

# Les colloïdes et le vin



## Plan

### ☐ Phénomènes colloïdaux dans les vins

- Solutions et **état colloïdal**
  - Le vin : une solution et une dispersion colloïdale
  - La spécificité liées aux interfaces et aux charges des colloïdes
- **Stabilité** des dispersions colloïdales
  - Interactions colloïdales et stabilité
  - Stabilisation par colloïdes protecteurs
- **Agrégation, Flocculation, Adsorption**
  - Pas stable mais plutôt métastable
  - La flocculation : collage et surcollage
- **Autres conséquences**
  - Sédimentation, Trouble, Goût, Mousse

**Patrice BACCHIN**

*Assistant Professor  
Colloids and Membranes Processes*

**Université Paul Sabatier**

Laboratoire de génie Chimique

31 062 TOULOUSE Cedex 9

Tel : 05 61 55 81 63 Fax : 05 61 55 61 39

Email : [bacchin@chimie.ups-tlse.fr](mailto:bacchin@chimie.ups-tlse.fr)

Web : <http://lgc.inp-toulouse.fr>



# *Les colloïdes et le vin*



## **Problématique :**

- ❑ Les interactions **colloïdales** jouent un rôle déterminant dans la stabilité des **vins**, la clarification et le goût.
  - Déstabilisation et apparition d'un trouble
  - Flocculation (collage) et utilisation de colloïdes protecteur
  - Propriétés organoleptiques
  - Mousse du champagne
  - ...

## **Objectifs :**

- ❑ Amener des éléments nécessaires à la compréhension des phénomènes colloïdaux dans les vins



# L'état colloïdal

# Les colloïdes et le vin

## L'état colloïdal

### Les colloïdes : entre solution et suspension

#### Solutions

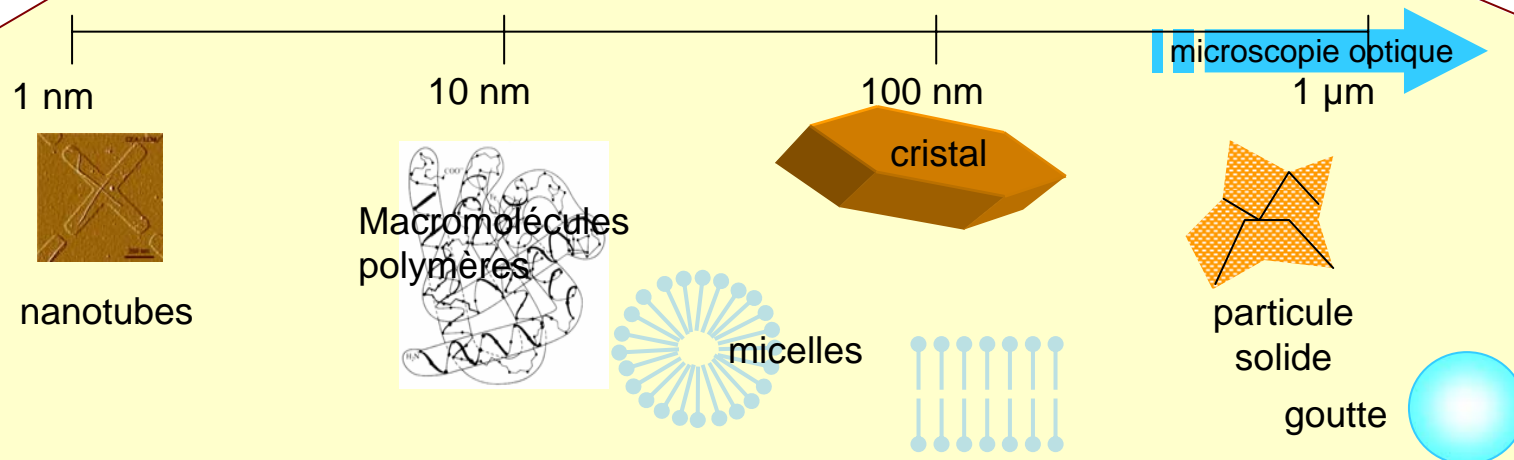
- Mvt Brownien
- Etat solubilisé stable

#### Dispersions colloïdales

- Mvt Brownien > Effet de la gravité
- Etat dispersé = métastable

#### Suspensions

- Sédimentation sous l'effet de la gravité
- Etat dispersé = suspendre par agitation



Selon l'IUPAC\* : *the supramolecular entities whose extension in at least one spatial direction lies between 1 nm and 1 μm*

\* International Union of Pure and Applied Chemistry

# Les colloïdes et le vin



L'état colloïdal

## Les différents types de colloïdes

Milieu	Particule	Type	Naturel	Technique
liquide	solide	sol	eau de rivière	encre, peinture
liquide	liquide	émulsion	lait	huile de coupe
liquide	gaz	mousse	eau minérale gazeuse	extincteurs
gaz	solide	aérosol	fumée	pharmaceutiques à inhaler
gaz	liquide	aérosol	nuages	insecticide
solide	solide	alliage	bois, os	matériaux composites
solide	liquide	milieu poreux	gisement pétrolier, opale	membrane polymérique
solide	gaz	mousse solide	pierre ponce	zéolites, plastiques expansés

V  
I  
N

# Les colloïdes et le vin



## Vin = solution + dispersion colloïdale

- ❑ Une solution de molécules et d'ions dans un solvant eau + alcool
- ❑ Une dispersion colloïdale
  - Agrégat de petites molécules
  - Macromolécules
  - Petites particules

*Présents  
naturellement*

tannins  
polysaccharide  
glucane  
mannoprotéines  
protéines



*Ajout*

## La spécificité des colloïdes

- Un petit volume avec une grande interface

$$\frac{A}{V} = \frac{\text{surface des particules}}{\text{volume de la suspension}} = \frac{\overbrace{4\pi a^2}^{\text{sphères}}}{\frac{4}{3}\pi a^3} \phi = \frac{6\phi}{d_p}$$



$d_p$	surface
1 $\mu\text{m}$	300 $\text{m}^2$
100 nm	3000 $\text{m}^2$
10 nm	3 $10^4$ $\text{m}^2$
1 nm	3 $10^5$ $\text{m}^2$

- Les systèmes colloïdaux ont les **propriétés des interfaces et de leurs interactions** et non pas celles des phases qui les composent.

# Les colloïdes et le vin



## L'état colloïdal

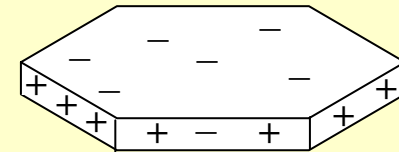
### Des interfaces chargées

La grande majorité des macromolécules et particules sont chargées :

#### Origine structurale

Substitution de charge d'ions  $Si^{4+}$  par  $Al^{3+}$  ou  $Mg^{2+}$

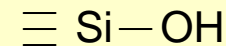
Charge négative de l'argile



#### Groupement ionisable en surface

Présence de groupe amphotères

Silice  
Protéine  
Oxyde

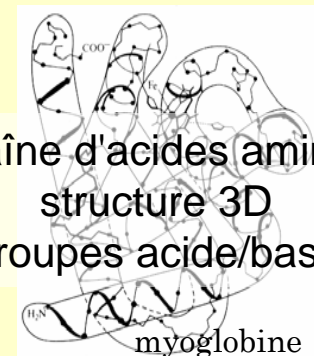


#### Adsorption ionique sélective

Adsorption anions (moins hydratés)

Agl

chaîne d'acides aminés  
structure 3D  
groupes acide/base







## *Les colloïdes et le vin*

## *L'état colloïdal*

# Techniques expérimentales d'analyse des colloïdes

- Zétamétrie (vitesse de migration électrophorétique)\*
- Electrophorèse sur gel
- Granulométrie sub-micronique (10 nm - 1  $\mu$ m) par PCS (photon correlation spectroscopy)\*
- Turbidité (NTU)

\* Voir <http://www.malvern.co.uk>

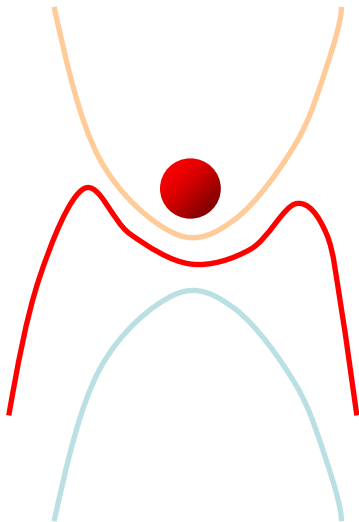


# La « stabilité »

## Stabilité, instabilité et métastabilité

### Etats stables (système à l'équilibre)

liquides purs  
solutions de molécules hydrophiles et solutions ioniques  
solutions de molécules hydrophobes  
solutions et associations de molécules amphiphiles



### Etats métastables

(l'évolution du système vers l'équilibre est bloquée)

dispersions colloïdales

émulsions

gels

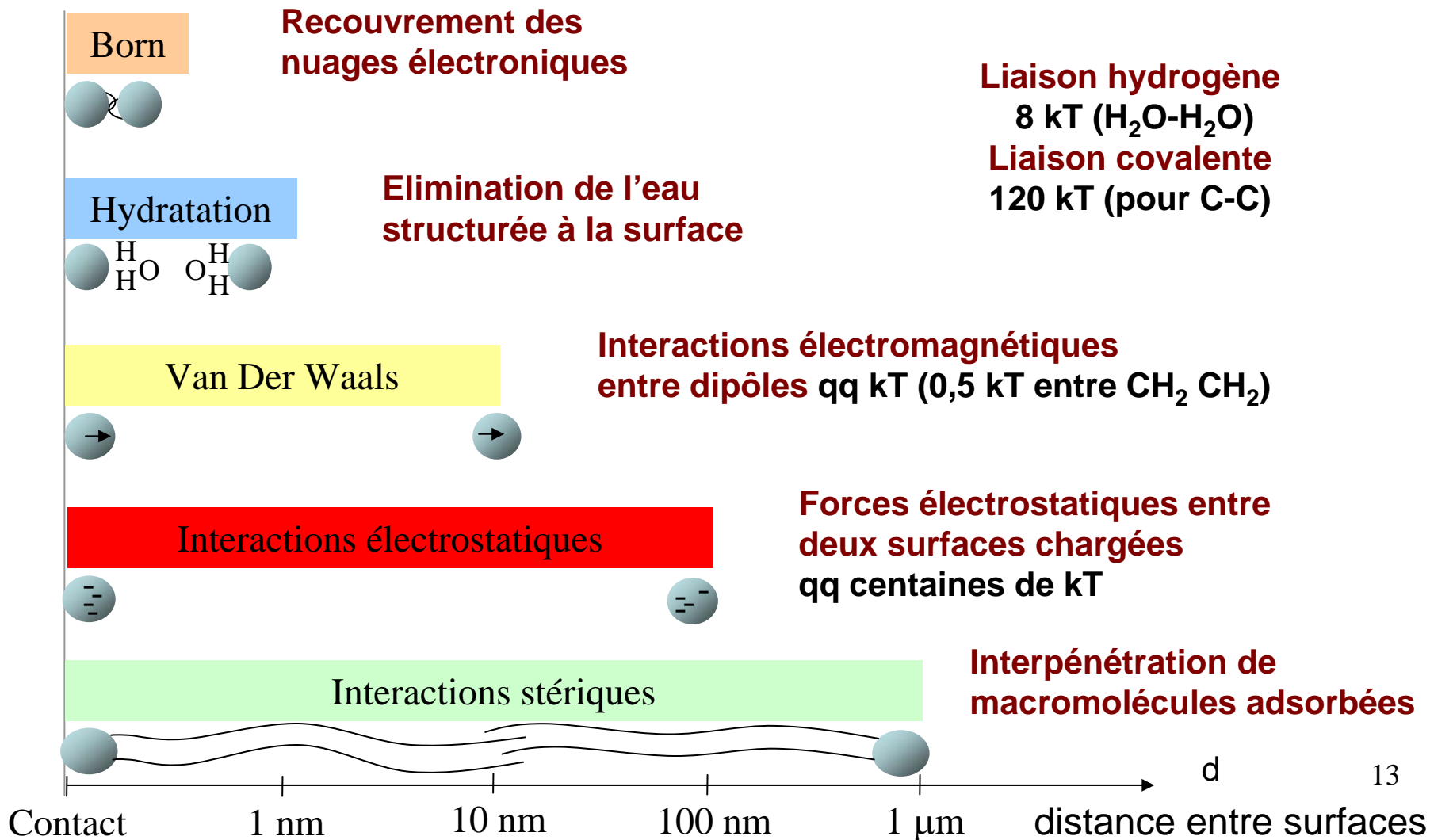
### Etats instables

Mélange de solvant immiscibles

# Les colloïdes et le vin



## En cause : les interactions de surface



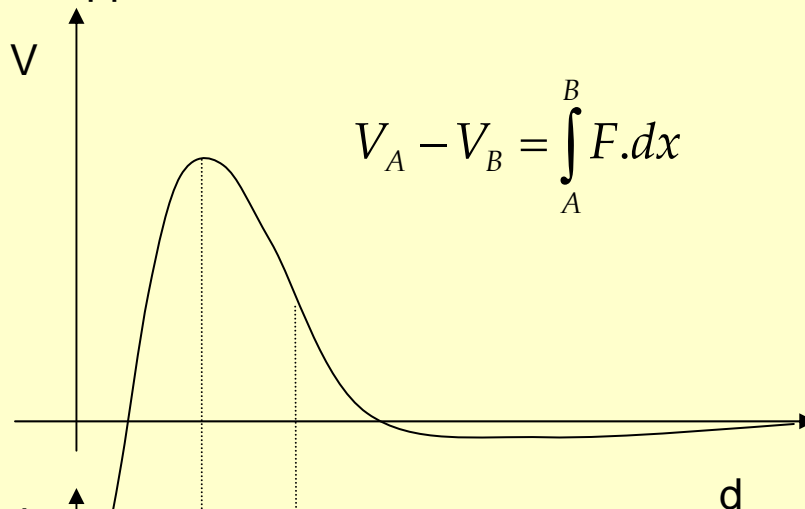
# Les colloïdes et le vin



## La « stabilité »

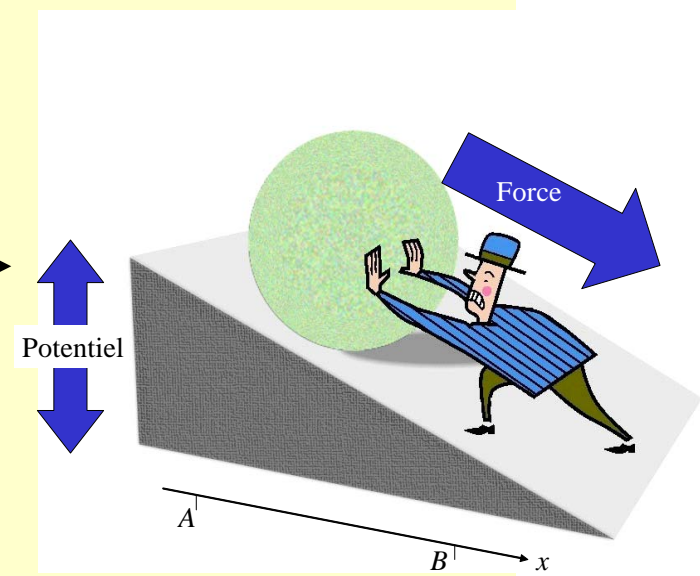
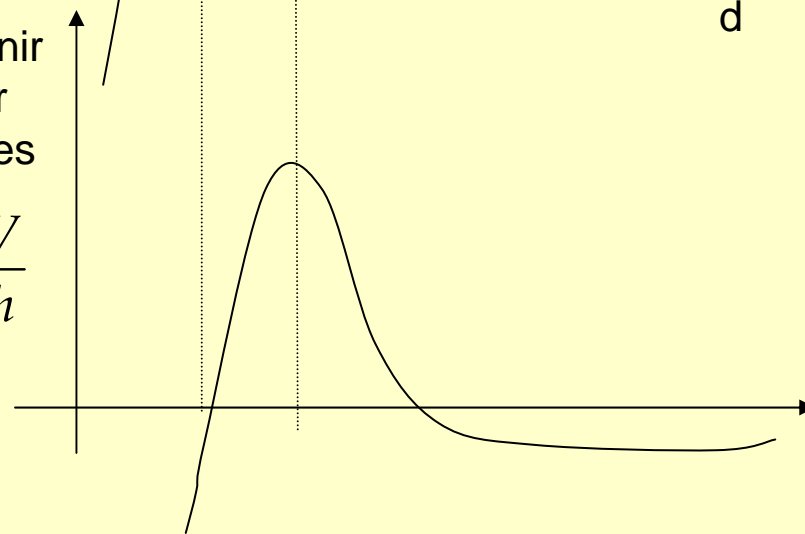
### Un outil : l'énergie potentielle d'interaction

Energie,  $V$ , qu'il faut potentiellement fournir pour rapprocher deux surfaces d'une distance infinie à une distance  $d$



Force,  $F$ , à fournir pour rapprocher les deux surfaces

$$F = -\frac{dV}{dh}$$



## La théorie DLVO

*Deryaguine, Landau (1941), Verwey, Overbeek (1948)*

Energie potentielle d'interaction,  $V$  :

Répulsion électrostatique

Attraction *van der Waals*

$$V = V_R + V_A - \frac{Aa}{12d}$$

$$= \frac{64\pi a n_0 k_B T}{\kappa_D^2} \gamma_0^2 \exp(-\kappa_D d) - \frac{Aa}{12d}$$

Entre deux sphères :

$$\gamma_0 = \tanh\left(\frac{z\zeta e}{4k_B T}\right)$$

Les facteurs de la stabilité :

- Le potentiel zéta,  $\zeta$  (lié à la charge de la particule)
- La force ionique (contrôle la valeur de  $\kappa_D$ )

# Les colloïdes et le vin

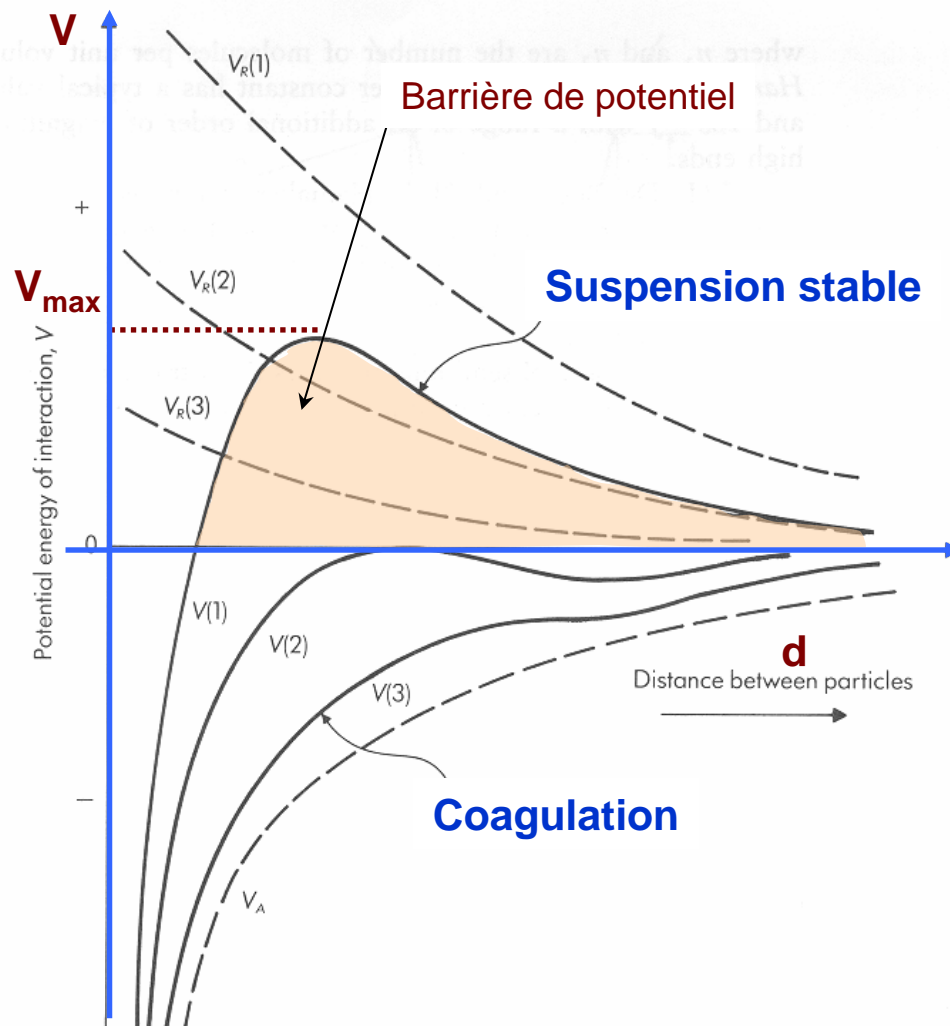


## La « stabilité »

### Théorie DLVO et stabilité

Si  $V_{\max} > kT$   
Suspension stable

Si  $V_{\max} < kT$   
coagulation





# Les colloïdes et le vin



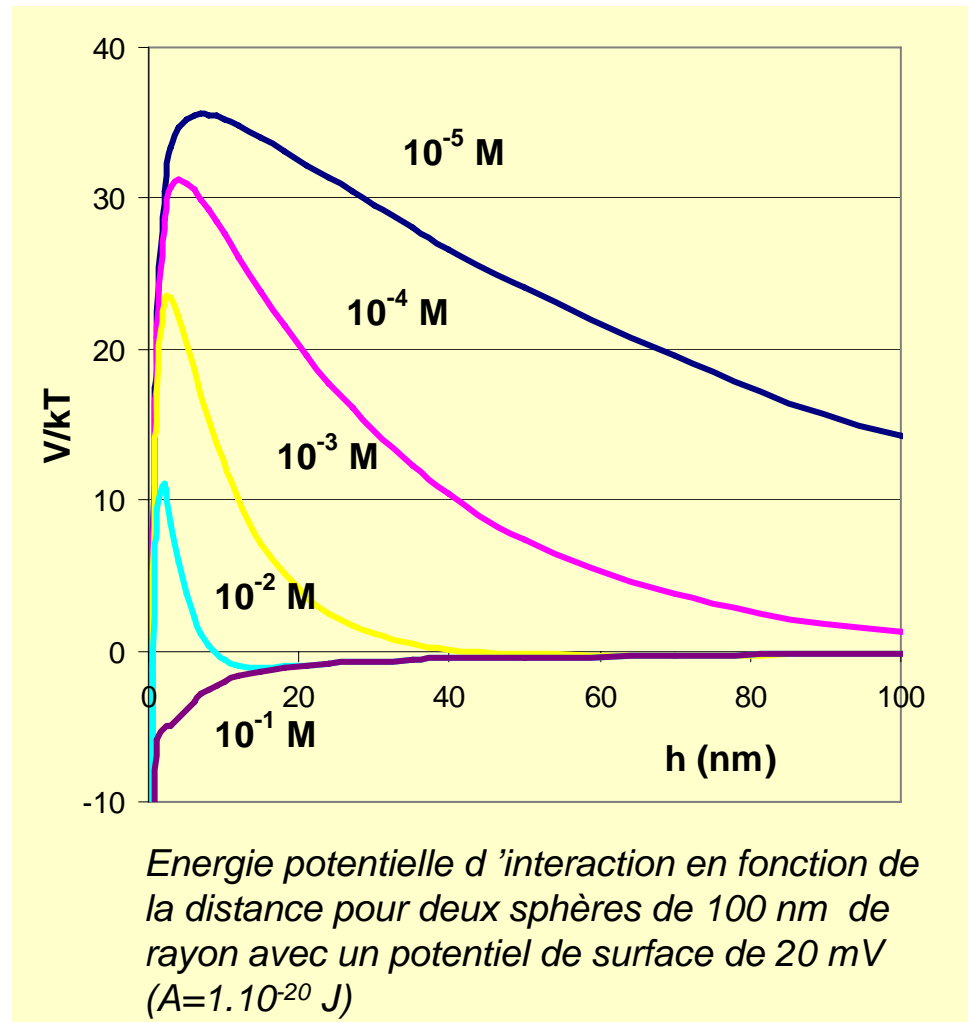
## Concentration critique en électrolyte de coagulation (c.c.c.)

Règle de Schulze-Hardy

$$C_{crit} = 3,8 \cdot 10^{-36} \frac{Y_0^4}{A^2 z^6} \text{ mol/m}^3$$

Proportionnalité de la c.c.c. à la valence<sup>6</sup>

Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>
100	1,56	0,137



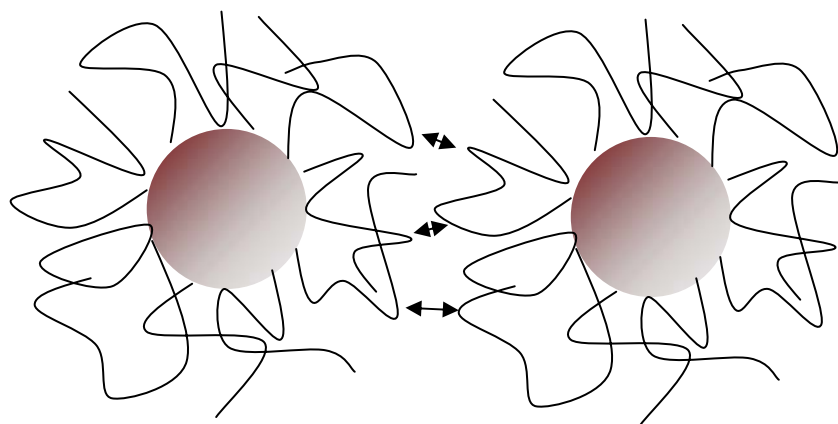
## Vin et métastabilité

- ❑ Le vin : une matière « vivante » en évolution et métastable (à la recherche d'un équilibre moléculaire).
- ❑ La fermentation alcoolique -> remaniement moléculaire qui provoque une instabilité et peut occasionner, éventuellement, l'apparition d'un trouble.
- ❑ Les solutions :
  - Les colloïdes protecteurs
  - Le collage
    - **Stabilise** le vin en éliminant les colloïdes peu stables (présents surtout dans les vins rouge) et susceptibles d'engendrer la précipitation de matières colorantes.
    - **Clarifie** en fixant les molécules responsables du trouble et provoque leur précipitation.



## Stabilisation par colloïdes protecteurs

### □ Mécanisme de stabilisation électro-stérique



Répulsion  
Électro-stérique entre  
macromolécules

Macromolécules jouent un  
rôle de parachoc

Effet d'autant plus important que les macromolécules sont chargées  
(soit à pH élevé si les macromolécules sont chargées négativement)



- A faible taux de recouvrement : pontage interparticulaire possible -> floculation
- Au-delà du recouvrement total : floculation par déplétion possible par un excès de macromolécules non adsorbées

## Colloïdes protecteurs naturels

### ❑ Les mannoprotéines

- Macromolécules (constituées de protéines et de mannose) présentes dans les parois cellulaires des levures et libérées dans le vin pendant la fermentation alcoolique et par autolyse des levures après fermentation. Diffusent surtout lors de l'élevage sur lies qui favorise le contact levure/vin.
- Jouent le rôle de "colloïdes protecteurs" car dotées de propriétés stabilisantes.
- Participent aussi à la stabilisation tartrique des vins, en inhibant la formation des cristaux de tartre. Favorisent la stabilisation protéique des vins blancs, sans doute par des interactions avec les protéines instables.

### ❑ $\beta$ -glucane de *Botrytis cinera* (-> difficulté de clarification)

## Ajout de colloïdes protecteurs

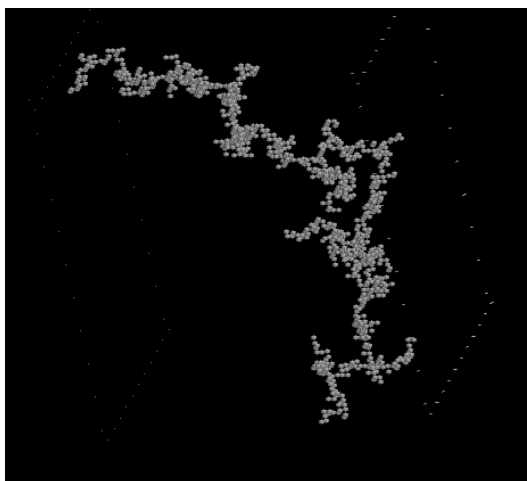
### ☐ Les gommés arabiques

- Naturel (écorce d'acacia) et neutre au goût
- Polysaccharide ( $PM=10^6$ ) employé de 10 à 20 g.hL<sup>-1</sup> (d'autant plus efficace que le pH est élevé)
- Stabilisation d'un vin limpide avant mise en bouteille
- Après stabilisation la clarification par collage très difficile ! mais la filtration finisseuse toujours possible
- Préviend la casse cuivrique et casse ferrique (pour les vins rouges) et la précipitation des composés phénoliques et de la matière colorante. Préviend le dépôt dans les vins de garde (ajout avant mise en bouteille pour ne pas compromettre les transformations normales).

- ### ☐ Attention : en concentration trop importante (100 g.hL<sup>-1</sup>) engendre une floculation par déplétion



# Agrégation et flocculation (collage)



## Agrégation\* : quand l'attraction dépasse les répulsions ...

Collisions entre particules -> formation d'agrégats

- Cinétique d'ordre 2

$$\frac{dn}{dt} = -k_a n^2 \quad n = \frac{n_0}{1 + k_a n_0 t}$$

n : nombre de particules /m<sup>3</sup>

- Constante de réaction fonction de la barrière de potentiel

$$k_a = \frac{1}{W} k_D$$

constante d'agrégation par diffusion

efficacité des collisions

$$W \approx \frac{1}{\kappa_D 2a} \exp\left(\frac{V_{max}}{k_B T}\right)$$

$$k_D = \frac{4kT}{3\mu} = 6.10^{-18} m^3 .s^{-1}$$

constante d'agrégation rapide (DLA)  
(Smoluchosky 1917)

k<sub>a</sub>: constante d'agrégation  
lente (RLA) si W >> 1

(Verwey et Overbeek 1948)

\*Il s'agit ici d'agrégation péricinétique dont le moteur est l'agitation Brownienne  
(il existe aussi une agrégation orthocinétique engendrée par l'agitation du fluide

## Agrégation : quelques siècles ou quelques secondes ?

Temps de demi-vie  $t_{1/2} = \frac{1}{k_a n_0} = \frac{W}{8\pi D a n_0}$       *Temps caractéristique pour l'agrégation*

AN : Calcul du temps de «demi-vie »

Particules de  $a=100 \text{ nm}$  et  $n_0=2,4 \cdot 10^{+16} \text{ part./m}^3$  ( $\phi=10^{-4}$ )

I (M)	$10^{-3}$	$10^{-2}$	0.05
$K_d$ (nm)	9.7	3.1	1.4
$V_{\max}$	23	10	0
W	$5 \cdot 10^{+8}$	300	1
$t_{1/2}$ (s)	$4 \cdot 10^{+9}$	$2.6 \cdot 10^{+3}$	7.6

**1.1 siècle    43 min    7.6 s**

**« méta » stable    lente    rapide**

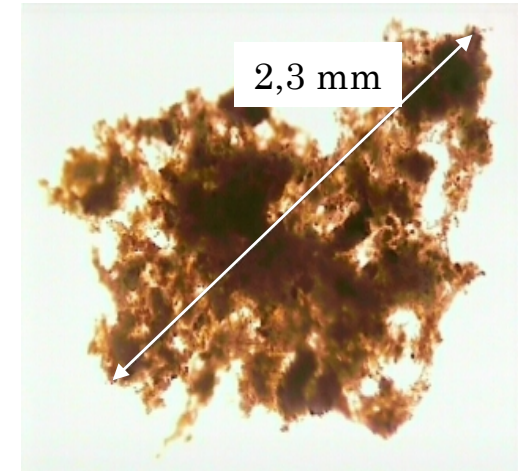
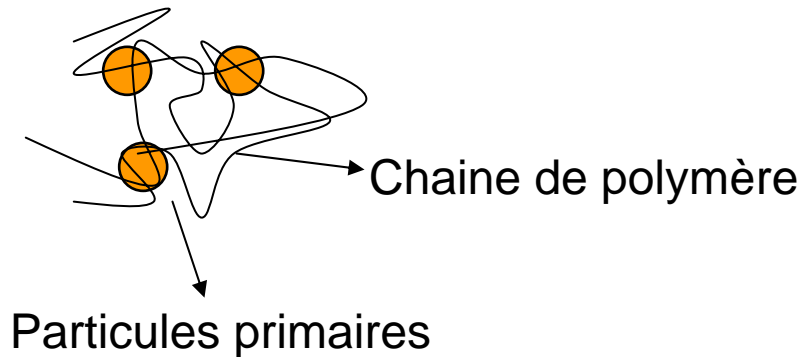


# Les colloïdes et le vin

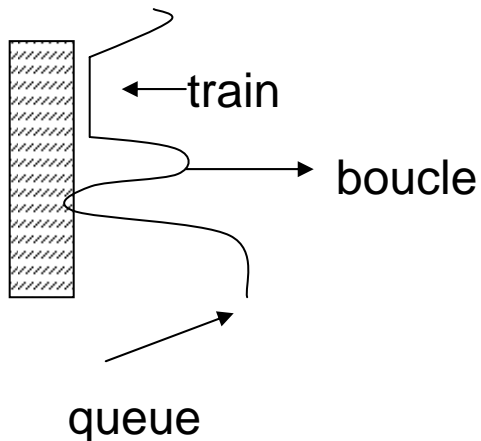


## La floculation par pontage (collage)

### Formation de flocs



### 1<sup>ère</sup> étape : l'adsorption



l'interface élevée des colloïdes (diapo 7) rend le phénomène d'adsorption important

un nombre limité de motifs monomères est en contact avec la surface ( train)

les boucles et les queues s'étendent plus ou moins loin (dépend du solvant)

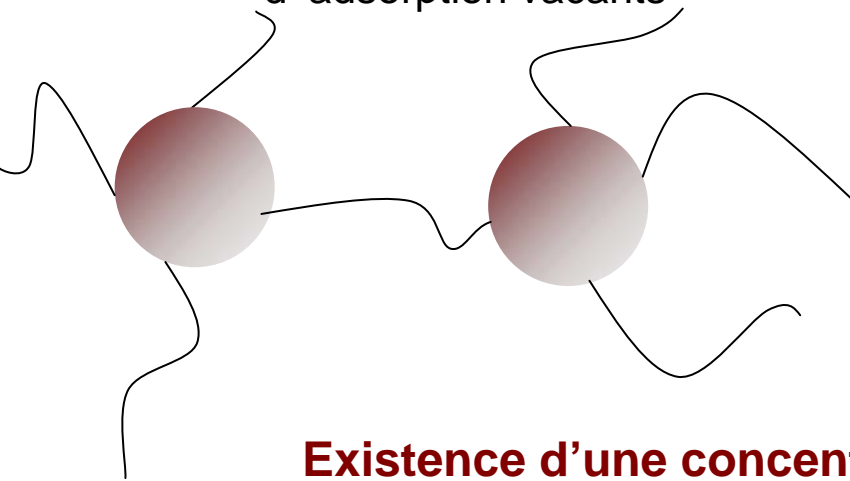
# Les colloïdes et le vin



## La floculation par pontage (collage)

### 2<sup>ème</sup> étape : le pontage interparticulaire

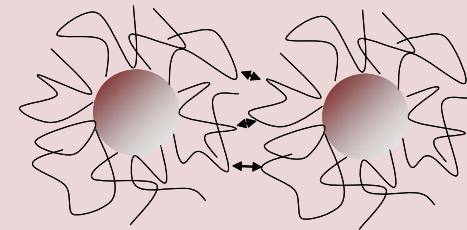
En présence de sites d'adsorption vacants



**surcollage !**

A partir d'un certain degré de recouvrement, il y a un phénomène de « restabilisation » lié à l'encombrement des molécules

« pare-chocs »  
Voir diapo 18



**Existence d'une concentration optimale de floculation**

Déstabilisation par pontage

<  $C_f$  (opt)

< Restabilisation par protection stérique

**Influence de la masse moléculaire des macromolécules**

$C_f$  (opt)



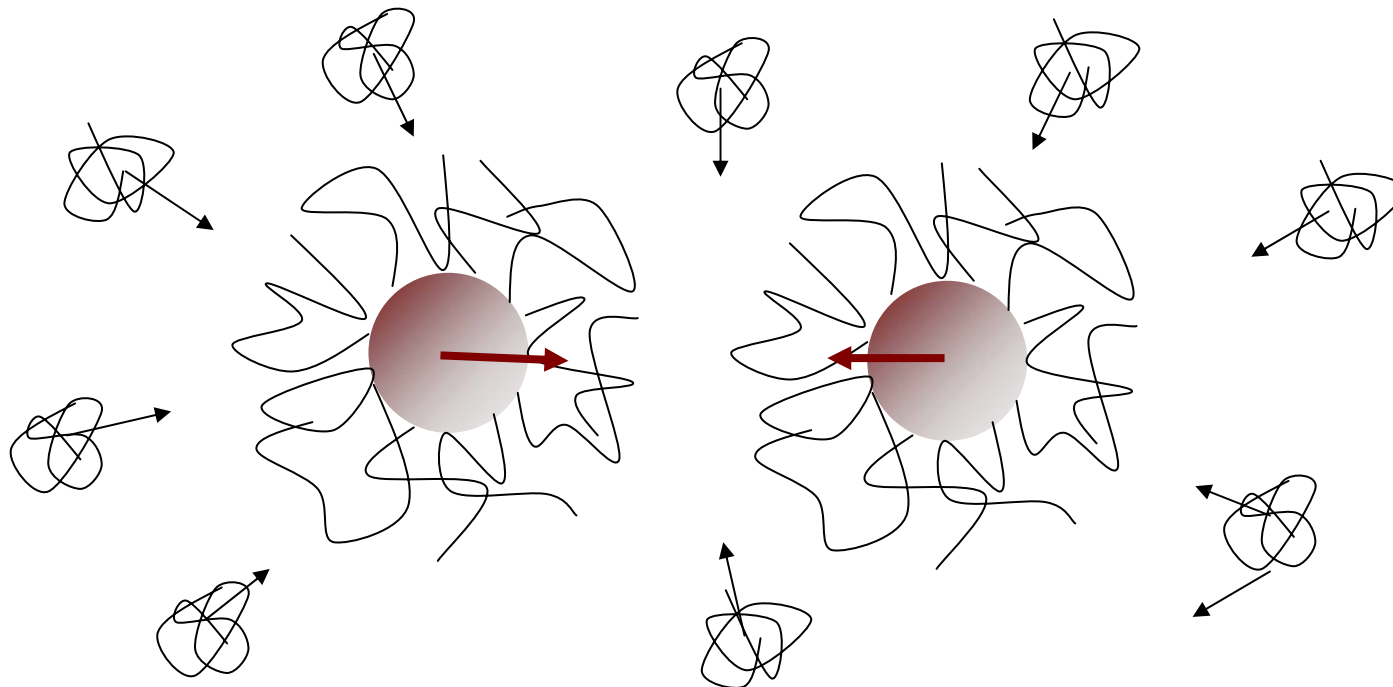
PM





## Floculation par déplétion

- Lorsque les macrolécules sont en quantité très supérieure à la quantité nécessaire pour le recouvrement
  - La pression osmotique des macromolécules libres exerce une force sur les particules qui tend à les rapprocher -> floculation



# Les colloïdes et le vin



## Collage, surcollage, protection



stabilité ↑

Protection

Surcollage

dose ajoutée →



Collage

Déplétion

floculation ↓

## Initiation de la floculation

- ❑ Les mécanismes de floculation peuvent débuter par des mécanismes chimiques comme l'oxydation du fer, la réduction du cuivre ou encore la modification des protéines par le tanin ou une température élevée. Les corps formés métastables s'agrègent et floculent.

## Collage à la bentonite

- ❑ La bentonite : argile (Fort Benton, aux Etats-Unis) sous forme de plaquettes charges négatives.
  - attire les charges positives des protéines (responsables du trouble) -> grosses particules neutralisées qui finissent par flocculer
  - aide à éliminer la matière colorante insoluble et instable que l'on retrouve dans le vin rouge avant sa mise en bouteille.
  
- ❑ L'association bentonite et gélatine améliore leur efficacité respective. Suggérer de traiter à la bentonite avant le collage à la gélatine, plutôt que d'employer les deux ingrédients simultanément.
  
- ❑ Dans le vin fini, la bentonite risque d'attaquer les anthocyanes (molécules de couleur) : respecter la dose à utiliser.  
Recommandation moins importante pour le traitement des jus et des moûts.



## Collage à la gélatine

- ❑ Fibres de collagène coupées (à l'état naturel chez les mammifères, plus particulièrement au niveau des os, des muscles et de la peau) qui :
  - clarifie le vin en engendrant une floculation qui élimine les colloïdes peu stables -> accroît la stabilité (couleur, brillance ...) (la gélatine requiert la participation des tannins pour flocculer, ce qui limite son action aux vins rouges)
  - fournit des protéines qui se fixeront aux tannins et aux molécules tannins-anthocyanes (couleur) vin fini plus souple en bouche.
- ⚠ La dose de gélatine doit être mesurée avec soin, sinon on risque un surcollage -> stabilisation des colloïdes -> trouble
- ⚠ Le procédé de fabrication conduit à des protéines de différentes qualités (en termes de masses et de charges électriques)
- ❑ Question récurrente : à quel type de vin (notamment composition phénolique) associer tel type de gélatine ?



# Autres conséquences



# Les colloïdes et le vin

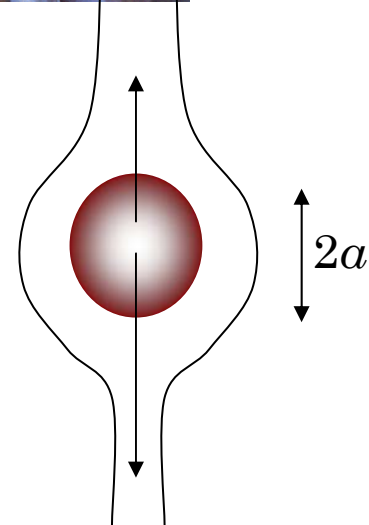


## Sédimentation

poussée d'Archimède

friction

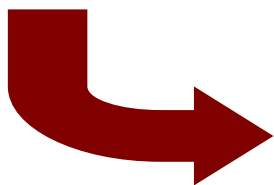
$$V_p (\rho_p - \rho_w) g = f v$$



Suspension diluée de sphères:

$$f = 6\pi\eta_w a$$

Equation de Stokes



Ajouter le nombre de g en centrifugation

$$v = \frac{2}{9} \frac{a^2 (\rho_p - \rho_w) g}{\eta_w}$$

## Vitesse de sédimentation

Temps de sédimentation en régime laminaire (Stokes) nécessaire à la décantation d'une particule (2000 kg/m<sup>3</sup>) sur 1 m d'eau à 20°C :

Diamètre du colloïde (m)	Temps de décantation pour 1 m d'eau à 20°C
10 <sup>-6</sup>	21 jours
10 <sup>-7</sup>	6 ans
10 <sup>-8</sup>	> 500 ans

## Le trouble colloïdal

- ❑ Le trouble est lié à la présence de colloïdes dispersés dans le vin. Ces particules arrêtent le rayonnement lumineux et diffusent une partie de la lumière : le vin apparaît plus opaque (moins brillant).
- ❑ Trouble intense : observation par transparence (lumière transmise)
- ❑ Trouble peu intense : observation par lumière diffusée % au nombre de particules \* Volume<sup>2</sup> (effet Tyndall). Utilisation d'un turbidimètre -> nbre de NTU (nephelometric turbidity unit).
- ❑ Une augmentation de la turbidité du vin est directement lié à la floculation des colloïdes ( $n \cdot V$  constant ->  $n \cdot V^2$  est % à V)
- ❑ La solution vient aussi de l'utilisation de colloïdes !
  - Floculation (collage par bentonite puis gélatine)
  - Ajout de stabilisant et de colloïde protecteur (gomme arabique)

NTU <2	2 < <8	> 8
Vin rouge brillant	clair	trouble

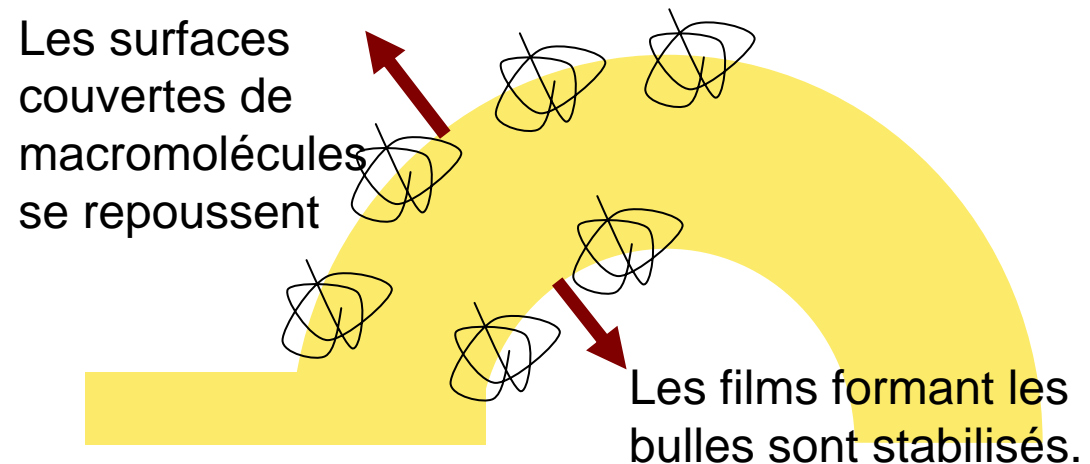
## Colloïdes et propriétés organoleptiques

- ❑ L'astringence (sensation de sécheresse et de rugosité dans la bouche) : une propriétés organoleptiques majeures des vins rouges (enjeu majeur de la filière vitivinicole). Cette sensation est due aux interactions entre les protéines et glycoprotéines salivaires riches en proline et les tannins du vin. Origines moléculaires et colloïdales de ces interactions encore peu connues.
- ❑ La salive à un pH de 6,8 bien supérieure à celui du vin (3,4) ce qui induit un changement de milieu et une déstabilisation des colloïdes du vin.
- ❑ Les colloïdes ont une capacité à fixer certaines molécules aromatiques. L'élimination de colloïdes en trop forte proportion entraîne :
  - altération de l'arôme du vin
  - Modification de la couleur
- ❑ *La compréhension et la maîtrise des propriétés organoleptiques nécessitent de caractériser les complexes formés et les mécanismes d'interaction, depuis l'échelle moléculaire, jusqu'à l'échelle macroscopique.*

## Colloïdes et mousse

### □ Stabilisation de la mousse

- absence de colloïdes végétaux dans le champagne -> hauteur de mousse formée au cours du versement très faible et collerette formée est très fine et instable\*



## **Techniques expérimentales de séparation**

- Ultrafiltration, microfiltration
- Dialyse, électrodialyse
- Chromatographie
- Centrifugation et ultracentrifugation
- Adsorption sur charbon actif

# *Les colloïdes et le vin*



## Conclusions

### □ Les colloïdes et le vin

- Des phénomènes complexes liées à la composition du vin mais aussi et surtout **aux interactions entre constituants**
- Une affaire de compromis et d'équilibre : on veut qu'il se bonifie avec le temps (i.e. un peu de **métastabilité**) mais pas trop (pas d'instabilité) !

## Pour en savoir plus ...

- ❑ Traité d'œnologie Tome 2 Chimie du vin – stabilisation et Traitement, P. Ribéreau-Gayon, Y. Gloriès, A. Maujean, D. Dubourdieu, *Dunod*
- ❑ La juste argile, M. Daoud, C. Williams, *Les éditions de physique* (1995)
- ❑ The colloidal domain : where physics, chemistry, biology and technology meet, *VCH publishers*, D. F. Evans, H. Wennerström (1994)
- ❑ Liquides : solutions, dispersions, émulsions, gels, B. Cabane, S. Henon, *Belin* (2003)
- ❑ Physicochemical hydrodynamics : An introduction, *Wiley Inter Science*, R. F. Probstein (1994)
- ❑ Basic principles of colloid science, *Royal Society of Chemistry*, D.H. Everett (1988)
- ❑ Colloid and surface engineering : applications in the process industries, *Butterworth Heinemann*, R.A. Williams (1992)





# Annexes

**pour en savoir un peu plus  
sur les colloïdes**

**<http://www.patricebacchin.fr>**

## *Les colloïdes et le vin*



### **Présence naturelle des colloïdes**

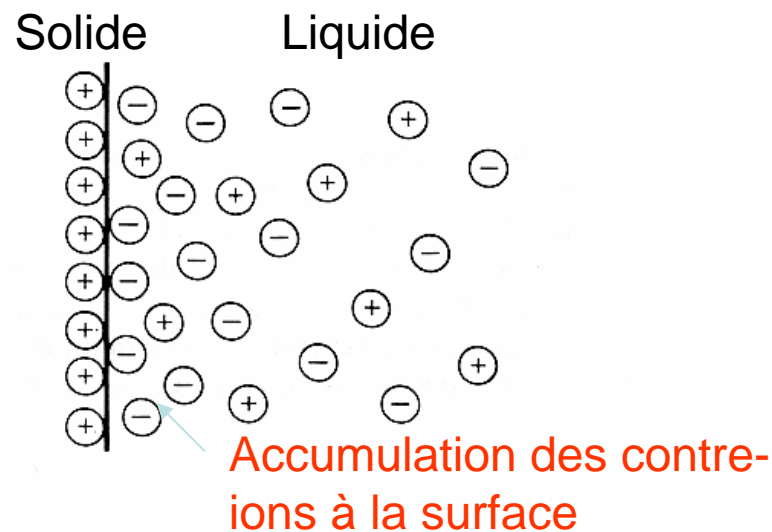
- La remise des lies en suspension, par la technique du bâtonnage, favorise l'enrichissement du vin en colloïdes levuriens : colloïdes glucidiques, appelés des polysaccharides
- colloïdes glucidiques ont la capacité à fixer certaines molécules aromatiques

# Les colloïdes et le vin



## Répartition des co-ions et contre-ions au voisinage d'une surface chargée :

*La double couche électronique diffuse*



## Distribution du potentiel électrostatique :

Equation de *Poisson*  
(distribution de charge → potentiel électrique)

$$\nabla^2 \psi = -\frac{\rho'}{\epsilon}$$

$$\rho' = F \sum_i z_i c_i$$

$$\frac{c_i}{c_{i0}} = \exp\left(\frac{-z_i e \psi}{k_B T}\right)$$

Equation de *Boltzmann*  
(potentiel électrique → distribution d'ions)

# Les colloïdes et le vin



## Distribution du potentiel électrostatique (Théorie de Gouy-Chapman)

Hypothèse : - surface plane

- approx. de Debye-Hückel :

$$z_i e \psi \ll k_B T \quad \psi < 25,7 \text{ mV}$$

$$\psi = \psi_w e^{-\frac{x}{\lambda_D}} \quad \text{(I)}$$

Solution exacte :  
 $\tanh(z\hat{\psi} / 4) = \tanh(z\hat{\psi}_0 / 4) \exp(-\kappa_D x)$   
 avec  $\hat{\psi} = e\psi / kT$

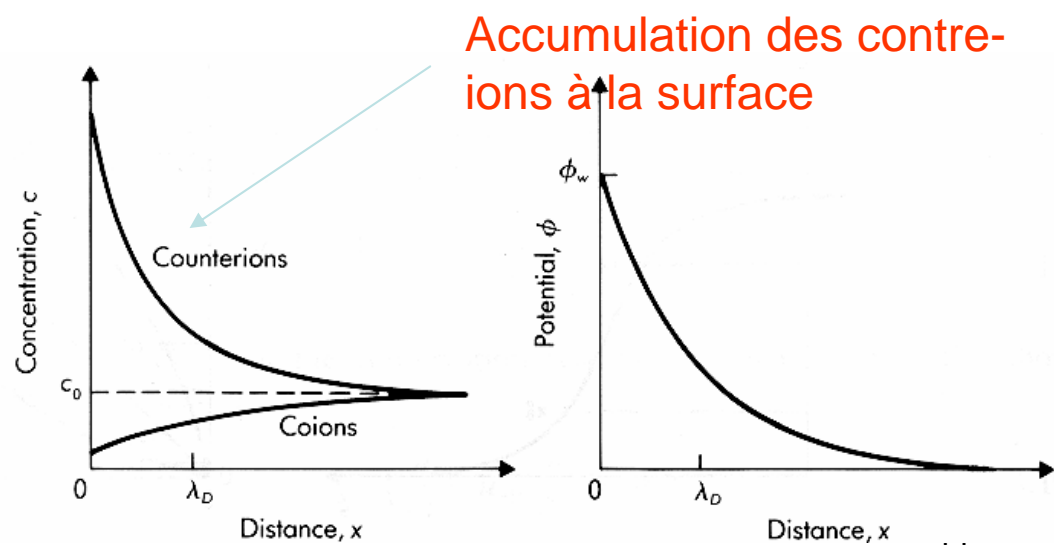
### Avec la longueur de Debye

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon RT}{2F^2 \sum z_i^2 c_i}} = \frac{3.07 \cdot 10^{-10}}{\sqrt{I}} \text{ m}$$

mol/l

**Force ionique :**  $I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 c_i$

$$\lambda_D = \frac{1}{\kappa_D}$$



# Les colloïdes et le vin



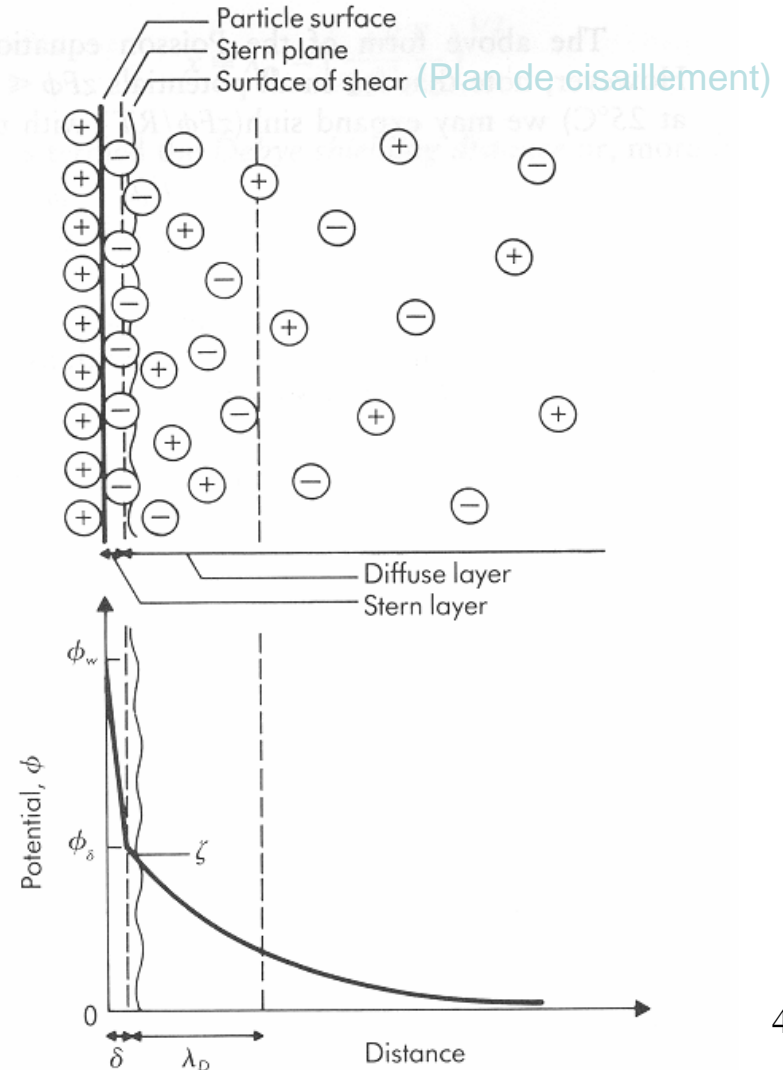
## Double couche électrostatique et plan interne de Stern

Le **potentiel zéta ( $\zeta$ )** est défini comme le **potentiel au plan de cisaillement**.  
(accessible expérimentalement)

Comme  $\delta \ll \lambda_D$  l'équation (I)

s'applique avec

$$\psi_w = \zeta$$



## *Les colloïdes et le vin*



### **Les tannins**

- ❑ Les tannins sont des composés extrêmement importants pour la stabilité colloïdale du vin. Cette stabilité est essentielle pour la limpidité, la couleur et la saveur des vins.
- ❑ L'élimination partielle ou totale de ces colloïdes dit «protecteurs» par les différentes pratiques œnologiques entraîne une modification de la structure colloïdale des vins et peut conduire à une diminution de la stabilité tartrique.