LA DESACIDIFICATION DES MOUTS ET DES VINS PAR FORMATION D'UN SEL DOUBLE.

H. HAUSHOFER
Höhere Bundeslehr - U. Versuchsanstalt
für Wein - und Obstbau
Klosterneuburg b. Wien
Autriche

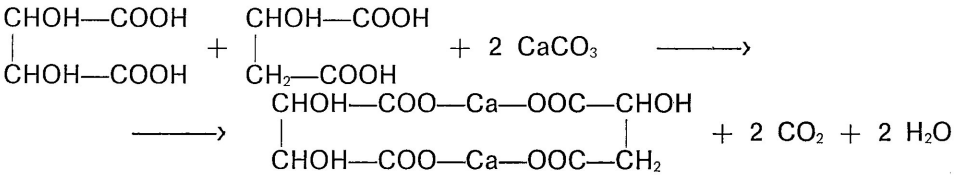
Cet exposé donne un aperçu général du procédé de désacidification au moyen du sel double, mis au point par WURDIG et KIELHOFER pour les moûts et les vins. Il présente également les bases de calcul développées par REBELEIN et par l'auteur. Il traite en outre, de la possibilité d'augmenter l'effet de la désacidification par le sel double en ajoutant de l'acide tartrique.

C'est le grand mérite de MUNZ (1960) d'avoir développé la formation de sels doubles envisagée ou constatée pour la première fois par ORDONNEAU (1891) dans les vinasses, par HASSE (1920) lors de la détermination de l'acidité du vin ainsi que par Von der HEIDEN-SCHMIEDTHENNER (1922) et KLENK (1955) dans les moûts et les vins, et de l'avoir introduite dans la technologie du vin. Une série de travaux de grand intérêt ont été publiés par MUNZ (1965 a, 1965 b et 1971) sur ce sujet ; toutefois, le procédé de désacidification mis au point par cet auteur ne peut être utilisé dans la pratique par suite d'une technique compliquée et d'une efficacité trop faible. Il fallut attendre KIELHOFER et WURDIG (1938 a, 1963 b, 1964 et 1963) qui, grâce à un nouveau procédé de précipitation, dans le moût et le vin, des sels doubles des acides tartrique et malique, à pH neutre ou faiblement acide, par addition de carbonate de calcium, parvinrent à susciter, de façon définitive une utilisation technologique. Grâce au développement de la chaux spéciale « Acidex » et à la mise au point de la technique, ce procédé de désacidification des moûts et des vins, est utilisable à l'heure actuelle dans la pratique, et a été adopté après de nombreuses expériences par les législations vinicoles allemande et autrichienne.

Mécanisme chimique.

D'après MUNZ et WURDIG, les acides d-tartrique et l-malique présents dans le moût ou dans le vin forment avec le calcium une paire de sels

diastéréoisomères difficilement solubles, donc un racémate, qui précipite sous forme de cristaux en forme d'aiguilles, avec 8 molécules d'eau de cristallisation. La réaction se fait théoriquement de la manière suivante :



L'étude de la solubilité du sel double dans différentes conditions met en évidence que celui-ci n'est stable que si la solution renferme un excès de malate de calcium, c'est-à-dire quand la concentration en acide malique est supérieure à celle en acide tartrique. Ceci est confirmé par les faits suivants :

Si l'on dissout le sel double dans l'eau, celui-ci se décompose avec élimination de tartrate de calcium jusqu'à ce que ce dernier atteigne son produit de solubilité. Par conséquent, le sel double est moins soluble que le tartrate de calcium seulement s'il y a un excès correspondant en malate de calcium. WURDIG signale également que, lors de la désacidification d'un moût, le sel double est accompagné de quantités de tartrate de calcium d'autant moins grandes que la différence entre les teneurs en acide malique et en acide tartrique est plus importante ; il apparaît avec le sel double d'autant plus de tartrate de calcium que les proportions des deux acides sont voisines.

WURDIG estime le produit de solubilité du sel double à environ 10^{-9} - 10^{-10} mole/l à 20° C ; l'équilibre de solubilité est estimé par REBELEIN (1971) à 1,2 - 1,4 g par l. Toutefois, la quantité de sel double précipitable dépend par principe de la teneur du moût en acide tartrique ; en effet, suivant les indications de la plupart des auteurs, la répartition des deux acides dans le sel double est égale à 50-50 et ce n'est que dans de très rares cas que la proportion d'acide malique dans le sel double dépasse (de façon insignifiante d'ailleurs) celle en acide tartrique (HOLZINGER, 1965).

Au cours de la précipitation du sel double, le pH de la solution a une influence considérable sur sa stabilité ; en effet, si le sel double est stable en milieu alcalin ou faiblement acide, à un pH inférieur à 4,5 il passe en solution avec formation secondaire de cristaux de tartrate de calcium.

Technique du procédé.

Le procédé pratique mis au point par WURDIG et KIELHOFER pour la désacidification par formation de sel double se compose de deux parties distinctes :

On précipite tout d'abord le sel double dans une partie aliquote de moût (ou de vin) telle que, pour une quantité de chaux (Acidex) déterminée, la limite inférieure critique du pH (4,7 — 4,5) ne soit pas dépassée.

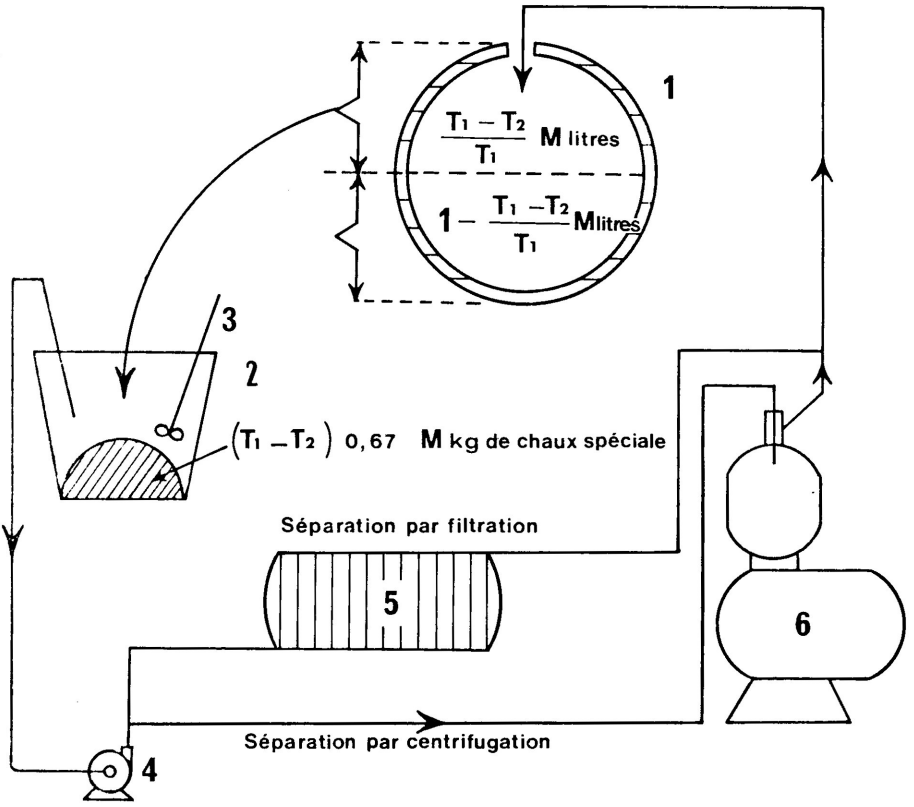


Fig. 1. — Schéma de la désacidification par le sel double
1 — Réserve de moût.
2 — Récipient servant à effectuer la désacidification par le sel double.
3 — Agitateur à hélice.
4 — Pompe.
5 — Filtre.
6 — Centrifugeur.

Le mode opératoire est schématisé dans la figure 1. On introduit dans la cuve (2), la quantité de chaux spéciale nécessaire à la diminution d'acidité souhaitée ou à la diminution d'acidité maximale possible ; on

la met sous forme de pâte à l'aide d'une petite quantité de moût, puis on y ajoute lentement en agitant constamment au moyen d'un agitateur à hélice (3) une partie aliquote de moût provenant du tonneau (1) ; cette partie aliquote est déterminée par le calcul ou à l'aide de tables. Puis, lorsque la précipitation du sel double est terminée (la fin de la précipitation étant mise en évidence par la fin du dégagement de CO_2) on sépare le sel double formé dans la partie aliquote (1) du moût par centrifugation ou filtration sur kieselguhr, dans des filtres presses ou des filtres tournants. Outre les auteurs déjà cités, HOLZINGER (1965), GUNTHER (1965) et TROOST (1966) ont noté que, du fait que le sel double forme un gâteau, on peut attendre un bon rendement de la filtration du moût contenant ce sel double. On aspire donc le moût contenant le sel double à l'aide d'une pompe (figure 1/4) soit après filtration (figure 1/5) soit après centrifugation (figure 1/6) et on le mélange au reste de moût du tonneau (figure 1/1).

Dans une deuxième partie on précipite, à l'état de tartrate de calcium, le calcium qui a été nécessaire pour neutraliser l'acide malique en excès dans la partie aliquote I ; cela est réalisé par l'acide tartrique dans la partie aliquote II.

Toutefois, étant donné que cette précipitation en retour du calcium ne demande plus aucun contrôle et que dans les moûts elle s'accomplit essentiellement au cours de la fermentation, elle n'est en général que d'une importance secondaire. Elle ne présente un intérêt particulier que dans le cas d'une désacidification extrême dont nous parlerons plus en détail par la suite.

Il ne faut pas oublier de mentionner ici les travaux en 1971 de MOBIUS et **al.,** traitant d'une variante de la désacidification par le sel double au moyen d'une chaux spéciale fabriquée par une entreprise allemande et appelée « Anticide ». Dans son principe, la précipitation du sel double est identique à celle précédemment décrite. Le dépôt de sel double est éliminé après une attente de 2 heures puis on procède selon la méthode décrite par Von der HEIDEN en 1922. Cependant, cette méthode ne paraît pas avoir atteint actuellement un seuil de rentabilité suffisant.

Discussion des résultats.

En 1970, REBELEIN a publié un travail très intéressant sous le titre « Procédé de désacidification des moûts de raisins afin d'obtenir n'importe quelle acidité ». Nous en verrons ultérieurement les points essentiels.

Les bases théoriques qui y sont traitées et qui concernent la désacidification de WURDIG-KIELHOFER, contiennent également une formule donnant le maximum de désacidification pour une teneur donnée en acidité titrable, en acide tartrique et en acide tartrique restant. L'expression de cette formule est la suivante :

$$E_{max} = \frac{G\ (W - 0{,}5)}{G - W} \quad (1)$$

où E : désacidification

G : acidité titrable (exprimée en g d'acide tartrique par litre) *

W : teneur en acide tartrique (g par litre)

0,5 : acide tartrique restant (g par litre)

Nous nous sommes servis de la même formule exprimée toutefois en d'autres termes, il y a déjà plusieurs années avant la publication de ce travail, pour calculer le maximum de désacidification par le sel double, au cours de l'enseignement dispensé dans une école supérieure ; les justifications mathématiques n'ont été cependant publiées qu'en 1971 par REBELEIN. L'occasion indirecte d'établir ce calcul s'est présentée quand en 1966, dans une commission d'inspecteurs des caves d'Allemagne Fédérale, s'est posée la question d'une limitation établie par le calcul de la désacidification au moyen du sel double. Pour des raisons faciles à concevoir, le **tableau II,** publié par BOHRINGER et Fils, Ingelheim/Rhein fut tout d'abord contrôlé par nos soins, des désaccords frappants se manifestant entre les données de ce tableau et les valeurs que nous avions effectivement trouvées. Ainsi, selon ce **tableau II,** une acidité titrable de 16,5 g par litre (T_1) peut être abaissée de 7,5 g par litre pour atteindre 9,0 g par litre (T_2) pour une teneur de 31 p. 100 de l'acidité titrable en acide tartrique, c'est-à-dire 5,11 g par litre (W) ; la remarque en bas de page de ce tableau met en évidence encore un reste de sécurité de 1 g par litre qui peut encore être ultérieurement éliminé.

D'après le tableau I, pour une acidité T de 16,5 g par litre et en pratiquant la désacidification dans les conditions précédentes, il faut théoriquement neutraliser complètement 0,455 litre de moût. En fait, la quantité indiquée est de 0,495 litre, soit une différence de 0,04 litre. L'acidité de ces 40 ml de moût ne participe plus toutefois activement à la

* Dans ce travail, l'acidité titrable sera toujours exprimée en g d'acide tartrique par litre.

TABLEAU I

Comparaison des valeurs Emax calculées soit à l'aide de la formule soit données par le Tableau II de BOHRINGER (w = 0,5 g/l)

W en p. 100 de T_1	Teneur du moût (g/l)		Emax (g/l)		Différence par rapport à la formule
	T_1	W	Tableau II	Formule	
23	18	4,14	6	4,74	+ 1,26
	16	3,68	5	4,13	+ 0.83
	14	3,22	4	3,84	+ 0,46
	12	2,78	3	2,96	+ 0,04
	10,5	2,41	2,5	2,48	— 0,02
	9	2,16	2	2,19	— 0,09
	7,5	1,73	1,5	1,89	— 0,19
25	19	4,75	7	5,66	+ 1,34
	17	4,25	6	5,0	+ 1
	15	3,75	5	4,33	+ 0,67
	13	3,25	4	3,66	+ 0,34
	11,5	2,5	3,5	3,17	+ 0,33
	10	2,88	3	2,67	+ 0,33
	8,5	2,12	2,5	2,16	+ 0,44
	7,0	1,75	2	1,67	+ 0,33
27	20	5,4	8	6,71	+ 1,29
	18	4,86	7	5,96	+ 1,04
	16	4,32	6	5,23	+ 077
	14	3,78	5	4,5	+ 0,5
	12,5	3,37	4,5	3,93	+ 0,57
	12	2,97	4	3,38	+ 0,62
	9,5	2,56	3,5	2,95	+ 0,55
	8	2,16	3	2,28	+ 0,72
29	21	6,1	9	7,87	+ 1,13
	19	5,5	8	7,02	+ 0,98
	17	4,7	7	5,9	+ 1,1
	15	4,35	6	5,42	+ 0,58
	13,5	3,96	5,5	4,8	+ 0,7
	12	3,49	5	4,2	+ 0,8
	10,5	3,05	4,5	3,6	+ 0,9
	9	2,61	4	2,97	+ 1,03

31	22,5 20,5 18,5 16,5 15 13 11,5 10	6,97 6,35 5,73 5,11 4,65 4,03 3,56 3,1	10,5 9,5 8,5 7,5 7 6 5,5 5	9,4 8,5 7,6 6,7 6,0 5,1 4,43 3,76	+ 1,1 + 1 + 0,9 + 0,8 + 1 + 0,9 + 1,07 + 1,24
33	22,5 20,5 18,5 16,5 16,5 13 11,5	7,45 6,78 6,1 5,45 4,8 4,3 3,8	11,5 10,5 9,5 8,5 7,5 7 6,5	10,45 9,45 8,6 7,45 6,6 5,6 4,96	+ 1,55 + 1,05 + 0,9 + 1,05 + 0,9 + 1,4 + 1,54
35	22,5 20,5 18,5 16,5 15 13,5	7,9 7,2 6,5 5,8 5,25 4,73	12,5 11,5 10,5 9,5 9 8,5	11,4 10,4 9,3 8,2 7,35 6,55	+ 1,1 + 1,1 + 1,2 + 1,3 + 1,65 + 1,95
37	22,5 20,5 18,5 16,5 14,5	8,35 7,6 6,85 6,10 5,37	13,5 12,5 11,5 10,5 9,5	11,95 11,3 10,1 8,9 7,75	+ 1,55 + 1,2 + 1,4 + 1,6 + 1,75
39	22,5 20 18 16	8,4 7,9 7,0 6,25	14,5 13 12 11	12,6 11,8 10,4 9,2	+ 1,9 + 1,2 + 1,6 + 1,8
41	21,5 19,5 17,5	8,8 8,0 7,2	14,5 13,5 12,5	14,1 12,75 11,4	+ 0,4 + 0,75 + 1,1

précipitation du sel double, mais sert à abaisser le pH, ce qui a pour conséquence une transformation plus rapide de la chaux.

Ces 0,455 litre de moût contiennent 0,455 × 5,11 = 2,33 g d'acide tartrique (W). Si l'on admet, dans le sel double, des proportions acide tartrique-acide malique égales à 50-50, on élimine, sous forme de sel double, ces 2,33 g d'acide tartrique plus 2,33 g d'acide malique (calculés en acide tartrique) ; donc, par précipitation à l'état de sel double, on élimine 4,66 g d'acidité dans 0,455 litre de moût.

Dans ce volume de moût il reste une quantité de malate de calcium équivalente à (0,455 × 16,5) — 4,6 = 2,84 g d'acide tartrique. Toutefois, dans la quantité de moût restante, il ne reste plus en fait que 0,545 × 5,11 = 2,79 g d'acide tartrique, de sorte qu'il apparaît un déficit en acide tartrique de 0,05 g, (ceci sans tenir compte de la teneur minimale légale en acide tartrique qui est de 0,5 g) ; si l'on tient compte de cette nécessité, le déficit en acide tartrique atteint donc au minimum 0,55 g, alors que dans la note située en bas du tableau II, il était indiqué pour cette désacidification une valeur de sécurité de 1 g par litre. A l'aide de la formule de REBELEIN indiquée ci-dessus, formule que nous avions calculée par une autre voie indépendante il y a quelques années, et en prenant les chiffres indiqués ci-dessus pour un même degré de désacidification, la teneur en acide tartrique devrait atteindre 5,5 g par litre (33,3 p. 100) et non 5,11 g par litre (31 p. 100).

Ces discordances du tableau II de BOHRINGER sont mises en évidence de manière frappante dans le tableau I, où les maxima de désacidification (Emax) calculés suivant le tableau II et suivant la formule, sont comparés pour différentes teneurs des moûts en T_1 et en W. Les valeurs du tableau II sont dans tous les cas, particulièrement pour les valeurs extrêmes de T_1, nettement plus élevées que les valeurs théoriques possibles, bien que ces valeurs, suivant les indications données, doivent encore contenir une marge de sécurité de 1 g par litre pouvant être désacidifié ultérieurement.

Ces écarts peuvent peut-être être en partie expliqués par le fait que lors du calcul on ne part pas d'une quantité de moût stoechiométriquement équivalente à la quantité d'Acidex mise en jeu, mais d'une quantité telle qu'on puisse obtenir une valeur du pH de 4,8 — 4,5.

Conséquences théoriques.

Ces discordances mises en évidence de façon frappante par le calcul ont été l'occasion du traitement mathématique suivant :

T_1 = Acidité titrable du moût (ou du vin) en g par litre avant la désacidification par le sel double.

T_2 = acidité titrable du moût (ou du vin) en g par litre après la désacidification par le sel double.

T_2 (extr) = acidité titrable en g par litre après désacidification extrême.

W = teneur initiale acide tartrique (g par litre)

w = teneur finale acide tartrique (g par litre), teneur souhaitée ou prescrite par la loi.

Pour pouvoir calculer exactement au moyen du processus de désacidification de WURDIG-KIELHOFER, la quantité de moût à neutraliser, la désacidification maximale possible, le rendement et l'addition éventuelle d'acide tartrique sur la base de l'acidité titrable, la teneur en acide tartrique et l'acide tartrique restant, il faut tout d'abord calculer la partie aliquote de moût sur laquelle se fera la précipitation du sel double (mDS) provenant de la quantité totale de moût à désacidifier (m) de 1 litre, en fonction de l'acidité titrable avant (T_1) et après désacidification (T_2).

L'acidité titrable de 1 litre de moût est de T_1 g par litre.

L'acidité titrable de mDS litre de moût est $T_1 - T_2$ g par litre.

On a donc :

$$mDS = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \text{ litre par litre de moût (2)}$$

mDS représente donc la quantité stoechiométrique de moût soumise directement à la désacidification par le sel double pour obtenir une désacidification déterminée ; la différence ($T_1 - T_2$) g par litre représente la désacidification recherchée dans le cas normal (E) et, dans le cas extrême, ($T_1 - T_2$ extr) représente le maximum de désacidification (Emax).

Par conséquent, pour une quantité de moût déterminée (M), la partie aliquote stoechiométrique de moût mDS à soumettre directement à la précipitation du sel double s'obtient ainsi :

$$MDS = mDS \times M = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \times M \quad (3)$$

Pour 22 moûts de diverses compositions provenant de trois années différentes, nous avons cherché à déterminer de combien la quantité stoechiométrique de moût, nécessaire pour la quantité de chaux prévue, pouvait être dépassée sans que le pH critique de 4,5 où le sel double commence à précipiter soit dépassé. Nous avons montré que, en supposant un déroulement normal du mode opératoire, on pouvait ajouter en toute sécurité à la quantité de chaux prévue, une quantité de moût égale à 1,1 fois la quantité stoechiométrique nécessaire. Par conséquent, l'expression de la partie aliquote du moût soumis à la précipitation du sel double s'exprime corrigée, de la façon suivante :

$$MDS = 1{,}1 \times \frac{T_1 - T_2}{T_1} \times M \quad (4)$$

On atteint ainsi un pH de 4,8 ; il faut espérer qu'ainsi, on évitera des difficultés lors de l'obtention pratique de la quantité optimale de moût ou de vin. Prenons pour illustration un exemple pratique :

Soit T_1 = 20 g par litre
T_2 = 8 g par litre
M = 10 000 l
MDS = ?

$$MDS = 1{,}1 \times \frac{20 - 8}{20} \times 10\,000 = 6\,600 \text{ l.}$$

Dans ces conditions, 6.600 l de moût sur 10.000 doivent être versés sur la quantité de chaux prévue pour être soumis à la désacidification directe par le sel double.

La quantité de chaux nécessaire pour cette désacidification par le sel double se calcule comme lors de la précipitation classique du tartrate .:

$$\text{Quantité de chaux (g)} = 0{,}67\ (T_1 - T_2) \times M \quad (5)$$

Etant donné que l'on connaît la partie aliquote stoechiométrique de moût nécessaire à la désacidification par le sel double de 1 litre de

moût, on peut avec le moût restant et pour une teneur donnée en acide tartrique restant (w), calculer pour un litre de moût la valeur de T_2 afin d'obtenir une désacidification maximale.

Dans la partie aliquote stoechiométrique de moût nécessaire à la précipitation du sel double [$(T_1 - T_2)/T_1$ litres], il reste après séparation du sel double $T_1 - 2W$ g par litre d'acide malique combiné au calcium. Cet acide malique doit être libéré par l'acide tartrique présent dans la quantité restante de moût, soit [$1 - (T_1 - T_2)/T_1$ litre] cet acide tartrique précipitant à l'état de tartrate de calcium. Il y a donc dans cette quantité restante de moût une acidité titrable de :

$$T_1 - W - \frac{w}{1 - \frac{T_1 - T_2}{T_1}} \text{ g par litre.}$$

Mathématiquement la partie restante de moût ne contient encore qu'une acidité titrable et une quantité d'acide tartrique telles que, après mélange des deux parties du moût et précipitation du tartrate de calcium, on obtienne 1 litre de moût d'acidité titrable égale à T_2 g par litre, y compris le reste d'acide tartrique w nécessaire prescrit par la loi).

Le calcul de la teneur en acidité titrable (T_2 extr) que l'on peut obtenir lors d'une désacidification extrême peut se calculer ainsi :

$\frac{T_1 - T_2}{T_1}$ litres de moût à $(T_1 - 2W)$ g par litre d'acidité titrable (partie soumise à la précipitation du sel double)

$\left(1 - \frac{T_1 - T_2}{T_1}\right)$ litres de moût à $T_1 - \left(W - \frac{w}{1 - \frac{T_1 - T_2}{T_1}}\right)$ g par litre d'acidité titrable (quantité de moût restante)

Le mélange de ces deux parties donne 1 litre de moût d'acidité titrable égale à T_2 g par litre.

On peut donc écrire :

$$\frac{(T_1 - T_2)}{T_1}(T_1 - 2W) + \left[1 - \frac{T_1 - T_2}{T_1}\right]\left[T_1 - W - \frac{w}{1 - \frac{T_1 - T_2}{T_1}}\right] = 1 \times T_2 \quad (8)$$

Si on résout l'équation en fonction de T_2 on obtient, en introduisant dans le calcul la désacidification extrême :

$$T_2\,\text{extr} = \frac{T_1\,(T_1 - 2W + w)}{T_1 - W} \quad (9)$$

Lorsque les valeurs T_1, W et w sont connues il est alors facile de calculer la valeur théorique susceptible d'être atteinte, dans le cas extrême, de la valeur finale de l'acidité (T_2 extr) d'un moût après désacidification par le sel double.

Faisons le calcul en prenant comme exemple le moût décrit ci-dessus ; on a :

T_1 = 16,5 g par litre
W = 5,11 g par litre
w = 0,5 g par litre
T_2 extr = ?

$$T_2\,\text{extr} = \frac{16{,}5\,(16{,}5 - 2 \times 5{,}11 + 0{,}5)}{16{,}5 - 5{,}11} = 9{,}8 \text{ g par litre}$$

Etant donné que pour le maximum de désacidification, nous avons :

$$\text{Emax} = T_1 - T_2\text{extr} \quad (10)$$

l'emploi de la formule (9) conduit, pour le calcul de Emax, à la formule suivante :

$$\text{Emax} = T_1 - \frac{T_1\,(T_1 - 2W + w)}{T_1 - W} \quad (11)$$

La simplification de cette équation conduit au résultat (5) auquel REBELEIN est également parvenu

$$Emax = \frac{T_1 \ (W - w)}{T_1 - W} \quad (12)$$

Dans le cas de notre exemple on obtient

$$Emax = \frac{16,5 \ (5,11 - 0,5)}{16,5 - 5,11} = 6,7 \text{ g par litre}$$

et non 7,5 g par litre comme on l'indique pour un moût de même composition dans le tableau de résultats cité. La formule (12) est identique à celle élaborée par REBELEIN, si l'on tient compte des équivalences suivantes :

$$\begin{aligned} T_1 &= G \\ W &= W \\ Emax &= Emax \\ w &= 0,5 \text{ g par litre} \end{aligned}$$

Cette formule possède une valeur théorique générale si l'on suppose que dans le sel double les acides tartrique et malique sont dans les proportions 50-50 et que ce sel double précipite totalement dans la partie aliquote de moût soumise à la désacidification.

La figure 2 schématise les processus relativement compliqués de la désacidification par le sel double d'un litre de moût de $T_1 = 20$ g par litre, $T_2 = 7,5$ g par litre, $W = 8$ g par litre et $w = 0,5$ g par litre. La partie aliquote I de moût (partie soumise à la précipitation par le sel double) atteint 0,625 l et contient $20 \times 0,625 = 12,5$ g d'acidité titrable; sa teneur en acide tartrique est égale à $8 \times 0,625 = 5$ g ; sa teneur en acides autres que l'acide tartrique (A) (qui ne sont pratiquement constitués que d'acide malique) est égale à $12,5 - 5 = 7,5$ g. Une partie de A, correspondant à W (5 g) précipite avec W à l'état de sel double ; l'autre partie, (2,5 g) saturée par le calcium, perd celui-ci lors du mélange avec la partie de moût restant II au profit de l'acide tartique présent dans cette partie. Des 3 g d'acide tartrique présents, 2,5 g sont précipités à l'état de tartrate et il n'en reste que 0,5 g (w). L'acide malique présent dans la partie de moût II (4,5 g) n'est pas modifié par le procédé de sorte qu'après le mélange des deux parties de moût, il reste comme T_2 extr,

7,5 g par litre ; cette acidité se compose de 2,5 g de A provenant de la partie I, 4,5 g de A provenant de la partie II et 0,5 g de w. En réalité, cette valeur peut également être obtenue par le calcul au moyen de la formule (9).

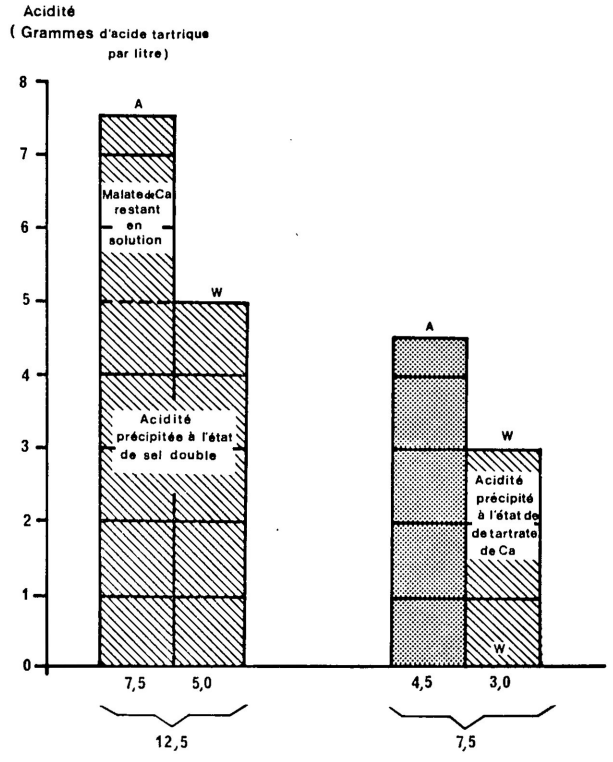


Fig. 2. — Représentation de l'acidité dans le moût au cours de sa désacidification par le sel double.

$$T_2 \text{ extr} = \frac{20\ (20 - 2 \times 8 + 0{,}5)}{20 - 8} = 7{,}5 \text{ g par litre}$$

Rendement de la désacidification par le sel double.

Le maximum de désacidification (Emax DS) par désacidification au moyen du sel double peut donc être calculé par la formule de REBELEIN et par la nôtre ; le maximum de précipitation du tartrate de calcium est égale à :

$$E\max_{\text{tart}} = (W - w) \quad (13)$$

Sur la base de ces deux valeurs, le rendement n du procédé utilisant le sel double par rapport à la désacidification habituelle au moyen de la chaux peut également être calculé de façon simple :

$$n = \frac{\text{EmaxDS}}{\text{Emax}_{\text{tart}}} = \frac{\dfrac{T_1\ (W-w)}{T_1 - W}}{W - w} = \frac{T_1}{T_1 - W} \qquad (14)$$

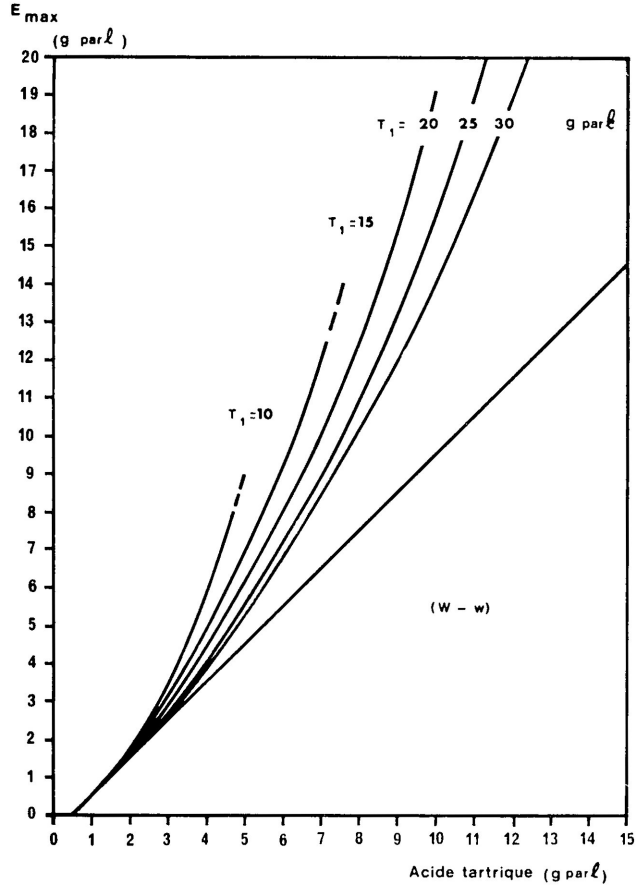


Fig. 3. — Variation de Emax en fonction de W et w = 0,5 g par litre pour les valeurs de T_1 égales à 10, 15, 20, 25 et 30 g par litre, en comparaison de la désacidification habituelle pour le tartrate de calcium (= W - w).

n est absurde si $W \leqslant w$ et est d'autant plus incertain qu'il s'approche de plus près de la valeur 2, c'est-à-dire quand W s'approche de la valeur $T_1/2$. En effet, premièrement, les cations fixés à l'acide tartrique ne peuvent plus être éliminés; deuxièmement on ne parvient plus à former

du malate de calcium, celui-ci favorisant très nettement la précipitation du sel double, il se produira donc, de façon croissante, en plus de la formation du sel double, une cristallisation de tartrate de calcium.

La figure 3 représente Emax en fonction de W pour une valeur de w égale à 0,5 g par litre d'acide tartrique et pour des teneurs en acidité de 10, 15, 20, 25 et 30 g par litre, au moyen du procédé de précipitation du sel double ainsi q'au moyen du procédé de précipitation du tartrate (surface (W-w)). Les parties en pointillé dans la partie supérieure des courbes signifient qu'elles sont incertaines.

Amélioration du rendement de la désacidification par le sel double par addition d'acide tartrique.

Dans les moûts acides, on sait que la proportion d'acide tartrique est, le plus souvent considérablement inférieure à 50 p. 100 de l'acidité titrable ; cependant, c'est elle qui conditionne largement l'effet de la désacidification par le sel double ; une idée s'impose donc, celle d'augmenter volontairement le rendement en élevant artificiellement la teneur en acide tartrique du moût à désacidifier. REBELEIN 1971, dans un intéressant mémoire, a étudié le sujet en détail pour les moûts ; il propose d'ajouter à la partie aliquote de moût I nécessaire à l'obtention d'une certaine désacidification, une quantité d'acide tartrique telle que les acides tartrique et malique soient dans les proportions 50-50 ; lors de la précipitation du sel double il se produit non seulement une neutralisation complète de la solution mais également une précipitation complète des deux acides, la désacidification pouvant atteindre tous les degrés souhaités.

Au cours de ce traitement, l'acide tartrique présent et l'acide tartrique ajouté au moût permettent à l'acide malique de précipiter ; aussi l'auteur a-t-il proposé le nom de « Maltex ».

a) **Cas des moûts :** le calcul de l'addition d'acide tartrique pour 1 litre est la suivante (les symboles sont ceux de REBELEIN) :

$$Zw = \frac{E}{G} \times (G - 2W) \qquad (15)$$

où Zw est la quantité d'acide tartrique à ajouter en g par litre.

E la désacidification recherchée en g par litre

G l'acidité titrable en g par litre.

W la teneur du moût en acide tartrique en g par litre

La quantité de chaux spéciale « Acidex » (Ac), exprimée en g par litre et nécessaire pour la partie aliquote I après addition d'acide tartrique, se calcule donc ainsi :

$$Ac = 0{,}7\ (E + Zw) \qquad (16)$$

L'exemple suivant illustrera la formule (15) à utiliser lors de l'addition d'acide tartrique avant désacidification par le sel double.

Soit un moût de caractéristiques suivantes :

20 g par litre d'acidité titrable,

7 g par litre d'acide tartrique,

13 g par litre d'acide malique libre.

La désacidification doit atteindre 10 g par litre.

Quelles sont, par litre, la quantité de moût (M) à soumettre à la précipitation, la quantité d'acide tartrique à ajouter et la quantité d'Acidex (Ac) à utiliser ?

$$M = \frac{E}{G} = \frac{20 - 10}{20} = 0{,}5 \text{ l de moût}$$

$$Zw = \frac{E}{G}\ (G - 2W) = \frac{20 - 10}{20}\ (20 - 2 \times 7) = 3 \text{ g d'acide tartrique}$$

$$Ac = 0{,}7\ (E + Zw) = 0{,}7\ (10 + 3) = 9{,}1 \text{ g d'Acidex}$$

0,5 x 7 = 3,5 g d'acide tartrique sont présents au départ dans la partie aliquote I de moût; on ajoute 3 g ; cette partie aliquote I contient donc en tout (3,5 + 3) = 6,5 g d'acide tartrique. Elle contient également 0,5 x 13 = 6,5 g d'acide malique (calculés en acide tartrique) éliminés avec l'acide tartrique à l'état de sel double, cette élimination nécessitant une quantité d'Acidex de 0,7 (10 + 3) = 9,1 g. Etant donné que, lors de ce procédé, la partie aliquote I ne contient alors plus de malate de calcium, la quantité d'acide tartrique de la partie restante II du moût ne change pas ; elle reste égale à 0,5 × 7 = 3,5 g ; le moût conserve ainsi sa composition naturelle en acides et, à l'état de vin cette teneur poura encore être corrigée selon la méthode conventionnelle.

— b) **Cas des vins :** Selon REBELEIN, au cours du processus de désacidification des vins par le sel double la situation est différente ; en effet, dans le moût, du fait de leur composition simple en acides, on a seulement affaire au tartrate de calcium (difficilement soluble) au sel double de calcium des acides tartrique et malique (un peu moins insoluble) et au malate de calcium (facilement soluble), ce dernier étant présent en excès. Dans ces conditions, le tartrate de calcium difficilement soluble est, au stade de la précipitation, toujours entouré de suffisamment d'ions Ca^{++} et de malate pour pouvoir former le sel double, moyennement soluble.

Par contre, les conditions sont très différentes dans les vins jeunes qui contiennent, en plus des acides du moût, des quantités abondantes d'autres acides (acides volatils, acide lactique, acide succinique, etc...) ; les quantités de ces acides calculées en acide tartrique sont selon l'auteur de l'ordre de 2 à 2,5 g par litre. La teneur en ions malate, indiquée ci-dessus et nécessaire à l'obtention d'une bonne précipitation du sel double, n'est plus atteinte à cause de la prédominance des ions étrangers ; ceci entraîne lors de la désacidification par le sel double, une augmentation de la précipitation du tartrate de calcium.

Par désacidification totale du vin par le sel double on a montré que le vin se comporte comme si les acides étrangers étaient sous forme libre, fixant une quantité équivalente de calcium et en privant ainsi l'acide malique. On a conclu qu'il n'apparaîtrait plus de calcium supplémentaire dans la solution à condition que la désacidification de la partie aliquote I du moût soit non pas effectuée totalement jusqu'à neutralisation de l'ensemble des acides titrables, mais le soit seulement jusqu'à une teneur en acides équivalente aux acides étrangers. Dans ce cas, les acides étrangers ne disposent plus de calcium et leur neutralisation ne se produit pas.

Une vérification pratique de cette hypothèse a été réalisée. La partie aliquote I d'un vin de 11,8 g par litre d'acidité titrable, 11,3 g par litre d'acide malique (calculé en acide tartrique) et 1,8 g d'acide tartrique est désacidifiée à différents stades de désacidification ; dans cette partie aliquote, ce sont toujours les mêmes quantités d'acides (environ 1,8 g par litre d'acide tartrique et 5,7 g d'acide malique) qui sont éliminées, bien qu'il y ait eu, lors de la précipitation, davantage d'acide malique présent. Cependant, par suite de la présence des acides étrangers, 5,7 g par litre d'acide malique seulement ont pu être précipités à l'état de sel double. Si l'on cherche à précipiter davantage de sel double, la différence en sel de calcium de la solution entre la valeur observée et la valeur théorique subsiste ; ce n'est que lors d'une désacidification où l'on renonce à une neutralisation des

acides étrangers qu'ils ne reste plus, après la désacidification de la partie aliquote I, de calcium en excès.

Calcul

Avant le début de la dégradation biologique des acides, les vins jeunes ont environ 2 à 2,5 g par litre d'acides étrangers. Pour plus de sécurité, l'auteur admet pour le calcul ci-dessous une teneur en acides étrangers égale à 3 g par litre.

Pour obtenir la valeur de la partie aliquote I de vin (M), chez les vins jeunes, on utilise la formule suivante :

$$M = L - \frac{E}{G - 3} \qquad (17)$$

L'addition nécessaire d'acide tartrique (ZW) se calcule ainsi :

$$ZW = L \times \frac{E}{G - 3} (G - 2{,}6 - 2W) \qquad (18)$$

Dans cette formule, on introduit volontairement la valeur 2,6 au lieu de 3, pour toujours mettre en jeu davantage d'acide tartrique qu'il n'est nécessaire ; s'il y a excès, celui-ci précipitera dans tous les cas sous forme de tartrate de calcium alors que s'il y a défaut, ce manque d'acide tartrique entraînera une diminution de la désacidification.

La quantité d'Acidex (Ac) nécessaire pour la précipitation du sel double s'obtient à l'aide de la formule suivante :

$$Ac = \frac{2}{3} (L \times E = ZW) \qquad (19)$$

Tous les symboles indiqués dans les formules (17) et (19) sont identiques à ceux utilisés dans les formules (15) et (16).

Exemple de calcul.

Soit un vin de caractéristiques suivantes :

$L = 4\,300$ litres

$G = 15{,}0$ g par litre

$$W = 2{,}0 \text{ g par litre}$$

On veut avoir E = 8 g par litre, c'est-à-dire désacidifier de 15 à 7 g par litre. Quelles sont les valeurs M, ZW et Ac ?

$$M = 4300 \times \frac{8}{15 - 3} = 2867 \text{ litres}$$

$$ZW = 2867\ (15 - 2{,}6 - 2 \times 2) = 28900 \text{ g d'acide tartrique}$$

$$Ac = 2/3\ (4300 \times 8 + 28900) = 63300 \text{ g d'Acidex}$$

Réalisation pratique.

Si l'on passe à la pratique, cela signifie que 10 p. 100 de M, c'est-à-dire 290 l de vin sont mélangés sous agitation constante avec la quantité calculée d'Acidex (ici 63,3 kg) après 5 minutes d'agitation, on introduit en continuant à agiter le reste de M (ici 2867 — 290 = 2577 l), à raison d'environ 500 l de vin en 10-15 minutes.

Quand l'introduction de la totalité de M est terminée, on verse la quantité calculée W d'acide tartrique (ici 28,9 kg), en continuant à agiter encore pendant 5 minutes.

Après la fin de la réaction on éliminera le sel double formé par filtration ou par centrifugation et on combine la partie aliquote I avec le reste du vin (ici 4300 — 2867 = 1433 l) pour obtenir un vin présentant une acidité titrable de 7 g par litre. Après désacidification, les proportions d'acides du vin sont identiques à celles d'un vin non désacidifié.

Bien que ce procédé intéressant n'ait pas encore été utilisé dans des conditions extrêmes, l'auteur espère qu'ils suscitera de grands progrès technologiques ; d'un point de vue critique on ne peut qu'être d'accord d'autant plus que l'acide tartrique utilisé peut être récupéré.

Modification du procédé selon HAUSHOFER.

En dehors des obstacles légaux (ainsi que, peut-être, économiques) l'addition d'acide tartrique aux moûts (ou aux vins) riches en acide malique mais pauvres en acide tartrique, augmenterait l'efficacité du procédé de WURDIG-KIELHOFER d'une manière considérable, quoique différente de l'augmentation obtenue par le procédé de REBELEIN.

Nous avons donc proposé d'ajouter aux moûts pauvres en acide tartrique, une quantité de cet acide telle qu'on puisse obtenir par désacidification au moyen du sel double, la valeur recherchée d'acidité.

La possibilité d'un calcul exact de la quantité d'acide tartrique à ajouter n'étant pas encore mise en évidence, nous allons ici refaire ce calcul.

Les symboles utilisés ont les significations suivantes :

— Emax = maximum de désacidification en g par litre = $(T_1 - T_2 extr)$,

— T_1 = acidité titrable en g par litre avant la désacidification,

— W = acide tartrique en g par litre,

— w = acide tartrique restant en g par litre,

Si on la résout par rapport à W, la formule (12)

$$Emax = \frac{T_1 \ (W - w)}{T_1 - W} = T_1 - T_2 \qquad (20)$$

devient :

$$W = \frac{T_1 \ (T_1 - T_2 + w)}{2T_1 - T_2} \qquad (21)$$

Si l'on augmente la quantité d'acide tartrique de la quantité ΔW, on fait varier W, mais également T_1 de la quantité ΔW, de sorte que, lors d'une addition d'acide tartrique, la formule (21) se modifie de la manière suivante :

$$W + \Delta w = \frac{(T_1 + \Delta W) \ (T_1 + \Delta W - T_2 + w)}{2 \ (T_1 + \Delta W) - T_2} \qquad (22)$$

Si l'on résout l'équation (22) selon W, on obtient l'équation quadratique suivante :

$$\Delta W = -\left(\frac{2W - w}{2}\right) + \sqrt{\frac{2W - w}{2} + T_1 \ (T_1 - 2W + w) - T_2 + T_2 W} \qquad (23)$$

Ainsi, par exemple, si l'on a :

T_1 = 10,0 g par litre,

$W = 2{,}0$ g par litre

$w = 0{,}5$ g par litre

et si l'on veut :

$T_2 = 6{,}0$ g par litre, quel doit être Δw ?

$$\Delta W = -1{,}75 + \sqrt{1{,}75^2 + 10\ (10-4+0{,}5) - 6 + 6 \times 2} = 2{,}72 \text{ g par litre}$$

La teneur en acide tartrique par litre de moût doit donc être augmentée de 2,72 g pour passer de 2 à 4,72 g par litre. La formule (9) permet de vérifier l'exactitude de ce résultat.

Etant donné que W est passé de 2 à 4,72 g par litre, et que T_1 a augmenté également de ΔW en passant de 10 à 12,72 g par litre, on a :

$$T_2 extr = \frac{T_1\ (T_1 - 2W + w)}{T_1 - W} = \frac{12{,}72\ (12{,}72 - 9{,}44 + 0{,}5)}{12{,}72 - 4{,}72} = 6 \text{ g par litre}$$

Ce calcul correspond exactement au résultat souhaité

De même :

$$Emax = \frac{12{,}72\ (4{,}72 - 0{,}5)}{12{,}72 - 4{,}72} = 6{,}72 \text{ g par litre}$$

ce qui correspond à une désacidification maximum possible de :

$T_1 = 12{,}72$ g par litre à $T_2 = 6$ g par litre.

Perspectives.

Bien qu'en générale les moûts et les vins de la plupart des vignobles européens ne présentent que très rarement des valeurs d'acidité qui ne pourraient pas être corrigées de façon satisfaisante par les méthodes de désacidification actuellement autorisées, il apparaît pourtant souhaitable de considérer en détail les possibilités offertes par la désacidification au moyen du sel double sur la base des expériences faites à ce jour ; ce procédé est d'autant plus intéressant que, soit simple soit amélioré avec utilisation d'acide tartrique, il n'est pas fondamentalement différent de

la précipitation du tartrate, très employée et seule méthode autorisée depuis des dizaines d'années. L'argument qu'on avance souvent, à savoir que ces procédés n'ont pas de bases scientifiques est, du fait des travaux réalisés, devenu sans objet. La désacidification par le sel double possède maintenant des bases mathématiques sérieuses et, aussi bien dans les moûts que dans les vins, peut être contrôlée de façon aussi précise que la précipitation du tartrate.

Du point de vue autrichien, si l'on considère comme souhaitable la clarification artificielle précoce des vins jeunes (ce que nous avons préconisé) la désacidification au moyen du sel double apparaît intéressante même dans les vins dont l'acidité pourrait être contrôlée simplement par la dégradation biologique des acides et la désacidification par la chaux ; ceci est d'autant plus intéressant que les influences néfastes et parfois imprévisibles d'une dégradation biologique des acides sur le vin pourraient être évitées et qu'une acidité organoleptique optimale, pourrait être réalisée ; cette désacidification au moyen du sel double, dans le cas des vins rouges offre de gros avantages : en effet les pertes de matière colorante dues à des phénomènes physiques (pertes mises en évidence par VETSCH et LUTHI en 1964 et que nous avons nous-mêmes étudiées en 1969) pourraient être évitées grâce à une clarification précoce devenue possible. En même temps on empêcherait la formation d'histamine hygiéniquement non souhaitable (MAYER, PAUSE et VETSCH, 1971).

Il est cependant évident — et nous en sommes conscients — que la réalisation de cette désacidification suppose des entreprises techniquement très bien équipées.

Manuscrit reçu le 17 juillet 1972.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

GUNTHER J., 1965. **Der Deutsche Weinbau, 9.**

HAUSHOFER H., MEIER W. et BAYER E., 1969. **Mitteilungen, 19,** 344-360.

HAUSHOFER H., 1971. **Mittelungen, 21,** 10-17.

HASSE, 1920. Laborbuch für Weinuntersuchungen, Halle p. 62.

HOLZINGER R., 1934. **Dt. Weinztg. « Wein und Rebe »,** 34.

KIELHOFER E. et WURDIG G., 1963 a. **Dt Weinztg. « Wein und Rebe »,** 1022 - 1028.

KIELHOFER E. et WURDIG G., 1963 b. **Deutsche Weinbau, 24,** 1041-1044.

KIELHOFER E. et WURDIG G., 1964. **Wein-Wissenschaft, 19,** 159-168.

KIELHOFER E. et WURDIG G.,1965. **Wein-Wissenschaft, 20,** 341-352.

KLENK E., 1955. **Der Deutsche Weinbau, 10,** 696.

MAYER R., PAUSE G. et VETSCH U., 1971. **Mitt. Lebensm. u. Hyg., 62,** 397-406.

MOBIUS C.H., SCHATTER D. et JOST R., 1971. **Deutsche Weinbau, 24,** 761-764.

MUNZ Th., 1960. **Weinberg und Keller, 7,** 239.247.

MUNZ Th., 1965 a. **Wein-Wissenschaft, 20,** 38-42.

MUNZ Th., 1965 b. **Wein-Wissenschaft, 20,** 560-562.

MUNZ Th., 1971. **Wein-Wissenschaft, 26,** 338-348.

ORDONNEAU, 1891. **Bull. Soc. Chim. France, 6,** 263.

REBELEIN H., 1970 a. **Weinblatt, 15,** 283-286.

RELELEIN H., 1970 b. **Weinblatt, 35,** 718-724.

REBELEIN H., 1971. **Allgemeine Weinzeitung, 45,** 1208-1211.

STURCKH A. et MULLER A., 1966. **Wein-Wissenschaft, 21,** 324-329.

TROOST G. et FETTER K., 1966. **Dt. Weinztg. « Wein und Rebe », 25.**

VETSCH U. et LUTHI H., 1964. **Mitt. Lebensm. u. Hyg., 55,** 93-98.

VON der HEIDE, 1922. **Der Wein, Weinbau und Weinbereitung. Chemie und Untersuchung des Weines. Verlag Vieweg u. Sohn. Braunschweig.**