

Les Rendez-vous TECHNILOIRE



Vers une réduction
optimisée du SO₂
dans les vins

Le CO₂ dissous peut-il
protéger les vins
de l'oxydation ?

Le CO₂ dissous :

Peut-il protéger les vins de l'oxydation ?

Audrey Devatine
Ingénieur de recherche

**Groupe Procédés, Equipe Chimie Biochimie Procédés, Unité de recherche Œnologie
Université Bordeaux Segalen, INRA, IPB**

Les Rendez-vous TECHNOLOGIQUES



Vers une réduction
optimisée du SO₂
dans les vins

Le CO₂ dissous peut-il
protéger les vins
de l'oxydation ?

LES GAZ DISSOUS DANS LE VIN...

- Les gaz en contact avec le moût ou le vin

↳ les principaux gaz contenus dans l'air :

azote	N ₂	78 %
oxygène	O ₂	21 %
argon	Ar	0,93 %
dioxyde de carbone	CO ₂	0,03 %

↳ les gaz d'inertage : principalement N₂ et CO₂

- Les gaz générés : il s'agit du CO₂ produit lors des fermentations

POSITIONNEMENT DU PROBLÈME

OXYDATION DU VIN ET OXYGÈNE DISSOUS ?

L'oxydation est un phénomène très complexe de réactions chimiques entre les composés du vin (polyphénols) et l'oxygène dissous dans le vin

Rôle fondamental de O₂ dissous dans l'élaboration et l'évolution des vins

Effets positifs de O₂ dissous

- ☒ Multiplication et croissance des levures de vinification
- ☒ Stabilisation de la couleur
- ☒ Assouplissement des tanins
- ☒ Dégradation des caractères végétaux
- ☒ Action contre les caractères de réduct

Effets négatifs de O₂ dissous

- ☒ Développement de microorganismes défavorables à l'évolution du vin
- ☒ **Oxydation excessive :**
 - Dégradation de la couleur
 - Défauts organoléptiques

Vers une réduction
optimisée du SO₂
dans les vins

Le CO₂ dissous peut-il
protéger les vins
de l'oxydation ?



Vers une réduction
optimisée du SO₂
dans les vins

Le CO₂ dissous peut-il
protéger les vins
de l'oxydation ?

POURQUOI O₂ SE DISSOUT-IL DANS LE VIN ?

EQUILIBRE DE SOLUBILITÉ ENTRE GAZ ET LIQUIDE

Exemple de l'oxygène

P_{O_2}
[O₂] = C*

P_{O_2}
[O₂] = C*

Loi de Henry

$$P_{O_2} = H_{O_2} \cdot C_{O_2}^*$$

P_{O_2}

Pression partielle
de O₂ dans le gaz

H_{O_2}

Constante
de Henry

$C_{O_2}^*$

[O₂] maximale que l'on peut dissoudre
dans le liquide = solubilité

$P_{O_2} = P_{totale} \times \% \text{ volumique } O_2$

Composition du gaz (P_{totale} = P_{atm} = 1)

Contact vin / air	21 % O ₂ 0,03 % CO ₂	P _{O₂} = 0.21 P _{CO₂} = 0.0003	C _{O₂} [*] = 7,9 mg/L C _{CO₂} [*] ~ 0 mg/L
Contact vin / O ₂ pur <i>Cas de la micro-oxygénation</i>	100 % O ₂	P _{O₂} = 1	C _{O₂} [*] = 44 mg/L
Vin en fermentation	100 % CO ₂	P _{CO₂} = 1	C _{CO₂} [*] = 1400 mg/L

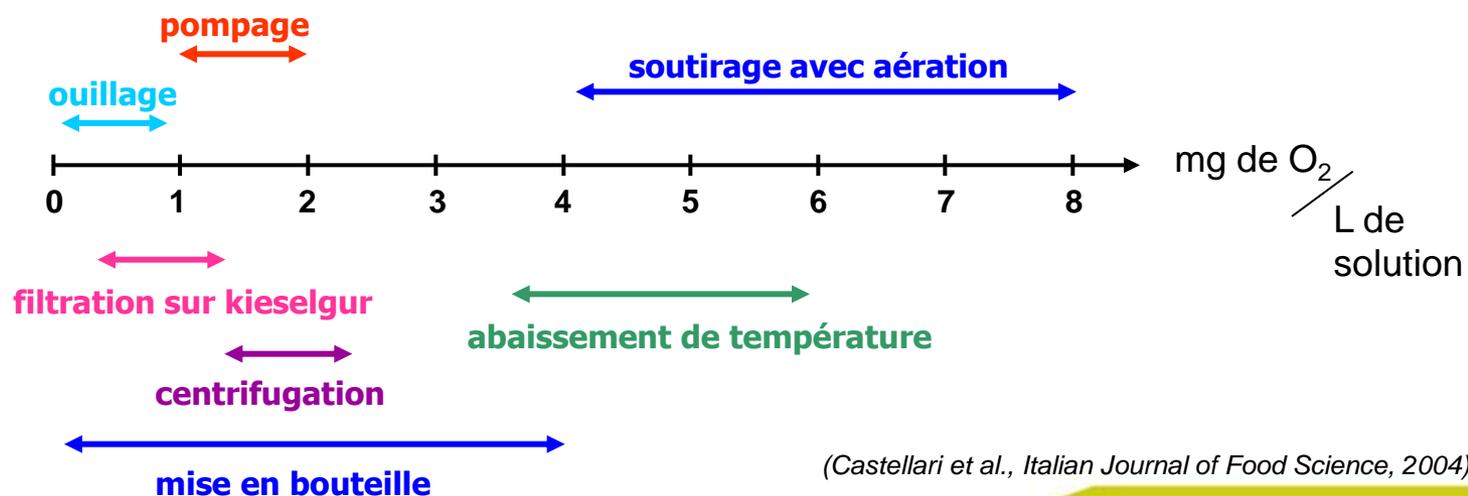


COMMENT SE DISSOUT L'OXYGÈNE ?

DISSOLUTION SUBIE OU MAL MAÎTRISÉE D'OXYGÈNE

- Au cours des pratiques œnologiques :

Dissolution d'oxygène dans le moût ou le vin
lors d'un contact avec de l'air



(Castellari et al., Italian Journal of Food Science, 2004)



Les Rendez-vous TECHNILOIRE



Vers une réduction optimisée du SO₂ dans les vins

Le CO₂ dissous peut-il protéger les vins de l'oxydation ?

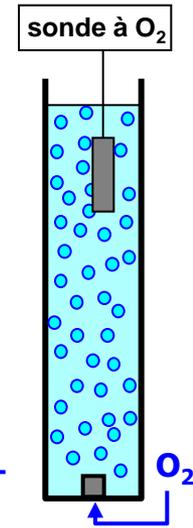
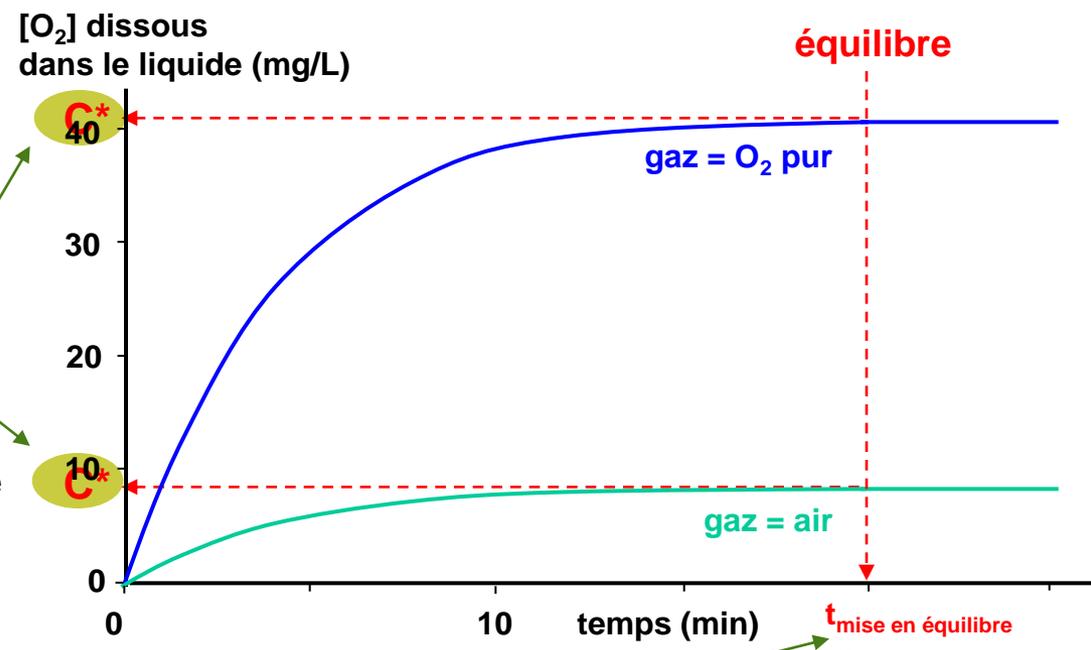
SOLUBILITÉ :
quantité maximale de gaz que l'on peut dissoudre dans un liquide

dépend : de la nature du gaz,
de la nature du liquide,
de sa température
et de la pression à laquelle s'opère la dissolution

COMMENT SE DISSOUT L'OXYGÈNE ?

EXEMPLE DE LA MICRO-OXYGÉNATION

- Mise en contact d'un gaz (pur ou en mélange) avec un liquide pour **transférer** des molécules de gaz dans le liquide :

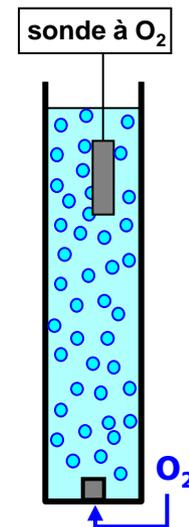
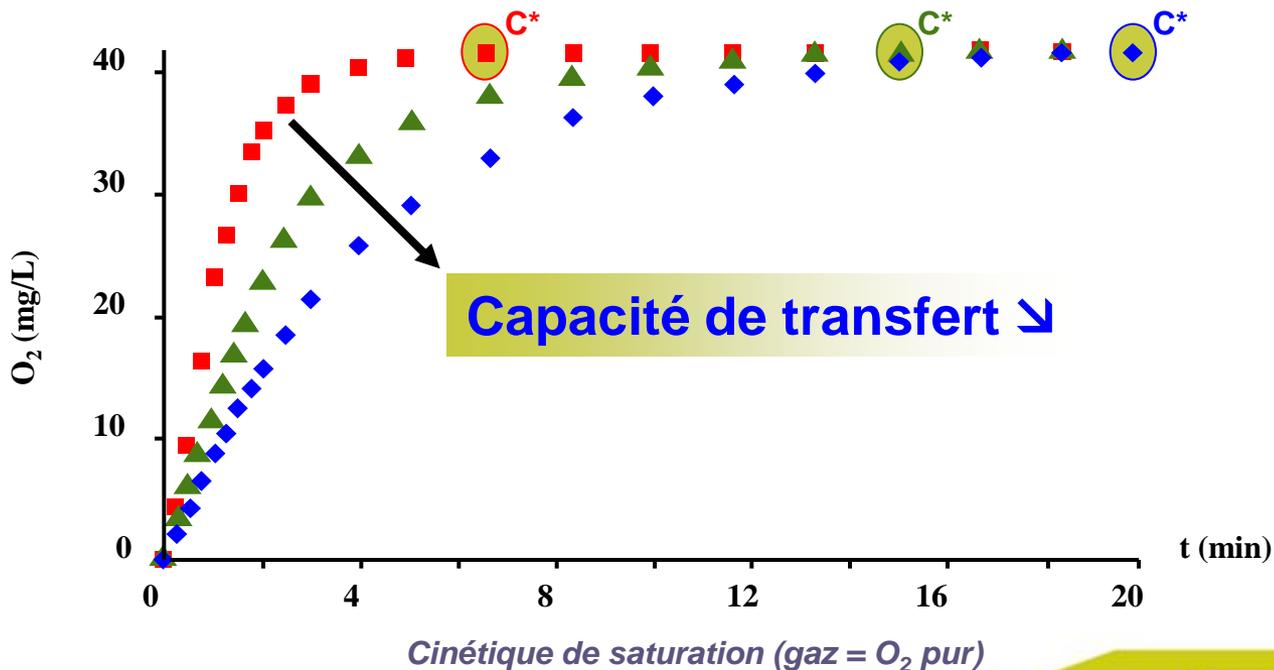


Le temps d'atteinte de l'équilibre :
- **dépend** du **transfert de matière**
- **ne dépend pas** de la **nature du gaz**

COMMENT SE DISSOUT L'OXYGÈNE ?

VITESSE DE DISSOLUTION DE L'OXYGÈNE

- Elle est liée aux **conditions opératoires** et à la **technologie** de contact gaz-liquide



Les Rendez-vous
TECHNOLOGIE



Vers une réduction
optimisée du SO₂
dans les vins

Le CO₂ dissous peut-il
protéger les vins
de l'oxydation ?



COMMENT SE DISSOUT L'OXYGÈNE ?

CAPACITÉ DE TRANSFERT

- Outil d'évaluation des capacités de transfert : le coefficient volumétrique de transfert } $k_L \cdot a$
- quand $k_L \cdot a \nearrow$: le transfert de O₂ \nearrow

- Il est issu de l'équation de base du flux de transfert :

Solubilité de O₂ ----- [O₂] dans le liquide

Flux d'oxygène transféré
(g par L de liquide et par sec) = $k_L \cdot a \cdot (C^* - C)$

Caractéristique de la capacité de transfert

Caractéristique de la force motrice du transfert



Vers une réduction
optimisée du SO₂
dans les vins

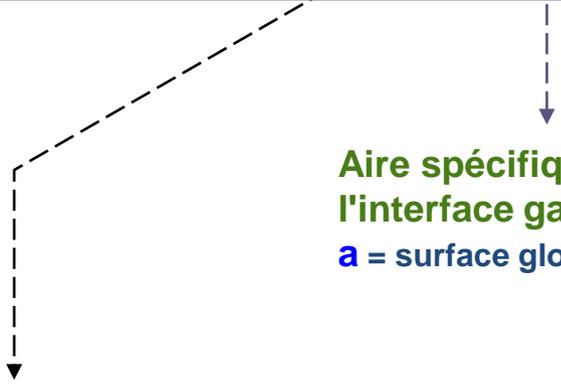
Le CO₂ dissous peut-il
protéger les vins
de l'oxydation ?

COMMENT SE DISSOUT L'OXYGÈNE ?

CAPACITÉ DE TRANSFERT

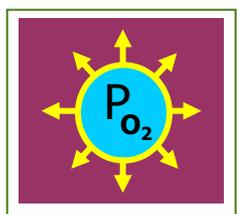
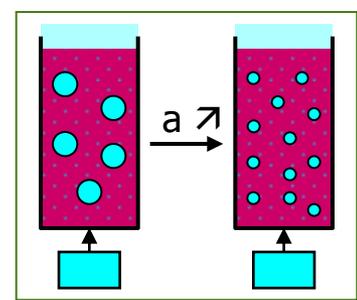
Capacité de transfert

$$\text{Flux d'oxygène transféré (g par L de liquide et par sec)} = k_L \cdot a \cdot (C^* - C)$$



Aire spécifique de
l'interface gaz/liquide

a = surface globale des bulles / volume de liquide



Coefficient de transfert
de matière entre phases

k_L = vitesse de diffusion de
l'oxygène de l'interface de
la bulle vers le sein du liquide



Vers une réduction
optimisée du SO₂
dans les vins

Le CO₂ dissous peut-il
protéger les vins
de l'oxydation ?

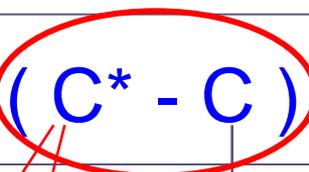
COMMENT SE DISSOUT L'OXYGÈNE ?

FORCE MOTRICE DE TRANSFERT

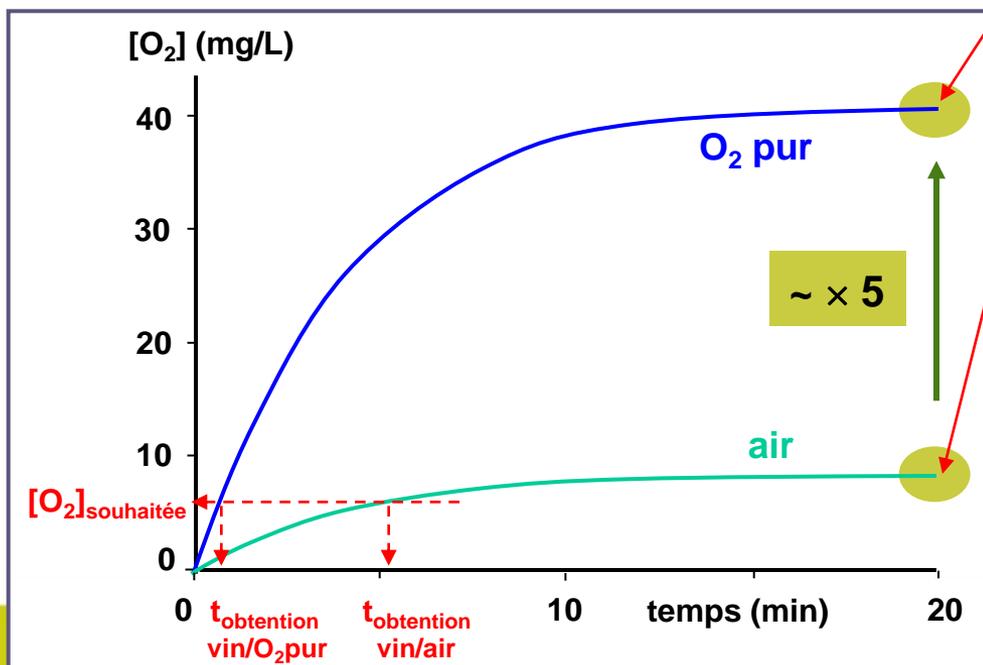
Flux d'oxygène transféré
(g par L de liquide et par sec)

$$= k_L \cdot a \cdot (C^* - C)$$

Force motrice



[O₂] dans le liquide



COMMENT SE DISSOUT L'OXYGÈNE ?

RENDEMENT DE TRANSFERT

- Définition :

$$R \% = \frac{\text{Flux d'oxygène transféré}}{\text{Flux d'oxygène injecté}} \times 100$$

- Relation entre rendement - capacité de transfert - solubilité :

$$R \% = \frac{k_L \cdot a \cdot C^* \cdot P_{\text{atm}} \cdot V_{\text{liq}} \cdot V_{\text{mol}}}{Q_{\text{gaz}} \cdot P_{\text{O}_2} \cdot M_{\text{O}_2}} \times 100$$

(Devatine et al, 2009)

Pour des valeurs trop faibles du $k_L a$ et/ou C^*
le rendement peut être inférieur à 100%

Au cours de la micro-oxygénation :

la quantité d'oxygène injectée est-elle
intégralement transmise au vin ?



NOS RÉSULTATS SUR LES QUANTITÉS DE O₂ TRANSFÉRÉES

Optimiser les conditions opératoires de la micro-oxygénation pour que

O₂ injecté = O₂ transféré au vin

ons opératoires de la micro-oxygénation

O₂ injecté = O₂ transféré au vin



Vers une réduction optimisée du SO₂ dans les vins

Le CO₂ dissous peut-il protéger les vins de l'oxydation ?

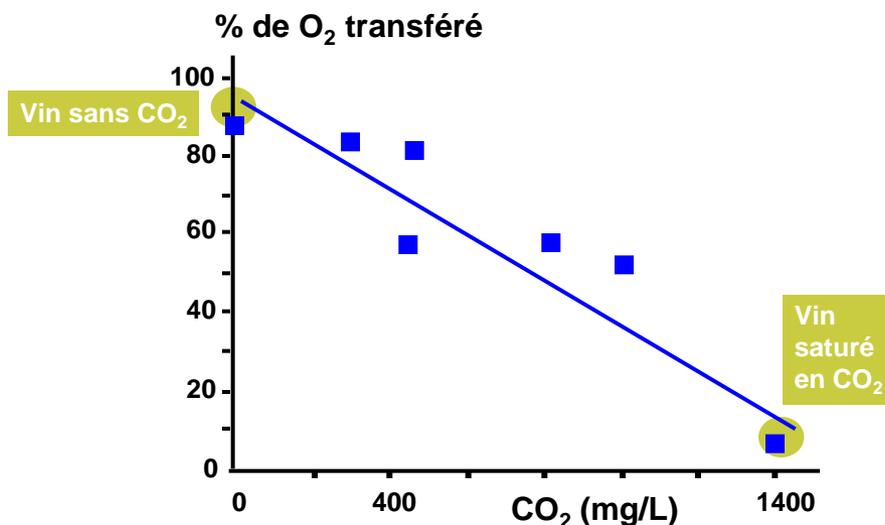
	Effet sur C* _{O₂}	Effet sur k _L .a	Effet sur les quantités de O ₂ transférées
PARAMÈTRES OPÉRATOIRES			
Débit de gaz ↗ Régime homogène	Pas d'effet	k _L .a ↗	Effet positif
Température ↗	C* _{O₂} ↘	k _L .a ↗	Effet positif léger
Type de diffuseur 0,2 µm < taille des pores < 7 µm 	----- Pas d'effet détecté -----		
Hauteur/diamètre de cuve ↗	Pas d'effet	k _L .a ↗	Effet positif
PARAMÈTRES PHYSICO-CHIMIQUES			
[sucres] ↗	C* _{O₂} ↘	k _L .a ↘	Effet négatif
Présence d'éthanol	Peu d'effet négatif	k _L .a ↗	Effet positif
[CO ₂] ↗	C* _{O₂} ↘	Pas d'effet	Effet négatif

(Chiciuc et al, 2010)

NOS RÉSULTATS SUR LES QUANTITÉS DE O₂ TRANSFÉRÉES

INFLUENCE DE LA NATURE DE LA PHASE LIQUIDE

- Exemple : **Présence de CO₂ dissous**



Pour la même technologie et les mêmes conditions opératoires :

Un rendement de **100%** dans du vin **sans CO₂** dissous tombe à **10%** pour un vin initialement **saturé en CO₂** !

(Devatine et al., 2007 & 2009)



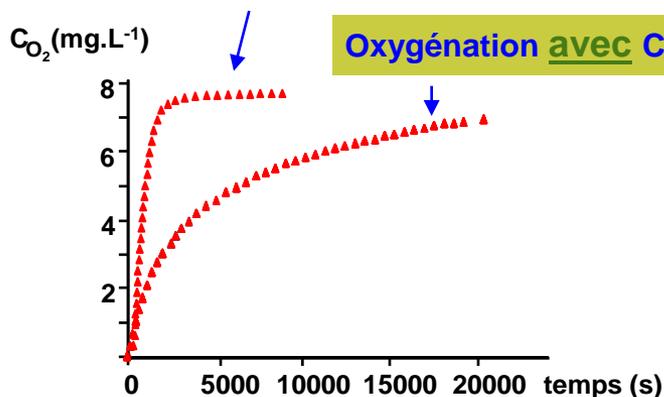
EFFET PROTECTEUR DU CO₂ DISSOUS CONTRE L'OXYDATION

- Dans les phases de vinification **sans** production de CO₂

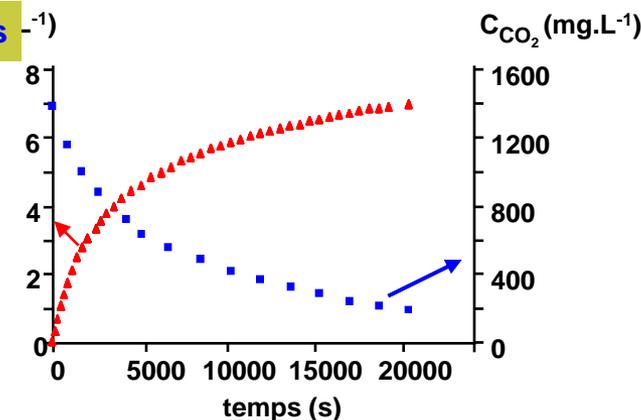
Le CO₂ **désorbe** dans la phase gaz

et la concentration en CO₂ dissous **diminue au cours du temps**

Oxygénation **sans** CO₂ dissous



Oxygénation **avec** CO₂ dissous



On peut atteindre la saturation en oxygène :

l'**effet protecteur** du CO₂ se traduit essentiellement par une **cinétique de dissolution en O₂ très ralentie**

Les Rendez-vous
TECHNILOIRE

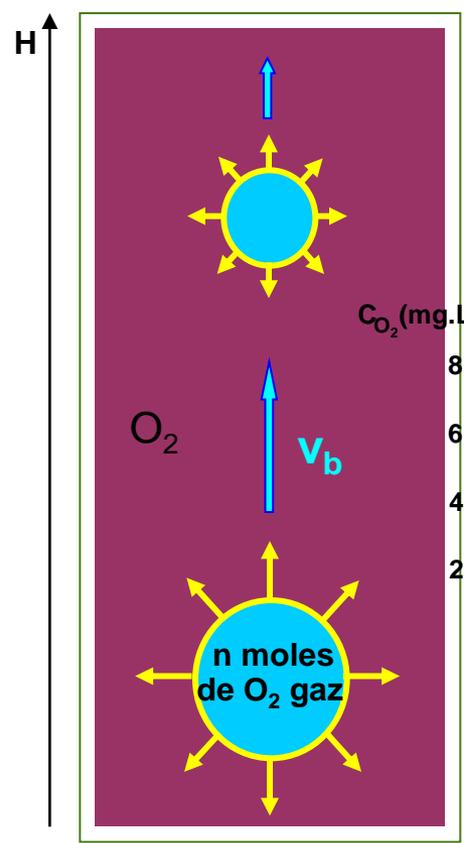


Vers une réduction
optimisée du SO₂
dans les vins

Le CO₂ dissous peut-il
protéger les vins
de l'oxydation ?

ÉTUDE THÉORIQUE DE L'ASCENSION D'UNE MICROBULLE

- Microbulle de **O₂ pur** sans CO₂ dissous dans le liquide

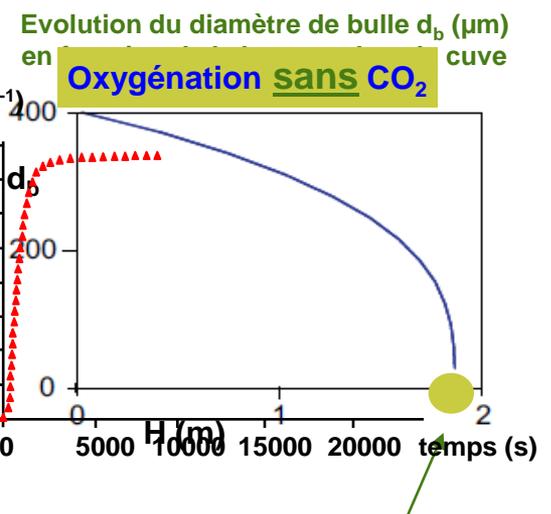


Du fait du transfert : le diamètre de la bulle $d_b \searrow$

\Rightarrow la vitesse d'ascension de la bulle \searrow

$$v_b = \frac{g(\rho_L - \rho_G)}{18\mu} d_b^2$$

Loi de Stokes



Le rendement R dépend de :

- la **hauteur de vin dans la cuve** H
- du **diamètre des bulles au diffuseur** d_{bi}

$$R = \frac{18\mu k_L P_{atm} V_{mol}}{\sigma M_{O_2} H_{O_2}} \frac{6}{g(\rho_L - \rho_G)} \frac{H}{d_{bi}^3} \times 100$$

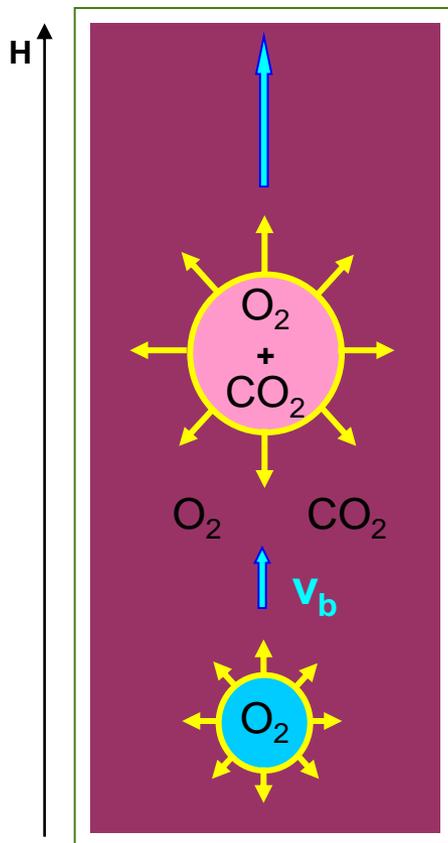
(Devatine et al, 2009)

pour des bulles de 400 μm (au diffuseur)

$\rightarrow H_{vin} > 1,8 \text{ m}$ pour que $R = 100\%$

ÉTUDE THÉORIQUE DE L'ASCENSION D'UNE MICROBULLE

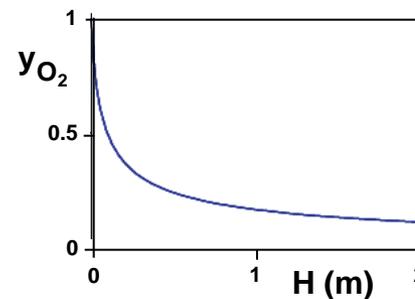
- Microbulle de **O₂ pur** avec **CO₂** dissous dans le liquide



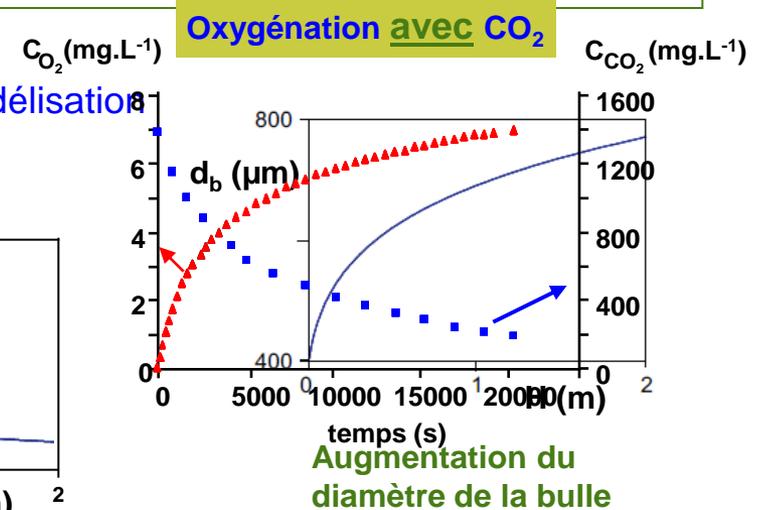
Le **CO₂ désorbe** dans la bulle :

- diamètre de la bulle \nearrow
- **dilution de O₂ dans la bulle** \rightarrow **\searrow du transfert**

Résultats issus de la modélisation



Diminution de la fraction molaire de O₂ dans la bulle (dilution par le CO₂)



EFFET PROTECTEUR DU CO₂ DISSOUS CONTRE L'OXYDATION

- Au cours de la vinification :

O₂ et CO₂ se trouvent parfois **simultanément** dissous dans le vin

la quantité maximale d'oxygène C_{O₂}^{*} qui peut être dissoute dans le vin **dépend** de la quantité de dioxyde de carbone présente C_{CO₂}

- On peut établir à partir de l'équilibre thermodynamique :

pour un contact avec de l'air, à pression atmosphérique, à 20°C

$$C_{O_2}^* \cong 7,7 \text{ mg.L}^{-1} - 0,005 C_{CO_2}$$

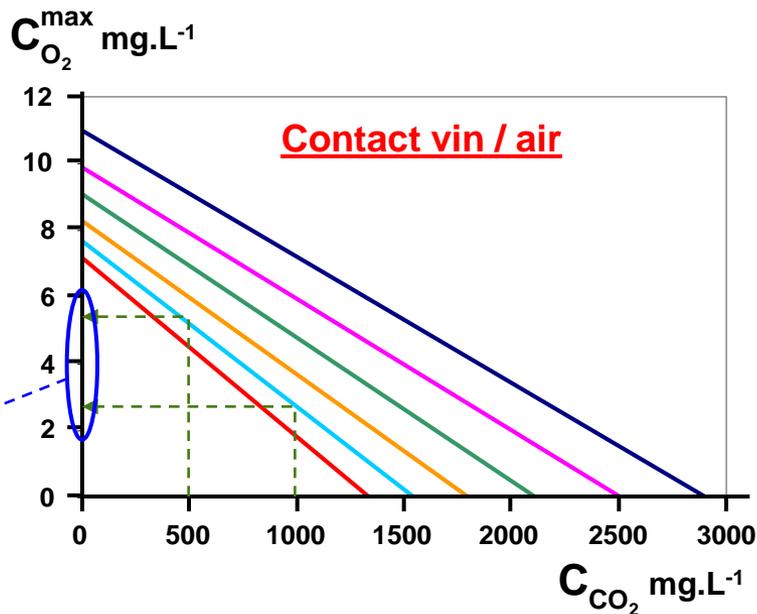
(Devatine et al, 2011)



EFFET PROTECTEUR DU CO₂ DISSOUS CONTRE L'OXYDATION

QANTITÉ MAX DE O₂ EN FONCTION DE CO₂ DISSOUS

- T = 0°C
- T = 5°C
- T = 10°C
- T = 15°C
- T = 20°C
- T = 25°C



Cet effet protecteur du CO₂ vis-à-vis de la dissolution de O₂ **diminue** avec la désorption du CO₂

Flux d'oxygène transféré = $k_L \cdot a \cdot (C^* - C)$
(g par L de liquide et par sec)

Quantité de CO₂ joue sur C_{O₂}^{*} et donc sur la **force motrice de transfert**

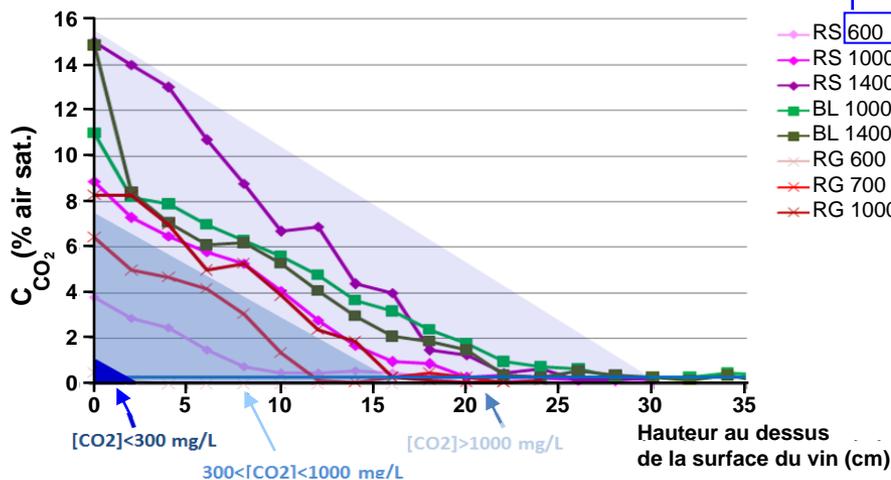


La présence de CO₂ dissous **ralentit** la dissolution de O₂

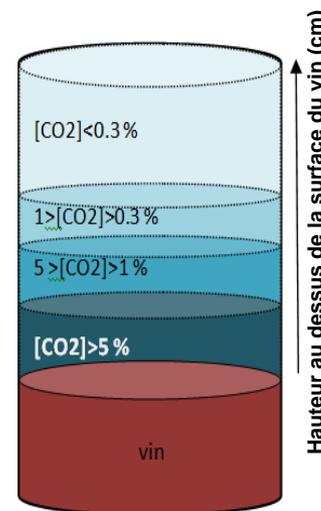
CAS D'UN TRANSFERT DE CUVE À CUVE

ÉVOLUTION DE CO₂ DANS LE CIEL GAZEUX D'UNE CUVE

Mesures de CO₂ au dessus de la surface du vin



[CO₂] dissous dans le vin (mg.L⁻¹)



Etude réalisée par Inter-Rhône
avec la collaboration des caves
de la Vallée du Rhône

Le **CO₂ désorbe** dans le ciel gazeux de la cuve (0,03% CO₂ dans l'air) :

- P_{O₂} dans le ciel gazeux ↓ ⇒ **vitesse de transfert** (C_{O₂}^{*} - C) de O₂ dans le vin ↓
- + CO₂ dissous élevé ⇒ + **vitesse de transfert** de CO₂ dans ciel gazeux ↗

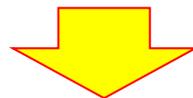
⇒ + **vitesse de transfert** de O₂ dans le vin ↓ (P_{O₂} ↓ ⇒ (C_{O₂}^{*} - C) ↓)

CONCLUSIONS

COMPRÉHENSION PHYSIQUE DE L'INFLUENCE DU CO₂ DISSOUS

Lorsqu'un vin est en contact avec l'air, le CO₂ dissous **désorbe**

⇒ **la pression partielle de l'oxygène dans la phase gaz diminue**



☒ **ralentissement** de la vitesse de dissolution

l'efficacité des opérations « volontaires »
d'oxygénation est diminuée :

D'un point de vue pratique...

quantité de O₂ transféré << quantité injectée

☒ **concentration moindre** d'oxygène dissous à l'équilibre

cet effet protecteur du CO₂ n'est complet que dans
le cas d'une production intense et continue de CO₂
où la concentration en CO₂ reste à saturation

D'un point de vue pratique...

on ne peut pas s'affranchir des **techniques
conventionnelles d'anti-oxydation** (sulfitage...)

Les Rendez-vous
TECHNILOIRE



Vers une réduction
optimisée du SO₂
dans les vins

Le CO₂ dissous peut-il
protéger les vins
de l'oxydation ?

EN RÉSUMÉ

Le CO₂ dissous en vinification...

- ☒ une protection **imparfaite** contre l'oxydation
- ☒ un **effet négatif** avéré sur les opérations de dissolution d'oxygène

Les Rendez-vous
TECHNILOIRE



Vers une réduction
optimisée du SO₂
dans les vins

Le CO₂ dissous peut-il
protéger les vins
de l'oxydation ?

MERCI DE VOTRE ATTENTION

Les Rendez-vous TECHNOLOGIQUES



Vers une réduction
optimisée du SO₂
dans les vins

Le CO₂ dissous peut-il
protéger les vins
de l'oxydation ?

- Micro-oxygenation of wine in presence of dissolved carbon dioxide
Devatine A., Chiciuc I., Poupot C., Mietton-Peuchot M.
Chemical Engineering Science, 62, 4579-4588, 2007
- A mathematical approach for oxygenation using micro bubbles
Application to the micro-oxygenation of wine
Devatine A., Mietton-Peuchot M.
Chemical Engineering Science, 64, 1909-1917, 2009
- Effect of wine properties and operating mode upon efficiency of mass transfer during micro-oxygenation
Chiciuc I., Farines V., Mietton-Peuchot M., Devatine A.
International Journal of Food Engineering, Vol. 6 (6), 9, 2010
- Modelling of oxygen transfer in wines
Adoua R., Mietton-Peuchot M., Milisic V.
Chemical Engineering Science, 65, 5455-5463, 2010
- Mesure de l'oxygène dissous
Devatine A., Poupot C., Mietton-Peuchot M.
Chapitre d'ouvrage « oxygène et vin : du rôle de l'oxygène à la technique de micro-oxygénation », 237-249, juin 2010
- Etude des paramètres affectant le transfert d'oxygène dans les vins
Chiciuc I., Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, décembre 2010
<http://www.theses.fr/149648375>
- The protecting role of dissolved carbon dioxide against wine oxidation: a simple and rational approach
Devatine A., Chiciuc I., Mietton-Peuchot M.
Journal international des Sciences de la Vigne et du Vin, 45, n°3, 189-197, 2011