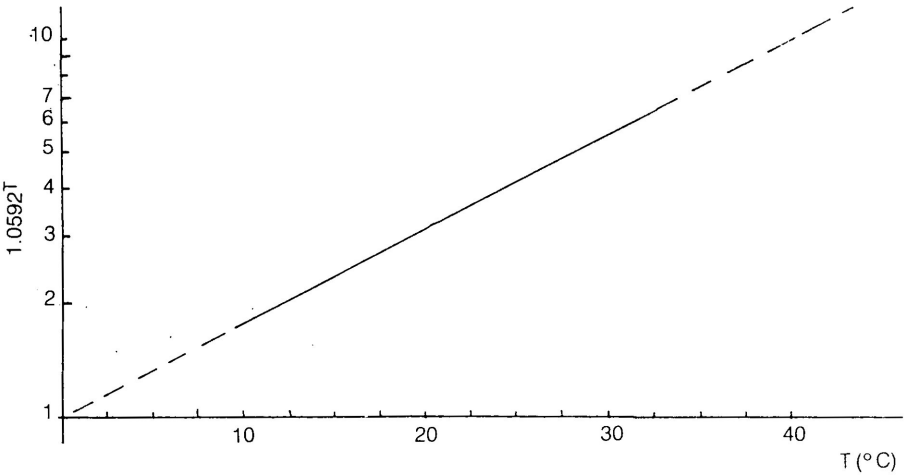


Fig. 4. — Influence de la température sur le refroidissement par évaporation d'eau et d'alcool.

b) *Pour une fermentation complète* on obtient :

$$Q_{ev}\Big|_{S_o}^{o} \# - \frac{1.0592^T}{1415} \cdot (S_o^2 + 1132\, S_o) \times 10^{-3}$$

On peut donc ajouter, dans ce cas, que le refroidissement, est d'une manière approchée une fonction du second degré de la quantité initiale de sucre du moût, l'expression d'ordre 1 étant cependant prépondérante.

En reprenant les données de ZIMMERMAN et *al.*, (1964) on obtient avec cette formule :

- pour une température de 21° C : —919 x 10^{-3} kcal, soit une erreur de 2,17 %
- pour une température de 29° C : —1456 x 10^{+3} kcal, soit une erreur de 2,8 %.

CONCLUSION

L'étude réalisée montre la faisabilité d'une modélisation du refroidissement d'un moût en fermentation par l'évaporation naturelle d'eau et d'éthanol, à partir de la théorie et des données semi-empiriques ou empiriques que l'on peut trouver dans la littérature.

Elle a permis de proposer d'abord une équation simple pour le calcul des tensions de vapeur cumulées de l'alcool et de l'eau en équilibre avec le moût. Cette équation permet ensuite de calculer simplement le flux frigorifique induit par l'évaporation : il n'est plus nécessaire en particulier de déterminer les fractions molaires des constituants ni les coefficients d'activité, ou encore les pressions de vapeur respectives de chacun des constituants.

Présentée sous forme intégrale en vue de la détermination de la quantité d'énergie échangée durant une phase de la fermentation, elle fait apparaitre l'influence importante de la température du milieu.

Si cette température est constante et pour une phase quelconque de la fermentation la valeur du refroidissement est en première approximation :

- proportionnelle à la quantité de sucres dégradés dans la phase étudiée,
- fonction de la température exprimée sous forme exponentielle,
- fonction de la quantité moyenne d'alcool du moût au cours de la phase.

Les valeurs obtenues pour le taux de refroidissement induit par cette évaporation ne sont pas négligeables :

- La puissance de l'échange peut être supérieure à 5 % de la puissance calorifique concomitante de la réaction en fermentation en rouge, en valeur absolue.
- La quantité d'énergie échangée peut dépasser 4 % de la chaleur de réaction, pour une fermentation complète en rouge, en valeur absolue.

Ces valeurs, exprimées pour une fermentation à 30° C, sont approximativement le double de celles que l'on obtiendrait en fermentation en blanc à 18° C avec une quantité initiale de sucres comparable.

Sur un plan pratique (et indépendamment de leur intérêt en matière de calcul d'équipement) ces expressions illustrent fort bien les facteurs influençant la disparition des arômes durant la fermentation, facteurs accentués encore par leur volatilité : température et importance de la teneur en sucre initiale.

RÉSUMÉ

L'évaluation du refroidissement d'un moût en fermentation du fait de l'évaporation de ses constituants passe par la détermination de la tension de vapeur cumulée de l'eau et de l'alcool en équilibre à la pression atmosphérique avec le moût.

L'équation proposée conduit à l'expression de ce refroidissemen instantané, partiel, ou total sans avoir à rechercher les valeurs intermédiaires de la tension de vapeur de chacun des constituants, de leur coefficient d'activité, de leur fraction molaire.

Sous forme différentielle autorisant un calcul à l'aide d'un micro-ordinateur, elle est présentée en fonction du temps, à partir des équations de la teneur en sucres et de la température, au long de la fermentation.

Un formulation simplifiée permet d'en analyser, à quelques centièmes près, l'évolution.

SUMMARY

In order to study how a fermenting grape must is cooled by water and ethanol natural evaporation, it is necessary to analyze the balances between the water + sugar + ethanol solution (and products assimilated to these three components) and the atmosphère which is superposed. This analysis, pursued according to the RAOULT and the DALTON laws, enables to express the cooling flux as a function of the sum of the partial pressures of water and alcohol vapour. A simple equation is deduced from literature data to express these partial pressures for the conditions of a fermentation. This equation, transposed into the cooling flux expression, simplifies it. It is no longer necessary to determine previously the molar fraction of the components, the activity coefficients, or the vapour pressure of each component.

Presented in an integral form (usable by a computer) in order to determine the energy amount exchanged during a fermenting phase, it emphasizes the influence of must temperature.

If this temperature is constant, and for any phase of the fermentation, the value of the cooling energy is approximately :

- proportional to the sugars degraded in the studied phase,

- a function of the temperature, expressed as an exponential form,

- a function of the alcohol average quantity of the must during this phase.

The obtained values are not negligible :

- the exchanged power can be, in absolute value, superior by 5 % to the heating power produced by the red wine fermentation reaction.

- The quantity of exchanged energy can be, in absolute value, over 4 % of the reaction heat, for a whole red wine fermentation.

These values, expressed for a fermentation temperature of 30° C are approximately double of the values obtained with a while wine fermentation at 18° C, with a similar initial sugar quantity.

At a practical level, and without taking into account their interest in the equipment calculation field, these expressions highlight very well the factors influencing the aroma disappearance during the fermentation, influence increased by the aromas volatility : temperature and primary sugar content.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

BARRILLON D., GAC A., PIERSON G. et POUX C., 1970. Étude du bilan thermique d'un vinificateur continu. *Ann. Technol. Agric.*, **19,** N° 2, 155-175.

BOUFFARD A., 1895. Détermination de la chaleur dégagée dans la fermentation alcoolique. Comptes-rendus hebdomadaires des séances de l'académie des Sciences, Paris, 121, 357-360.

BOULTON R., 1979. Kinetic Model for the control of wine fermentations. Biotechnology and bioengineering Symp n° 9, 167-177.

BOULTON R., 1980. The prediction of fermentation behaviour by a kinetic model. *Am. J. Enol. Vitic.* 31, N° 1, 40-44.

DUBRUNFAUT, 1856. Note sur la chaleur et le travail mécanique produits par la fermentation vineuse. Comptes-rendus hebdomadaires des séances de l'académie des Sciences, Paris, 42, N° 20, 945-948.

DUPUY P., 1965. Les phénomènes de transformation en vinification. Les aspects modernes de l'œnologie. *Bull. Tech. Inf. I.S.A.,* **5,**n° 196, 61-66.

KUO TSUNG YU, COULL J., 1952. Vapor-liquid equilibrium in non ideal system. chemical engineers progress. Symposium series n° 2, 48, 38-45.

Techniques de l'Ingénieur. Constantes thermiques. Tonometrie K 632,5-6.

Techniques de l'Ingénieur. Thermodynamique chimique A226 1-16.

WILLIAMS L.A., 1982. Heat release in alcoholic fermentation : a critical reappraisal. *Am. J. Enol. Vitic.,* **33,** n° 3, 149-153.

WILLIAMS L.A. et BOULTON R., 1983. Modeling and prediction of evaporative etha nol loss during wine fermentations. *Am. J. Enol. Vitic.,* **31,** N° 4, 234-242.

WILLIAMS L.A., 1983. Viticulture and Enology. Distilled Beverage Technology. Course Syllabus. University of California 4, 1-38.

ZIMMERMAN H.W., ROSSI F.A., WICK I.C. et WICK E., Alcohol losses from entrainment in carbon dioxide evolved during fermentation. *Am. J. Enol. Vitic.,* **15,** N° 2, 63-68.