# Synthèse bibliographique sur la filtration des vins

François DAVAUX,

Institut Français de la Vigne et du Vin – Pôle Sud-Ouest - V'Innopôle - Brames Aigues BP 22 - 81310 LISLE/TARN

**Résumé :** Le travail de recherche bibliographique s'est orientée selon 2 axes : **i) Inventaire des techniques de filtration existant dans le domaine du vin :** Les différents procédés classiques de filtration ont été passés en revue, en considérant leur principe de fonctionnement, leur application dans l'élaboration du vin, leurs avantages et inconvénients : filtration su pré-couche, filtration sur membrane, filtration sur plaques et MFT. Il en ressort qu'aucun procédé n'est universel et que les inconvénients sont nombreux pour chaque procédé. Ainsi, des études visant à trouver de nouvelles solutions moins coûteuses et plus respectueuses de l'environnement ont déjà été menées. Certaines idées ont été abandonnées : adjuvant de filtration régénérable d'autres ont conduit à la commercialisation d'un nouveau système : membranes de poudre d'inox fritté commercialisé par Novinox (trophée de bronze à Vinitech 2002) utilisables pour les vins peu chargés (<50NTU). **ii) Une étude de la composition du vin à filtrer :** les principaux constituants du vin sont l'eau, l'éthanol, les polysaccharides et les composés polyphéniques. Ainsi, nous avons rassemblé les principales connaissances sur la structure chimique des deux dernières familles de composés. Pendant longtemps, les polysaccharides étaient classés en 3 catégories : gommes, pectines et mucilages selon leur réactivité, mais c'est une classification mal adaptée. On distingue aujourd'hui différentes fractions des polysaccharides selon leur structure. Ces principales fractions sont les arabinanes, les arabinogalactanes, les rhamnogalacturonanes, les mannoprotéines,… Les composés phénoliques sont aussi très divers : acides phénols, stilbènes, anthocyanes, tanins, flavonols...La limpidité du vin est fonction des particules présentes. Les molécules en solution ordinaire ne troublent pas le vin, et donc n'ont pas à être retenues. Les particules les plus grosses en suspension troublent le vin, mais elles sont faciles à retenir. Les colloïdes, particules de taille intermédiaire sont de 2 types : les colloïdes hydrophiles ou macromoléculaires et les colloïdes hydrophobes ou micellaires. Les premiers ne provoquent pas de trouble, mais peuvent, sous l'action d'un facteur déclenchant, s'agréger, floculer ou former des complexes puis provoquer le trouble. Les colloïdes hydrophobes sont moins stables que les colloïdes hydrophiles. Ce sont des agrégats de molécules. La stabilité d'une solution colloïdale dépend de la résultante des interactions entre colloïdes, pouvant être prédites par la théorie DLVO (méthode de prévision des principales énergies d'interactions électrostatiques et électrodynamiques en fonction des caractéristiques des colloïdes). Enfin, nous avons essayé de rassembler les informations concernant le rôle des différents constituants du vin dans le colmatage du média filtrant. Des études sur ce sujet ont été menées récemment pour améliorer les flux en microfiltration tangentielle. Le pouvoir colmatant des polysaccharides semble dépendre de leur volume hydrodynamique, mais aussi des interactions qui peuvent se créer entre eux et la membrane. Ainsi, la fraction rhamnogalacturonane notée RG-II est très colmatante sur des membranes en alumine, mais peu colmatante sur des membranes organiques. Ceci résulterait d'interactions électrostatiques entre le RG-II chargé négativement et le support filtrant. Par la suite, il est prévu d'approfondir la connaissance des particules à retenir, et d'étudier les données disponibles sur les rejets liés à la filtration.

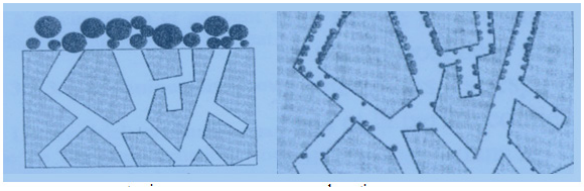
## La filtration du vin

**Généralité :** La filtration est un procédé physique qui consiste à séparer une phase solide en suspension d'une phase liquide par passage à travers un milieu poreux. La rétention des particules lors de la filtration est le résultat de plusieurs mécanismes simultanés, qui sont principalement (figure 1) :

**Le tamisage :** Les particules sont arrêtées par des pores plus petits qu'elles. L'accumulation de ces particules correspond à la formation du gâteau. Si la pression est élevée et les particules déformables, elles pénètrent dans les pores et provoquent un colmatage très rapide.

**L'adsorption :** Les particules de petite dimension pénètrent dans les pores et peuvent s'adsorber sur la surface interne des pores à cause d'interactions électrostatiques. On trouve tous types de particules dans le vin. De plus, cela varie qualitativement et quantitativement selon le vin : son type, son origine, son historique, les traitements subis (collage, filtration par alluvionnage, centrifugation, stabilisation tartrique,…). De plus, la filtration peut avoir différents objectifs. Dans la plupart des cas, la filtration est utilisée dans la préparation à la mise en bouteille afin d'obtenir la limpidité. Mais la filtration peut aussi être utilisée à d'autres étapes, notamment pour réduire la flore présente suite à un accident microbien ou avant la prise de mousse,…

Les problèmes rencontrés seront donc différents selon les itinéraires techniques choisis et les vins. De même, les filtres devront répondre à des exigences différentes.



**Tamisage** **Adsorption**

**Figure 1 : Mécanismes de la filtration (Domingo, 2001)**

La clarification pourrait être obtenu par méthode naturelle (décantation) mais cela est souvent insuffisant ou trop long. Ainsi, des méthodes rapides comme la centrifugation ou la filtration sont utilisées.

**Caractérisation de la limpidité :** Différents paramètres permettent de caractériser la limpidité d'un vin et donc l'efficacité de la filtration (SERRANO M. 1998).

**La turbidité :** C'est la mesure du trouble du vin, le trouble étant du à la diffusion de la lumière par les particules en suspension. Cette grandeur est mesurable par un turbidimètre ou néphélomètre (cas particulier d'un angle de mesure de 90°) et s'exprime actuellement en NTU (nephelometric turbidity unit).Ex : vin après filtration sur kieselghur 1 NTU. vin après mise en bouteille 0,1 à 0,65 NTU

**La teneur en matières solides** : Elle correspond à la quantité de particules en poids ou volume. La mesure se fait par centrifugation, filtration ou évaporation. Ex : vin en fin de fermentation 0,5 à 2% v/v de particules solides

**Le comptage de particules :** C'est la mesure du nombre et de la dimension des particules par un appareil basé soit sur des lois optiques soit sur la conductivité électrique. Un granulomètre donne une distribution en volume ou en poids et un compteur de particules donne une distribution en nombres.

**Les contrôles microbiologiques :** comptage des germes totaux et des germes viables

**Les contrôles de filtrabilité**

**Indice de colmatage IC :** Il caractérise la filtrabilité et se détermine par la formule :

$$IC = T_{400} - 2T_{200}$$

Ti=temps de passage de i ml sur membrane de surface 3,9 cm² et pores de diamètre 0,65 µm

**Volume maximum filtrable Vmax**
C'est le volume maximum filtrable avant colmatage complet. Il s'exprime par :

$$V_{\max} = \frac{3V_2V_5}{5V_2 - 2V_5}$$

Vi=volume écoulé en i min sur membrane 0,65 µm, de diamètre 25mm et sous P de 1 bar

La filtration est d'autant plus efficace que IC est bas et Vmax élevé.

**Les lois de la filtration :** La filtration d'une suspension peu concentrée (<1% en volume) comme le vin peut obéir à 4 lois. Les modèles mathématiques correspondant à ces lois de filtration à pression constante (SERRANO M. 1998) permettent des comparaisons ou des extrapolations à partir d'essais en laboratoire. Ces modèles permettent de prévoir le volume maximum filtrable Vmax donc de comparer différents médias filtrants ou différents systèmes de filtration en laboratoire. Ce qui permet de faire les meilleurs choix à l'échelle industrielle.

**Loi du colmatage brusque**

$$q = q_o - A_1V$$

On considère pour cette loi que le filtre est constitué de capillaires de diamètre et longueur constants et que chaque particule obture un pore.

**Loi du colmatage progressif**

$$\frac{t}{V} = \frac{1}{q_o} + A_2t$$

On considère que les particules se déposent à l'intérieur des pores, ce qui provoque une diminution de leur diamètre et donc du flux.

La filtration sur plaques ou membranes du vin obéit à la loi du colmatage progressif.

**Loi de la filtration sur gâteau**

$$\frac{t}{V} = \frac{1}{q_o} + A_3V$$

Les particules se déposent dans la masse du gâteau, qui augmente d'épaisseur au cours de la filtration.

La filtration sur précouche obéit à la loi de la filtration sur gâteau.

**Loi du colmatage intermédiaire**

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_o} + A_4t$$

A constante
V volume filtré à l'instant t (m3)
n constante variant selon la loi de filtration
q débit à l'instant t (m3/s)
qo débit initial (m3/s)

## Techniques existantes

Les principales techniques de filtration (SERRANO M. 1998, annexe 12) sont actuellement :

- La filtration par alluvionnage avec des adjuvants: kieselguhr, perlite,…
- la filtration sur plaques ou modules lenticulaires
- la filtration sur cartouche préfiltre ou membrane
- la microfiltration tangentielle

Certaines sont particulièrement adaptées à une étape spécifique de la clarification et d'autres sont applicables à divers problèmes comme la filtration par alluvionnage (tableau 1). Le dilemme de la filtration est de n'être ni trop grossière : ce qui laisserait le vin trouble, ni trop fine : ce qui entraînerait des pertes de couleur et d'arôme.

| Etapes de clarification | Matière sèche (%) | Turbidité (NTU) | Types de filtres utilisés |
|---|---|---|---|
| Dépôts bourbeux | 35 à 50 | | FP, FRSV, MFT |
| Moûts | | | FP |
| Vins nouveaux | < 5 | 500 | FK, MFT |
| Vins de presse | < 10 | 1000 | FK, MFT |
| Vins en cours d'élevage : | | | |
| - après collage | 10 à 25 | | FP, MFT, FK |
| - après traitement au froid | | | FK, Filtre à vin Bekaert, Novinox |
| - avant entonnage | < 1 | 20 à 300 | FK, MFT, Novinox |
| Clarification avant mise en bouteille | | < 50 | Plaques clarifiantes, MFT, FK, Novinox |
| Filtration finale (avant mise en bouteille) | Très faible | | Plaques stérilisantes, membranes |

FP : Filtre presse
FRSV : Filtre rotatif sous vide
MFT : microfiltration tangentielle
FK : Filtration sur terres

**Tableau 1 : Utilisation des différents filtres selon l'étape de clarification**

## La filtration par alluvionnage

C'est le type de filtration le plus utilisé pour la clarification des vins entre leur élaboration et la mise en bouteilles. Il peut être utilisé pour des types de vins différents et des objectifs différents. L'adjuvant de filtration le plus utilisé est le kieselguhr (figure 2). Le kieselguhr appelé aussi diatomées ou terres infusoires est constitué de roches naturelles sédimentaires à caractère siliceux composées essentiellement de carapaces de diatomées fossiles. Les diatomées sont des algues microscopiques unicellulaires. Une diatomée est formée d'une cellule vivante unique recouverte d'une coquille siliceuse. On distingue 3 grandes catégories : le kieselguhr naturel déconseillé en œnologie, le kieselguhr fritté (ou terres blanches) pour la filtration dégrossissante et le kieselguhr calciné (ou terres roses) pour la filtration fine.

**Figure 2 : Diatomées (J.I. des Sciences de la Vigne et du Vin)**

La perlite est aussi utilisée. C'est une roche résultant de l'altération de roches organiques. Elle permet de former des gâteaux plus légers et plus poreux que le kieselguhr mais est abrasive pour les parties métalliques.

Les adjuvants ont pour mission d'éviter le colmatage et ainsi de limiter la résistance spécifique du gâteau. Leur type et en particulier leur perméabilité exprimée en Darcy sont les facteurs qui vont déterminer le niveau de clarification pouvant être atteint. Ainsi, les différents adjuvants disponibles permettent d'adapter le filtre par alluvionnage aux objectifs souhaités (tableau 2).

| KIESELGUHR | |
|---|---|
| **Nom commercial** | **Perméabilité (Darcy)** |
| Clarcel CBL 3 | 0,027-0,055 |
| Clarcel CBL | 0,049-0,101 |
| Clarcel CBR | 0,089-0,212 |
| Clarcel CBR 3 | 0,183-0,444 |
| Clarcel DIFIBO | 0 ,95-1,25 |
| Clarcel DIC | 1,5-2,6 |
| Clarcel DIC/S | 2,6-3,8 |
| Clarcel DITR | 5-8 |
| Clarcel DIT/2R | 8-12 |
| Clarcel DIT/3R | 10,5-18 |
| **PERLITE** | |
| **Nom commercial** | **Perméabilité (Darcy)** |
| Clarcel Flooeno | 2-3 |
| Clarcel FloR | 1,6-2 |

**Tableau 2 : Adjuvants de filtration CECA (J.I. des Sciences de la Vigne et du Vin)**

Les avantages de la filtration par alluvionnage sont : sa simplicité, sa facilité d'adaptation aux différents vins chargés ou peu chargés et son faible coût de revient mais son principal inconvénient est qu'elle n'est pas automatisable. Les principaux types de filtre par alluvionnage sont les filtres à plateaux horizontaux (figure 3) ou verticaux, ou les filtres à bougies mais les filtres presses et les filtre rotatifs sous vide fonctionnent aussi avec des adjuvants. Le filtre à plateaux horizontaux présente des avantages de bonne stabilité du gâteau et de faible encombrement au sol par rapport au filtre à plateaux verticaux.

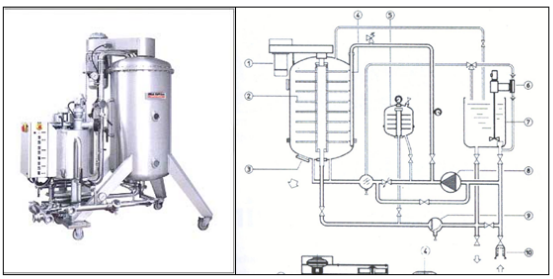


**Figure 3 : Filtre à plateaux verticaux (J.I. des Sciences de la Vigne et du vin)**

Le matériel nécessaire comprend :

- **une pompe d'alimentation :** Elle détermine le débit de filtration en fonction de la pression interne du filtre. Elle peut être à simple ou double étage.

- **une pompe dodeuse :** Elle assure l'alluvionnage. Le débit doit pouvoir être suffisamment élevé, jusqu'à 500g/hl.

- **un élément support :** Il supporte le gâteau de filtration. Cela peut être un tissu en fils d'acier inox, un tissu synthétique en polyester, polyamide ou polypropylène, des bougies ou des plaques cellulosiques.

- **un élément de filtration résiduelle :** Sa présence éventuelle permet de filtrer le vin contenu dans le filtre en fin de cycle de filtration.

- **un dispositif d'extraction des résidus de filtration :** Les normes de dépollution sont de plus en plus sévères. Ainsi, l'extraction du gâteau par envoi d'eau sous pression (débatissage hydraulique) doit être évitée. Elle doit se faire plutôt à sec (filtre à débatissage mécanique). Le plus souvent, les résidus sont asséchés et projetés vers des trappes d'évacuation par rotation des plateaux, sous l'effet de la force centrifuge.

Le choix du type d'unité de filtration par alluvionnage répond à des critères d'ordre général : polyvalence, simplicité d'utilisation, cahier des charges (débit, consommation d'adjuvants,…) et à des critères d'ordre technique : matériaux, caractéristiques des pompes, consommation électrique, filtration résiduelle, conditions de lavage, dimensions,…

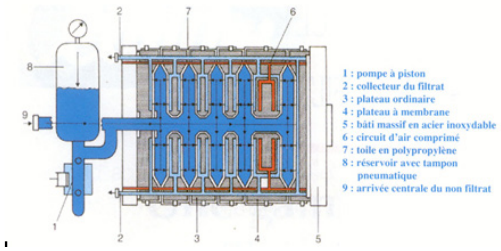
Il existe un grand choix d'adjuvants de filtration. Le choix doit donc se faire selon les caractéristiques de la suspension à filtrer, les objectifs de limpidité fixés et les caractéristiques techniques du filtre.

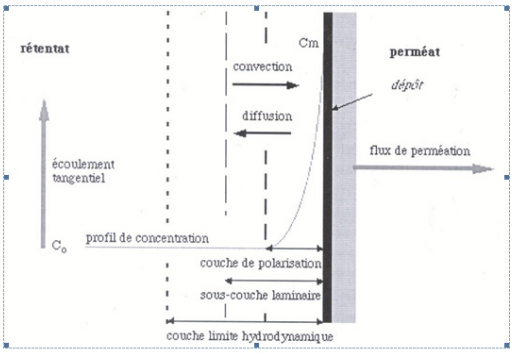
La filtration par alluvionnage se déroule en 2 étapes :

- **formation de la précouche :** La précouche est composée de 2 couches. La 1ère dite mécanique est réalisée avec un adjuvant grossier et la 2ième sert à la filtration en début de cycle.

- **alluvionnage :** l'alluvionnage doit impérativement utiliser le même adjuvant que pour la fin de la précouche. L'apport continu d'adjuvants permet d'éviter le colmatage et donc d'augmenter la durée des cycles. La quantité d'adjuvants varie selon les impuretés à retenir. Dans le cas d'un excès d'adjuvant, on a un cycle plus court et une forte consommation d'adjuvants. Dans le cas d'un défaut d'adjuvant, un colmatage interne se met en place et entraîne un arrêt prématuré de filtration. L'expérience de l'opérateur a une grande importance dans la conduite d'une filtration sur précouche.

**Cas du filtre presse :** Le filtre presse est constitué de plateaux en propylène le plus souvent, contenus dans un châssis en acier inox et pouvant être serrés par un vérin hydraulique. Chaque plateau est recouvert d'une toile filtrante et deux plateaux juxtaposés forment une chambre de filtration. L'alimentation est centrale et l'évacuation se fait par des collecteurs internes (figure 4).




Le filtre presse permet une clarification en un seul passage. Il doit être si possible équipé d'une pompe à débit continu et d'un système de dosage des adjuvants.

Ses avantages sont :

- simplicité d'utilisation
- polyvalence

- solidité mécanique (jusqu'à 16 bars)
- adaptabilité de la surface
- conservation de la qualité du vin
- nettoyage relativement facile si toile lisse, systèmes de drainage,…
- respect de la qualité du vin

En œnologie, l'utilisation du filtre presse est souvent limitée au traitement des bourbes blanches

**Cas du filtre rotatif sous vide** : Ce filtre est constitué d'un tambour cylindrique recouvert d'un tamis perforé soutenant une toile de support. Le tambour tourne à vitesse réglable dans une auge équipée d'un agitateur et contenant la suspension à filtrer (figure 5). La dépression créée à l'intérieur du tambour provoque l'aspiration du liquide à travers le media filtrant. Les matières solides déposées à la surface sont ensuite éliminées par une lame, ce qui renouvelle la surface de filtration au fur et à mesure. L'avancement de la lame et la vitesse de rotation du tambour sont réglées en fonction des caractéristiques de la suspension, de la perméabilité de la toile et de la précouche et des exigences de limpidité. Si le produit est très colmatant, le cycle d'immersion devra être court. Si les impuretés pénètrent dans la précouche, la profondeur de coupe devra être importante.

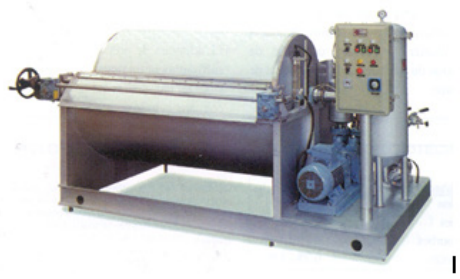


**Figure 5 : Filtre rotatif sous vide (J.I. des Sciences de la Vigne et du Vin)**

Ce type de filtre permet grâce au renouvellement de la surface de filtration, des débits constants. Mais son utilisation est délicate et le vide peut entraîner des modifications du vin (diminution du $CO_2$ dissous, des composés volatils, des polyphénols). La consommation d'adjuvants est aussi importante : 200 à 600 g/hl. Son utilisation se limite aux bourbes et lies.

La filtration sur plaques est effectuée juste avant la mise en bouteilles. Les vins doivent présenter certaines caractéristiques : turbidité<1NTU, IC<250, germes viables<10000/100ml. Ce qui est généralement le cas après une filtration sur diatomées. Cependant celle-ci doit être effectuée moins de 8 jours avant la filtration sur plaques sinon des modifications du vin peuvent se produire : augmentation de la turbidité, de l'indice de colmatage,…

Différentes plaques existent. Certaines sont clarifiantes, d'autres sont stérilisantes selon le seuil de rétention. Elles sont composées de différents matériaux : polyéthylène, diatomées, cellulose,…

Il est conseillé de mettre directement en bouteille le vin filtré pour éviter les contaminations microbiennes. Par ailleurs, la filtration sur plaques n'a pas d'effet trop important sur les polysaccharides et la qualité du vin.

Les débits sont de l'ordre de 700 l/h /m² pour les plaques clarifiantes et 350 l/h /m² pour les plaques stérilisantes. Si les vins présentent de bonnes caractéristiques, la pression différentielle du filtre ne doit pas dépasser 0,5 bar pendant 8 heures. Si elle devient plus élevée, des problèmes de fuite apparaissent. Le nombre de plaques à utiliser dépend directement du débit de la tireuse du groupe d'embouteillage.

Les plaques peuvent être utilisées plusieurs jours dans de bonnes conditions et avec des nettoyages journaliers. Sinon, il faut les changer tous les jours. La stérilisation du filtre à plaques se fait à la vapeur ou eau chaude préfiltrée à 90°C, circulant à basse pression dans le sens de filtration pendant 20 minutes. Puis, le filtre est refroidi. Cette stérilisation permet aussi d'éliminer les mauvaises odeurs ou goûts.

Il est aussi possible de filtrer sur des plaques des vins n'ayant pas subi de filtration sur diatomées. Dans ce cas, on filtre sur des plaques « lâches » puis sur des plaques « serrées ».

Les modules lenticulaires (figure 6) sont des médias filtrants de même nature que les plaques mais mis en œuvre dans des filtres clos. Ce qui évite les problèmes de fuite, courants avec les plaques. Les modules doivent être utilisés plusieurs jours pour avoir un coût raisonnable, avec stérilisation et régénération du filtre par de l'eau chaude.

**Figure 6 : Modules lenticulaires (Prédel)**

## La filtration sur cartouche préfiltre et membrane

Pour la filtration sur membranes ou cartouches (figure 7), le vin doit être préalablement filtré sur diatomées « serrées » (IC<20 et Vmax>4 000) sinon on obtient des débits trop faibles même à forte pression.

Le choix des membranes se fait selon le niveau attendu : membranes de 1,2 µm pour rétention des levures et membranes 0,65 ou 0,45 µm pour rétention des levures et des bactéries.

Les débits sont de l'ordre de 800 L/h m² mais souvent 400 L/h m² avec un surdimensionnement, ce qui permet d'augmenter la longévité des membranes jusqu'au colmatage complet (plusieurs semaines ou mois). Comme pour la filtration sur plaques, le nombre de cartouches dépend directement du débit de la tireuse (ex : 3 cartouches 30 pouces pour 3000 bouteilles/h).

L'intégrité des membranes et les différents joints d'étanchéité peuvent être vérifiés par un test quotidien avant filtration. Le soir, les membranes doivent être régénérées après filtration. On fait circuler de l'eau chaude à 40°C dans le sens de la filtration pendant 15 minutes puis l'eau est portée à 90°C pour réaliser la stérilisation.

La filtration sur membranes donne de bons résultats si le vin à filtrer est déjà bien clarifié et malgré des pertes plus importantes en polysaccharides que pour la filtration sur plaques stérilisantes.

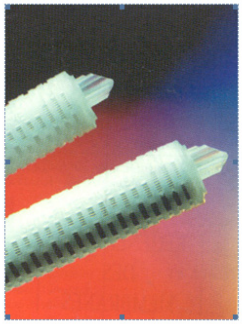


**Figure 7 : Cartouches tubulaires (J.I. des Sciences de la Vigne et du Vin)**

## La microfiltration tangentielle (MFT)

La microfiltration consiste à éliminer d'un liquide les particules microniques en suspension par passage au travers d'un milieu poreux sous l'effet d'un gradient de pression. Les pores du milieu filtrant sont de l'ordre de 0,1 à 1 µm (la membrane la plus utilisée en oenologie étant 0,2 µm). En microfiltration tangentielle, le liquide à filtrer suit une trajectoire parallèle à la membrane et exerce une contrainte de cisaillement qui évite l'accumulation de particules à la surface donc la formation d'un gâteau d'épaisseur croissante comme en filtration frontale. L'épaisseur du dépôt et la résistance au transfert sont donc limitées. Ce qui permet de traiter des milieux chargés directement sur des membranes de faible porosité.

Il existe une grande diversité de membranes. Une membrane est caractérisée par sa perméabilité (liée à sa porosité et son épaisseur), par le diamètre moyen et la distribution des pores. Les membranes équipant les filtres tangentiels ont généralement une structure asymétrique : une couche filtrante de faible épaisseur (couche active) et une sous-couche macroporeuse (support) assurant la résistance mécanique. On distingue :

- les membranes organiques : Elles sont en polysulfone, polyethersulfone, polyamide, polyacrylonitrile

- les membranes minérales : Elles sont en alumine, en carbone ou oxyde de titane. Si les 2 couches sont de nature différente on parle de membranes composites. La couche active est le plus souvent constituée d'oxydes métalliques (alumine, titane, zircone) ou de carbone aggloméré. Ces membranes possèdent une résistance chimique, thermique et mécanique plus importante que les membranes organiques.

Les membranes sont insérées dans des dispositifs appelés modules, caractérisés par leur compacité, leur facilité d'entretien, le régime d'écoulement induit,… On distingue 4 types de modules : plan, tubulaire, spirale et capillaire.

Le flux de perméation d'un liquide à travers un milieu poreux est donné par la loi de Darcy. Pour un liquide chargé comme le vin, cette loi n'est plus applicable. Les flux sont plus faibles à cause de la mise en place de la polarisation de concentration, du colmatage externe et du colmatage interne. La résistance au transfert est donc la somme des résistances induites par la polarisation de concentration, par le dépôt, par le colmatage de la membrane et par la membrane elle-même. De plus, ces phénomènes influent aussi sur la sélectivité.

Lors du fonctionnement (figure 9), on contrôle la pression différentielle, la température, les débits et la fréquence du procédé de décolmatage destiné à déstructurer le dépôt de surface et la polarisation de concentration. Les principaux procédés de décolmatage sont : l'arrêt périodique, la rétrofiltration ou back-pulse (inversion du flux de perméat toutes les 2 minutes), le backshock (rétrofiltration à fréquence élevée), le back-flushing (filtration à contre courant), la contre-pression dynamique, le flux pulsé,…La rétrofiltration est le plus efficace en œnologie.

De nombreux facteurs affectent le transfert de matière :

- des facteurs de fonctionnement : pression, température, vitesse de circulation. La pression augmente le flux, la vitesse de circulation réduit la polarisation de concentration donc augmente le flux, la température augmente le flux par diminution de la viscosité mais risque de modifier les phénomènes physico-chimiques. Mais une étude préalable est nécessaire pour chaque application. Pour les vins, on utilise une pression de l'ordre de 0,5 bar et une vitesse de circulation comprise entre 0,5 et 7 m/s.
- le type de vin : turbidité, teneur en colloïdes totaux, composition en polysaccharides et polyphénols (les vins les plus riches sont les plus difficiles à filtrer), traitements préalables à la filtration,…
- les caractéristiques de la membrane : matériau (interactions physico-chimiques entre membrane et composés du vin), porosité, diamètre des pores,…

La MFT présente de nombreux avantages :

- clarification et stabilisation microbiologique en une unique opération pour différents types de vins• les
- automatisation
- nettoyage sans démontage
- réduction de la main d'œuvre
- fonctionnement sans adjuvants
- réduction des pertes en vin

En général la MFT permet d'obtenir des flux de 30 à 100 L/h /m². Le coût de la MFT étant environ de 10000 F/m² ou 1500 euros/m², l'investissement est important. De plus, la MFT a aussi un coût énergétique important car pour 1 litre de vin filtré, 200 litres doivent avoir circulé dans le dispositif. L'impact de la microfiltration tangentielle sur le vin est discuté. Elle permet une bonne rétention des colloïdes, a peu d'effet sur les composés phénoliques mais diminue la teneur en polysaccharides. Les qualités organoleptiques semblent assez bien conservées pour les vins jeunes mais moins pour les vins âgés. Ainsi, ses principaux inconvénients sont :

- l'impact sur le vin
- le coût de l'investissement
- la consommation énergétique

La microfiltration tangentielle est une alternative intéressante à la filtration sur diatomées : réduction des déchets, automatisation mais elle est surtout utilisée aujourd'hui dans les grandes structures.

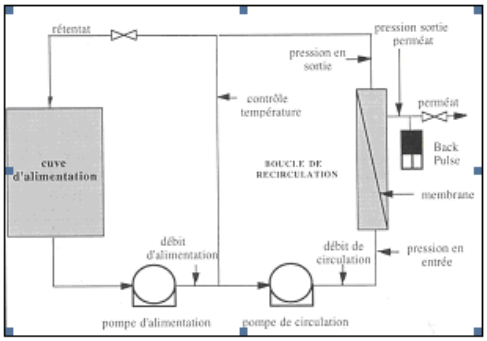



**Figure 9 : Schéma d'une installation de microfiltration tangentielle (J.I. des Sciences de la Vigne et du Vin)**

**Incidence des filtrations sur le vin :** Toutes les filtrations ont une incidence sur la composition chimique et les caractéristiques organoleptiques du vin (SERRANO M. 1998).

Pour la filtration sur précouche, l'impact dépend de la perméabilité du Kieselguhr utilisé. La filtration sur précouche a globalement peu d'influence sur la qualité du vin, même si l'utilisation d'un Kieselguhr de faible perméabilité entraîne certaines modifications chimiques.

Pour la microfiltration tangentielle, l'incidence est plus importante. Certaines membranes induisent une forte rétention et modifient la qualité organoleptique du vin. Mais en choisissant des conditions favorables, la MFT n'a pas d'incidence sur la qualité du vin.

Pour la filtration sur plaques, aucune différence organoleptique n'est constatée. Ce type de filtration permet d'obtenir la stabilité microbiologique sans trop forte incidence sur la composition chimique. Par contre, la filtration sur membranes a un impact un peu plus important. En conclusion, toute filtration a une incidence sur le vin filtré, souvent liée à la finesse de la clarification. Cependant, aucune n'a d'impact trop fort sur la composition du vin. Par contre, c'est la succession d'un trop grand nombre de filtrations qui aura des conséquences importantes.

## Nouveautés, études et perspectives

La filtration sur diatomées produit d'importants rejets (100 à 200 g/hl de vin) et de plus, les diatomées contiennent encore du vin (1 à 2 l/kg de diatomées), matière organique à dégrader (MIETTON-PEUCHOT M. 1998, annexe 10). Les rejets de kieselguhr vinicole usagé sont de l'ordre de 10000 t/an en France. Depuis 2002, les déchets non inertes donc les diatomées sont interdits en décharge publique. De plus, les diatomées peuvent provoquer des affections pulmonaires à cause de leur aspect pulvérulent. Elles imposent donc le port du masque pour les opérateurs, ce qui est assez peu respecté en pratique. D'autre part, la microfiltration tangentielle ne peut prétendre remplacer la filtration sur kieselguhr. Ainsi, des études ont été et sont encore menées dans le but d'améliorer les performances des procédés actuels, de trouver de nouveaux procédés plus propres ou de traiter les rejets polluants.

**Support de filtration :** L'utilisation de nouveaux supports inox destinés à limiter la quantité d'adjuvants de filtration utilisés lors du collage ou de l'alluvionnage a été envisagée (BERGER J.L. 1997). Mais cette solution ne fait que réduire les quantités sans résoudre véritablement le problème.

**Adjuvants régénérables :** De nouveaux adjuvants de filtration régénérables (microbilles de verre et de fibres synthétiques de diamètre 60 µm enrobées par un polymère qui améliore les propriétés de surface) ont été envisagés par l'ITV et la société Boccard (BERGER J.L. 1997, annexe 4). La dimension des fibres et le pourcentage respectif de billes et de fibres permettaient d'obtenir des perméabilités différentes. Mais le projet a été abandonné à cause de problèmes lors de la régénération du média, qui auraient engendré un coût trop important.

La filtration sur billes de polystyrène a été étudiée (DOMINGO M.C., 2001). Des billes d'un diamètre de l'ordre de 1,5 mm permettent de bons flux et une bonne réduction de la turbidité. Mais la filtration sur billes de polystyrène relargue du styrène dans le vin. Ce qui n'est pas acceptable, le styrène étant cancérigène et responsable d'une odeur de colle. Ce problème pourrait être résolu par un enrobage des billes de polystyrène.

Des adjuvants organiques peuvent aussi être envisagés. Ils sont issus de matières premières renouvelables (bois, végétaux) et sont peu abrasifs (GERDES E. 1997, annexe 7). Ils ont une faible densité, qui permet de réduire la quantité utilisée par rapport aux adjuvants minéraux. Ils permettent aussi des flux plus élevés. Les gâteaux de filtration peuvent être incinérés ou recyclés. En particulier, un adjuvant à base de cellulose débarrassée de toute substance soluble pouvant influer sur le filtrat et nommé « extract free cellulose » serait disponible (Domingo 2000) en plusieurs granulométries (30 à 300 µm)et perméabilités (0,5 à 21 D). Mais il n'est pas utilisé pour le vin à ce jour (DOMINGO M.C., 2001) .

Dans la filtration de la bière, une poudre de céramique et fibres de cellulose peut être utilisée (Meura SA).Elle est régénérée par lavage à la soude puis à l'acide phosphorique (DOMINGO M.C., 2001) .

Une thèse est actuellement en cours à la faculté d'œnologie de Bordeaux sur la recherche de nouveaux adjuvants régénérables, biodégradables ou valorisables. Des tests vont être effectués avec des poudres de cellulose, de silice, de plastique,…

Ces nouveaux adjuvants sont intéressants mais ne sont pas utilisés à grande échelle et posent des problèmes de régénération : emploi de produits chimiques de nettoyage,…

**Médias filtrants en inox :** L'intérêt des médias filtrants en inox fritté : tenue mécanique, résistance chimique, résistance thermique,… a été remarqué depuis plusieurs années (ROMAT H. 1986). Romat remarque que pour des membranes de mêmes caractéristiques (diamètre des pores, porosité,…) les membranes en fibres d'inox permettent des débits plus forts que les membranes en poudre d'inox fritté mais il évoque ensuite la fragilité des membranes en fibres. La neutralité des membranes inox vis-à-vis du vin a été démontrée à plusieurs reprises (ROMAT H. 2002, VILLAVELLA M. 2001, annexes 11 et 19).

Un nouveau système vient d'être commercialisé par la société Novinox et a obtenu un trophée de bronze à Vinitech 2002. Il consiste en une filtration frontale (ROMAT H. 2002, annexe 11) sur cartouches de poudre de métal d'inox fritté. Ces cartouches ont une épaisseur de 2 mm, une longueur de 700 mm et un diamètre de 25 mm. Le diamètre moyen des pores est 12,6 µm. Ce procédé est utilisable seulement pour les vins peu troubles (<50 NTU) c'est à dire pour préclarification avant filtration sur membrane et mise en bouteille ou après stabilisation tartrique. Ce procédé présente l'avantage de supprimer l'utilisation des diatomées et d'être moins coûteux que la MFT. De plus, il a peu d'influence sur les polysaccharides (rétention de l'ordre de 5%) par rapport aux autres types de filtration et a même été préféré lors de dégustations. Le décolmatage du média filtrant s'effectue par inversion de flux du vin. Le nettoyage du filtre se fait par circulation d'eau et produits chimiques à contre courant. Il engendre des effluents polluants (eau, produits nettoyage, matière retenue).

Le filtre à vin Bekaert est basé sur une filtration à travers un média de fibres d'inox fritté. Son application principale se fait après stabilisation tartrique par le froid car il permet de récupérer les cristaux de tartre pour les valoriser.

**Poches filtrantes :** Les poches filtrantes existent en différents matériaux : en nylon, polypropylène, polyester et en différentes rétentions : 1 à 100 µm. Une poche filtrante possède à sa partie supérieure un anneau métallique permettant un montage étanche dans les corps de filtres (figure 10). Pour résister à l'augmentation de la pression différentielle lors de la filtration et éviter qu'elle ne se détériore, la poche est placée dans un panier métallique «le support de poche». L'écoulement du produit à filtrer s'effectue de l'intérieur vers l'extérieur, les particules sont ainsi retenues dans la poche. Une poche peut être régénérée plusieurs fois par nettoyage à l'eau et produits chimiques. La filtration sur poches anciennement utilisée en œnologie a été remis au « goût du jour » depuis 1995. Les poches peuvent être utilisées en préclarification, c'est à dire avant filtration de finition et mise en bouteille. Mais ce procédé ne semble pas pouvoir remplacer la filtration sur précouche car la régénération des poches est difficile et leur durée de vie est limitée.

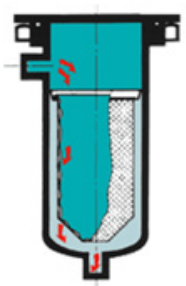


**Figure 10 : Poche filtrante (Prédel)**

En conclusion, aucune solution idéale n'a été trouvée à ce jour. Plusieurs solutions sont envisageables. Mais il apparaît clairement que la limitation du colmatage doit être une préoccupation constante quel que soit le procédé de clarification mis en œuvre. En effet, un faible colmatage permet de réduire la quantité de précouche ou le nombre de nettoyages donc les effluents polluants,…

# Généralités sur la composition du vin

Le vin est le résultat de la transformation de matières végétales par des microorganismes (levures ou bactéries). La diversité des cépages, l'influence du terroir et du climat, le mode de vinification, le type des microorganismes expliquent la diversité des vins et la complexité de leur composition. De plus, le vin évolue au cours du temps. Les différents composés du vin ont pour origine le raisin ou sont secrétés par les microorganismes. On distingue des constituants colloïdaux et non colloïdaux. Une bonne connaissance de la composition du vin est une aide précieuse dans le choix ou la mise au point d'un procédé de clarification. En effet, les différences de filtrabilité entre

les vins sont la conséquence de différences de composition car les solutés jouent des rôles différents dans le colmatage du milieu filtrant.

Le vin contient principalement de l'eau (environ 90%), de l'alcool (8 à 17 % en volume) mais aussi des polysaccharides, des composés phénoliques,…(tableau 3). L'éthanol est un élément indispensable. Il a des propriétés solubilisantes de nombreux composés comme les polyphénols. Il joue aussi un rôle de « fixateur » des arômes.

| | Moûts | Vins |
|---|---|---|
| Eau | 700 à 850 | 750 à 900 |
| Oses | 140 à 250 | 0,1 à 2 |
| Polysaccharides | 3 à 5 | 2 à 4 |
| Alcools | - | 69 à 121 |
| Polyols | - | 5 à 20 |
| Acides organiques | 9 à 27 | 3 à 20 |
| Polyphénols | 0,5 | 2 à 6 |
| Composés azotés | 4 à 7 | 3 à 6 |
| Minéraux | 0,8 à 2,8 | 0,6 à 2,5 |
| Vitamines | 0,25 à 0,8 | 0,2 à 0,7 |

*(grammes par litre)*

**Tableau 3 : Composition des moûts et des vins (Flanzy C., Oenologie)**

**Les acides organiques :** Tout vin possède de l'acidité (PH de 2 à 4), provoquée par des acides organiques. Les principaux acides sont l'acide tartrique (COOH-CHOH-CHOH-COOh), l'acide malique (COOH-CH2-CHOH-COOH), l'acide citrique et l'acide lactique.

**Les sels minéraux :** La composition minérale du vin est originale. On y trouve du potassium en quantité non négligeable (0,7 à 1,6 g/L), du calcium, du magnésium, du fer,… Ces éléments sont présents sous la forme de sels.

**Les substances odorantes :** La flaveur des vins résulte du mélange harmonieux d'une multitude de substances odorantes d'origines diverses. On peut distinguer les arômes primaires ou variétaux (venant du raisin), les arômes secondaires ou fermentaires (formés lors de la vinification) et les arômes tertiaires (issus de l'évolution des composés précédents). Les arômes variétaux sont des substances odorantes du raisin. Ce sont des terpènes, des terpénols, des acides phénols, des aldéhydes, des esters,…Les arômes fermentaires sont les plus nombreux. Ils résultent de réactions chimiques ou du métabolisme des levures. Ce sont des esters, des acides gras, …Enfin, les arômes tertiaires sont complexes et variés. Ils résultent de la longue évolution du vin.

# Généralités sur les polysaccharides

Les parois cellulaires des plantes sont très riches en hydrates de carbone ou polysaccharides. Les polysaccharides sont un ensemble complexe et hétérogène. Ce sont principalement des polymères d'oses neutres et d'acides uroniques. Les connaissances concernant leur structure chimique sont récentes et encore incomplètes. Des recherches sont en cours à l'ENSAM de Montpellier pour contribuer à leur connaissance. Les oses (figure 11) les plus importantes sont des hexoses : le glucose et le fructose, qui sont à l'origine de la production d'éthanol. Par réaction de leur fonction aldéhyde sur une fonction alcool, on trouve des formes cycliques de type pyrane (cycle à 6 carbones) ou furane (cycle à 5 carbones) : ainsi il existe du glucopyranose et du glucofuranose. On trouve aussi dans le raisin et le vin des pentoses : arabinose, xylose, ribose, rhamnose,…

Les diholosides sont des sucres constitués de 2 oses : mélibiose, maltose, lactose, raffinose, tréhalose, saccharose,…Leur caractère réducteur est due à la présence d'une fonction aldéhyde ou cétone libre.

Les hétérosides sont constitués d'oses associées à une partie non osidique appelée aglycone. Selon l'atome effectuant la liaison, on distingue les O-hétérosides et les N-hétérosides. Ce sont par exemples des composés phénoliques comme les anthocyanes, les flavones,…

Les polysaccharides du vin ont d'abord été divisés en 3 groupes en fonction de leur réactivité:

- les gommes (obtenues par précipitation éthanolique du surnageant résiduel)
- les pectines (obtenues par précipitation sous forme de pectate de calcium)
- les mucilages ou polysaccharides libérés par les microorganismes

Cette classification encore utilisée aujourd'hui est pourtant mal adaptée.

On a ensuite distingué les fractions riches en acide galacturonique et les fractions riches en oses neutres. Enfin, les études les plus récentes distinguent différentes fractions selon leur structure primaire (figure 12). Les fractions les plus abondantes sont les arabino-galactanes-protéines II, les rhamnogalacturonane I, les rhamnogalacturonane II et les arabinanes. Les concentrations respectives dépendent du mode de vinification et plus particulièrement des étapes conduisant à la solubilisation des constituants des pellicules du raisin.

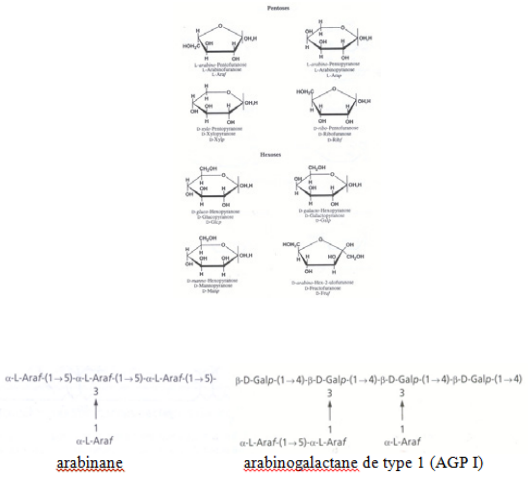



**Figure 11: Quelques oses constitutives des polysaccharides du vin (Flanzy C., Oenologie)**

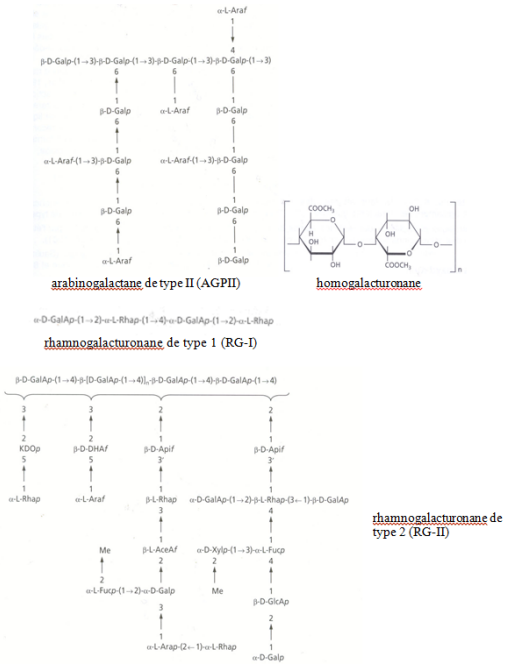



**Figure 12 : Principales fractions polysaccharidiques (Traité d'œnologie, 1998)**

# Polysaccharides du vin provenant du raisin

## Polysaccharides majoritairement neutres

**Les arabinanes :** Ce sont de petits polymères. La chaîne principale est constituée d'arabinofuranose, ramifiée par des unités monomères d'arabinofuranose. L'hydrolyse des résidus d'arabinose liés sur l'arabinane lors de la vinification conduit à un arabinane linéaire insoluble.

**Les arabinogalactanes I (AGP I) :** Ils sont constitués d'une chaîne principale d'unités galactose portant des ramifications d'unités individuelles ou oligomères d'arabinose.

**Les arabinogalactanes II (AGP II) :** Ils ont en commun une chaîne de galactose ramifiée par des chaînes de galactose elles-mêmes ramifiées. Ce noyau est associé à une partie protéique dont les acides aminés sont l'hydroxyproline, la sérine, la glycine et l'alanine d'où le nom d'arabinogalactane protéine (AGP II). Ces molécules ont un aspect globulaire du fait de leur structure très ramifiée. Elles ont un volume hydrodynamique faible pour une masse molaire élevée (130 000 à 260 000). D'autres fractions d'arabinogalactanes sont distinguées : AGP0, AGP3 et AGP4. Les arabinogalactanes représentent globalement 30 à 40% des polysaccharides totaux solubles du vin (300mg/L).

## Polysaccharides majoritairement acides

Ce sont de longs enchaînements d'acide galacturonique (homogalacturonanes) interrompus par des séquences de rhamnogalacturonane (rhamnose alterné avec acide galacturonique). L'insertion des séquences rhamnogalacturonanes provoque la formation de « coudes » dans la chaîne. Ces structures sont appelées rhamnogalacturonanes I (RG-I). Leur teneur dans les vins est faible (<20 mg/L).

Les zones de rhamnogalacturonane sont dites hérissées car elles portent souvent des chaînes latérales d'oses neutres : arabinanes, arabinogalactanes(AG-II). Par opposition, les zones d' homogalacturonane sont dites lisses. Un rhamnogalacturonane particulier (VIDAL S. 1999, annexe 18) a été identifié : le rhamnogalacturonane II (RG II).

La structure de ces molécules n'est pas encore entièrement connue. Ce sont des polysaccharides acides complexes, de faible masse molaire(environ 5400) et présents dans la paroi primaire des cellules végétales. Le modèle d'organisation structurale est basé sur une chaîne courte de 8 acides galacturoniques portant 4 chaînes oligosaccharidiques latérales (VIDAL 1999, annexe 18) contenant arabinose, rhamnose, galactose, acide galacturonique, acide glucuronique, sucres rares,… Le RG-II possède la caractéristique de résister aux enzymes pectolytiques classiques. Ce qui en fait un des principaux constituants pectiques du vin. La charge du RG-II est négative au PH du vin (VERNHET A. 1996, annexe 13). Le RG-II possède la densité de charge la plus élevée parmi les polysaccharides du vin. Il peut aussi former des dimères notés RG-IId par opposition au monomère RG-IIm.

Les RG II représentent 20 à 30% des polysaccharides solubles du vin. Leur concentration est de l'ordre de 50 à 150 mg/L dans les vins rouges et inférieure à 50 mg/L dans les vins blancs. La teneur en RG-II est stable dans les vins pendant environ 10 ans puis diminue du fait de phénomènes hydrolytiques lents dont les mécanismes n'ont pas encore étaient étudiés.

# Polysaccharides provenant des microorganismes

Ils sont surtout produits par les levures et les champignons parasites tel Botrytis Cinerea.

Les mannoprotéines (MP) sécrétées par les levures contiennent essentiellement du mannose (80 à 90%) lié à une partie protéique (10 à 20%). Elles ont une structure ramifiée. Elles sont sécrétées lors de la fermentation alcoolique en quantités variables selon les levures utilisées et au cours de l'autolyse des levures. Ainsi, un vin élevé sur lies sera plus riche en mannoprotéines. Leur teneur est d'environ 150 mg/L dans le vin.

La présence de Botrytis Cinerea engendre la présence de glucane, polysaccharide de haute masse molaire faiblement ramifié. Le glucane entraîne des problèmes importants lors de la clarification, qui peuvent être résolus par l'utilisation d'enzymes (DUBOURDIEU 1982).

# Les composés phénoliques

**Généralités :** Le terme « polyphénols » désigne une grande variété de composés ayant en commun la présence d'au moins un noyau benzénique portant un ou plusieurs groupements hydroxyles.

Les polyphénols sont issus de la condensation de phénols et se trouvent surtout chez les végétaux où ils ont différents rôles. Les plantes synthétisent de nombreux composés aromatiques dont des phénols ou dérivés. Ce qui rend la classification difficile. Certains sont colorés (anthocyanes) ou peuvent donner des composés colorés (oxydation des polyphénols). En œnologie, les composés phénoliques ont une grande importance car ils sont responsables de la couleur, de la saveur,…Ce sont aussi eux qui ont des propriétés antioxydantes, vitaminiques et qui protègeraient le consommateur de vin des maladies cardio-vasculaires. L'étude de ces composés est difficile, car les techniques récentes de chromatographie sont encore limitées et ne permettent pas l'étude de molécules fortement polymérisées. Cependant, on peut distinguer 2 grandes classes de composés phénoliques :

- les non flavonoïdes
- les flavonoïdes

**Les non flavonoïdes :** Ils ont pour principale origine la pulpe des raisins. Ils sont donc majoritaires dans les vins blancs. Ils entrent dans la structure des anthocyanes, qui sont des flavonoïdes ou se trouvent sous la forme d'esters tartriques.

**Les acides phénols :** Les acides phénols sont caractérisés par un groupement carbonyle situé sur un noyau aromatique. Il en existe 2 sortes dans le vin : des acides benzoïques et des acides cinnamiques (figure 13). Les acides cinnamiques sont porteurs d'une chaîne latérale insaturée. Ils sont présents sous forme libre (25%) : acide coumarique, acide caféique, acide férulique ou sous la forme d'esters tartriques. Ce sont alors les acides caftarique, coumarique, fertarique…Les acides benzoïques sont aussi présents sous forme d'esters. Le principal est l'acide gallique.

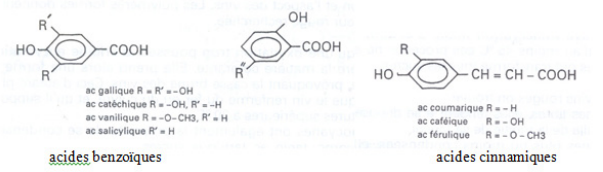



**Figure 13 : Composés non flavonoïdes : les acides phénols ( Navarre C., L'oenologie)**

**Les stilbènes :** Ce sont des dérivés phénoliques comme le resvératrol (figure 14).

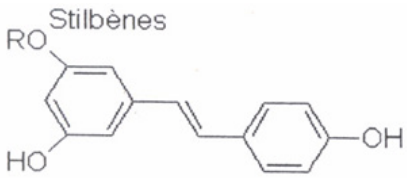



**Figure 14 : Composés non flavonoïdes : les stilbènes (Faure S., 1999)**

## Les flavonoïdes

Ils sont les plus importants quantitativement. Ils ont pour origine la pellicule, la rafle et les pépins des raisins. Ils sont donc les principaux composés phénoliques présents dans les vins rouges. Ils sont caractérisés par un squelette à 15 atomes de carbone en C6-C3-C6, c'est à dire qu'ils sont constitués par l'union d'une unité C6-C3 non flavonoïde et d'un noyau aromatique. Ils contiennent donc au moins 2 noyaux benzéniques (figure 15).

C'est le groupe le plus diversifié des composés phénoliques. Les flavonoïdes sont généralement solubles dans l'eau. Ils englobent les anthocyanes, les flavanols, les flavonols,…. Ces familles se distinguent par le niveau d'oxydation des 3 atomes C de l'unité intermédiaire et les propriétés qui en découlent.

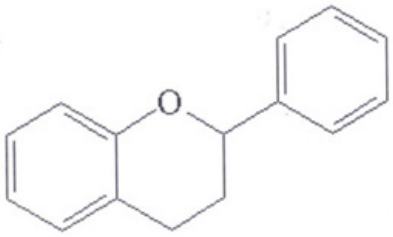


**Figure 15 : Structure de base des flavonoïdes (Flanzy C., Oenologie)**

**Les anthocyanes :** Ils représentent une part quantitative et qualitative importante des flavonoïdes. Les anthocyanes du raisin et du vin sont des glycosides de noyau flavylium (figure 16) polyhydroxilé et/ou méthoxylé. Les formes aglycones sont nommées anthocyanidols.

Le groupe des anthocyanes est très répandu dans les végétaux et responsable des colorations rouge, rose et bleu. Les différentes couleurs ont pour origine la variabilité structurale des anthocyanidols. On distingue 5 grands types d'anthocyanes dans le vin, associés à 5 anthocyanidols différents. Ce sont la cyanidine, l'oenidine, la dephinidine, la pétunidine et la malvidine.

Les cépages contiennent entre 350 mg et 5 g d'anthocyanes par kilogramme de raisin. Dans le vin, la teneur en anthocyanes est inférieure ou égale à 500 mg/L et elle diminue au cours du vieillissement.

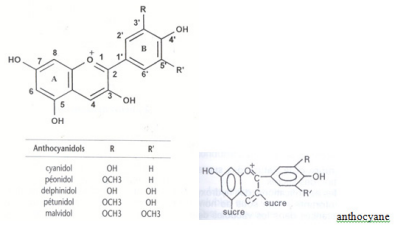



**Figure 16 : Les anthocyanes (Flanzy C., Oenologie)**

**Les flavanols et tanins :** Les flavanols ou flavane 3-ols (figure 17) sont présents à l'état de monomères appelés catéchines et sous des formes polymères appelées tanins condensés. Ils sont incolores. La dénomination « tanins » regroupe l'ensemble des oligomères et polymères (degré de polymérisation de 2 à 24000) de flavanols, faisant référence à leur propriété d'interagir avec les protéines de la peau pour la convertir en cuir (tannage). Ils ont une masse moléculaire moyenne (500 à 3000), contiennent un nombre élevé de groupements hydroxyles de nature phénolique, qui favorisent les liaisons avec les protéines. Ce sont aussi des inhibiteurs d'activités enzymatiques (Cameira 1995). On distingue les tanins hydrolysables, qu'on ne trouve pas dans le vin et les tanins condensés.

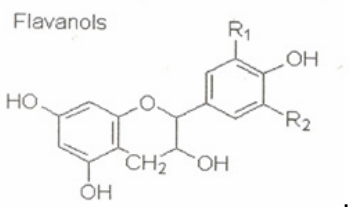



**Figure 17 : Les flavanols (Faure S., 1999)**

**Les flavonols :** Les flavonols sont des pigments jaunes présents dans les pellicules du raisin. Ils existent sous 4 formes dont la principale est le quercétol (figure 18). On en trouve très peu dans les vins. Ils n'ont pas une très grande importance en œnologie mis à part un faible rôle dans la coloration des vins blancs.

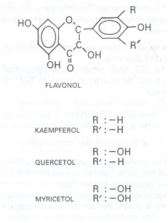



**Figure 18 : Les flavonols (L'œnologie, Navarre C.)**

# Caractéristiques générales des colloïdes

**Propriétés et charges des colloïdes, stabilité :** Etant donné le peu d'informations disponibles sur les colloïdes en œnologie, nous nous sommes intéressés aux connaissances générales sur les colloïdes. En effet, tous les colloïdes possèdent des caractéristiques communes. Les systèmes colloïdaux peuvent être stables ou instables. La floculation est l'agglomération entre elles des particules de la solution colloïdale et traduit une instabilité. Elle est généralement suivie d'une précipitation. La stabilité ou l'instabilité est le résultat de diverses interactions entre les colloïdes.

**Interactions entre colloïdes :** Les principales forces s'exerçant sur les colloïdes de quelque nature qu'ils soient sont (BACCHIN P. 1994) :

**Mouvement brownien (énergie thermique) :** Le mouvement brownien est moins marqué pour les solutions colloïdales que pour les solutions moléculaires mais concerne toutes les particules. Il tend à leur faire occuper un maximum d'espace donc à les empêcher de se regrouper et de précipiter. Mais il peut aussi favoriser le rapprochement entre particules s'attirant naturellement (particules de charges opposées).

**Interactions électrostatiques :** Les colloïdes présentent une caractéristique majeure : ils présentent une charge liée soit à l'ionisation de certains groupements soit à une fixation d'ions du milieu à la surface du colloïde. Dans ce dernier cas, il se développe 2 couches électriques au voisinage de la particule : la 1ère dite couche de Stern est adhérente à la paroi et équilibre la charge propre du colloïde, la 2ième dite couche de Gouy-Chapman est plus diffuse et s'étend au-delà de la particule (figure 19).

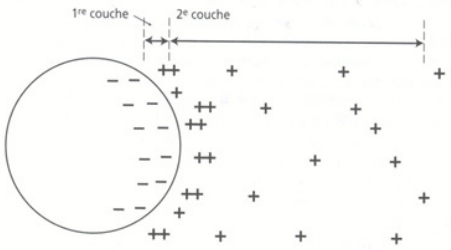



**Figure 19 : Répartition des charges en « double couche » autour d'une particule colloïdale (Traité d'œnologie, 1998)**

L'état électrique d'une particule peut être caractérisé par la mesure du potentiel zêta. Ce potentiel peut dépendre du PH. Par exemple, les protéines du vin portent une charge négative si PH>pi (point isoélectrique de la protéine), positive si PH<pi et neutre si PH=pi. Au PH du vin, elles sont généralement chargées positivement. Les micro-organismes sont eux chargés négativement.

Le calcul de l'énergie d'interaction électrostatique entre 2 particules fait intervenir le potentiel zeta selon la formule :

$$V_E = 64\,\frac{a_1 a_2}{a_1 + a_2}\,\Pi\,\varepsilon\left(\frac{kT}{z_i e}\right)^2 \gamma_1 \gamma_2 \exp(-Kx)$$

$a_i$ rayon de la particule i (m)
$\zeta_i$ potentiel zéta de la particule i
$\gamma_i$=tanh ($z_i$ e $\zeta_i$ /4 kT)
k constante de Boltzman
ε constante diélectrique du milieu (78,2 pour eau à 25°C)
T température absolue
e=1,6x10$^{19}$ C
$z_i$ force ionique (mol/L)
K$^{-1}$ épaisseur de la double-couche ionique

Les forces électrostatiques sont attractives entre 2 particules de signes opposés. Elles sont répulsives entre 2 particules de même signe et contribuent à maintenir séparées les particules colloïdales. Cependant, elles sont très dépendantes de la nature du solvant, de la nature de la surface des particules et des ions présents. La portée des forces électrostatiques diminue avec la concentration en sels (force ionique zi élevée). Pour un milieu saturée en sels, les forces électrostatiques deviennent négligeables devant celles de Van deer Waals et cela favorise la précipitation (ex : précipitation des protéines en solution aqueuse saturé de sulfate d'ammonium).

**Interactions moléculaires électrodynamiques ou de Van der Waals**

Ces interactions sont des interactions d'origine électromagnétique entre atomes et molécules. Ce sont des forces attractives qui participent à la constitution des colloïdes micellaires. Ce sont les interactions entre dipôles permanents (forces de Keesom), entre dipôles induits (forces de London) et entre dipôles induit/dipôle permanent (forces de Debye). Pour une distance entre particules inférieure à 10% du rayon, l'énergie d'interaction VA s'exprime par (Hamaker 1937):

$$V_A = -\frac{A_{12}}{6x}\,\frac{a_1 a_2}{a_1 + a_2}$$

A12 constante de Hamaker
(A12 dépend de la nature des particules 1 et 2 mais on peut utiliser la valeur moyenne 5x10-20 J)
x distance entre les particules
ai rayon de la particule i

Les forces électrostatiques sont attractives entre 2 particules de signes opposés. Elles sont répulsives entre 2 particules de même signe et contribuent à maintenir séparées les particules colloïdales. Cependant, elles sont très dépendantes de la nature du solvant, de la nature de la surface des particules et des ions présents. La portée des forces électrostatiques diminue avec la concentration en sels (force ionique zi élevée). Pour un milieu saturée en sels, les forces électrostatiques deviennent négligeables devant celles de Van deer Waals et cela favorise la précipitation (ex : précipitation des protéines en solution aqueuse saturé de sulfate d'ammonium).

**Interactions moléculaires électrodynamiques ou de Van der Waals**

Ces interactions sont des interactions d'origine électromagnétique entre atomes et molécules. Ce sont des forces attractives qui participent à la constitution des colloïdes micellaires. Ce sont les interactions entre dipôles permanents (forces de Keesom), entre dipôles induits (forces de London) et entre dipôles induit/dipôle permanent (forces de Debye). Pour une distance entre particules inférieure à 10% du rayon, l'énergie d'interaction VA s'exprime par (Hamaker 1937):

$$V_A = -\frac{A_{12}}{6x}\,\frac{a_1 a_2}{a_1 + a_2}$$

A12 constante de Hamaker
(A12 dépend de la nature des particules 1 et 2 mais on peut utiliser la valeur moyenne 5x10-20 J)
x distance entre les particules
ai rayon de la particule i

Dans le cas de 2 particules identiques, l'énergie d'interaction est proportionnelle au diamètre des particules et inversement proportionnelle à la distance entre particules :

$$V_A = -\frac{A_{12} a}{12x}$$

**Interactions de Born ou répulsion stérique**

Lorsque les atomes s'interpénètrent, un phénomène physique de répulsion des orbites d'électrons se produit. Cette répulsion a donc lieue à très courte distance. Elle est exprimée pour 2 particules identiques par la formule (Ruckenstein et Prieve 1973) :

$$V_r = \frac{A\sigma_c}{7{,}56}\left(\frac{8a + x}{(2a + x)^7} + \frac{6a - x}{x^7}\right)$$

A12 constante de Hamaker
σc diamètre de collision (m)
a rayon des particules (m)
x distance entre les particules (m)

**Autres interactions**

Pour les particules hydrophiles, il y a attraction entre l'eau et la surface. Ce qui rend l'approche entre 2 particules plus difficile car il faut préalablement «expulser » l'eau. Pour les particules hydrophobes, il y a des forces qui favorisent le rapprochement des particules de manière à réduire le contact avec l'eau.

## Théorie DLVO

La théorie DLVO (Deragyuin Landau Verwey Overbeek 1948) tente d'expliquer et prévoir la stabilité colloïdale en faisant intervenir la somme des forces électrostatiques et des forces électrodynamiques de Van der Waals. Cette théorie est applicable pour une solution contenant un ou deux types de colloïdes.

Pour deux particules de même signe, la théorie DLVO permet de distinguer 3 cas (figure 20) :

- dans le premier cas, l'énergie d'interaction résultant des 2 types de forces présente un maximum qui correspond à une barrière d'énergie. Si l'énergie thermique est suffisante pour passer cette barrière, il y a floculation irréversible (minimum d'énergie infiniment basse) sinon il y a stabilité.
- dans le deuxième cas, les forces électrostatiques sont faibles et il n'y a pas de barrière d'énergie. la floculation irréversible a lieue très rapidement.

• dans le dernier cas, la courbe d'énergie présente un minimum secondaire. Ce minimum secondaire correspond à une floculation réversible, sans que les particules soient en contact direct. Ce cas se rencontre souvent avec les particules de grande taille (> 0,25 µm).

Deux colloïdes portant des charges de signe opposé s'attirent (énergie d'interaction électrostatique négative et énergie d'interaction électrodynamique négative) et il y a floculation mutuelle. C'est ce qui intervient lors du collage : une protéine chargée + permet de précipiter le sulfate de cuivre, le ferrocyanure ferrique,…

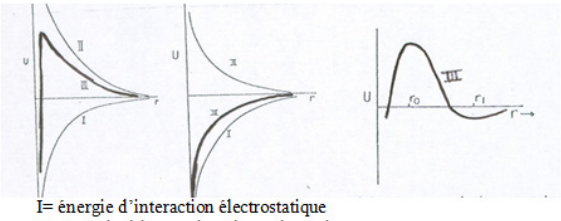



**Figure 20 : Energie d'interaction entre 2 colloïdes portant des charges de même signe (Filtration, principles and practices, Orr C.)**

La théorie DLVO a cependant des limites :

• la constante de Hamaker est difficile à déterminer
• d'autre part, elle prend en compte les forces attractives de Van der Waals qui s'exercent à petite distance alors que la rugosité des colloïdes est de l'ordre de quelques nanomètres et que donc il faudrait plutôt tenir compte des forces attractives à longue distance comme les forces hydrophobes (rayon d'action de 80 nm).
• la diversité des particules du vin est très difficile à prendre en compte

## Comportement des colloïdes dans le gâteau de filtration

Les colloïdes formant un gâteau de filtration sont soumis à de nombreuses forces. La balance de ces forces, dépend fortement des conditions physico-chimiques (force ionique, potentiel zéta, taille des particules,…) et des paramètres opératoires. Elle conditionne les distances entre particules c'est à dire la structure du gâteau.

Un modèle (HARMANT P. 1996, annexe 8) permet de prévoir la structure du gâteau pour des colloïdes identiques et dont les caractéristiques sont connues. Ce qui n'est pas du tout le cas dans le vin mais le modèle permet de se rendre compte des forces subies. Ce modèle considère que les colloïdes sont soumis à :

• **des forces de surface :** Ce sont les forces résultant des interactions électrostatiques, électrodynamiques et stériques. Leurs expressions ont été données dans la théorie de la stabilité des solutions colloïdales.

• **des forces hydrodynamiques ou de viscosité :** Ces forces sont plus importantes pour des particules au sein d'un gâteau que pour des particules isolées.

• **des forces de diffusion :** Elles sont souvent négligeables par rapport aux forces citées auparavant.

Il a été constaté 2 structures de gâteau différentes selon le rapport entre les forces visqueuses et les forces de surfaces. Si les forces de surface dominent, il se forme d'abord des couches de colloïdes peu compactes. Le nombre de ces couches augmente jusqu'à une valeur limite correspondant à une masse critique déposée. La valeur de la masse critique déposée dépend des conditions opératoires et des paramètres physico-chimiques. Au delà de cette masse critique c'est à dire d'une certaine épaisseur du gâteau, les colloïdes des couches les plus proches du média filtrant s'adsorbent irréversiblement entre eux et forment des couches très compactes. Le nombre de couches de colloïdes adsorbés augmente au fur et à mesure que la filtration continue alors que le nombre de couches de colloïdes non adsorbés reste inchangé. On a donc une augmentation du pourcentage de l'épaisseur du dépôt irréversible par rapport au dépôt total.

L'existence de ces 2 structures de gâteau montre l'importance du choix des paramètres de fonctionnement comme la pression pour maintenir un dépôt réversible. En effet, un dépôt réversible peut être remis en suspension par simple agitation.

# Lien entre les particules et la filtration du vin

## Limpidité du vin

**Généralités :** La limpidité est une qualité essentielle pour le vin, exigée par le consommateur. La turbidité est le phénomène optique résultant de la présence de particules dans le vin qui arrêtent le rayonnement lumineux et diffusent la lumière (effet Tyndall). Les particules responsables ont des origines, des tailles, des formes et des propriétés difficiles à déterminer. Les caractéristiques des principales particules ont été rassemblées dans le tableau 4.

On peut classer les particules du vin selon leur taille et leur comportement en 3 classes :

• les particules de dimension < 0,002 µm, correspondant à une solution ordinaire
• les particules comprises entre 0,002 et 0,1 µm, correspondant à une solution colloïdale
• les particules de taille>0,1 µm, correspondant à une suspension

**Particules en solution ordinaire :** Ce sont des molécules organiques ou inorganiques : acides organiques comme l'acide acétique, l'acide lactique ou l'acide malolactique,... On trouve aussi des ions du type Fe3+, Cu2+ et OH- et des sels.

Ces composés se dispersent dans la solution et ne sédimentent pas. Ils ne causent pas de trouble.

| Type | Taille (µm) | Charge de surface au PH du vin | Teneur moyenne (g/L) |
|---|---|---|---|
| eau | $10^{-4}$ | | 750 à 900 |
| éthanol | $10^{-4}$ | | 70 à 120 |
| Acides organiques | $10^{-3}$ | | 1,5 à 5 |
| protéines | $10^{-2}$ à $10^{-1}$ | + | 0,02 à 0,1 |
| polysaccharides | $10^{-2}$ à $10^{-1}$ | - | 0,6 à 0,7 |
| Anthocyanes | $10^{-2}$ | - | 0,2 à 0,5 |
| Tanins | $10^{-2}$ à $10^{-1}$ | - | 1 à 3 |
| Débris de cellulose | 5 à 100 | + | |
| Bactéries | | - | |
| levures | | - | |
| Cristaux de tartre | 1 à 10 et + | | |
| Colloïdes phosphatoferriques | | - | |
| Colloïdes cuivriques | | - | |
| Tanins/anthocyanes | 0,1 à 1,6 | - | |
| Tanins/protéines | | - | |

**Tableau 4 : Propriétés des principales particules colloïdales et non colloïdales du vin**

## Particules colloïdales

Les colloïdes sont de petites particules solides (taille de 10-9 à 10-6 m) maintenues dispersées dans un liquide par un ensemble de forces. Il vaut mieux parler d'état colloïdal que de colloïdes pour le vin.

Deux groupes de colloïdes peuvent être distingués : les colloïdes macromoléculaires ou hydrophiles et les colloïdes micellaires ou hydrophobes.

En œnologie, on considère que la stabilité des colloïdes macromoléculaires est liée à leur charge et à leur caractère hydrophile. La perte de stabilité, donc la floculation, correspond à la perte de la charge et du caractère hydrophile. De même, on considère que la stabilité des colloïdes micellaires est liée seulement à leur

charge. Les particules colloïdales sont soumises à plusieurs forces dont la résultante conditionne la stabilité ou l'instabilité.
Colloïdes macromoléculaires

Ce sont des macromolécules telles les polysaccharides (appelés aussi colloïdes glucidiques) ou les protéines dans lesquelles interviennent des liaisons chimiques covalentes. Les macromolécules peuvent être :

- d'origine endogène : protéines, polysaccharides issus du raisin
- d'origine exogène : mannoprotéines libérées par les levures lors de la fermentation ou du vieillissement sur lies, glucane sécrété par Botrytis Cinerea, polysaccharides libérés par les bactéries lactiques,…

Les macromolécules possèdent généralement des charges électriques pouvant être dues à la dissociation de fonctions acides ou basiques. Ces charges provoquent une répulsion entre particules identiques donc une stabilité.
La stabilité est renforcée par leur caractère hydrophile c'est à dire l'aptitude à se dissoudre facilement dans l'eau. De plus, certains polysaccharides peuvent envelopper des colloïdes micellaires et leur communiquer des propriétés de stabilité : on parle alors de « colloïdes protecteurs ».
Colloïdes micellaires

Ce sont des micelles, c'est à dire des agrégats d'un grand nombre de molécules simples reliées entre elles par des liaisons physiques de faible énergie : Van der Waals, liaisons hydrogène,…. Ces micelles peuvent adsorber des substances présentes en solution. Ce ne sont donc pas des produits purs. Par exemple, les colloïdes de phosphate ferrique peuvent adsorber du calcium. Ces colloïdes micellaires sont formés naturellement, accidentellement ou à l'issue de certains traitements.

On trouve dans cette catégorie :

- **Les colloïdes phosphatoferriques :** Dans des conditions de PH élevé et de teneur en acide phosphorique élevée, le fer du vin forme avec l'acide phosphorique un colloïde phosphatoferrique. Les amas de molécules de phosphate ferrique sont petits et ne troublent pas le vin car ils restent à l'état de solution colloïdale limpide. Mais si des protéines (chargées +) viennent neutraliser la charge négative des amas, cela les rend insolubles et la floculation a lieue. On parle de casse blanche phosphatoferrique.

- **Les colloïdes cuivriques :** Les moûts de raisin contiennent une grande quantité de cuivre, issue de la vigne mais surtout des traitements contre le mildiou. L'excès de cuivre est éliminé par réduction au cours de la fermentation sous forme de sulfures, sels très insolubles. Ces sels sont éliminés avec les levures et les lies. Un vin nouveau contient donc 0,3 à 0,4 mg/L de Cu, ce qui ne provoque pas de trouble. Mais la teneur peut augmenter par contact avec du matériel en cuivre, en laiton,…Dans des conditions de longue conservation à l'abri de l'air, le cuivre sous la forme Cu2+ peut être réduit en présence de dioxyde de soufre en Cu+. Ce qui provoque un trouble, c'est la casse cuivrique. Il se forme d'abord un colloïde cuivrique hydrophobe négatif, puis il y a floculation et précipitation par les protéines du vin.

- **Les cristaux de tartre :** L'acide tartrique (HOOC-CHOH-CHOH-COOH)) est l'acide le plus fort du raisin et le vin en contient de 2 à 5 g/L. Les ions tartrate de l'acide tartrique forment avec les ions K+ et Ca2+, des sels en solution. Ces sels sont peu solubles et peuvent précipiter sous formes de cristaux. Ces cristaux peuvent ensuite s'agréger. Les précipités d'hydrogénotartrate de potassium THK (95 % des casses tartriques) et de tartrate neutre de calcium TCa sont les plus courants. Plusieurs paramètres influent sur la précipitation tartrique. L'augmentation du PH, de la teneur en alcool, la diminution de température favorisent la cristallisation. La présence de colloïdes protecteurs l'inhibe.

La stabilité tartrique peut être testée par différentes méthodes : test par séjour au froid, test basé sur la température de saturation, test mini-contact,…

Deux solutions physiques existent pour stabiliser le vin face à la précipitation tartrique. La première (la plus utilisée) est un traitement par le froid. Elle consiste à précipiter préventivement les cristaux de tartre, qu'il faut ensuite éliminer par filtration. Dans ce cas, les agrégats de cristaux de tartre ont une taille de l'ordre de 200 à 300 µm pour les vins rouges (cristaux associés à des polyphénols) et de 600 µm pour les vins blancs (Costella 2002). Leur taille dépend aussi des conditions opératoires : agitation,…La deuxième solution est l'électrodialyse, qui permet l'élimination des ions TH-, K+ et Ca2+ au travers de membranes sélectives aux anions et aux cations sous l'action d'un champ électrique continu. Des solutions chimiques existent aussi et consistent à ajouter des inhibiteurs de cristallisation : mannoprotéines, carboxyméthylcellulose,...

Les polysaccharides peuvent avoir un effet de « colloïdes protecteurs ». Le RG-II est inhibiteur de la croissance des cristaux de tartre si sa concentration dépasse 100 mg/L et le RG-I présent dans les vins rouges est un inhibiteur de la nucléation et de la croissance. Le phénomène serait lié à l'adsorption des polysaccharides sur les faces cristallines.

- **Casse protéique :** Au cours du temps, les protéines peuvent créer des troubles dans le vin. C'est la casse protéique. Les protéines forment avec les tanins des complexes tanins/protéines (colloides hydrophobes négatifs) qui floculent et précipitent sous l'effet de cations ou de la chaleur. Les vins rouges contiennent donc peu de protéines libres. Ainsi le risque de casse protéique est limité aux vins blancs. La casse protéique correspond en fait à la perte du caractère hydrophile ou de la charge des protéines. Elle peut être provoquée par des tanins ou par la chaleur, qui dénature les protéines par élimination d'eau. La casse protéique peut être évitée en utilisant la bentonite pour éliminer les protéines susceptibles de troubler le vin. La bentonite (silicate d'aluminium hydraté chargé négativement) adsorbe les protéines chargées positivement au PH du vin. Il faut ensuite filtrer.

- **Les colloïdes phénoliques :** Des condensations ou associations peuvent se faire entre tanins, anthocyanes et autres composés phénoliques. L'agrégation est due soit à des liaisons covalentes soit à des interactions moléculaires ou liaisons de faible énergie soit plus rarement à des liaisons ioniques et covalentes. Les tanins issus des raisins forment des colloïdes dont il est intéressant de connaître la structure pour comprendre leur rôle dans le colmatage. Vernhet (2002) a étudié l'agrégation des tanins et le rôle des polysaccharides dans ce phénomène. La taille des colloïdes formés augmente au cours du temps jusqu'à se stabiliser : les tailles sont de 200 à 500 nm au début et 300 à 1600 nm après 500 minutes. Le degré de polymérisation des tanins et leur concentration ont un effet d'augmentation de la taille des agrégats. La présence de polysaccharides n'a pas d'effet sur la taille initiale des colloïdes mais sur leur évolution. Certaines fractions n'ont aucun effet (RG-Iim et AGPo), d'autres augmentent la taille des colloïdes (RG-IId) sûrement en étant inclus dans les agrégats et d'autres (MP) empêchent la croissance des agrégats. Du fait de leur concentration dans le vin, ce sont donc les mannoprotéines qui seraient responsables de l'effet colloïde protecteur. Les fonctions phénols peuvent s'oxyder et donner ainsi des quinones, qui se condensent et donnent des mélanines, polymères insolubles de couleur brune.

- **Tanins/polysaccharides :** Il peut se produire des copolymérisations entre les tanins et les polysaccharides.

- **Tanins/protéines :** Les tanins s'associent aux protéines par des liaisons hydrogène et des interactions hydrophobes entre tanins et zones non polaires des protéines. Ils forment des colloïdes hydrophobes négatifs, pouvant précipiter sous l'effet de cations. Il peut aussi se produire une copolymérisation et dans ce cas, des liaisons covalentes interviennent.

- **Complexes polyphénols/Fer :** Les plus courants sont ceux formés par le fer et les tanins. Ce sont des complexes insolubles et de couleur noire (casse noire).

**Effet des colloïdes protecteurs :** Dans certains cas, la présence d'un colloïde macromoléculaire (polysaccharide) et d'un colloïde instable conduit à une stabilisation de l'ensemble. On dit alors que le colloïde

macromoléculaire est un « colloïde protecteur ». Ceux-ci enrobent les colloïdes pour s'opposer à leur agglomération. Ils doivent être en concentration suffisante mais pas excessive, sinon il y a floculation par déplétion.

Ainsi, il peut être intéressant d'accroître l'effet protecteur des colloïdes naturels par l'ajout d'un autre colloïde comme la gomme arabique avant la mise en bouteille. Cependant, les colloïdes protecteurs peuvent aussi être à l'origine de problèmes lors de la clarification de vins déjà troublés.

En conclusion, les colloïdes présents dans les vins sont nombreux et variés. Des phénomènes d'agrégation peuvent se produire entre les divers composés du vin. Les mécanismes de formation sont peu connus. De plus, les traitements destinés à assurer la stabilisation du vin forment aussi des colloïdes variés. Il est donc difficile de connaître précisément les particules à retenir lors d'une filtration.

### Particules en suspension

Elles peuvent avoir une origine biologique : bactéries lactiques ou acétiques (1 m), levures (10 m) ou une origine végétale : débris,…. Elles sont déformables mais ont un pouvoir colmatant moyen.

Les levures et bactéries sédimentent rapidement, selon la loi de Stokes.

## Influences sur le colmatage

La filtration ne s'opère pas uniquement par rétention mécanique, des forces électriques interviennent aussi entre les différents composés du vin et avec le média filtrant. Ces dernières interactions sont responsables de l'adsorption de molécules dans les pores et donc de diminutions du flux de filtration notamment en MFT. C'est pourquoi des auteurs se sont intéressés aux rôles de différentes fractions dans le colmatage. Mais c'est une tâche particulièrement difficile étant données les nombreux constituants du vin et les incertitudes sur leurs structures.

### Rôle des polysaccharides

Les polysaccharides sont mis en cause dans le colmatage des membranes (BELLEVILLE M.P. 1990; CAMEIRA DOS SANTOS P. 1995, annexes 1 et 5).

Le pouvoir colmatant des polysaccharides n'est pas lié directement à la teneur totale en polysaccharides car des vins de concentrations voisines en colloïdes glucidiques ont des filtrabilités totalement différentes.

Le pouvoir colmatant serait lié à la nature et aux propriétés des polysaccharides présents: poids moléculaire, volume hydrodynamique,…. Ainsi, en microfiltration tangentielle, on observe toujours une chute du flux correspondant à la mise en place de la polarisation de concentration et du dépôt de surface puis 2 cas peuvent se présenter : soit le flux se stabilise, ce qui caractérise un colmatage uniquement externe soit le flux continue sa diminution, ce qui caractérise un colmatage externe associé à un colmatage interne. Ces observations montrent bien que la taille des polysaccharides conditionne leur pouvoir colmatant. Les petits polysaccharides sont responsables du colmatage interne et auront un effet très néfaste sur le flux à long terme. Une étude de la rétention des polysaccharides sur des membranes de nature différentes (VERNHET A. 1997, annexe 14) montre que les principaux polysaccharides qui sont retenus sur la membrane sont les mannoprotéines et les AGP, polysaccharides de poids moléculaire élevé et de volume hydrodynamique important. L'impact des polysaccharides sur le colmatage varie donc selon leur volume hydrodynamique (VERNHET A. 1999, annexe 15). Une relation entre leur volume hydrodynamique et leur effet négatif sur le flux a clairement été établie pour les polysaccharides de forme globulaire (cette relation ne s'appliquant pas à la fraction RG-I de forme hélicoïdale).

De plus, il a été observé en microfiltration tangentielle sur membrane en alumine un pouvoir colmatant anormalement élevé pour le RG-II qui pourrait s'expliquer par sa forte densité de charge négative engendrant une adsorption sur la membrane d'alumine chargée positivement et donc un colmatage interne. Le RG-II a un effet colmatant faible sur des membranes organiques de polyéthersulfone chargées négativement, contrairement aux observations sur membrane d'alumine chargée positivement (BELLEVILLE M.P. 1991, annexe 2). Le pouvoir colmatant des différents polysaccharides est en fait aussi lié aux caractéristiques électriques du média filtrant et des polysaccharides. Les interactions électriques entre le média filtrant et les polysaccharides jouent un rôle important dans les phénomènes de colmatage.

Le glucane de Botrytis Cinerea entraîne des grosses difficultés de filtration (DUBOURDIEU D. 1982) à cause de son volume hydrodynamique élevé mais pouvant être résolues par l'utilisation de préparations enzymatiques commerciales.

Les mannoprotéines d'origine microbienne ont un pouvoir colmatant fort mais qui est modérer dans le vin par la présence des polysaccharides du raisin. Les effets colmatants ne sont donc pas additifs. Par contre, le pouvoir colmatant d'un vin pourrait dépendre du rapport entre les différents polysaccharides.

Enfin, la quantité de polysaccharides adsorbée atteint une valeur limite au bout d'un certain temps, qui est d'autant plus grande que la polarité de la membrane est faible. Au contraire, la quantité de tanins adsorbée diminue pour une membrane apolaire. Les tanins étant hydrophobes et les polysaccharides hydrophiles, cela démontre bien encore le rôle des interactions entre membrane et constituants.

### Rôle des composés phénoliques

Le pouvoir colmatant des composés phénoliques n'est pas aussi bien connu que celui des polysaccharides.

Poirier (1985) remarque le rôle des polyphénols dans le colmatage en MFT. Belleville (1991) constate aussi une coloration rouge du dépôt en MFT donc la présence de polyphénols dans le dépôt.

Les polyphénols interviennent dans le colmatage externe car leur rétention augmente avec des pores plus petits mais aussi dans le colmatage interne car leur rétention augmente dans le temps.

La filtrabilité d'un vin est liée à sa composition en polysaccharides mais ce n'est pas un critère suffisant (CAMEIRA DOS SANTOS P. 1994, annexe 5). Elle est aussi conditionnée par les composés phénoliques. En effet, ceux-ci s'adsorbent sur la membrane et contribuent à la diminution du flux. Généralement, les vins ayant subi un contact prolongé avec les lies ont une teneur en polyphénols élevée et une mauvaise filtrabilité. Ce qui expliquerait la meilleure filtrabilité générale des vins blancs, moins riches en polyphénols que les vins rouges. Cameira remarque cependant une différence de filtrabilité pour des vins à teneurs similaires en polyphénols. Elle pourrait s'expliquer par le fait que les tanins du vin forment des complexes avec les anthocyanes. Les colloïdes formés empêcheraient le colmatage interne. Ainsi, les vins riches en tanins et anthocyanes (vins rouges) seraient plus faciles à filtrer que les vins blancs.

### Autres influences sur le colmatage

Le collage a une action positive significative sur la filtrabilité. Pour chaque vin, certaines colles sont plus efficaces que d'autres. L'augmentation de la filtrabilité avec la dose de colle atteint une valeur limite (JOSEPH 1981).

Le traitement par le froid est destiné à provoquer la précipitation des cristaux de tartre. Ce traitement améliore la filtrabilité des vins chargés: ce qui peut s'expliquer par l'action précipitante du froid sur les colloïdes qui apprauvrit le vin en particules colmatantes, mais a un effet plus mitigé sur les vins déjà filtrés : les colloïdes s'agglomèrent mais restent de trop faible taille pour sédimenter (JOSEPH 1981).

Les paramètres de fonctionnement ont une grande influence dans la filtration du vin (Poirier 1985). Leur choix doit être réfléchi. Le diamètre des pores doit être élevé pour permettre un bon niveau de flux mais assez faible pour limiter le colmatage interne. La pression permet une augmentation du flux mais il existe une valeur seuil à partir de laquelle le colmatage interne devient important et provoque une diminution du flux. La température améliore la filtration par diminution de la viscosité ou par limitation des interactions donc du colmatage interne mais elle ne doit pas dépasser 25°C par risque d'altération de la qualité du vin. Le PH du vin a une influence sur la filtration. Romat (1986) remarque que la filtrabilité d'un vin varie avec le PH. Ces variations seraient dues aux variations des potentiels zeta des particules. Il redémontre ainsi le rôle des interactions électriques dans le colmatage.

# Les effluents de filtration

La filière vinicole comme de nombreuses industries est à l'origine d'une pollution. Les effluents des activités vinicoles perturbent l'équilibre biologique des écosystèmes en modifiant le PH, la limpidité, en apportant des produits toxiques ou nocifs,… Ils génèrent le développement de microorganismes gros consommateurs d'oxygène au détriment de la faune aquatique et favorisent le développement de petites algues à la surface de l'eau qui empêchent la diffusion de la lumière (figure 21).

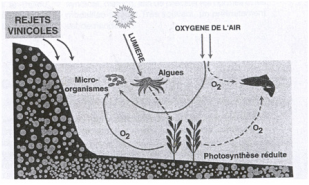



**Figure 21 : Perturbation de l'équilibre aquatique par des rejets vinicoles (ITV France)**

Les déchets liés aux opérations de clarification représentent la 2ième source de pollution de l'industrie vinicole soit 30 % de la charge polluante totale. Les résidus proviennent surtout des filtrations sur précouche et sont composés des matières organiques retenues et des adjuvants de filtration. Cela représente environ 100 à 200g par hectolitre de vin filtré sur précouche (MIETTON-PEUCHOT M. 1998). L'eau et les produits de nettoyage font aussi partie des effluents polluants.

Pendant longtemps, on ne s'est intéressé qu'à l'impact de la filtration sur la qualité du vin mais de plus en plus, les caves s'interrogent sur l'impact environnemental. Des techniques de filtration permettant de supprimer ou de réduire les déchets polluants et notamment le kieselguhr sont étudiées.

Le niveau de pollution causé par une filtration peut être quantifié par :

- la quantité d'eau utilisée pour le nettoyage
- la quantité éventuelle d'adjuvants
- le poids total des déchets
- le poids des déchets solides
- les flux de matières polluantes MES, DCO et DBO5

Les MES (matières en suspension) caractérisent la fraction non dissoute. La DCO (demande chimique en oxygène) représente la quantité totale de pollution oxydable et correspond à la quantité d'oxygène à fournir sous forme de réactifs chimiques puissants pour oxyder les matières contenues dans l'effluent. La DBO5 (demande biologique en oxygène)représente la pollution facilement biodégradable et correspond à la quantité d'oxygène nécessaire pendant 5 jours aux microorganismes pour oxyder une partie des matières carbonées.

Sabatier (2003) a rassemblé ou établi des valeurs moyennes pour les filtres à plateaux à débatissage hydraulique, les filtres à plateaux à débatissage mécanique, les filtres presses et la microfiltration tangentielle (tableau 5). Malgré de fortes variabilités en fonction du vin, de l'opérateur, du matériel utilisé,…, les moyennes permettent une comparaison globale entre les différentes filtrations.

| Type de filtre | Volume d'eau (l/hl) | Adjuvants (g/hl) | Poids des déchets (g/hl) | Poids des déchets Solides (g/hl) | Flux MES (g/hl) | Flux DCO (g/hl) | Flux DBO5 (g/hl) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| FKDHy | 4,1 | 125 | 3250 | 565 | 595,5 | 102,4 | 36,3 |
| FKDMe | 1,1 | 116 | 675 | 475 | 28,9 | 33,3 | 9,5 |
| FP | 7,6 | nd | 1200 | 850 | 3,8 | 7,3 | |
| MFT | 10,0 | - | nd | nd | 1,5 | 132,6 | 75,6 |

*FKDHy filtre kieselguhr à débatissage hydraulique FP filtre presse*

*FKDMe filtre kieselguhr à débatissage mécanique MFT microfiltration tangentielle*

*nd : non déterminé*

**Tableau 5 : Effluents polluants de différents filtres (d'après Sabatier R.,2003)**

La filtration avec alluvionnage et ce quel que soit le filtre utilisé entraîne des rejets d'adjuvants en grande quantité. Il est clairement démontré l'intérêt du débatissage mécanique par rapport au débatissage hydraulique pour les filtres à plateaux. Le débatissage mécanique permet de diminuer le volume d'eau de nettoyage donc le poids total des déchets. Il permet une très forte réduction des flux de matières polluantes MES, DCO et DBO5. Le filtre presse entraîne une consommation d'eau de nettoyage plus forte que les filtres à plateaux, mais des flux de matières polluantes MES et DCO plus faibles. La MFT consomme d'énormes quantités d'eau pour son nettoyage (10 fois plus que le filtre à plateaux à débatissage mécanique). Les flux de matières polluantes à l'exception du flux de MES sont aussi plus grands que pour toutes les autres filtrations. Les méthodes de traitement des effluents polluants sont nombreuses et variées mais aucune n'est universelle :

- **épandage :** Il peut modifier les sols et est soumis à des contraintes réglementaires.

- **traitement biologique aérobie** :Il permet de dégrader la matière organique par l'action de biomasse dont le développement est favorisé par un apport d'oxygène : lagunage, boues activées, lit bactérien

- **traitement mixte en station d'épuration urbaine :** Les installations permettent de traiter les effluents urbains et vinicoles. Les effluents vinicoles peuvent être stockés puis traités progressivement sur plusieurs mois

- **autres techniques :** Concentration par évaporation, traitement biologique anaérobie

Les résidus étaient épandus ou mis en décharge mais depuis 2002, la législation n'autorise la mise en décharge que des déchets inertes. Les diatomées ne peuvent donc plus être mis en décharge. Il faut donc obligatoirement mettre en place des systèmes de traitement des déchets. De plus, la microfiltration tangentielle souvent présentée comme alternative moins polluante à la filtration par alluvionnage apparaît elle aussi polluante à cause des grandes quantités d'eau de nettoyage. Ainsi, des efforts devront encore être faits pour réduire la pollution causée par le nettoyage ou trouver des procédés plus propres. L'impact environnemental sera un critère de plus en plus important dans le choix d'un système de filtration. En effet, une filtration très polluante entraînera des coûts supplémentaires de traitement des effluents ou de taxes sur les rejets polluants. Tout développement d'un nouveau système de filtration doit donc inclure une réflexion sur un système de nettoyage performant et le plus respectueux possible vis à vis de l'environnement.

# Conclusion

L'inventaire des techniques de filtration montre qu'aucun technique n'est universelle. Ceci est confirmé par un nombre important d'études visant à trouver de nouvelles solutions, n'ayant pour le moment abouti à aucune solution réelle. Les médias filtrants d'inox fritté présentent des avantages indéniables et sont une piste intéressante pour l'avenir. Ils peuvent permettre la mise au point d'un système capable de filtrer des vins différents. Les vins chargés ou peu chargés pourraient être

filtrés grâce à des médias interchangeables et de différents seuils de rétention. Mais pour pouvoir s'imposer un nouveau système devra répondre à des critères de coût et de respect de l'environnement. Enfin, les connaissances sur les particules du vin sont très limitées. Les particules sont nombreuses et variées. Des phénomènes d'agrégation se produisent spontanément entre particules ou lors de traitements : collage,…De plus, la rétention de particules est le résultat de phénomènes mécaniques et électriques, difficiles à prévoir. Mais ces inconnues n'ont qu'une importance relative et ne peuvent pas empêcher le développement d'un système efficace, seul critère important pour les œnologues.

## Bibliographie


ALARCON-MENDEZ A. (2001). «Automated Measurement and interpretation of wine filterability.» Am. J. Enol. Vitic. 52(3): 191-197.

BACCHIN P. (1994). Formation et résistance au transfert d'un dépôt de colloïdes sur une membrane d'ultrafiltration. Toulouse, Université Paul Sabatier.

BELLEVILLE M.P. (1990). «Polysaccharide effects on cross-flow microfiltration of two red wines with a microporous alumina membrane.» Journal of food science 57(2): 1598-1602.

BELLEVILLE M.P. (1991). «Differential roles of red wines colloids in the fouling of a cross-flow microfiltration alumina membrane.» Vitic. Enol. Sci. 46: 100-107.

BELLEVILLE M.P. (1992). «Fouling colloids during microporous alumina membrane filtration of wine.» Journal of food science 57(2): 396-400.

BELLINI M.L. (1999). «Les techniques de filtration.» Viti 239: 61-62.

BENDE (1986). «The filtering properties of stainless steel fiber porous materials.» Comm. 4th World Filtration Congress, Ostende(Belgique).

BERGER J.L., C. P. (1997). «Possibilités offertes par les médias filtrants régénérables et la filtration tangentielle comme alternative à la filtration sur diatomées.» Bulletin de l'OIV 799-800.

BIOTEAU C. (1999). «Filtration tangentielle: Des résultats enfin prometteurs.» Réussir «Vigne» 45: 30.

CAMEIRA DOS SANTOS P. (1994). «Cross-flow filtration of wines with polymeric membranes: the influence of wine making technology and backpulse on the fouling process.» Prehrambeno-tehno. biotechnol. rev. 32(2-3): 77-83.

CAMEIRA DOS SANTOS P. (1995). Colmatage en microfiltration tangentielle: mise en évidence d'interactions entre les polysaccharides et les polyphénols du vin et des membranes polymériques. Montpellier, ENSAM.

CINTRE M. (1986). An experimental study of the efficiency of particle capture in colloid filtration with a demonstration of a variable threshold effect useful for separating particles. Comm. 4th World Filtration Congress, Ostende(Belgique).

COLE H. (2002). «Les avantages des filtres à cartouches lenticulaires pour la clarification du vin.» Liquides magazine 91: 45-47.

COSTELLA F. (2002). Etude des troubles et dépôts du vin par un analyseur d'image. mémoire DEUST Agroressources. Bordeaux, Faculté d'Oenologie, labo génie des procédés.

DE LA GARZA F. (1984). «The modeling of wine filtrations.» Am. J. Enol. Vitic. 35 (n°4): 189-195.

DOCO T., M. M., WILLIAMS P. (2000). «Les polysaccharides du vin.» Bulletin de l'OIV 837-838: 787-792.

DOMINGO M-C. (2001). Filtration en profondeur du vin sur milieu granulaire. mémoire DEA. Bordeaux, Faculté d'Oenologie, laboratoire génie des procédés.

ESCUDIER J.L. (2002). «Les nouvelles techniques de traitement physique des vins : part 1: La microfiltration tangentielle.» Vinidea.net ,revue internet technique du vin 3.

ETIENNE «Filtration tangentielle : impact sur la qualité des vins.» Rev. Fr.Oenol. 96.

FAURE S. (1999). Rapport de stage ENSIA.

FEUILLAT M. (1987). « Stabilisation et clarification des vins : aspects colloïdaux.» Rev.Oenologues 45: 7-17.

FLANZY C. (1998). Oenologie : fondements scientifiques et technologiques, Tec & Doc.

FUSTER A. (2001). «Les polysaccharides, leur contribution à la qualité du vin.» Rev. Fr.Oenol. 187.

GAUTIER B. « Evolution de la filtration tangentielle chez Koch-Romicon.» Rev. Oenol. 42: 27-28.

GAUTIER B. «Filtration tangentielle-La technologie Koch Membrane Systems-Applications en sites industriels.» Rev. Oenol. 90: 31-33.

GERDES E. (1997). «Precoat filtration with organic filter aids.» Filtration et séparation 34(10).

GUAITA M. (2001). «Polyphenol-colloid complexes in red wines.» Riv. Vitic. Enol. 2/3: 75-79.

HAMACHI P. (1999). «Experimental investigations of cake characteristics in crossflow microfiltration.» Chemical Engineering Journal 54: 4023-4030.

HAMACHI P. (2002). «Analysis of deposit behaviour in crossflow microfiltration by means of thickness measurement.» Chemical Engineering Journal 86: 251-257.

HARMANT P. (1996). «Coagulation of colloids retained by porous wall.» AIChE Journal 42 (12): 3523-3531.

HERMELSTEIN N. (1998). «Beer and wine making.» Food technology 52(4): 84-88.

JOSEPH P. (1981). Contribution à l'étude de la filtration des vins. m. i. a. ENSAT. Toulouse.

LLANOS M. (2003). «Origen y control de los enturbiamientos del vino.» Semana Vitivinicola 2955: 982-987.

MIETTON-PEUCHOT M. (1998). «La filtration face aux contraintes règlementaires.» Rev. Fr.Oenol. 172: 17.

MOUTOUNET M. (2002). «La filtration en questions.» Vinidea.net ,revue internet technique du vin 1.

NAVARRE C. (1998). L'œnologie., Lavoisier Tec & Doc

ORR C. (1977). Filtration : Principles and practices. New York.

POIRIER D. (1985). Contribution à l'étude de la microfiltration tangentielle sur membranes, et de son application à la clarification et la stabilisation des vins. Montpellier, Université des Sciences et Techniques du Languedoc.

RIBEREAU-GAYON P., DONECHE B., LONVAUD A. (1998). Traité d'oenologie. Paris.

RIEDL K. (1998). «Interactions responsible for fouling layer formation during apple juice microfiltration.» J. Agric. Food Chem. 46(7): 2458-2464.

ROMAT H. (2002). «Utilisation de membranes de métal fritté d'inox de seconde génération pour la filtration des vins : synthèse des premiers essais sur site de production.» Rev. Fr.Oenol. 103: 27-29.

SABATIER R. (2003). Impact environnemental de différentes techniques de filtration. mémoire DNO. Université de Reims-ITV Champagne.

SERAFINI M. (1997). «Effect of ethanol on red wines tannin-protein(BSA) interactions.» J. Agric. Food Chem. 45(8): 3148-3151.

SERRANO M. (1998). Traitements physiques des moûts et des vins. Journal International des sciences de la vigne et du vin. hors série.

SIEBERT K. (1996). «Formation of protein-polyphenol haze in beverages.» J. Agric. Food Chem. 44(8): 1997-2005.

VERHNET A. (1996). «Charge properties of some grape and wine polysaccharide and polyphenolic fractions.» Am. J. Enol. Vitic. 47(1).

VERNHET A. (1994). «Comparison of three electrokinetic methods to determine the zeta potential of solid surfaces.» J. Chim. Phy. 91: 1728-1747.

VERNHET A. (1995). «Role of bentonites in the prevention of Saccharomyces cerevisiae adhesion to solid surfaces.» Colloids and surfaces B:Biointerfaces 3: 255-262.

VERNHET A. (1997). «Wetting properties of microfiltration membrane: determination by means of the capillary rise technique and incidence on the adsorption of wine polysaccharide and tanins.» Journal of membrane science 128: 163-174.

VERNHET A. (1999). «Relative impact of major wine polysaccharides on the performance of an organic microfiltration membrane.» Am. J. Enol. Vitic. 50(1): 51-56.

VERNHET A. (2002). «Aggregation of grape seed tannins in model wine-effect of wine polysaccharides.» Food hydrocolloids 16: 17-23.

VERNHET A. (2003). «Contribution to the understanding of fouling build-up during microfiltration of wines.» Journal of membrane science 211: 357-370.

VIDAL S. (1999). «Le Rhamnogalacturonane II, un polysaccharide complexe du vin aux propriétés remarquables.» Rev. Fr.Oenol. 178: 12-17.

VILLAVELLA M., M. S. (2001). «Développement d'un nouveau matériau filtrant en profondeur.» Revue des Oenologues 98: 32-34.

VILLETAZ JC. (1990). «Les colloïdes colmatants et la filtration des vins.» Rev. Fr.Oenol. 122: 59-63.

VISVANATHAN C. (1988). Rôle de la fraction colloïdale et influence d'un champ électrique sur les phénomènes de colmatage en microfiltration tangentielle. Toulouse, INP.

VIVAS N. (2001). «Les phénomènes colloïdaux et l'intérêt des lies dans l'élevage des vins rouges : une nouvelle approche technologique et méthodologique.1ère partie.» Rev. Fr.Oenol. 189: 33-37.

VIVAS N. (2001). «Les phénomènes colloïdaux et l'intérêt des lies dans l'élevage des vins rouges : une nouvelle approche technologique et méthodologique.2ème partie.» Rev. Fr.Oenol. 190: 32-36.


## Annexes

annexe 1 : BELLEVILLE M.P. (1990). «Polysaccharide effects on cross-flow microfiltration of two red wines with a microporous alumina membrane.» Journal of food science 57(2): 1598-1602.

annexe 2 : BELLEVILLE M.P. (1991). «Differential roles of red wines colloids in the fouling of a cross-flow microfiltration alumina membrane.» Vitic. Enol. Sci. 46: 100-107.

annexe 3 : BELLEVILLE M.P. (1992). «Fouling colloids during microporous alumina membrane filtration of wine.» Journal of food science 57(2): 396-400.

annexe 4 : BERGER J.L., C. P. (1997). «Possibilités offertes par les médias filtrants régénérables et la filtration tangentielle comme alternative à la filtration sur diatomées.» Bulletin de l'OIV 799-800.

annexe 5 : CAMEIRA DOS SANTOS P. (1994). «Cross-flow filtration of wines with polymeric membranes: the influence of wine making technology and backpulse on the fouling process.» Prehrambeno-tehno. biotechnol. rev. 32(2-3): 77-83.

annexe 6 : DOCO T. (2000). «Les polysaccharides du vin.» Bulletin de l'OIV 837-838: 787-792.

annexe 7 : GERDES E. (1997). «Precoat filtration with organic filter aids.» Filtration et séparation 34(10).

annexe 8 : HARMANT P. (1996). «Coagulation of colloids retained by porous wall.» AIChE Journal 42 (12): 3523-3531.

annexe 9 : LLANOS M. (2003). «Origen y control de los enturbiamientos del vino.» Semana Vitivinicola 2955: 982-987.

annexe 10 : MIETTON-PEUCHOT M. (1998). «La filtration face aux contraintes règlementaires.» Rev. Fr.Oenol. 172: 17.

annexe 11 : ROMAT H. (2002). «Utilisation de membranes de métal fritté d'inox de seconde génération pour la filtration des vins : synthèse des premiers essais sur site de production.» Rev. Fr.Oenol. 103: 27-29.

annexe 12 : SERRANO M. (1998). Traitements physiques des moûts et des vins. Journal International des sciences de la vigne et du vin. hors série.

annexe 13 : VERHNET A. (1996). «Charge properties of some grape and wine polysaccharide and polyphenolic fractions.» Am. J. Enol. Vitic. 47(1).

annexe 14 : VERNHET A. (1997). «Wetting properties of microfiltration membrane: determination by means of the capillary rise technique and incidence on the adsorption of wine polysaccharide and tanins.» Journal of membrane science 128: 163-174.

annexe 15 : VERNHET A. (1999). «Relative impact of major wine polysaccharides on the performance of an organic microfiltration membrane.» Am. J. Enol. Vitic. 50(1): 51-56.

annexe 16 : VERNHET A. (2002). «Aggregation of grape seed tannins in model wine-effect of wine polysaccharides.» Food hydrocolloids 16: 17-23.

annexe 17 : VERNHET A. (2003). «Contribution to the understanding of fouling build-up during microfiltration of wines.» Journal of membrane science 211: 357-370.

annexe 18 : VIDAL S. (1999). «Le Rhamnogalacturonane II, un polysaccharide complexe du vin aux propriétés remarquables.» Rev. Fr.Oenol. 178: 12-17.

annexe 19 : VILLAVELLA M. (2001). «Développement d'un nouveau matériau filtrant en profondeur.» Revue des Oenologues 98: 32-34.