

Stabilisation tartrique des vins par traitement aux zéolithes

C. WYSS¹ et Ph. CUÉNAT*, Agroscope RAC Changins, case postale 1012, CH-1260 Nyon 1

 E-mail: philippe.cuenat@rac.admin.ch
Tél. (+41) 22 36 34 444.

Résumé

La stabilité tartrique du vin peut être obtenue par un échange sélectif sur zéolithes d'ions potassium contre des protons. La charge en cations métalliques autres que les ions potassium reste inchangée par le traitement, ce qui permet de minimiser l'acidification du vin par rapport à la diminution de la concentration en potassium obtenue. Le débit de vin traité sur zéolithe est inférieur à celui obtenu avec des résines en polystyrène. Le traitement sur zéolithe évite une décationisation complète d'une partie du vin, ce qui évite des variations de pH extrêmes. Contrairement à l'échange de cations sur résines polymères, la fin du cycle d'épuisement n'est pas marquée par un relargage du potassium. Un traitement en circuit fermé peut donc être envisagé sans risque d'enrichir le vin en potassium en fin de cycle. Les zéolithes appropriées aux traitements des vins sont pauvres en aluminium. Proches de la bentonite et du kieselgur par leur composition, les zéolithes ne présentent pas de nocivité sur le plan alimentaire et sont tout à fait neutres de goût.

Introduction

La stabilité tartrique des vins peut être obtenue par des méthodes d'ajouts (acide métatartrique) ou par des procédés physiques (traitement par le froid, électrodialyse). L'ajout d'acide métatartrique est bon marché mais ne garantit pas la stabilité au-delà de six mois. Le traitement par stabulation prolongée au froid ne convient pas aux vins qui doivent être mis rapidement sur le marché et, malgré un entreposage recommandé à une température comprise entre -2 et -4 °C pendant 14 jours, n'assure pas une stabilité absolue des vins. Les installations de procédé par contact au froid et l'électrodialyse nécessitent une haute technicité et représentent un investissement relativement important. Elles sont donc réservées aux grandes exploitations. Ce sont ainsi avant tout des motifs économiques qui justifient

la recherche de nouveaux procédés de stabilisation tartrique. Dans ce travail, nous avons examiné la stabilisation tartrique des vins par diminution de leur teneur en potassium par traitement aux zéolithes.

La composition des zéolithes, clairement définie, semblable à des terres filtrantes et à la bentonite couramment utilisées en œnologie, devrait faciliter leur autorisation pour la stabilisation tartrique des vins. Une zéolithe suffisamment stable pour permettre l'échange d'ions sur les vins a été sélectionnée par notre expérimentation. Ses potentialités, avantages et inconvénients par rapport à une résine échangeuse d'ions en polystyrène sont décrits. Les résultats sont extraits de la thèse de Wyss (2003).

Aspects théoriques

Constituées principalement de groupes tétraédriques de silice (SiO_4) et d'alumine (AlO_4), les zéolithes font partie du groupe de composés appelés aluminosilicates. Leur structure cristalline

poreuse les rend uniques pour certaines applications en catalyse et pour des procédés de séparation. Malgré le grand nombre de types de zéolithes naturelles ou synthétiques actuellement à disposition pour le développement de procédés, une formule chimique brute généralement valable peut être donnée (Lievens, 1992): $\text{M} [\text{Al}_2\text{O}_4 \cdot n\text{SiO}_2] \cdot q\text{H}_2\text{O}$
Les variables de cette formule – n et m – sont les facteurs stoechiométriques des groupes silice et alumine. En règle générale, le nombre d'atomes de silicium dans le réseau cristallin est égal ou supérieur au nombre d'atomes d'aluminium. Le rapport n/m est un paramètre important pour la description d'un type spécifique de zéolithes. Chaque groupe alumine incorporé dans le réseau cristallin porte une charge négative qui doit être compensée par des contre-ions M. Ces cations de charge z ne sont pas incorporés dans la structure cristalline, mais contenus dans les pores et les cavités du réseau cristallin. Généralement, un type de zéolithes est constitué de plusieurs types de maille de base qui, branchées dans les trois dimensions, forment ainsi la structure tertiaire des

¹Avenue de Cour 92, 1007 Lausanne.

*Exposé présenté au «14th International Enology Symposium», 8-12 mai 2005, Centre de conférences Porto Carras, Chalkidiki, Grèce.

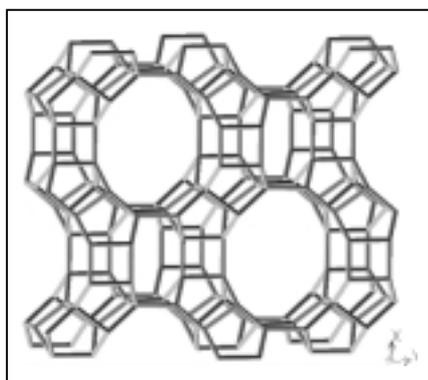


Fig. 1. Dessin de la topologie d'une mordenite vue selon l'axe (001), d'après Meier *et al.* (2001).

zéolithes qui prend alors des formes tubulaires ou de cages reliées entre elles (fig.1).

Grâce à leur structure tertiaire, les zéolithes sont un des plus importants représentants des matériaux appelés tamis moléculaires. Leur structure cristalline offre aux zéolithes un avantage important par rapport aux matériaux amorphes. Contrairement à ces derniers, la taille de leurs pores est bien définie. Grâce à la diversité d'unités de base et de structures tertiaires des zéolithes, toute une gamme de tailles de pores avec des diamètres de 0,3 à 0,8 nm est à disposition. L'industrie chimique et agricole emploie les zéolithes pour des tâches d'adsorption et de catalyse. Une utilisation comme échangeur d'ions est également possible. La capacité d'échange théorique peut donc être directement déduite de leur formule chimique. Elle est inversement proportionnelle à leur rapport silice sur alumine. (Si/Al). Pour beaucoup de zéolithes, la capacité d'échange théorique est nettement plus élevée que pour d'autres échangeurs d'ions. L'utilisation des zéolithes dans les produits alimentaires est d'autant plus intéressante que leurs composants sont inertes vis-à-vis de l'organisme humain ou animal. Les éléments qui pourraient par dé-

composition de la zéolithe passer dans les aliments sont connus et acceptés comme étant non toxiques pour la santé humaine (Heili *et al.*, 1997; Lay et Meyer, 1989).

Echange d'ions sur les zéolithes

L'affinité entre le cristal (densité de charge, polarisabilité) et les ions, l'effet de tamis moléculaire (les ions trop encombrants ne parviennent pas aux sites d'échange) et d'autres raisons stériques sont déterminantes pour la sélectivité des zéolithes. Le tableau 1 donne la composition, la capacité totale et la taille des pores de quelques zéolithes courantes. Wolf *et al.* (1971) ont mis en évidence le lien entre les coefficients de sélectivité d'échange d'une mordenite synthétique et les propriétés chimiques des ions monovalents. L'ion avec le poids moléculaire le plus bas, possédant la polarisabilité la moins importante, correspond à la sélectivité la plus basse. Les séquences de sélectivité des zéolithes correspondent majoritairement à celles des échangeurs polymères cationiques acide fort. Cette règle souffre deux exceptions importantes: la forte affinité des zéolithes pour l'ion hydronium et la plus haute sélectivité des zéolithes pour les ions monovalents que pour les ions divalents.

Leur faible affinité pour les ions divalents est une deuxième caractéristique importante qui différencie les zéolithes des résines polymères. Les ions divalents, davantage hydratés, accéderaient difficilement aux sites d'échange situés à l'intérieur du tamis moléculaire. La préférence pour les ions monovalents permet potentiellement l'échange de ce type d'ions, ce qui n'est possible que dans des cas exceptionnels avec des échangeurs à base de polymères. Ce comportement pourrait être très utile pour la stabilisation tartrique des vins. Dans ce procédé, il est important de di-

minuer la concentration en ions potassium sans toucher aux autres ions présents, notamment au magnésium.

Stabilité des zéolithes par rapport au milieu acide

A un pH inférieur à 4, les ions aluminium hydratés deviennent solubles. Ils ont tendance à quitter leur position dans le réseau cristallin, ce qui modifie les propriétés de la zéolithe, notamment en diminuant sa capacité d'échange de cations (Rabo, 1976). Ce départ des ions aluminium ne provoque pas dans tous les cas une désintégration de la structure cristalline. Certaines zéolithes gardent leur topologie même après une perte importante d'ions aluminium. Les zéolithes qui résistent le mieux aux acides sont celles qui ont un rapport Si/Al élevé, ce qui a des conséquences importantes pour leur utilisation comme échangeurs d'ions. La plus haute stabilité de ces zéolithes entraîne une capacité d'échange plus faible due au rapport Si/Al élevé. Exposées constamment à un milieu acide, c'est notamment le cas pour un échange aux protons, ces zéolithes risquent tout de même de se désintégrer, ce qui restreint leur durée de vie.

Effet d'hydrolyse

Les zéolithes ont une forte affinité pour les ions hydronium. Elles font donc partie des échangeurs de cations faiblement acides. Dans un milieu aqueux, une zéolithe échange une partie de sa charge initiale d'ions métalliques contre des ions hydronium présents dans l'eau. Cette réaction mène à une augmentation de la concentration en ions hydroxyle et donc à une augmentation du pH de la solution. L'hydrolyse de l'eau concurrence directement la réaction d'échange souhaitée. Elle abaisse ainsi la capacité d'échange de la zéolithe.

Tableau 1. Composition, capacité totale d'échange et taille des pores de quelques zéolithes courantes.

Type de zéolithe	Composition	Capacité d'échange [éq/kg]	Taille des pores [Å]	Source
A	$\text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_32\text{SiO}_2n\text{H}_2\text{O}$	7,0	4,0	Zeochem, 1998
Y Faujsite	$\text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_35\text{SiO}_2n\text{H}_2\text{O}$	3,9	24,9	Amphlet, 1964
Mordenite naturelle	$\text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_310\text{SiO}_2n\text{H}_2\text{O}$	2,3	–	Amphlet, 1964
Mordenite synthétique	$\text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_334\text{SiO}_2n\text{H}_2\text{O}$	0,9	6,5 / 5,7	Zeochem, 1998
Clinoptilolite	$\text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_39\text{SiO}_2n\text{H}_2\text{O}$	2,8	–	St. Cloud Mining Corporation, 2001
Chabazite	$\text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_34\text{SiO}_2n\text{H}_2\text{O}$	4,0	–	Amphlet, 1964

Matériel et méthodes

Les essais en colonne ont été effectués avec une mordenite synthétique (Zeochem: Zeocat FM 8/25 H⁺) qui a été extrudée pour cette utilisation en granulés d'une forme cylindrique de diamètre 2 mm et d'une longueur variant entre 3 et 8 mm. Ces granulés ont été chargés sur une colonne en verre d'une section horizontale de 1 cm² et de hauteur de lit de 18,8 cm, ce qui correspond à un volume total de 18,8 cm³. Le poids sec du lit est de 11 g, conférant une capacité totale théorique d'environ 9,9 méq [0,9 éq/kg]. Après un cycle d'épuisement, la régénération de la zéolithe a été effectuée à l'acide sulfurique relativement peu concentré (0,03 et 0,05 moles par litre). Le volume de régénérant correspondait au double, exprimé en équivalents, d'acide par rapport à la capacité totale.

Le dosage des cations métalliques a été effectué par un laboratoire externe d'après une méthode de chromatographie ionique avec un appareil Dionex DX 120, muni d'un système d'élution isocratique et d'un détecteur de conductimétrie. Le système dispose en plus d'un supprimeur membranaire permettant d'éliminer une partie du bruit de fond enregistré par le détecteur de conductivité. Les résultats sont jugés équivalents aux méthodes d'analyse par absorption atomique (Da-ren *et al.*, 1985). Les composés phénoliques acides phénols, flavanols, flavonoïdes et anthocyanes ont été dosés par HPLC selon Weill (2003). La méthode est basée sur l'injection directe d'un échantillon de vin sur une colonne en phase inversée (Nucléodur gravity; Machery-Nagel) résistante aux conditions de pH bas. Les composés phénoliques sont élués par un gradient binaire d'une solution aqueuse d'acide ortho-phosphorique et d'acétonitrile. La détection se fait par DAD à plusieurs longueurs d'ondes ou par fluorimétrie (selon le composé à quantifier). Les acides aminés ont été dosés par HPLC après dérivatisation automatique avant l'injection sur la colonne. La séparation se fait ensuite par élution avec un gradient binaire d'un tampon d'acétate de sodium et du méthanol sur une phase C18 (Nucléosil 100-5 C18 AB 250 × 4 mm) selon Zuchuat (2001). La détection des acides aminés dérivatisés est réalisée par fluorimétrie. Le dosage rapide du potassium dans les échantillons de vin a été réalisé par électrode ionique spécifique selon le bulletin d'application de Metrohm (N° 134/1 f). Les électrodes Metrohm de potassium (6.0504.110) et l'électrode de référence (6.0726.100) ont été utilisées avec un pH-mètre Metrohm 713 qui permet de mesurer le potentiel électrique avec une résolution de 0,1 mV. Les échantillons de vin sont dilués dix fois, ce qui permet le dosage de concentrations de potassium comprises entre 156 et 2890 mg/l. La zéolithe la plus performante retenue par nos essais provient de la maison Zeochem, Seestrasse 108, CH-8707 Uetikon. Les propriétés des zéolithes ont été comparées à la résine en polystyrène Lewatit 1468 produite par la maison Bayer AG à Leverkusen (Allemagne). Les analyses courantes des vins ont été réalisées par un appareil FTIR de la maison FOSS (winescan). L'acidité totale est exprimée en acide tartrique. La teneur en composés phénoli-

ques totaux (IPT) des vins a été estimée sur la base de l'indice de phénols totaux déterminé par spectrophotométrie d'absorption à 280 nm.

Résultats

Comparaison en lit fixe d'une zéolithe avec une résine polymère

Divers essais de laboratoire nous ont permis de sélectionner la zéolithe jugée la plus appropriée (Zeochem: Zeocat FM 8/25 H⁺). Un traitement des vins en batch sur zéolithes ou résines polymères est difficilement réalisable, les volumes d'échangeur nécessaires étant trop importants, l'échange sur colonne a été retenu pour nos essais (Wyss, 2003). En lit fixe de zéolithe, l'échange est grandement dépendant de la vitesse linéaire d'écoulement du vin à traiter (fig. 2). Les courbes de percée montrent des allures très différentes en fonction du débit, ce qui indique une limitation de l'échange par le transfert de masse. L'échange, à un débit de 0,2 ml/min, est complet jusqu'aux huit premiers volumes de lit (BV), puis le potassium apparaît rapidement dans l'effluent jusqu'à sa concentration initiale dans le vin. Aux deux autres vitesses d'écoulement, les courbes de percée du potassium ont des pentes plus faibles et rejoignent le niveau de concentration initial du potassium plus tard comparativement à la vitesse d'écoulement la plus basse. Les courbes d'inflexion des trois courbes se

trouvent aux environ de dix volumes de lit, ce qui indique que la vitesse d'écoulement du vin sur le lit de zéolithe n'influence pas la capacité totale d'échange, mais seulement la capacité dynamique. Pour un échange partiel du potassium, ce qui est recherché dans la pratique, il n'est pas indispensable de travailler à une vitesse linéaire d'écoulement minimale afin de pouvoir profiter de la capacité d'échange maximum. Il serait par contre plus intéressant de travailler à la vitesse optimale pour assurer l'échange partiel souhaité (par exemple une diminution du taux de potassium de 10%). La vitesse devrait être plus élevée au début (avec de la zéolithe fraîchement régénérée) et diminuée au cours du traitement pour conserver le taux d'échange au même niveau. Un tel procédé permettrait d'éviter des variations de pH excessives comme elles peuvent être observées lors de l'échange aux protons sur résine cationique acide fort en polystyrène. Une autre option serait de travailler en circuit fermé.

Bien que les zéolithes ne soient généralement pas très stables en milieu acide, l'échange aux protons inclut une régénération de la zéolithe avec un acide fort. Par ailleurs, le vin peut être considéré comme un milieu acide tamponné contenant des acides faibles et des agents complexants, qui pourraient augmenter la solubilité de l'aluminium et du silicium et par conséquent favoriser la décomposition du réseau cristallin de la zéolithe. Afin de minimiser ce danger, nous avons sélectionné une zéolithe avec un rapport silicium/alu-

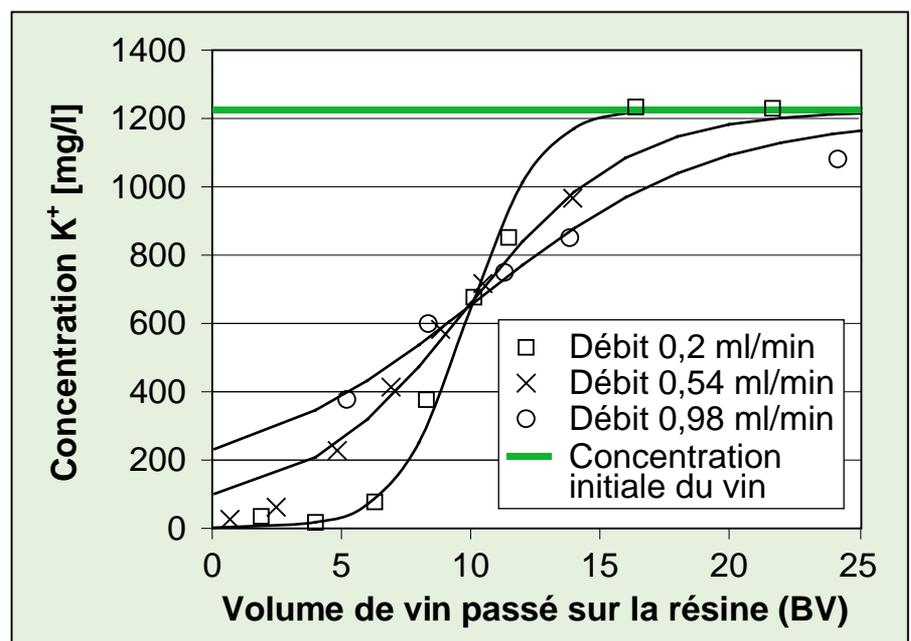


Fig. 2. Courbes de percée de trois traitements d'un vin rouge sur lit fixe de Zeocat FM 8/25 sous forme H⁺. BV = «Bed Volume» (volume de lit).

minium élevé, quitte à accepter une capacité d'échange relativement faible. Les traitements successifs indiqués à la figure 2 montrent que la capacité totale de la résine est restée stable sur trois cycles de régénération. Les conditions de travail choisies ne détruisent donc pas immédiatement le réseau cristallin. L'influence du nombre de traitements sur la capacité d'échange de la zéolithe est donnée à la figure 3. La courbe de percée obtenue avec la zéolithe neuve et celle de la même zéolithe après quatre cycles de traitement montre que la capacité totale d'échange de la zéolithe diminue: elle passe de 0,71 milli-équivalent par gramme d'échangeur avec la zéolithe neuve à 0,53. La zéolithe choisie semble subir des changements importants pendant la première utilisation puis rester relativement stable pendant les traitements suivants.

La figure 3 montre deux courbes de percée pour des traitements d'échange effectués sur un lit fixe de zéolithe, ainsi qu'une courbe typique pour l'échange sur une résine en polystyrène de cations acide fort en polystyrène réticulé. Les courbes de percée ont des allures semblables. Elles commencent à des valeurs proches de zéro et sont symétriques par rapport au point d'inflexion. Celles de la zéolithe plafonnent à une concentration proche de celle du vin initial, tandis que la courbe de la résine en polystyrène dépasse la valeur de la concentration initiale de plus de 40% au point culminant. Ce dépassement de la concentration originelle du vin dans l'effluent est dû à l'échange entre les métaux polyvalents et le potassium. La plus grande capacité d'échange de la résine polymère et le dépassement de la teneur initiale en potassium sont les différences les plus importantes par rapport aux zéolithes. Dans le cas de la résine polymère, il est indispensable d'arrêter le traitement à l'épuisement de la résine. Lors d'un échange sur lit de zéolithe, le traitement peut être prolongé après épuisement sans que les ions potassium échangés soient libérés. Un traitement en circuit fermé sans contrôle serait donc possible.

La sélectivité de la zéolithe pour les ions monovalents évite un échange du potassium fixé contre d'autres ions présents dans le vin. Lors d'un échange dynamique, la Zeocat n'échange quasiment pas le magnésium et que très légèrement le calcium. L'influence des traitements à la zéolithe ou avec la résine en polystyrène sur la composition des vins est donnée dans le tableau 2. A l'exception du premier cycle de traitement – influencé par le largage d'ions métalliques apparemment présents sur

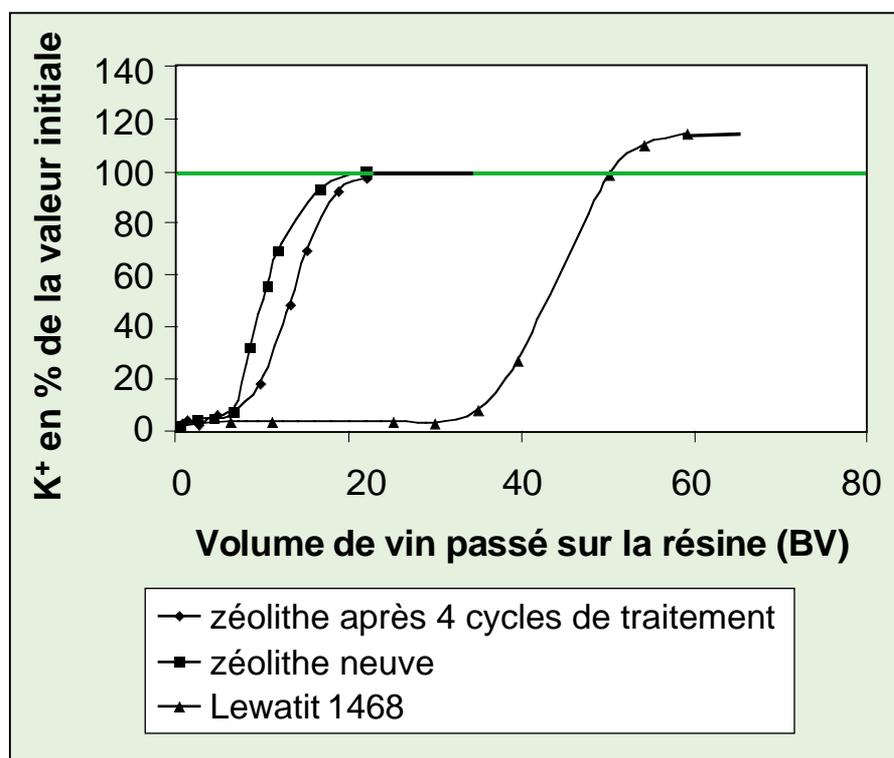


Fig. 3. Influence du nombre de traitements des vins sur les courbes de percée de la zéolithe Zeocat FM 8/25 sous forme H⁺. Un échange avec une résine en polystyrène neuve Lewatit 1468 est donné à titre comparatif.

Débit de la zéolithe neuve: 0,18 ml/min

Débit de la zéolithe après quatre cycles de traitement: 0,20 ml/min

BV = «Bed Volume» (volume de lit).

Tableau 2. Analyses des vins après un cycle complet d'échange sur lit fixe de zéolithe ou de résine en polystyrène.

Vins	Zéolithe Zeocat FM 8/25			Résine Lewatit 1468		
	Zéolithe neuve	1 ^{re} régénération	2 ^e régénération	Humagne rouge 2000		
Vitesse linéaire d'écoulement [cm/min]	0,18	0,98	0,54			
Echantillon	Vin de départ	Vin traité	Vin traité	Vin traité	Vin de départ	Vin traité
pH	3,56	3,23	3,12	3,07	3,72	2,08
Conductivité à 20 °C [mS/cm]	2,32	1,70	1,61	1,59	2,19	2,30
Acidité totale [g/L]	5,4	6,3	6,6	6,6	4,1	6,5
Ca ⁺⁺ [mg/l]	95	124	80	68	52	0
Na ⁺ [mg/l]	1,0	0,5	0,5	0,5	4,7	28,9
K ⁺ [mg/l]	1255	594	625	605	962	3,2
Mg ⁺⁺ [mg/l]	86	127	79	77	60	0
Acidité totale [még/l]	72	84	87	88	55	86
Ca ⁺⁺ [még/l]	5	6	4	3	3	0
Na ⁺ [még/l]	0	0	0	0	0	1
K ⁺ I [még/l]	32	15	16	15	25	0
Mg ⁺⁺ [még/l]	7	10	6	6	2	0
Somme des cations [még/l]	116	116	114	113	85	88
Rapport de la stoechiométrie de l'échange ΔK ⁺ /ΔH ⁺		1,41	1,06	1,06		0,81
Somme des acides aminés	179	–	174	176	237	17

la zéolithe –, le rapport stoechiométrique d'échange entre le potassium et les protons est très proche de l'unité pour les traitements d'échange effectués sur la Zeocat. Les sommes des cations sont stables, ce qui montre qu'il n'y a pas d'échange important de cations non dosés.

L'échange du potassium du vin contre les protons sur une résine en polystyrène n'est pas aussi sélectif (tabl. 2). En plus des ions potassium, les ions magnésium, calcium et sodium sont également entièrement échangés, ce qui mène à un rapport stoechiométrique d'échange relativement bas. L'échange ou l'adsorption des acides aminés différencie également la résine en polystyrène de la zéolithe. La Lewatit S 1468 sous forme acide enlève la quasi-totalité des acides aminés du vin tandis que la Zeocat ne modifie pas leur concentration totale. Il est très probable que la taille des acides aminés leur interdise de pénétrer dans les pores de la Zeocat et donc de s'adsorber.

Influence du traitement sur la matière colorante des vins

Les conditions d'expérimentation sont données à la figure 4. Huit échantillons du vin traité ont été prélevés et analysés par HPLC. La valeur la plus basse de l'indice de phénols totaux se situe au début du traitement. Ce phénomène est également observé avec des résines en polystyrène. Il s'explique partiellement par un effet de dilution du vin par l'eau de rinçage. D'autre part, la baisse de concentration n'est pas égale pour différents groupes de composés phénoliques du premier échantillon prélevé (fig. 5), ce qui indique qu'en plus de la dilution, une adsorption sélective de certains types de composés phénoliques doit avoir lieu au début du cycle d'épuisement. L'adsorption ou échange des composés monomères des anthocyanes semble être la plus marquée. Le même phénomène a été constaté pour l'échange en cycle acide sur les résines en polystyrène. D'après les dosages des composés mono- et dimères dans l'échantillon 8, l'adsorption de ces composés continue vers la fin du cycle d'épuisement sur la zéolithe. Elle est pourtant nettement moins importante. L'indice de polyphénols totaux dans l'effluent rejoint déjà par contre à partir de dix volumes de lit la valeur dans le vin de départ. Il n'y a donc pas d'adsorption significative des composés phénoliques polymérisés.

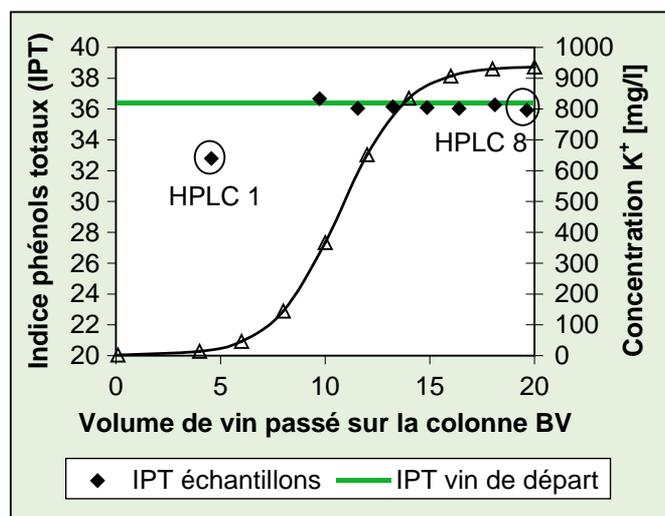


Fig. 4. Evolution des polyphénols d'un vin de Gamay lors du traitement sur colonne de zéolithe Zeocat FM 8/25 sous forme H⁺. Huit prélèvements pour analyses par HPLC ont été effectués lors du traitement
Débit: 0,48 ml/min; hauteur du lit 9,4 mm; section horizontale 1 cm²; diamètre des grains de la zéolithe 0,5-1,5 mm.
BV = «Bed Volume» (volume de lit).
IPT = Indice de polyphénols totaux.

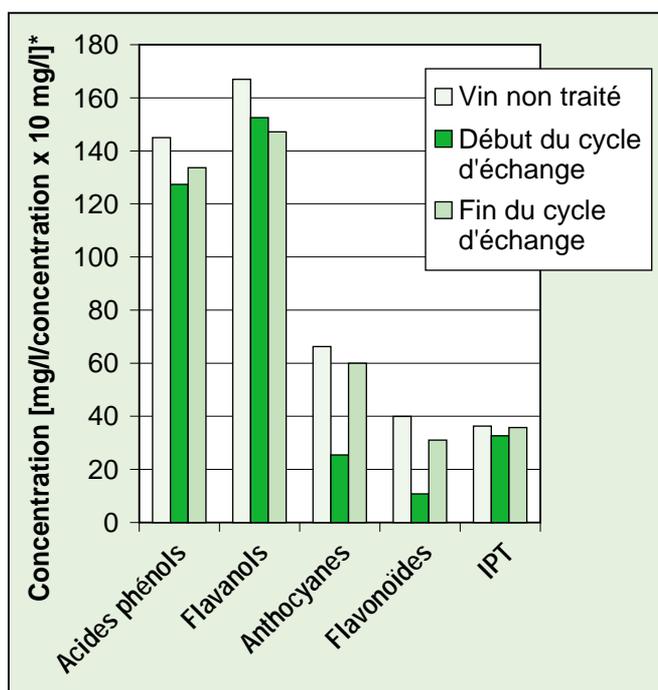


Fig. 5. Concentration de trois groupes de composés phénoliques (mono- et dimères) d'un vin de Gamay à la sortie d'une colonne de zéolithe (Zeocat 8/25).

*La concentration en flavonoïdes est multipliée par 10.
IPT = Indice de phénols totaux.

Grâce aux conditions plus douces observées pendant le traitement sur zéolithe, ces pertes en matière colorante sont moins importantes que dans le cas de la résine à base de polymère.

Suivi de l'échange d'ions, contrôle du traitement et influence sensorielle sur les vins

Pour le contrôle et le suivi de l'échange du potassium du vin contre des protons, les mesures de la conductivité et du pH sont toutes les deux utilisables. Contrairement aux cycles d'échange sur des résines polymères, les courbes de pH et de conductivité dans l'effluent ont une forme sigmoïdale, similaire à celle de la concentration du potassium (fig. 6).

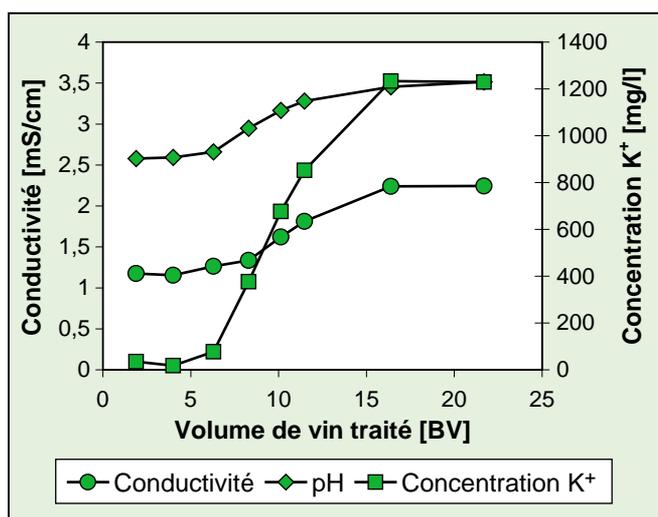


Fig. 6. Evolution de la concentration du potassium, de la conductivité et du pH dans l'effluent d'un lit fixe de zéolithe Zeocat FM 8/25.

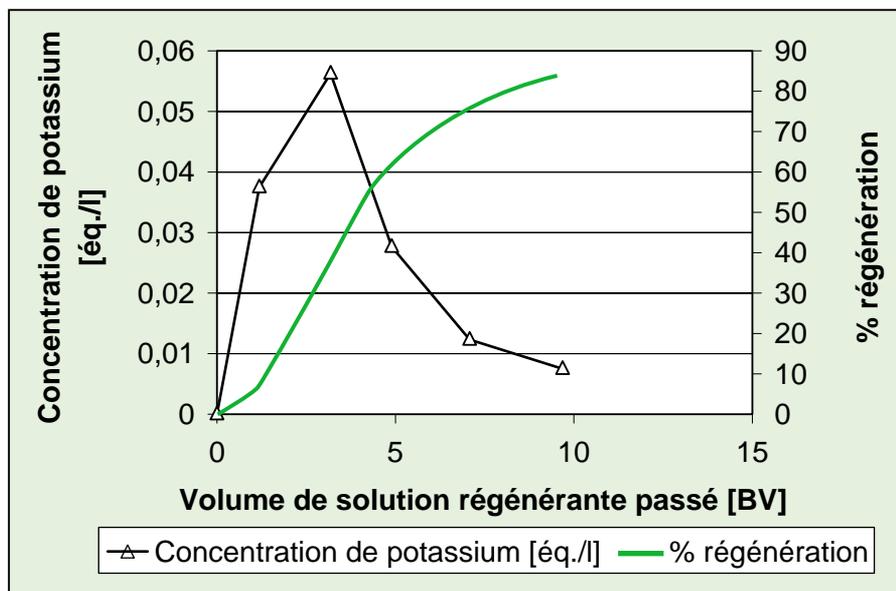


Fig. 7. Régénération du lit fixe de zéolithe (Zeocat FM 8/25) par de l'acide sulfurique 0,05 M. Vitesse linéaire d'écoulement: 0,48 cm/min. Les pourcentages de zéolithe régénérée ont été calculés par intégration des points de mesure du potassium. BV = «Bed Volume» (volume de lit).

L'échange du potassium contre des protons diminuant le pH, ce traitement péjore la qualité des vins au-delà d'une certaine limite.

Régénération de la zéolithe après épuisement

La régénération d'une résine polymère acide fort se fait par un excès de protons afin de compenser une constante d'équilibre non favorable à la mise sous forme H^+ de la résine. La zéolithe montre une affinité plus grande pour les protons. On peut la classer comme échangeur acide faible. Cette propriété permet en théorie de la régénérer avec des concentrations d'acide plus faibles et des quantités d'acide presque stoechiométriques. La figure 7 montre une courbe de régénération à laquelle a été superposée la courbe des pourcentages de zéolithe régénérée. Il faut environ trois fois la quantité stoechiométrique pour atteindre un taux de régénération d'environ 80%. Une diminution de la vitesse linéaire de passage pendant la régénération permettrait de diminuer la quantité de régénérant requise.

Discussion

L'utilisation de zéolithes pour l'échange d'ions sur les vins permet un échange sélectif du potassium du vin contre des protons. La charge en cations métalliques autre que les ions potassium reste

inchangée pendant le traitement, ce qui permet de minimiser l'acidification du vin compensant la diminution de la concentration en potassium. Le débit des vins sur colonne garnie de zéolithes est nettement plus faible qu'avec des colonnes polymères. L'utilisation de zéolithes nécessiterait ainsi des installations plus volumineuses et conduirait à des pertes plus importantes comparativement aux résines polymères. Par contre, la résistance au transfert de masse peut être avantageuse. Afin d'assurer la stabilité tartrique du vin, la décationisation ne doit généralement pas être complète. Il suffit d'appliquer une réduction de 10 à 30% de la concentration de potassium. Dans le cas d'un traitement par échange d'ions sur résines acide fort, ce taux est atteint grâce à un assemblage du vin entièrement décationisé avec du vin non traité. Un tel traitement implique des pH et des acidités extrêmes et peut éventuellement mener à des changements non réversibles et non souhaitables dans le vin.

En utilisant une zéolithe en lit fixe, l'étape de décationisation totale pourrait être évitée. Tout le vin passerait sur la zéolithe à une vitesse qui permettrait d'obtenir la diminution de teneur en potassium souhaitée. Un tel procédé permettrait d'éviter les conditions de pH extrêmes inhérentes aux traitements sur résines en lit fixe. Une autre méthode, qui permettrait d'atteindre le même résultat, consisterait à faire passer le vin en circuit fermé sur une colonne chargée de zéolithe. Contrairement à l'échange de cations sur résine poly-

mère, la fin du cycle d'épuisement n'est pas marquée par un relargage du potassium. Un traitement en circuit fermé pourrait donc être envisagé sans risque d'enrichir le vin en potassium à la fin du cycle.

Les zéolithes qui possèdent une stabilité suffisante pour permettre le traitement des vins font partie du groupe des zéolithes pauvres en aluminium. Elles ont par conséquent une capacité d'échange totale plus faible, ce qui implique des installations d'un volume plus important ou des cycles de régénération plus rapprochés comparativement aux échangeurs polymères.

La stabilisation tartrique des vins par échange de potassium contre les protons implique dans tous les cas une augmentation de l'acidité totale et une diminution du pH des vins. Il est donc important d'optimiser cet échange et d'éviter tout apport supplémentaire de protons (par exemple par échange contre le magnésium du vin) qui pourrait contribuer à acidifier le vin. Grâce à leur sélectivité, les zéolithes – notamment la mordenite (à l'exemple de la Zeocat) – font un échangeur de choix.

Remerciements

Nous remercions la Commission pour la technique et l'innovation (CTI) qui a financé ce projet. Nos remerciements s'adressent également à MM. le Professeur U. von Stockar de l'EPFL, Ph. Pousaz et F. Jeanneret qui ont suivi le déroulement de ce projet et nous ont prodigué leurs conseils avisés. Notre gratitude s'exprime également envers M. A. Gruaz de la maison Schenk (Rolle), qui a mis des vins à notre disposition, et au personnel des Services de technologie des vins et de chimie des vins, fruits et plantes de Changins pour leur participation à nos essais.

Bibliographie

- Amphlet C. B., 1964. The Zeolites. In: Inorganic ion Exchangers (Amphlet C. B., ed.): Amsterdam/London/New York, Elsevier, 43-68.
- Da-ren Y., Stumpp E. & Schwedt G., 1985. Vergleich von Ionen-Chromatographie und Atomabsorptions-Spektrometrie zur Metallionen-Analytik in Wein und Obstsaften. *Fresenius Z. Anal. Chem.* **322**, 474-749.
- Lievens J., 1992. The Cation Distribution in Zeolites: A Structural Chemical Probe. Dissertations se Agricultura. Katholieke Universiteit Leuven.
- Heili K., Netzer M. & Bandion F., 1997. Zur Bestimmung und Beurteilung von Aluminium in Wein, Traubenmost und weinhaltigen Getränken. *Mitteilungen Klosterneuburg* **47**, 159-163.

Conclusions

- ❑ Les zéolithes présentent des potentialités intéressantes pour l'échange sélectif du potassium contre des protons, dans le processus de stabilisation tartrique des vins. La charge en cations métalliques autre que les ions potassium reste inchangée pendant le traitement, ce qui permet de minimiser l'acidification du vin.
- ❑ L'utilisation d'une zéolithe appropriée sur lit fixe évite la décationisation totale du vin. L'ensemble du vin à stabiliser peut être traité à un débit menant au taux de diminution de potassium souhaité. Ce procédé permet d'éviter les conditions de pH extrêmes comme celles qu'induisent les traitements sur résines polymères.
- ❑ La recirculation du vin sur une colonne de zéolithe n'est pas marquée par un relargage du potassium, contrairement au traitement sur résines polymères. Un traitement en circuit fermé pourrait donc être envisagé sans risque d'enrichir le vin en potassium à la fin du cycle.
- ❑ Les zéolithes qui possèdent une stabilité suffisante pour permettre un traitement des vins font partie du groupe des zéolithes pauvres en aluminium. Elles ont par conséquent une capacité d'échange faible, ce qui implique des installations d'un volume plus important qu'avec des échangeurs polymères. L'affinité des zéolithes riches en aluminium pour l'ion hydronium peut provoquer une augmentation du pH et un échange d'ions contraires à l'effet recherché.
- ❑ L'affinité des zéolithes pour l'ion hydronium provoque une hydrolyse de l'eau, ce qui élève le pH du vin traité.
- ❑ Un abaissement trop important du pH des vins peut nuire à leur qualité gustative. Grâce à leur sélectivité, les zéolithes, notamment la mordenite, limitent l'échange avec des protons autres que le potassium, ce qui constitue un avantage.

- Lay H. & Meyer L., 1989. Ueber das Vorkommen von Aluminium in Trester, Hefe, Wein und Trub. *Weinwissenschaft* **44**, 173-176.
- Meier W. M., Olson D. H. & Baerlocher Ch., 2001. Atlas for Zeolite Structure Types. Structure Commission of The International Zeolite. 5. Amsterdam, Elsevier.
- Rabo J., 1976. Stability of Zeolites in Acid Media. In: *Zeolit Chemistry and Catalysis*, American Chemical Society, 294-298.
- St. Cloud Mining Corporation, 2001. St. Cloud Mining Specifications. Catalogue.
- Weill A., 2003. La composition phénolique des vins: analyses par HPLC et influence de traitements par échange d'ions. Travail de diplôme d'ingénieur chimiste, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne (EPFL) et Station fédérale de Changins (RAC), 84 p.
- Wolf F., Fürtig H. & Knoll H., 1971. Untersuchungen von Ionenaustauschgleichgewichten an synthetischem Na⁺ Mordenit. *Chem.Techn.* **23** (4/5), 273-277.
- Wyss C., 2003. Stabilisation tartrique des vins par diminution de leur teneur en potassium. Thèse N° 2856, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne EPFL, 330 p.
- Zeochem, 1998. Molecular Sieve A4. Zeochem Europe. Catalogue
- Zuchuat F., 2001. Dosage des acides aminés par HPLC. Agroscope RAC Changins, rapport interne.

Zusammenfassung

Weinsteinstabilisierung der Weine durch Behandlung mit Zeolithen

Die Weinsteinstabilisierung kann mit einem selektiven Austausch auf Zeolithen von Kaliumionen des Weins gegen Protonen erreicht werden. Ausser dem Kalium bleibt die Konzentration an metallischen Ionen unverändert. Dies vermindert die Ansäuerung der Weine im Verhältnis zur Reduzierung des Kaliumgehalts. Der Durchfluss der auf Zeolithen behandelten Weine ist kleiner im Vergleich mit dem von kommerziellen Austauschharzen. Die Behandlung mit Zeolithen vermeidet eine vollständige Entkationisierung eines Teiles des Weins. Im Gegensatz zum Austausch von Kationen auf Polymerharzen wird das Kalium am Ende des Erschöpfungszyklus nicht freigesetzt. Eine Behandlung im Rezirkulierungsverfahren kann somit ins Auge gefasst werden ohne eine Anreicherung an Kalium des Weines am Ende des Zyklus zu befürchten. Die Zeolithe die für die Weinbehandlung geeignet sind gehören zur Gruppe der aluminiumarmen Zeolithen. Ihre Zusammenstellung ähnelt der des Bentonits und der Kieselguhr. Vom Gesichtspunkt ihrer sensorischen Eigenschaften her gesehen sind sie absolut neutral.

Riassunto

Stabilizzazione tartarica dei vini con trattamento a base di zeolite

La stabilizzazione tartarica può essere ottenuta per scambio selettivo su zeolite con ioni di potassio contro protoni. La carica in cationi metallici oltre che agli ioni di potassio resta invariata per il trattamento, permettendo di minimizzare l'acidificazione del vino per rapporto alla diminuzione della concentrazione in potassio ottenuta. La resa dei vini trattati con la zeolite è inferiore a quell'ottenuta su polistirolo. Il trattamento con zeolite evita una decationizzazione completa di una parte del vino e così delle variazioni estreme del pH. Contrariamente allo scambio in cationi su resina polimerica, la fine del ciclo di sfruttamento non è stata marcata da un rilascio di potassio. Un trattamento a circuito chiuso può dunque essere consigliato senza rischio di arricchire il vino di potassio durante la fine del ciclo. Le zeolite appropriate al trattamento del vino sono povere in alluminio. Vicino alla bentonite e al kieselgur per la loro composizione, le zeolite sono innocue sul piano alimentare e sono totalmente neutre a livello di gusto.

Summary

Tartrate stabilization of wines by treatment with zeolites

The tartaric stabilization of wines can be achieved by a selective exchange of potassium ions against hydronium ions on zeolites. The charge of metallic cations of the wine besides potassium remains unchanged during the treatment. This minimizes the acidification level of the wine due to the reduction of potassium concentration. The total exchange capacity of the tested zeolite is below the one of commercial ion exchange resins. The treatment on zeolites does not lead to a total decationisation of the wine which allows to avoid extrem pH variations. Unlike the cation exchange on polymeric resins, no potassium is released at the end of the cycle. A treatment with closed circuit can be conceivable without risk of a K-enrichment of wine at the end of the cycle. The appropriate zeolites for the treatment of wines are types with a low aluminium content. Their composition is similar to those of bentonit or kieselgur, products accepted for wine treatment. The wines stabilized on zeoliths for this study have shown no taste alteration.

Key words: tartaric stabilization, zeolites, exchange resins, potassium, wines.