



Détermination de l'état de sursaturation et effet des polysaccharides sur la cristallisation du bitartrate de potassium dans les vins

Vincent Gerbaud

► To cite this version:

Vincent Gerbaud. Détermination de l'état de sursaturation et effet des polysaccharides sur la cristallisation du bitartrate de potassium dans les vins. Génie des procédés. Institut National Polytechnique (Toulouse), 1996. Français. NNT : 1996INPT030G . tel-04287755

HAL Id: tel-04287755

<https://hal.science/tel-04287755>

Submitted on 15 Nov 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre :

MEDIATHEQUE A7
THESE

présentée
pour obtenir

**LE TITRE DE DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE**
SPECIALITE : Génie des Procédés

par

Vincent GERBAUD

Ingénieur de l'Ecole Nationale Supérieure de Génie Chimique (Toulouse, FRANCE)

Master of Chemical Engineering de l'Université du Massachusetts (Amherst, USA)



**DETERMINATION DE L'ETAT DE SURSATURATION ET EFFET
DES POLYSACCHARIDES SUR LA CRISTALLISATION DU
BITARTRATE DE POTASSIUM DANS LES VINS**

Soutenue le 18 octobre 1996 à 14 heures devant le jury composé de :

M.	STREHAIANO Pierre	Président
M.	KLEIN Jean Paul	Rapporteur
M.	MAUJEAN Alain	Rapporteur
M.	BLOUIN Jacques	Examineur
M.	DODDS John	Examineur
Mme.	GABAS Nadine	Examinatrice
M.	PELLERIN Patrice	Examineur
M.	RODRIGUEZ-CLEMENTE Raphaël	Examineur

avec la mention Très Honorable et les félicitations du jury



DETERMINATION DE L'ETAT DE SURSATURATION ET EFFET DES POLYSACCHARIDES SUR LA CRISTALLISATION DU BITARTRATE DE POTASSIUM DANS LES VINS

Vincent GERBAUD

Ce travail présente une étude de la cristallisation de l'hydrogénotartrate de potassium en solutions hydroalcooliques et dans les vins, en présence de polysaccharides issus du vin (arabinogalactanes, rhamnogalacturonanes I et II, mannoprotéines), de mannoprotéines extraites d'écorces de levures et de carboxyméthylcellulose.

Des expériences réalisées avec une électrode sélective au potassium démontrent l'association partielle des ions potassium et bitartrate dans les solutions aqueuses. La constante d'équilibre, égale à $0,052 \text{ kg.mol}^{-1}$ à 25°C , sert à calculer une valeur correcte du rapport de sursaturation et le pH des solutions étudiées.

Des mesures du temps d'apparition des cristaux en solutions hydroalcooliques et dans des vins montrent que les arabinogalactanes n'ont pas d'effet notable contrairement aux mannoprotéines du vin qui augmentent ce temps. Les rhamnogalacturonanes ont un double effet accélérateur-inhibiteur de la cristallisation qui est modélisé avec succès par la théorie. Les valeurs des énergies spécifiques de surface et de lisière de l'hydrogénotartrate de potassium sont évaluées.

Ces résultats expliquent la stabilité plus grande des vins vis-à-vis de la cristallisation du sel tartrique par rapport aux solutions synthétiques, mais aussi le comportement différent entre vins rouges et vins blancs vis-à-vis des traitements stabilisant au froid à cause de leur teneur différente en rhamnogalacturonanes.

La carboxyméthylcellulose et les mannoprotéines extraites d'écorces de levure ont un effet inhibiteur très supérieur à celui des polysaccharides naturels du vin. Cet effet croît lorsque la concentration augmente mais décroît lorsque la sursaturation augmente. Cette influence est plus marquée pour les mannoprotéines. Ces résultats montrent les limites d'utilisation industrielle de ces composés.

La présence de carboxyméthylcellulose, de rhamnogalacturonane et de mannoprotéines d'écorces de levures en solution hydroalcoolique contribue à aplatir les cristaux d'hydrogénotartrate de potassium en favorisant le développement de la forme $\{0\ 1\ 0\}$.

MOTS CLES :

- | | |
|----------------------------------|-------------------|
| - Hydrogénotartrate de potassium | - Cristallisation |
| - Polysaccharides | - Vin |
| - Complexes | - Morphologie |
| - Nucléation | - Croissance |

EVALUATION OF SUPERSATURATION AND EFFECT OF POLYSACCHARIDES ON THE CRYSTALLIZATION OF POTASSIUM HYDROGEN TARTRATE IN WINES

The present work deals with potassium hydrogen tartrate crystallization in hydroalcoholic solutions and in wines, in the presence of wine polysaccharides (arabinogalactan-proteins, type I and II rhamnogalacturonans and mannoproteins), mannoproteins extracted from yeast cell walls and carboxymethylcellulose.

Potassium ion selective electrode measurements show that potassium and bitartrate ions are partially associated in aqueous solutions. Equilibrium constant value is found to be equal to $0.052 \text{ kg.mol}^{-1}$ at 25°C . It is used to compute the correct value of the supersaturation ratio and the pH.

Crystal appearance time measurements in hydroalcoholic solutions and in wines show that arabinogalacturonan-proteins have no effect on crystallization whereas wine mannoproteins increase appearance time. Rhamnogalacturonans exhibit a changeover from acceleration to inhibition of crystallization as their concentration increases. This feature is successfully predicted by theory. Specific surface and edge energy of potassium hydrogen tartrate are obtained.

Those results explain both the enhanced tartrate stability of wine compared to synthetic solutions and the different behaviour of red and white wines during cold tartrate stabilisation process because of their different rhamnogalacturonan concentrations.

Carboxymethylcellulose and yeast cell wall mannoproteins display an inhibiting effect far stronger than any wine polysaccharide. This effect increases as concentration raises and decreases as supersaturation increases. Those features are more pronounced for mannoproteins. These results show that industrial use of these compounds is limited.

The presence of carboxymethylcellulose, rhamnogalacturonan and yeast cell wall mannoproteins in hydroalcoholic solutions flattens potassium hydrogen tartrate crystals by enhancing the development of the $\{0\ 1\ 0\}$ form.

KEY WORDS :

- | | |
|-------------------------------|-------------------|
| - Potassium Hydrogen Tartrate | - Crystallization |
| - Polysaccharides | - Wine |
| - Complexes | - Morphology |
| - Nucleation | - Growth |
-

REMERCIEMENTS

Je remercie,

Nadine GABAS, Maître de Conférence à l'E.N.S.I.G.C., qui a assuré la direction de cette thèse. Ses conseils, ses critiques éclairées et son soutien ont été très appréciables.

Jacques BLOUIN, Responsable du service vin de la Fédération Départementale des Centres d'Etudes et d'Informations Œnologiques de la Gironde, qui a initié et financé cette recherche. L'apport scientifique et humain qu'il a prodigué sans retenue se retrouve dans les félicitations qu'a accordé le jury à cette thèse.

Michel MOUTOUNET et Patrice PELLERIN de l'Institut des Produits de la Vigne et du Vin de l'I.N.R.A. de Montpellier, pour leur apport matériel, scientifique et humain au cours de la thèse.

Le souci d'efficacité et les échanges constructifs des quatre personnes précitées ont renforcé ma motivation, alimenté mes recherches et dégagé plus de perspectives que je n'osais imaginer...

Je remercie,

Christophe MONNIN et Pierre COSTESEQUE, pour l'aide qu'ils m'ont apportés respectivement dans les domaines de la thermodynamique des électrolytes et de la cristallographie.

Christian MARQUIE, poly-technicien et maître manipulateur.

le personnel technique et administratif de l'E.N.S.I.G.C. et de l'UMR CNRS que je me garderais bien de citer de peur d'en oublier.

les thésards du bâtiment essais

Je remercie,

Ma famille et mes amis qui ont toujours envié les à-côtés que promettait mon sujet de thèse.

Sabine, mon épouse.

TABLE DES MATIERES

RESUME.....	i
REMERCIEMENTS.....	iii
TABLE DES MATIERES	v
LISTE DES FIGURES	xiii
LISTE DES TABLEAUX	xvii
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 1. THERMODYNAMIQUE ET CRISTALLISATION DANS LES SOLUTIONS D'ELECTROLYTES : ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE.....	5
I. Thermodynamique des solutions d'électrolytes	5
A. Equilibre liquide-solide et potentiel chimique.....	5
B. Activité	8
1) Définition	8
2) Evaluation du coefficient d'activité.....	8
a) Loi de DEBYE-HÜCKEL.....	8
b) Modèle de PITZER	10
c) Convention de MaInnes	11
C. Notions d'électrochimie appliquées à la mesure du coefficient d'activité moyen	12
1) Potentiel électrochimique	12
2) Mesure de coefficients d'activité moyens à l'aide d'électrodes sélectives aux ions.....	13
D. Solubilité.....	15
II. Nucléation.....	17
A. La force motrice de la cristallisation	17
1) Définition	17
B. Nucléation primaire.....	19
1) Mécanisme.....	20

2) Les essaims moléculaires.....	23
3) Vitesse de nucléation.....	25
4) Nucléation primaire hétérogène.....	28
5) Facteurs influençant la nucléation.....	30
C. Nucléation secondaire	30
D. Conclusion.....	32
III. Croissance	33
A. Description des phénomènes	33
B. Vitesse linéaire de croissance.....	34
C. Mécanismes de la croissance.....	35
1) Croissance contrôlée par la diffusion des entités de croissance.....	35
2) Croissance contrôlée par l'étape d'intégration des unités de croissance.....	35
a) Croissance normale.....	36
b) Croissance en spirale.....	36
c) Croissance bidimensionnelle.....	37
D. Récapitulation	40
IV. Etude expérimentale de la nucléation	41
A. Sous-refroidissement limite.....	42
B. Temps d'induction	42
1) Nucléation prédominante.....	43
2) Influence à la fois de la nucléation et de la croissance	46
3) Croissance prédominante.....	47
C. Conclusion	47
V. Effet des additifs sur la cristallisation.....	49
A. Effet des additifs sur la nucléation.....	49
1) Nucléation primaire.....	49
2) Nucléation secondaire.....	50
B. Effet des additifs sur la croissance	50

C. Effet des additifs sur le temps d'induction.....	51
VI. Conclusion.....	54
CHAPITRE 2. STABILISATION DES VINS VIS-A-VIS DES SELS TARTRIQUES : ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE.....	55
I. Physico-chimie des vins.....	55
A. Les sels tartriques	55
1) L'acide tartrique.....	55
a) Origine et usage de l'acide L-tartrique (Grignard, 1945 ; Peynaud, 1981).....	55
b) Constantes de dissociation de l'acide tartrique	56
2) Le potassium et le bitartrate de potassium.....	59
a) Le potassium	59
b) Le bitartrate de potassium.....	59
3) Le calcium et le tartrate neutre de calcium.....	62
a) Le calcium.....	62
b) Le tartrate neutre de calcium	62
B. Composition des vins	63
1) Principaux constituants.....	63
2) Les acides.....	64
C. Les colloïdes.....	65
1) Classification générale	65
2) Les polysaccharides.....	69
a) Mannoprotéines de levure.....	69
b) Polysaccharides pectiques majoritairement neutres.....	69
c) Polysaccharides pectiques majoritairement acides.....	70
3) Effet sur la cristallisation des sels tartriques	71
D. Equilibres de complexation dans les vins.....	72
II. Cristallisation du bitartrate de potassium.....	74
A. Structure cristalline	74
B. Morphologies des cristaux de bitartrate de potassium	74

1) Dans les solutions synthétiques.....	74
2) Dans les vins.....	76
C. Cinétiques de cristallisation du bitartrate de potassium.....	77
1) Nucléation.....	78
a) Domaine de métastabilité.....	78
b) Vitesse de nucléation.....	79
c) Inhibiteurs.....	79
2) Croissance des cristaux de bitartrate de potassium.....	80
a) Mécanisme de croissance.....	80
b) Vitesse de croissance.....	81
c) Influence des impuretés.....	82
III. Procédés de stabilisation des vins vis-à-vis des sels tartriques.....	84
A. Procédés physiques de stabilisation.....	84
1) Traitement par stabulation.....	84
2) Le procédé de traitement par contact.....	86
3) Traitement par résine échangeuse d'ions.....	87
4) Traitement par électrodialyse.....	87
B. Méthodes chimiques de stabilisation.....	88
1) L'acide métatartrique.....	88
2) La carboxyméthylcellulose.....	88
3) Autres additifs.....	89
IV. Les tests de la stabilité tartrique des vins.....	90
A. Tests de cristallisation.....	90
1) Le test au froid.....	90
a) Méthode manuelle.....	90
b) Méthode automatique : ISTmètre.....	90
2) Le test de mini-contact.....	91
B. Tests thermodynamiques.....	91
1) Les produits de concentrations et d'activités.....	91

2) La température de saturation	93
V. Conclusions	96
CHAPITRE 3. COMPLEXATION DANS LES SOLUTIONS DE BITARTRATE DE POTASSIUM.....	97
I. Mesure de l'activité ionique du potassium	98
A. Montage expérimental.....	98
1) Description de la chaîne électrochimique.....	98
2) Dispositif expérimental	99
3) Solutions synthétiques	100
B. Mesures de l'activité ionique du potassium.....	100
1) Solutions de sels de potassium.....	101
a) Solutions aqueuses de sels de potassium	101
b) Solutions hydroalcooliques de sels de potassium	102
2) Vins et solutions hydroalcooliques modèles.....	104
a) Solutions hydroalcooliques modèles de bitartrate de potassium	104
b) Vins	105
3) Solutions aqueuses de bitartrate de potassium.....	106
II. Estimation de la constante de complexation du potassium avec les ions bitartrate	108
A. Principe	108
B. Complexe TH:K°.....	108
C. Calcul du produit de solubilité thermodynamique du KHT et de la sursaturation en tenant compte du complexe TH:K°	112
III. Conclusion.....	114
CHAPITRE 4. ETUDE DE LA NUCLEATION ET DE LA CROISSANCE DU BITARTRATE DE POTASSIUM A PARTIR DE VINS ET DE SOLUTIONS MODELES DE VINS : EFFETS DES POLYSACCHARIDES.....	115
I. Description des solutions et des additifs.....	115
A. Les vins	115
B. Les additifs.....	116
II. Dispositif expérimental	119

A. Montage.....	119
B. Protocole expérimental	121
III. Temps d'induction du bitartrate de potassium en l'absence de polysaccharide	123
A. Dans les vins et leurs solutions modèles.....	124
B. Dans les solutions hydroalcooliques synthétiques.....	124
C. Analyse des résultats de temps d'induction.....	126
1) Comparaison vins / solutions modèles	126
2) Influence de la sursaturation.....	128
3) Calcul de l'énergie spécifique de surface et de l'énergie de lisière	129
IV. Temps d'induction en présence d'additif.....	135
A. Dans les solutions hydroalcooliques synthétiques	135
1) Influence de la nature et de la concentration en additif	136
2) Influence de la sursaturation.....	145
B. Dans les vins.....	146
C. Calcul de l'énergie spécifique de surface et de l'énergie de lisière en présence de rhamnogalacturonane	148
D. Effet des rhamnogalacturonanes sur la cristallisation du bitartrate de potassium	151
V. Morphologie des cristaux de bitartrate de potassium en présence d'additifs.....	155
A. Obtention de cristaux de bitartrate de potassium	155
B. Morphologies expérimentales	156
1) Faciès cristallin du bitartrate de potassium	156
2) Modélisation des faces cristallines du KHT en solution hydroalcoolique.....	159
a) Principe.....	159
b) Structure superficielle des faces	159
C. Interprétation de l'effet des additifs	168
VI. Conclusion.....	169
CONCLUSION GENERALE	173

BIBLIOGRAPHIE	177
NOMENCLATURE	193
ANNEXE A. PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DES SOLUTIONS HYDROALCOOLIQUES	199
I. Constante diélectrique relative.....	199
II. Masse volumique	199
ANNEXE B. CALCUL DU RAPPORT DE SURSATURATION	201
I. Principe	201
II. Exemple de calcul.....	203
ANNEXE C. PREPARATION DES POLYSACCHARIDES DES VINS	205
ANNEXE D. CHAÎNE D'ACQUISITION ET DE TRAITEMENT DES DONNÉES	207
I. Schéma de montage	207
II. Programme d'acquisition	208
ANNEXE E. INDEXATION DES FACES CRISTALLINES	213
I. Indices de Miller.....	213
II. Identification des faces d'un cristal.....	214
ANNEXE F. PROJECTION STEREOGRAPHIQUE DES CRISTAUX DE BITARTRATE DE POTASSIUM	217

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 - Les différents états d'une solution.....	17
Figure 1.2 - Enthalpie libre de formation d'un essaim moléculaire en fonction du rayon de l'essaim.....	22
Figure 1.3. - Enthalpie libre de formation d'un essaim moléculaire en fonction du rayon. (d'après RANDOLPH et LARSON, 1988).....	24
Figure 1.4. - Variation de la vitesse de nucléation en fonction de la sursaturation (d'après BOISTELLE et ASTIER, 1988).....	26
Figure 1.5. - Définition de l'angle de contact θ	29
Figure 1.6. - Développement d'une spirale double générée par une dislocation-vis (d'après SANGWAL et RODRIGUEZ-CLEMENTE, 1991).....	37
Figure 1.7. - Croissance d'une face selon le mécanisme B+S. (d'après SANGWAL et RODRIGUEZ-CLEMENTE, 1991).....	38
Figure 1.8. - Mécanismes de croissance cristalline (d'après SANGWAL et RODRIGUEZ-CLEMENTE, 1991).....	41
Figure 1.9. - Temps d'induction (s) de CaCO_3 en fonction du rapport de sursaturation (d'après SÖHNEL et MULLIN, 1982).....	45
Figure 1.10. - Temps d'induction (s) de $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ à 15, 25 et 35 °C (d'après SÖHNEL et GARSIDE, 1992).....	45
Figure 1.11. - Influence de la concentration en PMA-PVS sur le temps d'induction du sulfate de barium (d'après VAN DER LEEDEN et coll. (1993)).....	52
Figure 2.1. - Evolution de la concentration de l'acide tartrique depuis le raisin vert jusqu'au vin	56
Figure 2.2. - Répartition des trois formes de l'acide tartrique en solution hydroalcoolique (12%Vol) pour des valeurs de pH comprises entre 2,8 et 4,2. ($T = 10^\circ\text{C}$, $I = 0,04 \text{ mol.l}^{-1}$).....	58
Figure 2.3. - Comparaison des corrélations du produit de solubilité thermodynamique du KHT de RATSIMBA (1990) et USSEGLIO-TOMASSET et coll. (1992).....	61
Figure 2.4. - Structure des principaux monosaccharides constituant les polysaccharides du vin.	70
Figure 2.5. - L'effet "colloïde protecteur" (d'après BRUGIRARD, 1979).	72
Figure 2.6. - Morphologies des cristaux de KHT en solution hydroalcoolique (d'après RODRIGUEZ-CLEMENTE et CORREA-GOROSPE, 1988).....	75

Figure 2.7. - Faciès cristallin du KHT dans une solution aqueuse sursaturée à 12%. (d'après SANGWAL et VEINTEMILLAS-VERDAGUER, 1994).	76
Figure 2.8. - Cristal de bitartrate de potassium obtenu à partir d'un vin rouge (d'après RODRIGUEZ-CLEMENTE et CORREA-GOROSPE, 1988).	77
Figure 2.9. - Influence de l'ajout d'acide gallique sur les vitesses de nucléation J et de croissance G du KHT (d'après TANAHASHI et coll., 1989).	80
Figure 2.10. - Influence de plusieurs traitements sur la cinétique de cristallisation du bitartrate de potassium (d'après MAUJEAN et coll., 1986).	83
Figure 2.11. - Traitement par stabulation.	85
Figure 2.12. - Extrait d'une chaîne de carboxyméthylcellulose de sodium (d'après WUCHERPFENNIG, 1984).	89
Figure 2.13. - Lecture de la température de saturation d'un vin.	93
Figure 2.14. - Mesure de la température de saturation, T_{sat} , d'un vin (d'après MAUJEAN et coll., 1985).	94
Figure 2.15. - Repérage de la température de saturation, T_{sat} , d'un vin par la méthode de l'ITV. (d'après RATSIMBA et GAILLARD, 1988).	95
Figure 3.1. - Montage expérimental pour la mesure du potassium libre.	99
Figure 3.2. - Force électromotrice mesurée, ΔE , en fonction de l'activité du potassium dans diverses solutions aqueuses de sels de potassium parfaitement dissociés. $T = 25^{\circ}\text{C}$.	102
Figure 3.3. - Force électromotrice mesurée, ΔE , en fonction de l'activité du potassium calculée dans une solution hydroalcoolique à 12%Vol de KCl. $T = 25^{\circ}\text{C}$.	103
Figure 3.4. - Evolution du potentiel de l'électrode sélective aux ions potassium et des différentes formes de l'acide tartrique en fonction du pH pour des solutions hydroalcooliques à 12%Vol de KHT et de KCl.	104
Figure 3.5. - Comparaison de plusieurs méthodes de calcul du coefficient d'activité moyen du KHT, $\gamma_{\pm, \text{KHT}}$, dans des solutions aqueuses de KHT. $T = 25^{\circ}\text{C}$.	109
Figure 3.6. - Comparaison de plusieurs méthodes de calcul du coefficient d'activité ionique du potassium, γ_{K^+} , dans des solutions aqueuses de KHT. $T = 25^{\circ}\text{C}$.	111
Figure 3.7. - Equilibres de dissociations pour plusieurs complexes, dont $\text{TH}:\text{K}^{\circ}$.	112
Figure 4.1. - Montage expérimental pour la mesure du temps d'induction.	120
Figure 4.2. - Différents types de bouchons du réacteur de 1 l.	121
Figure 4.3. - Evolution de la conductivité et de la température d'une solution au cours d'une expérience type de nucléation.	123
Figure 4.4. - Temps d'induction du KHT en fonction du rapport de sursaturation pour les vins et leurs solutions modèles.	127

Figure 4.5. - Influence de la sursaturation sur le temps d'induction du KHT.....	129
Figure 4.6. - Nuclei bidimensionnels et macromarches de croissance sur des cristaux de bitartrate de potassium en solution hydroalcoolique.....	130
Figure 4.7. - Cristal de bitartrate de potassium ayant grossi en solution hydroalcoolique à 12%Vol.	131
Figure 4.8. - Dépendance de $\ln(t_{ind})$ en fonction du logarithme de la sursaturation relative avec (S) ou sans (S') prise en compte du complexe TH:K°. Modèle $t_n \ll t_g$	131
Figure 4.9. - Dépendance du temps d'induction en fonction du rapport de sursaturation avec (S) ou sans (S') prise en compte du complexe TH:K° et pour plusieurs modèles. a) $t_n \gg t_g$, b) $t_n \approx t_g$, c) $t_n \ll t_g$	133
Figure 4.10. - Rapport des temps d'induction du KHT en présence de polysaccharide, $t_{ind,a}$, et sans polysaccharide, t_{ind} , en solution hydroalcoolique modèle en fonction de la concentration en polysaccharide, C_a	140
Figure 4.11. - Comparaison de l'effet des polysaccharides sur le temps d'induction dans un vin et dans une solution hydroalcoolique.....	147
Figure 4.12. - Dépendance du temps d'induction du KHT en fonction du rapport de sursaturation avec (S) ou sans (S') prise en compte du complexe TH:K°. Solution hydroalcoolique (12%Vol) en présence de RG-I ou de RG-II ₂	148
Figure 4.13. - Modélisation du rapport des temps d'induction du KHT en fonction de la concentration en RG-I et RG-II ₂ dans une solution hydroalcoolique (12%Vol). (S = 1,69 ; S' = 1,84 ; T = 11,5°C).....	152
Figure 4.14. - Vitesses théoriques de nucléation et de croissance avec (J_a , G_a) et sans (J , G) RG-I ou RG-II ₂ . Courbes calculées avec les paramètres du Tableau 4.10 et en tenant compte du complexe TH:K°.....	153
Figure 4.15. - Vitesses théoriques de nucléation et de croissance avec (J_a , G_a) et sans (J , G) RG-I ou RG-II ₂ . Courbes calculées avec les paramètres du Tableau 4.10 et sans tenir compte du complexe TH:K°.	153
Figure 4.16. - Photographies de cristaux de KHT en solution hydroalcoolique (T = 21°C, S = 1,18 ; S' = 1,23).	157
Figure 4.17. - Dessin de cristaux de KHT.	158
Figure 4.18. - Face (0 1 0) du KHT.....	161
Figure 4.19. - Face (0 1 1) du KHT.....	162
Figure 4.20. - Face (1 0 0) du KHT... ..	163
Figure 4.21. - Face (1 0 1) du KHT.....	164
Figure 4.22. - Face (1 1 1) du KHT.....	165
Figure 4.23. - Face (1 1 $\bar{1}$) du KHT.....	166

Figure 4.24. - Face (1 3 0) du KHT	167
Figure B.1. - Organigramme de résolution des équilibres en solution pour calculer le pH et le rapport de sursaturation.....	202
Figure D.1. - Schéma de montage du système d'acquisition numérique.....	207
Figure E.1. - Indexation de Miller de plans quelconques.....	214
Figure E.2. - Projection stéréographique type.....	215
Figure F.1. - Projection stéréographique de la morphologie de cristaux de KHT en solution hydroalcoolique	217
Figure F.2. - Projection stéréographique de la morphologie de cristaux de KHT en solution hydroalcoolique en présence, a) de RG-I, b) de MPlev-A, c) de CMC.....	218

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1. - Principales caractéristiques des modèles de la largeur de la zone métastable (d'après HIQUILY et coll., 1988)	42
Tableau 1.2. - Expressions des facteurs de forme (KASHCHIEV et coll., 1991)	46
Tableau 1.3. - Expressions du temps d'induction.....	48
Tableau 2.1. - Constantes de dissociation des principaux acides présents dans les vins.	66
Tableau 2.2. - Colloïdes présents dans les vins (BRUGIRARD, 1979).....	68
Tableau 2.3. - Evaluation du risque de cristallisation du bitartrate de potassium (RHEIN et NERADT, 1979).....	78
Tableau 3.1. - Potentiel mesuré et évaluation du potassium libre pour divers vins et solutions modèles hydroalcooliques	106
Tableau 3.2. - Force électromotrice en fonction de la molalité dans des solutions de bitartrate de potassium. T = 25°C.....	107
Tableau 3.3. - Coefficient d'activité ionique du potassium, γ_{K^+} , en fonction de la molalité dans des solutions de bitartrate de potassium. T = 25°C.....	110
Tableau 4.1. - Caractéristiques des vins étudiés.....	116
Tableau 4.2. - Composition chimique des polysaccharides du vin.	118
Tableau 4.3. - Temps d'induction mesurés pour des vins rouges et des vins liquoreux de la région de Bordeaux en l'absence d'additif.	125
Tableau 4.4. - Temps d'induction mesurés dans le réacteur de 250 ml pour une solution hydroalcoolique en l'absence de polysaccharide.	126
Tableau 4.5. - Energie spécifique de surface, γ^s , nombre de molécules d'un nucleus critique, i_{crit} , et énergie de lisière, κ , pour le KHT en solution hydroalcoolique à 11,5°C.....	132
Tableau 4.6. - Rapport des temps d'induction du KHT en présence de polysaccharide, $t_{ind,a}$, et sans polysaccharide, t_{ind} , dans une solution hydroalcoolique modèle : 12%Vol d'éthanol,	137
Tableau 4.7. - Temps d'induction du KHT mesurés en solutions hydroalcooliques en présence de RG-I ou de RG-II ₂	145
Tableau 4.8. - Rapport des temps d'induction du KHT en présence de polysaccharide, $t_{ind,a}$, et sans polysaccharide, t_{ind} , dans le vin rouge VR4. (S = 2,02 ; S' = 2,26 ; T = 11,5°C).....	146

Tableau 4.9. - Energie spécifique de surface, γ^s , nombre de molécules d'un nucleus critique, i_{crit} , et énergie de lisière, κ , pour le KHT en solution hydroalcoolique en présence de RG-I ou de RGII ₂	149
Tableau 4.10. - Paramètres de la loi de temps d'induction du KHT : théorie de la nucléation en présence d'additif.....	151
Tableau 4.11. - Taux de recouvrement de la surface, θ_0 , et des macromarches, θ_s , par adsorption des molécules de RG-I ou de RG-II ₂	154
Tableau 4.12. - Temps de croissance des cristaux de KHT.....	156
Tableau 4.13. - Faces cristallines présentes en présence de divers polyssacharides.....	157

INTRODUCTION

Malgré une abondante littérature, la cristallisation des sels tartriques, hydrogénotartrate de potassium et tartrate neutre de calcium, dans les vins est un phénomène chimique dont la compréhension n'est pas encore satisfaisante, au point de nécessiter de nouvelles investigations. La présence des sels tartriques dans les bouteilles a été observée depuis l'antiquité. Si ce dépôt n'altère en rien la qualité du vin, il rebute les consommateurs et entraîne un manque à gagner que les professionnels du vin acceptent difficilement. Les nombreuses recherches menées depuis plus d'un siècle pour étudier cette cristallisation n'ont abouti ni à un test fiable de stabilité des vins, ni à une méthode universelle de traitement des vins.

Les moûts de raisins sont riches en acide tartrique et en éléments alcalins tels que le calcium et le potassium. Lors de la fermentation alcoolique des moûts, l'augmentation du taux d'alcool volumique fait passer le vin dans un état métastable, à température ambiante, vis-à-vis de l'hydrogénotartrate de potassium et du tartrate de calcium. La cristallisation de ces sels est un phénomène lent et les cristaux de tartre peuvent se déposer peu à peu dans les cuves de fermentation, voire après plusieurs années de conservation en bouteille.

Si les conditions qui jouent sur la cristallisation des sels tartriques sont bien connues (degré d'alcool, température, force ionique, pH...), la prévision de la stabilité d'un vin à une température donnée est difficile, en particulier pour les vins rouges où la présence de matières colloïdales semble perturber la cristallisation de l'hydrogénotartrate de potassium. De plus, les procédés de stabilisation, tant chimiques que physiques, sont loin d'être suffisamment efficaces. Au risque de traiter des vins qui n'en ont pas besoin s'ajoute le risque de cristallisation avant la consommation.

Cette thèse a pour objectif d'apporter de nouvelles informations sur la stabilité tartrique du vin vis-à-vis de la cristallisation de l'hydrogénotartrate de potassium et de rechercher un inhibiteur ou un accélérateur de cette cristallisation parmi les polysaccharides qui constituent une fraction importante de la phase colloïdale du vin.

Le mémoire est divisé en quatre chapitres.

Le premier chapitre est consacré à une analyse bibliographique portant sur la thermodynamique et la cristallisation dans les solutions d'électrolytes qui nous intéressent. Nous présentons l'expression rigoureuse de la force motrice de la cristallisation qui fait intervenir les coefficients d'activité. Ils sont évalués à l'aide de lois semi-empiriques (loi de

DEBYE-HÜCKEL et modèle de PITZER) ou bien mesurés avec des électrodes sélectives aux ions. Nous illustrons par un exemple la méthode de mesure de coefficients d'activité à l'aide d'électrode sélective aux ions. Nous présentons également dans ce chapitre les mécanismes et les cinétiques de nucléation et de croissance en solution : théorie classique de la nucléation, ses défauts et les améliorations apportées par différents auteurs, nucléation secondaire, croissance et effet des additifs sur la nucléation et la croissance. Une partie est consacrée aux méthodes d'étude de la nucléation : mesures de la largeur de la zone métastable et du temps d'induction.

Le deuxième chapitre est consacré à une analyse bibliographique des travaux scientifiques qui concernent l'hydrogénotartrate de potassium. Nous présentons les sels tartriques, la description des constituants du vin, en particulier des colloïdes et les études sur la complexation des ions potassium et calcium dans les vins. Puis, nous faisons un examen critique des études relatives à la cristallisation de l'hydrogénotartrate de potassium, aux procédés de stabilisation physiques et chimiques des vins vis-à-vis des sels tartriques et enfin aux tests permettant d'évaluer la stabilité tartrique des vins.

Le troisième chapitre concerne une méthode d'évaluation du degré de complexation des ions potassium avec l'acide tartrique. Cette étude est basée sur la mesure de l'activité ionique du potassium à l'aide d'une électrode sélective au potassium, puis sur le calcul théorique de cette activité par la méthode de PITZER en prenant en compte l'ensemble des équilibres en solution. Le rapport de sursaturation est recalculé en tenant compte de la complexation des ions potassium.

Le quatrième chapitre présente une étude expérimentale et théorique de l'effet de polysaccharides et d'un polymère sur la nucléation et la croissance de l'hydrogénotartrate de potassium à partir de solutions hydroalcooliques et à partir de vins en effectuant des mesures de temps d'induction. Cette technique expérimentale reproduit le phénomène naturel d'apparition des cristaux dans les vins. Elle a permis de comparer l'aptitude de divers additifs à allonger ou à réduire la période de stabilité des solutions vis-à-vis de la cristallisation de l'hydrogénotartrate de potassium. Les résultats obtenus avec les rhamnogalacturonanes sont modélisés à l'aide du modèle de temps d'induction en présence d'additif. En outre, l'effet de la présence de mannoprotéines de levures, de rhamnogalacturonane I et de carboxyméthylcellulose en solution hydroalcoolique sur la morphologie des cristaux d'hydrogénotartrate de potassium est exposé dans la dernière section de ce chapitre. Nous présentons alors les particularités chimiques superficielles des faces cristallines identifiées dans le but d'aider à la compréhension des mécanismes d'interaction des additifs avec ces faces.

Diverses notions théoriques et résultats sont présentés en annexes : une méthode de calcul de la sursaturation et du pH des solutions étudiées, le système d'acquisition numérique élaboré pour la mesure du temps d'induction et les projections stéréographiques des cristaux d'hydrogénotartrate de potassium obtenus.

Dans la suite de ce mémoire nous utiliserons le terme usuel de bitartrate de potassium en lieu et place de celui d'hydrogénotartrate de potassium.

CHAPITRE 1. THERMODYNAMIQUE ET CRISTALLISATION DANS LES SOLUTIONS D'ELECTROLYTES : ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE

Ce chapitre présente d'abord quelques notions théoriques concernant les équilibres liquide-solide dans les solutions d'électrolytes (section I) : potentiel chimique, activité et coefficient d'activité. Nous mentionnons également comment obtenir la valeur des coefficients d'activité moyens, que ce soit par des lois semi-empiriques ou par la mesure. Enfin, nous définissons la solubilité d'un sel d'électrolyte. Dans un deuxième temps (section II), nous décrivons les phénomènes de nucléation primaire et secondaire en solution. Pour cela, il faut introduire la force motrice de la cristallisation. La section III présente les différents mécanismes de la croissance cristalline. La section IV évoque les techniques d'études expérimentales de la nucléation : mesures du sous-refroidissement limite et du temps d'induction. Enfin, la section V porte sur l'effet des additifs sur la cristallisation, et en particulier sur le temps d'induction.

I. Thermodynamique des solutions d'électrolytes

Nous nous intéressons au cas d'électrolytes complètement dissociés en solution.

A. Equilibre liquide-solide et potentiel chimique

Dans une solution saturée en espèce $M_{v+}A_{v-}$, la phase solide est en équilibre avec la solution qui contient les ions M^{z+} et A^{z-} . L'équilibre de dissociation de $M_{v+}A_{v-}$ en solution s'écrit :



où v_+ et v_- nombre d'ions positifs et négatifs,
 z_+ et z_- charge des ions positifs et négatifs.

La condition d'équilibre liquide-solide s'exprime par l'égalité des potentiels chimiques (DENBIGH, 1981) :

$$v_+ \mu_+ + v_- \mu_- = \mu_s \quad (1.2)$$

où μ_i potentiel chimique,

+, -, s indices se rapportant respectivement aux ions positifs, négatifs et au solide.

Une solution est idéale si le potentiel chimique μ_i de tout constituant i de la solution est lié à sa fraction molaire x_i par la relation :

$$\mu_i = \mu_i^A + RT \ln x_i \quad (1.3)$$

où R constante des gaz parfaits,

T température absolue,

μ_i^A potentiel chimique standard dans l'échelle des fractions molaires. Il est uniquement fonction de la température, T, et de la pression, P.

Dans une solution réelle, le potentiel chimique d'un constituant i est lié à sa fraction molaire par une relation similaire à l'équation (1.3) p.6 mais faisant intervenir un coefficient γ_{xi} qui traduit l'écart à l'idéalité :

$$\mu_i = \mu_i^A + RT \ln (\gamma_{xi} x_i) \quad (1.4)$$

où γ_{xi} coefficient d'activité de l'espèce i dans l'échelle des fractions molaires.

Si l'utilisation des fractions molaires est nécessaire pour définir l'idéalité d'une solution (DENBIGH, 1981), elle n'est pas adaptée au cas des électrolytes et on utilisera l'échelle des molalités, m (mol.kg⁻¹ de solvant), préconisée par MULLIN et SÖHNEL (1977). La molalité a l'avantage par rapport à la fraction molaire de ne pas nécessiter de connaître la masse molaire du solvant. De plus, elle est indépendante de la température, contrairement à la molarité C (mol.l⁻¹ de solution) qui fait intervenir la masse volumique de la solution.

Dans l'échelle des molalités, le potentiel chimique s'écrit :

$$\mu_i = \mu_i^\nabla + RT \ln (\gamma_{mi} m_i) \quad (1.5)$$

où μ_i^∇ potentiel chimique standard dans l'échelle des molalités.

Pour définir complètement le coefficient d'activité, il faut encore préciser dans quelles conditions il devient égal à l'unité. Dans le cas des électrolytes, il est courant de poser (DENBIGH, 1981) :

$$\text{pour le solvant, } \gamma_{x0} \rightarrow 1 \text{ quand } x_0 \rightarrow 1 \quad (1.6)$$

$$\text{pour le soluté, } \gamma_{mi} \rightarrow 1 \text{ quand } m_i \rightarrow 0 \quad (1.7)$$

où 0 indice faisant référence au solvant.

En d'autres termes, les coefficients d'activité sont égaux à 1 pour les solutés à dilution infinie et pour le solvant lorsque la solution est du solvant pur.

L'introduction des définitions des potentiels chimiques dans la condition d'équilibre liquide-solide (équation (1.2) p.6) donne

$$v_+ \mu_+^\nabla + v_- \mu_-^\nabla + RT (v_+ \ln (\gamma_{m+} \mu_+) + v_- \ln (\gamma_{m-} \mu_-)) = \mu_s \quad (1.8)$$

Posons :

$$v = v_+ + v_- \quad (1.9)$$

et $\gamma_{m\pm}^v = \gamma_{m+}^{v+} \gamma_{m-}^{v-} \quad (1.10)$

où v nombre de molécules constituant le sel $M_{v+}A_{v-}$,

$\gamma_{m\pm}$ coefficient d'activité moyen dans l'échelle des molalités.

γ_{m+}, γ_{m-} coefficients d'activité ioniques

l'équation (1.8) p.7 s'écrit alors :

$$v_+ \mu_+^\nabla + v_- \mu_-^\nabla + RT \ln (\gamma_{m\pm}^v m_+^{v+} m_-^{v-}) = \mu_s \quad (1.11)$$

Posons de plus :

$$K_{ST} = \gamma_{m\pm}^v m_+^{v+} m_-^{v-} \quad (1.12)$$

K_{ST} est le produit de solubilité thermodynamique de l'espèce $M_{v+}A_{v-}$. Il est intéressant de remarquer que puisque les potentiels chimiques ne sont fonction que de T et de P, K_{ST} est aussi uniquement fonction de ces deux variables.

Pour éviter d'alourdir l'écriture des équations, nous omettrons désormais de noter l'indice m ou x des coefficients d'activité qui précise l'échelle de référence choisie. Nous choisissons de travailler dans l'échelle des molalités.

En toute rigueur, l'équilibre (1.1) p.5 doit faire intervenir les molécules de solvant (LEWIS et RANDALL, 1961 ; MULLIN, 1993). Dans l'eau, on a :



Le produit de solubilité thermodynamique est alors défini par la relation :

$$K_{ST} = \gamma_{\pm}^v m_+^{v+} m_-^{v-} a_{H_2O}^\lambda \quad (1.14)$$

L'activité du solvant dans une solution électrolytique contenant peu de soluté est égale en première approximation à l'unité. Dans ce cas, a_{H_2O} peut être négligé dans l'équation (1.14) qui devient identique à l'équation (1.12).

B. Activité

1) Définition

Dans l'échelle des molalités, l'activité d'une espèce i , a_i , est égale au produit du coefficient d'activité, γ_i , et de la molalité, m_i :

$$a_i = \gamma_i m_i \quad (1.15)$$

Si on introduit cette définition dans l'équation (1.12) p.7, le produit de solubilité thermodynamique s'écrit :

$$K_{ST} = a_{+}^{\nu_{+}} a_{-}^{\nu_{-}} \quad (1.16)$$

2) Evaluation du coefficient d'activité

Dans les équations précédentes, nous avons introduit le coefficient d'activité ionique et le coefficient d'activité moyen. Ils traduisent l'écart à l'idéalité d'une solution à cause de l'existence d'interactions entre les constituants de la solution. Aux interactions de faible portée (de type Van der Waals) qui concernent les particules dans le voisinage immédiat de l'ion, s'ajoute la force d'attraction entre ions qui agit à des distances beaucoup plus importantes. De surcroît les ions interagissent avec les molécules de solvant. Plus la solution est concentrée en électrolyte, moins ces interactions peuvent être négligées.

Après la publication par Arrhénius en 1887 de la théorie de la dissociation électrolytique d'un sel en ions, il faudra attendre le début du XX^{ème} siècle pour que des scientifiques, tels que DEBYE et HÜCKEL, proposent des expressions permettant d'évaluer la valeur des coefficients d'activité dans les solutions d'électrolytes. Plusieurs auteurs ont fait la synthèse de ces travaux : LEWIS et RANDALL, (1961) et ZEMAÏTIS et coll. (1986).

a) Loi de DEBYE-HÜCKEL

P. DEBYE et E. HÜCKEL ont développé une théorie de l'attraction entre les ions qui leur a permis d'établir une relation semi-empirique tenant compte des interactions à longue distance entre les ions (attraction coulombienne) et décrivant correctement la valeur du coefficient d'activité moyen en solution peu concentrée. Cette relation est appelée loi limite de DEBYE-HÜCKEL (ZEMAÏTIS et coll., 1986). Dans l'échelle des molalités, elle s'écrit :

$$\log_{10} \gamma_{\pm} = - A_{DH} z_+ |z_-| \sqrt{I} \quad (1.17)$$

avec $I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2$ (1.18)

$$A_{DH} = \frac{1}{4\pi \ln 10} \left(\frac{e}{\sqrt{\epsilon k_B T}} \right)^3 \sqrt{\frac{\rho_0 N_A}{2}} \quad (1.19)$$

où I force ionique de la solution,
 N_A nombre d'Avogadro ($= 6,022136 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$),
 k_B constante de Boltzmann ($= 1,380658 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$),
 e charge de l'électron ($= 1,602177 \cdot 10^{-19} \text{ C}$),
 ϵ constante diélectrique du solvant ($\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$),
 ϵ_r constante diélectrique relative du solvant,
 ϵ_0 permittivité du vide ($= 8,85418710^{-12} \text{ F.m}^{-1}$),
 ρ_0 densité du solvant (kg.m^{-3}).

Pour les électrolytes parfaitement dissociés et en solution très peu concentrée, la loi limite assimile les ions à des charges ponctuelles car les distances entre les ions sont alors très supérieures aux rayons des ions. L'équation (1.17) s'utilise pour des solutions dont la force ionique est inférieure à $0,001 \text{ mol.kg}^{-1}$. Elle permet néanmoins de vérifier qu'un sel est parfaitement dissocié : si ce n'est pas le cas, le coefficient d'activité moyen du sel ne suit pas la loi limite de DEBYE-HÜCKEL aux faibles molalités (LEWIS et RANDALL, 1961).

Les ions ne peuvent pas s'approcher infiniment les uns des autres. Afin de prendre en compte ce phénomène, DEBYE et HÜCKEL ont introduit dans leur expression un facteur, α , qui représente la distance la plus courte à laquelle l'anion, non hydraté, peut s'approcher du cation central hydraté (STOKES et ROBINSON, 1948 ; LEWIS et RANDALL, 1961). Les interactions ion-ion et ion-solvant sont prises en compte par l'adjonction d'un nouveau paramètre, C_{DH} , qui traduit la réduction de la valeur de la constante diélectrique au fur et à mesure que la solution est plus concentrée. Dans l'échelle des molalités, la loi étendue de DEBYE-HÜCKEL s'écrit :

$$\log_{10} \gamma_{\pm} = - A_{DH} z_+ |z_-| \frac{\sqrt{I}}{1 + B_{DH} \alpha \sqrt{I}} + C_{DH} I \quad (1.20)$$

avec $B_{DH} = \sqrt{\frac{2 e^2 N_A \rho_0}{\epsilon k_B T}}$ (1.21)

et α distance la plus courte d'approche du cation hydraté (Å) (4 Å pour le cation potassium et 5 Å pour l'ion hydrogène)
 C_{DH} constante ($= 0,055$)

La loi étendue de DEBYE-HÜCKEL est valable pour des valeurs de la force ionique inférieures à 0,1 mol.kg.⁻¹ et s'applique aux sels parfaitement dissociés. $\gamma_{\pm} = 0,780$ pour un électrolyte 1-1 en solution aqueuse à 25°C où la force ionique est égale à 0,1 mol.kg.⁻¹.

Dans le cas de solvants constitués d'un mélange de composés dipolaires, la densité du mélange, ρ_0 , peut être estimée par des relations empiriques (REID et coll., 1987). La constante diélectrique relative, ϵ_r , permet de caractériser le solvant (RENON, 1986). Elle peut être évaluée à partir des travaux de DECROOCQ (1964). Selon cet auteur, ϵ_r varie linéairement en fonction des fractions en volume des différents constituants du mélange :

$$\epsilon_r = \sum_i \epsilon_{ri} Y_i \quad (1.22)$$

où ϵ_{ri} constante diélectrique relative du composé i,
 Y_i fraction volumique du composé i.

Elle est valable pour des composés possédant des constantes diélectriques supérieures à 5. Pour un mélange à 25°C constitué de 89,8%vol eau ($\epsilon_r=78,54$) 10%vol éthanol ($\epsilon_r=24,3$) et 0,2 %vol glycérol ($\epsilon_r=42,5$) la constante diélectrique relative est égale à 73,04.

b) Modèle de PITZER

Le modèle de PITZER est une méthode très répandue pour le calcul des coefficients d'activité des électrolytes en solution aqueuse (PITZER, 1991) et dans les autres solvants (KOH et coll., 1985 ; YANG et PITZER, 1989). Elle est basée sur un développement de la loi de DEBYE-HÜCKEL auquel sont ajoutés des termes rendant compte de la dépendance des forces d'interaction à courte distance à la force ionique. Si ses capacités d'interpolation sont remarquables grâce aux valeurs des paramètres disponibles dans la littérature pour de très nombreuses solutions d'électrolytes (KIM et FREDERICK, 1988 ; PITZER, 1991), ses capacités d'extrapolation sont médiocres.

Le formalisme de la méthode de PITZER est beaucoup plus lourd que celui de la loi de DEBYE-HÜCKEL, notamment pour les coefficients d'activité ioniques (ZEMAÏTIS et coll, 1986 ; PITZER, 1991). Nous détaillons uniquement l'équation donnant le coefficient d'activité moyen $\gamma_{\pm}$ d'un sel $M_{v+} X_{v-}$:

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{z_+ |z_-|}{2} f^{\gamma} + m \left[\frac{2 v_+ v_-}{v} \right] B_{\pm}^{\gamma} + m^2 \left[\frac{2 (v_+ v_-)^{1,5}}{v} \right] C_{\pm}^{\gamma} \quad (1.23)$$

$$\text{avec } f^{\gamma} = - \frac{\ln 10}{3} A_{DH} \left[\frac{\sqrt{I}}{1 + b \sqrt{I}} + \frac{2}{b} \ln(1 + b \sqrt{I}) \right] \quad (1.24)$$

où $b = 1,2$

$$B_{\pm}^{\gamma} = 2 \beta_0 + \frac{2 \beta_1}{\alpha_1^2 I} \{1 - (1 + \alpha_1 \sqrt{I} - 0,5 \alpha_1^2 I) \exp(-\alpha_1 \sqrt{I})\} \\ + \frac{2 \beta_2}{\alpha_2^2 I} \{1 - (1 + \alpha_2 \sqrt{I} - 0,5 \alpha_2^2 I) \exp(-\alpha_2 \sqrt{I})\} \quad (1.25)$$

$$C_{\pm}^{\gamma} = \frac{3}{2} C^{\phi} \quad (1.26)$$

où $\alpha_1 = 2,0$ et $\alpha_2 = 12,0$ pour un électrolyte contenant un ion monovalent (1-1 ; 2-1 ; 1-2. ; 3-1 ; etc....) ; $\alpha_1 = 1,4$ et $\alpha_2 = 12,0$ pour les autres électrolytes (2-2, 3-2, etc....),

β_0 , β_1 , β_2 et C^{ϕ} sont les paramètres de PITZER, obtenus à partir du lissage de données expérimentales de coefficients d'activité dans des solutions monoélectrolytiques. Les β_i décrivent les interactions à courtes distances entre les ions. C^{ϕ} représente les interactions entre trois ions différents. β_2 est habituellement nul pour les électrolytes contenant un ion monovalent. S'il n'est pas nul, le coefficient d'activité moyen du sel est inférieur à celui prédit par la loi limite de DEBYE HÜCKEL, signe d'une association entre les ions (HARVIE et coll., 1984).

Les équations du modèle de PITZER peuvent inclure d'autres paramètres représentant les interactions dans les solutions contenant plusieurs électrolytes. Le modèle complet de PITZER est largement décrit dans la littérature (HARVIE et coll., 1984 ; ZEMAITIS et coll., 1986 ; PITZER, 1991).

c) Convention de MacInnes

L'évaluation du coefficient d'activité ionique γ_i est possible grâce à des méthodes comme celle de PITZER. Cependant, γ_i ne peut pas être mesuré puisqu'on ne peut jamais trouver en solution un ion esseulé sans d'autres ions de charge opposée qui neutralisent sa charge. Il est donc nécessaire de faire des hypothèses. En particulier, il existe la convention de MacInnes selon laquelle le coefficient d'activité de l'ion Cl^- dans une solution est égal au coefficient d'activité moyen de KCl dans une solution de même force ionique et de même solvant (HARVIE et coll., 1984 ; DENBIGH, 1981). On définit alors n'importe quel coefficient d'activité ionique par rapport à cette convention en le multipliant par le rapport de γ_{Cl^-} et de $\gamma_{\pm, \text{KCl}}$ calculés à la même force ionique que dans la solution considérée.

$$\gamma_{i, \text{corrigé}} = \gamma_i \frac{\gamma_{\text{Cl}^-}}{\gamma_{\pm, \text{KCl}}} \quad (1.27)$$

C. Notions d'électrochimie appliquées à la mesure du coefficient d'activité moyen

La mesure expérimentale des coefficients d'activité moyens est réalisée principalement par deux techniques : (i) la mesure isopiétique et (ii) l'utilisation d'électrodes sélectives aux ions.

(i) La mesure isopiétique repose sur la mesure de la tension de vapeur du solvant dans la phase gaz en équilibre avec deux solutions, une solution de référence et la solution à étudier. La loi de Gibbs, qui relie l'activité du solvant déduite de la tension de vapeur aux activités des solutés, permet alors de calculer ces dernières et donc d'obtenir la valeur des coefficients d'activité moyens des solutés dans la solution à analyser. Très délicate à mettre en œuvre, cette technique est utilisée pour des molalités supérieures à $0,1 \text{ mol.kg}^{-1}$. Nous invitons le lecteur intéressé à se reporter au livre de PITZER (1991).

(ii) L'utilisation d'électrodes sélectives à l'anion et au cation du sel étudié permet d'obtenir la valeur du coefficient d'activité moyen du sel. Cette technique est généralement limitée aux solutions de molalité inférieure à 1 mol.kg^{-1} . Elle repose sur l'existence d'une relation de proportionnalité entre la force électromotrice de la chaîne d'électrode et le coefficient d'activité moyen du sel considéré.

La technique de mesure à l'aide d'électrodes sélectives s'avère la plus appropriée pour les solutions d'électrolytes peu concentrées. Nous avons choisi d'approfondir cette méthode en présentant d'abord quelques notions d'électrochimie, puis en l'illustrant à partir d'un exemple pris dans la littérature.

1) Potentiel électrochimique

L'électrochimie s'intéresse aux processus et aux facteurs qui influencent le transport de charges à travers l'interface entre deux phases distinctes chimiquement. Le plus souvent, l'une des deux phases est un électrolyte dans lequel les charges sont transportées par le mouvement des ions et l'autre est un autre électrolyte ou une électrode (BARD et FAULKNER, 1983).

Le potentiel électrochimique d'une espèce i dans une phase α est défini par l'équation suivante :

$$\bar{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + z_i F \Phi^\alpha \quad (1.28)$$

où μ_i^α potentiel chimique de i dans la phase α ,
 Φ^α potentiel local (constant en tout point d'une phase conductrice),
 F constante de Faraday (= 96484,6 C),
 z_i charge de l'espèce i .

Le potentiel électrochimique possède les propriétés suivantes :

1. Pour les espèces non chargées : $\bar{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha$
2. Pour toute phase pure (exemple, l'argent métal, AgCl, l'hydrogène), l'activité est égale à 1 et donc $\bar{\mu}_i^\alpha = \mu_i^{\nabla\alpha}$
3. Pour les électrons dans un métal, leur concentration variant très peu, le terme d'activité peut être négligé et $\bar{\mu}_i^\alpha = \mu_i^{\nabla\alpha} - F \Phi^\alpha$.
4. Pour toute espèce i présente dans les deux phases α et β en équilibre : $\bar{\mu}_i^\alpha = \bar{\mu}_i^\beta$.

2) Mesure de coefficients d'activité moyens à l'aide d'électrodes sélectives aux ions

Etablissons la relation de proportionnalité entre le coefficient d'activité moyen et la force électromotrice de la chaîne d'électrode sur un cas donné.

BATES et coll. (1983) ont mesuré les coefficients d'activité moyen de MNO_3 , M^+ étant un cation monovalent. Ils utilisent les deux chaînes d'électrodes suivantes :

$$\text{Ag, AgCl/KCl (0,1 mol.l}^{-1}\text{) // MNO}_3 \text{ (m) / MNO}_3 \text{ (m) / M}^+\text{-ISE} \quad (1.29)$$

$$\text{Ag, AgCl/KCl (0,1 mol.l}^{-1}\text{) // MNO}_3 \text{ (m) / MNO}_3 \text{ (m) / NO}_3^-\text{-ISE} \quad (1.30)$$

où Ag, AgCl/KCl (0,1 mol.l⁻¹) est une électrode de référence à double jonction constituée d'un premier compartiment dans lequel un filament d'argent plonge dans une solution d'AgCl saturée et d'un deuxième compartiment, rempli d'une solution de KCl à 0,1 mol.l⁻¹, contenant la solution de MNO_3 de molalité m .

$\text{M}^+\text{-ISE}$ et $\text{NO}_3^-\text{-ISE}$ sont des électrodes sélectives respectivement aux ions M^+ et NO_3^- (Ion Selective Electrode en anglais).

" / " représente la frontière entre deux phases,

" , " sépare deux composants d'une même phase,

"// " représente la frontière entre deux phases dont la différence de potentiel, appelée potentiel de jonction, E_J , est considérée comme une composante non négligeable de la force électromotrice globale de la cellule.

La présence du deuxième compartiment rempli de KCl (0,1 mol.l⁻¹) permet de minimiser le potentiel de jonction liquide qui existerait si le compartiment d'AgCl était directement en contact avec la solution de MNO₃. Dans ce cas, AgCl et MNO₃ étant deux électrolytes différents, il y aurait transfert de matière jusqu'à ce que la composition des deux électrolytes soit la même. Comme la mobilité des ions est différente, il se crée une différence de potentiel entre les deux côtés de l'interface que l'on appelle potentiel de jonction liquide, E_J . En règle générale, il existe un potentiel de jonction liquide entre deux solutions d'électrolyte identiques mais de concentrations différentes, entre deux électrolytes différents mais ayant un ion commun ou bien entre deux solutions d'électrolyte différentes et de concentrations différentes. Pour obtenir un potentiel de jonction faible on intercale un autre électrolyte, de concentration élevée et dont l'anion et le cation ont une mobilité voisine, par exemple KCl (BARD et FAULKNER, 1983). Néanmoins, il est possible d'observer des variations possibles de E_J de l'ordre de 1 à 2 mV.

Ecrivons la réaction mise en jeux à l'électrode de référence :



L'égalité des potentiels électrochimiques se traduit par :

$$\mu_{\text{AgCl}}^{\nabla, \alpha} + (\mu_e^{\nabla, \alpha} - F \Phi^\alpha) = \mu_{\text{Ag}}^{\nabla, \beta} + (\mu_{\text{Cl}}^{\nabla, \beta} + RT \ln (a_{\text{Cl}^-}^\beta) - F \Phi^\beta) \quad (1.32)$$

En réorganisant les termes, on obtient une expression qui traduit la loi de Nernst (ROBINSON et STOKES, 1970 ; BARD et FAULKNER, 1983) :

$$E_{\text{réf}} = E_{\text{Ag, AgCl/Cl}^-}^\circ - \frac{RT}{F} \ln (a_{\text{Cl}^-}^{\text{KCl (0,1 mol.l}^{-1})}) \quad (1.33)$$

avec $E_{\text{réf}} = \Phi^\beta - \Phi^\alpha$, la force électromotrice de l'électrode de référence où la phase β est la solution de KCl (0,1 mol.l⁻¹).

$E_{\text{Ag, AgCl/Cl}^-}^\circ = \frac{-1}{F} (\mu_{\text{Ag}}^{\nabla, \beta} + \mu_{\text{Cl}}^{\nabla, \beta} - \mu_e^{\nabla, \alpha} - \mu_{\text{AgCl}}^{\nabla, \alpha})$, le potentiel standard de la cellule Ag, AgCl/Cl⁻. Il est égal à 0,2223 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène qui sert de référence (ROBINSON et STOKES, 1970 ; BATES et FAULKNER, 1983).

En supposant que l'activité de l'ion chlorure dans une solution de KCl à 0,1 mol.l⁻¹ est égale à l'activité moyenne du sel KCl, soit 0,07813 mol.kg⁻¹ (LOBO, 1989), on obtient $E_{réf} = 0,2878 \text{ V}$.

Les réactions qui se produisent aux électrodes sélectives M⁺-ISE et NO₃⁻-ISE définissent deux forces électromotrices, E_M et E_{NO_3} , qui répondent à la loi de Nernst. Elles s'écrivent :

$$E_M = E_M^\circ + S_1 \ln(a_M) - E_{réf} + E_J \quad (1.34)$$

$$E_{NO_3} = E_{NO_3}^\circ - S_2 \ln(a_{NO_3}) - E_{réf} + E_J \quad (1.35)$$

où S_1, S_2 constantes à déterminer par un lissage des points expérimentaux.
 $E_{NO_3}^\circ, E_M^\circ$ potentiels standards des électrodes sélectives M⁺-ISE et NO₃⁻-ISE.

Le potentiel de jonction, E_J , entre les solutions de KCl et de MNO₃ se calcule à partir de l'équation de Henderson (BARD et FAULKNER, 1983), connaissant la mobilité et la concentration de chacun des ions. Dans le cas présent, l'association des deux chaînes d'électrodes permet de s'affranchir du potentiel de jonction E_J et du potentiel de référence :

$$M^+-ISE/MNO_3(m)/NO_3^--ISE \quad (1.36)$$

$$\text{et } E_{MNO_3} = E_{NO_3} - E_M = [E_{NO_3}^\circ - E_M^\circ] - (S_1 + S_2) [\ln(m) + \ln(\gamma_{\pm})] \quad (1.37)$$

Le coefficient d'activité moyen, $\gamma_{\pm}$, du sel MNO₃ est alors égal à :

$$\gamma_{\pm} = - \left[\frac{E_{MNO_3} - (E_{NO_3}^\circ - E_M^\circ)}{S_1 + S_2} \right] - \ln m \quad (1.38)$$

D. Solubilité

La solubilité d'un sel M_v⁺A_v⁻ dans une solution à une température donnée est la concentration maximale de ce sel que l'on peut obtenir par dissolution dans la solution à la température considérée. La solution obtenue est alors dite saturée ou à saturation. La solubilité est notée C* (mol.l⁻¹ de solution) ou m* (mol.kg⁻¹ de solvant). Alors que le produit de solubilité K_{ST} défini précédemment (équation (1.12) p.7) ne dépend que de la température et de la pression, la solubilité dépend de la présence d'autres solutés dans la solution.

Si les ions M^{z+} et A^{z-} sont en quantité stœchiométrique, il existe alors la relation suivante entre la solubilité m* et le produit de solubilité K_{ST} (MULLIN, 1993) :

$$m^* = \frac{m_+}{\nu_+} = \frac{m_-}{\nu_-} = \left(\frac{K_{ST}}{\gamma_{\pm}^{\nu} \nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-}} \right)^{\frac{1}{\nu}} \quad (1.39)$$

Lorsque les ions M^{z+} et A^{z-} ne sont pas en quantité stœchiométrique, il n'existe pas de relation simple entre m^* et K_{ST} .

La présence en solution d'autres solutés modifie la solubilité du sel en affectant la molalité des ions ou les coefficients d'activité via la force ionique (MULLIN, 1993). Deux situations peuvent se présenter :

- i. Ajout d'un soluté ayant un ion commun (par exemple M^{z+}). Il faut distinguer le cas d'un ajout en faible quantité de celui d'un ajout important d'ion commun. Dans le premier cas, on peut raisonnablement supposer que le coefficient d'activité moyen $\gamma_{\pm}$ varie peu. D'après l'équation (1.12), m_+ augmente, K_{ST} reste constant (ne dépend que de T et de P), donc m_- diminue. Il en résulte une réduction de la solubilité du sel. Cet effet s'appelle le "salting out". Dans le deuxième cas, l'introduction de l'ion commun provoque une augmentation de la force ionique et donc une diminution de $\gamma_{\pm}$ d'après les lois empiriques de coefficient d'activité, de type DEBYE-HÜCKEL. Toujours d'après l'équation (1.12) p.7, si m_+ augmente, $\gamma_{\pm}$ diminue et comme K_{ST} reste constant, m_- et donc la solubilité peut soit croître soit décroître.
- ii. Ajout d'un soluté sans ion commun avec le sel : il y a généralement augmentation de la solubilité du sel puisque le coefficient d'activité $\gamma_{\pm}$ diminue lorsque la force ionique augmente.

La mesure de la solubilité se fait généralement par dissolution du sel dans le solvant pur. La technique est simple mais demande un soin particulier pour atteindre l'équilibre de dissolution à température constante et évaluer la quantité de sel dissout (MULLIN, 1993).

En conclusion, dans les solutions où les ions constitutifs du sel sont en quantité stœchiométrique, on peut utiliser m^* ou le produit de solubilité K_{ST} pour caractériser l'état de la solution saturée en sel. Dans l'étude des solutions complexes qui contiennent plusieurs solutés, il est préférable d'utiliser K_{ST} qui, contrairement à la solubilité m^* , présente l'avantage de ne pas être dépendant de la composition en soluté. K_{ST} sert également à définir l'état d'une solution sursaturée comme nous allons le voir à présent.

II. Nucléation

Dans cette section, nous définissons la force motrice de la cristallisation puis nous présentons les différents mécanismes de la nucléation (nucléation primaire homogène, nucléation primaire hétérogène et nucléation secondaire). L'accent est surtout mis sur la nucléation primaire homogène pour laquelle nous exposons la théorie de façon approfondie.

A. La force motrice de la cristallisation

1) Définition

Considérons une solution saturée à une température T . Il est possible d'obtenir une concentration supérieure à la solubilité en sursaturant la solution, soit par refroidissement, soit par évaporation de solvant, soit par ajout d'un composé qui fait diminuer la solubilité du soluté. L'écart entre la concentration et la solubilité m^* s'appelle la sursaturation. Les différents états d'une solution sont représentés sur la Figure 1.1 dans le plan concentration-température. On distingue trois zones :

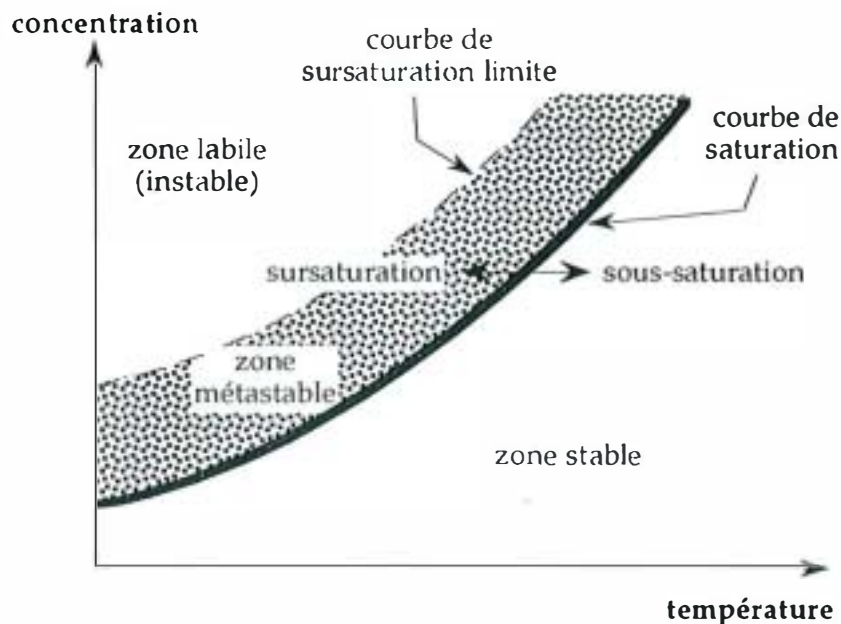


Figure 1.1. - Les différents états d'une solution

1 - zone stable. La solution est sous-saturée. Tout cristal en suspension se dissout.

2 - zone métastable. La solution est sursaturée mais la probabilité d'apparition spontanée des cristaux (nucléation) est très faible. Par contre, des cristaux présents dans la solution grossissent.

3 - zone labile ou instable. Au delà d'une sursaturation dite limite, il y a cristallisation spontanée et croissance des cristaux jusqu'à ce que la solution redevienne juste saturée. Ce processus peut être très long car la vitesse de croissance diminue au fur et à mesure que les cristaux grossissent. La sursaturation limite n'est pas une constante physique mais dépend de nombreux facteurs, notamment de "l'histoire" de la solution (NYVLT, 1984).

La force motrice de la cristallisation, ϕ , est définie comme la différence entre les potentiels chimiques de la substance à cristalliser dans la solution sursaturée (état 1) et dans la solution saturée (état 2).

$$\phi = -\Delta\mu = \mu_1 - \mu_2 \quad (1.40)$$

On peut relier ϕ aux activités de l'électrolyte :

$$\phi = -\Delta\mu = \nu k_B T \ln \left(\frac{a_+^{\nu+} a_-^{\nu-}}{a_+^{*\nu+} a_-^{*\nu-}} \right)^{\frac{1}{\nu}} \quad (1.41)$$

où a_+^* , a_-^* , a_+ et a_- représentent respectivement les activités des ions positifs et négatifs constitutifs d'un électrolyte $M_{\nu+}A_{\nu-}$ dans la solution saturée et dans la solution sursaturée.

A partir de cette relation, la sursaturation peut être exprimée de trois façons différentes dans le cas d'un électrolyte $M_{\nu+}A_{\nu-}$:

- le rapport de sursaturation S :

$$S = \left(\frac{a_+^{\nu+} a_-^{\nu-}}{a_+^{*\nu+} a_-^{*\nu-}} \right)^{\frac{1}{\nu}} = \left(\frac{a_+^{\nu+} a_-^{\nu-}}{K_{ST}} \right)^{\frac{1}{\nu}} \quad (1.42)$$

- la sursaturation absolue ΔC :

$$\Delta C = \left(a_+^{\nu+} a_-^{\nu-} \right)^{1/\nu} - \left(K_{ST} \right)^{1/\nu} \quad (1.43)$$

- le degré de sursaturation σ :

$$\sigma = \Delta C - 1 = \frac{\left(a_+^{\nu+} a_-^{\nu-} \right)^{1/\nu} - \left(K_{ST} \right)^{1/\nu}}{\left(K_{ST} \right)^{1/\nu}} \quad (1.44)$$

Dans ces expressions, l'exposant * symbolise la solution saturée.

La valeur numérique de la sursaturation dépend des unités choisies pour exprimer les concentrations : molarité, molalité ou fraction molaire (MULLIN et SÖHNEL, 1977). Comme nous l'avons déjà dit, il est préférable de travailler avec les molalités (MULLIN et SÖHNEL, 1977). On constate que ΔC varie considérablement sur une plage de molalité importante, ce qui n'est pas le cas de S et de σ qui seront donc utilisés préférentiellement (NIELSEN, 1979 ; MULLIN, 1993).

La force motrice peut s'exprimer en fonction du rapport de sursaturation ou du degré de sursaturation :

$$\phi = \nu k_B T \ln S = \nu k_B T \ln (\sigma - 1) \quad (1.45)$$

ϕ tend vers $\nu k_B T \sigma$ lorsque la sursaturation est très faible.

Dans le cas où la solution est très diluée, on peut faire l'approximation que les coefficients d'activité sont égaux à 1. On remplace alors les activités par les concentrations. Si de plus les ions sont en quantité stœchiométrique, les équations (1.42), (1.43) et (1.44) p.18 s'écrivent plus simplement :

$$\Delta C = C - C^* \quad (1.46)$$

$$S = \frac{C}{C^*} \quad (1.47)$$

$$\sigma = \frac{C - C^*}{C^*} \quad (1.48)$$

B. Nucléation primaire

Il existe deux types de nucléation selon que la solution mère est exempte de cristaux (nucléation primaire) ou qu'elle contient déjà des cristaux de même nature que le soluté (nucléation secondaire).

La nucléation primaire est homogène si elle se produit au sein de la solution et hétérogène si elle est induite par la présence d'interfaces solides de nature autre que le soluté. La nucléation primaire nécessite une sursaturation supérieure à la sursaturation limite évoquée auparavant tandis que la nucléation secondaire peut se produire même dans la zone métastable.

Les fondements thermodynamiques de la théorie classique de la nucléation primaire homogène en solution sont exposés dans le prochain paragraphe. Ils sont suivis d'une

présentation des travaux sur l'existence des essaims moléculaires. Puis, nous présentons la nucléation primaire hétérogène et terminons cette partie en citant les divers facteurs qui influencent la nucléation primaire.

1) Mécanisme

La nucléation correspond à un changement de phase liquide solide. Les molécules de soluté dans la solution sursaturée s'associent pour former des essaims moléculaires qui, au delà d'une certaine taille, deviennent stables et produisent des nuclei.

Par analogie avec des travaux sur la formation de gouttelettes de liquide à partir d'une vapeur, la théorie classique de la nucléation décrit la formation des essaims moléculaires par collision et attachement séquentiel de molécules de soluté A sur un embryon contenant i molécules de A (MULLIN, 1993) :



Quand l'essaim moléculaire A_n a atteint la taille critique, il devient stable et peut donner naissance à un nucleus. La collision et l'attachement d'essaims A_k sur d'autres essaims A_i ne sont pas envisagés à cause de la faible probabilité événementielle (TILLER, 1991 ; SÖHNEL et GARSIDE, 1992).

La théorie classique de la nucléation développée dès 1939 (VOLMER, 1939 ; VONNEGUT, 1948 ; TURNBULL et FISCHER, 1949 ; BURTON, 1977) repose sur les hypothèses suivantes :

- 1 - le système solvant - soluté est infini.
- 2 - les propriétés des essaims moléculaires sont celles de la solution.
- 3 - l'énergie de surface liquide-solide γ^s , aussi appelée tension interfaciale, est égale à celle d'une surface plane γ_{∞}^s .
- 4 - les essaims moléculaires ne sont pas sujets aux mouvements translationnel, rotationnel ou vibratoire (mouvements qui caractérisent le mouvement brownien par exemple).
- 5 - la nucléation est isotherme : on néglige la chaleur émise lors de la formation des nuclei.
- 6 - la distribution numérale des essaims correspond à un régime d'équilibre dynamique .
- 7 - les essaims ont une forme régulière avec une dimension caractéristique r.

Lorsqu'on établit brutalement la sursaturation, la distribution des essaims atteint un nouvel état d'équilibre au bout d'un laps de temps donné. Ce temps de transition, t_{tr} , aussi appelé "time lag" est cependant négligeable dans le cas où la nucléation se fait à partir d'une

solution (SÖHNEL et MULLIN, 1988). Cela ne sera pas le cas en milieu fondu où la mobilité des espèces est très réduite (DUNNING, 1969).

La formation de la phase solide implique des modifications des propriétés thermodynamiques de la solution et en particulier de l'énergie libre. Celle-ci est confondue avec l'enthalpie libre puisque pour un liquide on peut négliger la variation de volume produite par la formation de la nouvelle phase (WALTON, 1969). Ainsi, la variation d'enthalpie libre, $\Delta G(i)$, liée à l'apparition d'un essaim de i molécules s'écrit (LOTHE et POUND, 1969 ; BURTON, 1977 ; TILLER, 1991) :

$$\Delta G(i) = \Delta G_0(i) + \Delta G_s + \Delta G_{t,r,v} \quad (1.50)$$

où $\Delta G_0(i)$ enthalpie libre de formation d'un essaim moléculaire,
 ΔG_s enthalpie libre associée à l'isolement de i molécules de soluté parmi l'ensemble des molécules solvant - soluté pour former un embryon,
 $\Delta G_{t,r,v}$ contributions translationnelle, rotationnelle et vibratoire de l'énergie de l'essaim.

D'après l'hypothèse 4 (p.20), les termes $\Delta G_{t,r,v}$ et ΔG_s sont négligeables ou se compensent (TILLER, 1991). ΔG_0 est la somme de deux contributions de signe opposé : un terme lié à la surface, ΔG_s , représentant l'énergie nécessaire à la création de la surface solide et un terme lié au volume, ΔG_v , représentant l'énergie libérée lors de l'assemblage des molécules (RANDOLPH et LARSON, 1988 ; SÖHNEL et GARSIDE, 1992 ; POLAK et SANGWAL, 1995) :

$$\Delta G_0(i) = \Delta G_s(i) + \Delta G_v(i) + \text{cte} \quad (1.51)$$

La constante est omise dans la théorie classique (POLAK et SANGWAL, 1995). Elle est rigoureusement différente de zéro car $\Delta G_0(1) = 0$. Les termes $\Delta G_s(i)$ et $\Delta G_v(i)$ s'expriment de la façon suivante :

$$\Delta G_s(i) = A_N \gamma^s \quad (1.52)$$

$$\Delta G_v(i) = - \frac{V_N}{v} \phi \quad \text{avec } v = \frac{M_w}{\rho_s N_A} = i V_N \quad (1.53)$$

où A_N surface de l'essaim (m^2)
 V_N volume de l'essaim (m^3)
 v volume moléculaire (m^3)
 M_w masse molaire du solide cristallin (kg.mol^{-1})
 ρ_s masse volumique du solide cristallin (kg.m^{-3})

On peut expliciter A_N et V_N en fonction de la dimension caractéristique r de l'essaim en utilisant les facteurs de forme k_a et k_v (respectivement égaux à 4π et $\frac{4}{3}\pi$ pour une sphère) (SÖHNEL et GARSIDE, 1988) :

$$A_N = k_a r^2 \quad (1.54)$$

$$V_N = k_v r^3 \quad (1.55)$$

On a donc la relation caractéristique suivante :

$$\Delta G_0 = k_a r^2 \gamma^s - k_v r^3 \frac{\phi}{v} \quad (1.56)$$

L'évolution de ΔG_0 en fonction du rayon de l'essaim est représentée sur la Figure 1.2 :

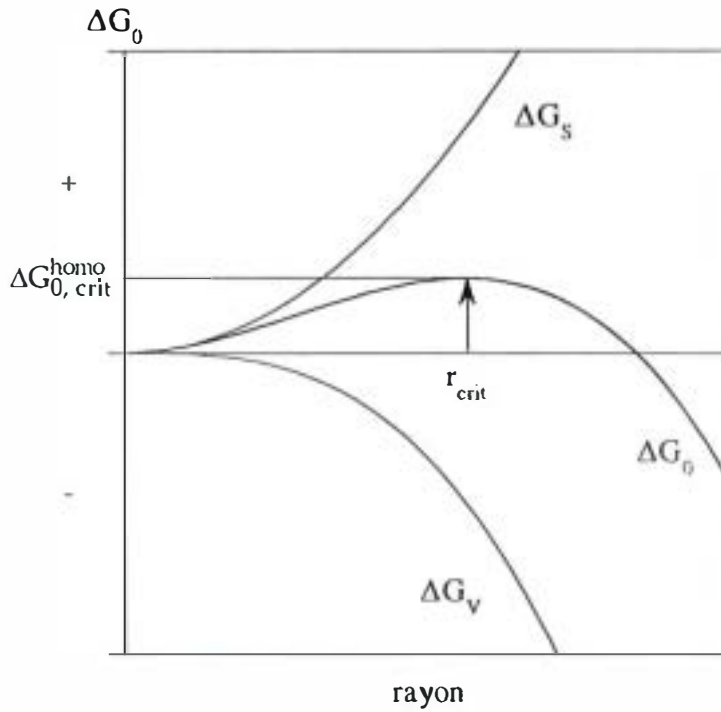


Figure 1.2 - Enthalpie libre de formation d'un essaim moléculaire en fonction du rayon de l'essaim

Sur cette figure, on observe que ΔG_0 , somme de deux termes respectivement monotone croissant et monotone décroissant, passe par un maximum pour une valeur critique du rayon : r_{crit} , correspondant à un nombre de molécules i_{crit} . On obtient les expressions de r_{crit} , de $\Delta G_{0, crit}^{homo}$ et de i_{crit} en écrivant $\left(\frac{d(\Delta G_0)}{d r} \right)_{r=r_{crit}} = 0$ (NIELSEN, 1964). On a alors :

$$r_{crit} = \frac{2k_a v \gamma^s}{3k_v \phi} \quad (1.57)$$

$$\Delta G_{0, \text{crit}}^{\text{homo}} = \frac{1}{3} (k_a r_{\text{crit}}^2 \gamma^s) = \frac{4k_a^3 v^2 \gamma^s}{27k_v^2 \phi^2} \quad (1.58)$$

$$i_{\text{crit}} = \frac{V_{N, \text{crit}}}{v} = \frac{k_v r_{\text{crit}}^3}{v} = \frac{8k_a^3 v^2 \gamma^s}{27k_v^2 \phi^3} \quad (1.59)$$

L'essaim moléculaire qui possède un rayon égal à r_{crit} est appelé un *nucleus*. Suivant le principe de minimisation de l'énergie qui prévaut dans la nature, un essaim de taille $r < r_{\text{crit}}$ disparaît puisque son énergie tend à décroître et son rayon diminue. De même, un essaim de taille $r > r_{\text{crit}}$ ne peut que grossir. L'énergie $\Delta G_{0, \text{crit}}^{\text{homo}}$ est aussi appelée énergie d'activation de la nucléation.

La façon dont l'essaim moléculaire atteint la taille critique ne s'explique que par une distribution statistique de l'énergie dans la solution. Ainsi, des variations locales de l'énergie créent des régions où l'énergie est suffisante pour dépasser $\Delta G_{0, \text{crit}}^{\text{homo}}$ et faire apparaître un *nucleus* (WALTON, 1969).

Les équations (1.57) p.22 et (1.58) p.23 mettent en évidence que les trois principales variables qui gouvernent le rayon critique et l'énergie d'activation sont : la température T , la sursaturation S (au travers de la force motrice ϕ) et γ^s l'énergie de surface. Lorsque T ou S augmente ou lorsque γ^s diminue, le rayon critique et l'énergie d'activation diminuent, rendant plus favorable le phénomène de nucléation.

2) Les essais moléculaires

Le postulat de la formation des *nuclei* à partir d'essais moléculaires A_i repose sur l'existence d'essais moléculaires en solution. L'existence physique de ces entités, trop petites pour être observées directement, est confortée par plusieurs expériences. LARSON (1991) présente une revue exhaustive des travaux expérimentaux prouvant l'existence des essais moléculaires au travers d'expériences de gravimétrie (MULLIN et LECI, 1969 ; LARSON et GARSIDE, 1986-a), de spectroscopie RAMAN (RUSLI et coll., 1989) ou de diffusion (MYERSON et LO, 1990). La taille des essais est estimée entre 20 et 150 Å (LARSON et GARSIDE, 1986-a ; LARSON, 1991).

Les hypothèses de la théorie classique de la nucléation sont trop restrictives pour élaborer un modèle prenant en compte les caractéristiques des essais. Plusieurs auteurs (BURTON, 1977 ; LARSON et GARSIDE, 1986-b ; SÖHNEL et GARSIDE, 1988 ; POLAK et SANGWAL, 1995) ont contribué à améliorer la théorie de la nucléation en se préoccupant de

la variation de l'énergie de surface cristal-solution, γ^s , en fonction de la taille, r , de l'essai.
L'équation (1.56) p.22 est modifiée de la façon suivante :

$$\Delta G_0 = k_a r^2 \gamma_\infty^s e^{-\frac{2\delta}{r}} - k_v r^3 \frac{\phi}{v} \quad (1.60)$$

où 2δ épaisseur de la couche limite où les propriétés thermodynamiques sont différentes de celles de la solution et de l'interface solution-essai (BURTON, 1977).

La Figure 1.3 représente l'évolution de ΔG_0 en fonction du rayon de l'essai pour $\delta = 25 \text{ \AA}$, $\gamma_\infty^s = 10 \text{ mJ.m}^{-2}$ et $\frac{\phi}{v} = 2.10^{-6} \text{ J.m}^{-3}$. Sur cette figure, on constate que ΔG_0 passe par un minimum pour $r = r_e$ puis par un maximum pour $r = r_{\text{crit}}$. r_e est le rayon d'essais moléculaires stables, plus petits que les nuclei. Lorsque T ou S augmente ou lorsque γ_∞^s diminue, le rayon critique r_{crit} diminue tandis que le rayon des essais r_e augmente. A forte sursaturation, les deux valeurs r_{crit} et r_e peuvent coïncider éventuellement.

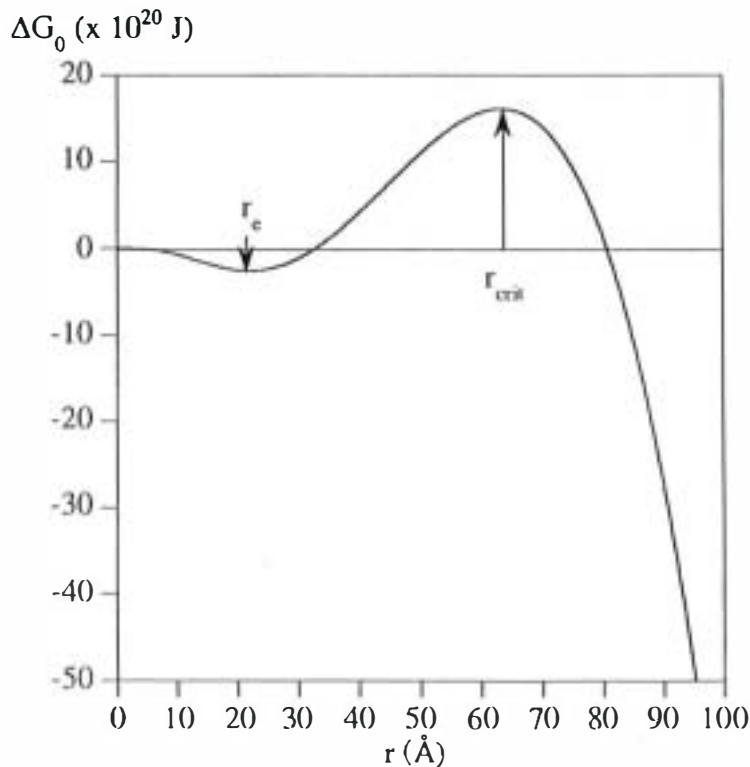


Figure 1.3. - Enthalpie libre de formation d'un essaim moléculaire en fonction du rayon. (d'après RANDOLPH et LARSON, 1988)

LARSON (1991) propose de considérer la nucléation comme un processus qui se déroule en deux étapes. La première étape est la formation d'essais moléculaires stables (de rayon r_e) ayant une structure et une densité proches de celles d'un solide fondu et donc différente de celles d'un solide cristallin (LARSON et GARSIDE, 1986-a ; LARSON, 1991). La deuxième étape consiste en une cristallisation rapide de l'essai à partir de son centre.

Les travaux théoriques de POLAK et SANGWAL (1995 ; 1996) prédisent également la présence d'essaims moléculaires dans les solutions sous-saturées et sursaturées. Leur théorie sur la formation des essaims moléculaires de sels ioniques en solution aqueuse prend en compte les interactions coulombiennes entre les ions, l'énergie d'adsorption des molécules d'eau sur les ions et l'énergie de cohésion entre les molécules d'eau. Elle prédit la variation de γ^s en fonction de la taille de l'essaim et de la concentration en soluté. γ^s est alors parfaitement défini connaissant en particulier l'énergie de surface du solvant et la constante diélectrique du solvant. Les valeurs de γ^s calculées sont très proches des valeurs expérimentales obtenues par la technique de cristallisation en gouttelettes (COHEN et coll., 1987).

3) Vitesse de nucléation

Les équations de la nucléation primaire sont du même type que celles utilisées pour exprimer les vitesses de réaction chimique (type Arrhénius). La vitesse de nucléation primaire homogène, J_{homo} , est définie comme le nombre de nuclei formés par unité de temps et de volume (DUNNING, 1969 ; DE JONG, 1979 ; SÖHNEL et GARSIDE, 1992).

$$J_{\text{homo}} = K_J \exp \left(- \frac{\Delta G_{0, \text{crit}}^{\text{homo}}}{k_B T} \right) = K_J \exp \left[- \frac{4 k_a^3 v^2 \gamma^s}{27 k_v^2 v^2 k_B^3 T^3 \ln^2 S} \right] \quad (1.61)$$

où K_J constante cinétique dépendant notamment de la fréquence d'attachement des molécules de soluté (WALTON, 1969 ; TILLER, 1991).

Tandis que le terme pré-exponentiel est d'origine cinétique, le terme exponentiel a une origine thermodynamique et dépend essentiellement de T et de S . K_J est égal à $10^{33 \pm 3} \text{ s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ dans la théorie classique (WALTON, 1969). Certains auteurs (CHIANG et coll., 1988 ; KASHCHIEV et coll., 1991 ; VAN DER LEEDEN et coll., 1991) considèrent que le facteur pré-exponentiel n'a pas lieu d'être constant comme le prédit la théorie classique. Il devrait être proportionnel à la concentration en soluté dans la solution mais aussi être dépendant du mécanisme d'attachement des molécules de soluté sur la surface de l'essaim. Selon KASHCHIEV et coll., (1991) le terme pré-exponentiel est égal au produit d'une constante K_J' et du rapport de sursaturation S comme dans la théorie de la nucléation d'un liquide à partir d'une vapeur (BURTON, 1977) :

$$J_{\text{homo}} = K_J' S \exp \left(- \frac{\Delta G_{0, \text{crit}}^{\text{homo}}}{k_B T} \right) \quad (1.62)$$

La forme de l'équation (1.61) suggère que la vitesse de nucléation change très rapidement sur un intervalle de sursaturation réduit (Figure 1.4).

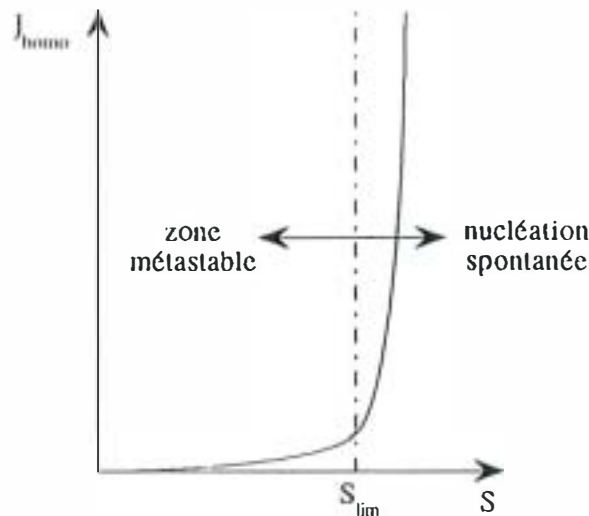


Figure 1.4. - Variation de la vitesse de nucléation en fonction de la sursaturation (d'après BOISTELLE et ASTIER, 1988).

Au delà d'une valeur limite de la sursaturation S_{lim} , la vitesse de nucléation augmente extrêmement vite. S_{lim} définit la frontière entre la zone métastable et la zone labile. La valeur numérique de S_{lim} est généralement choisie pour correspondre à une vitesse de nucléation de 1, 10 ou 100 $\text{nuclei.s}^{-1}.\text{cm}^{-3}$ ou de 1 $\text{nucleus.h}^{-1}.\text{cm}^{-3}$ selon les auteurs (BURTON, 1977 ; SÖHNEL et GARSIDE, 1992). Elle permet de comparer rapidement des expériences de nucléation.

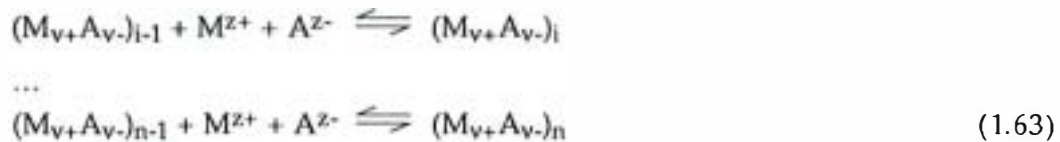
Hélas, l'expression de la vitesse de nucléation primaire homogène prédit que la nucléation spontanée n'apparaît qu'à des sursaturations critiques très élevées et qui excèdent de loin les valeurs expérimentales. Plusieurs raisons expliquent ce désaccord.

Premièrement, les hypothèses de la théorie classique de la nucléation sont trop nombreuses. En utilisant la mécanique statistique et en considérant le mouvement rotationnel et translationnel des essais, on obtient des équations très complexes mais qui donnent des résultats en meilleur accord avec l'expérience (LOTHE et POUND, 1969). La valeur calculée du facteur pré-exponentiel est 10^{12} à 10^{15} fois plus élevée que dans la théorie classique (LOTHE et POUND, 1969 ; BURTON, 1977 ; SÖHNEL et GARSIDE, 1992).

Comme nous l'avons déjà dit, les équations de la théorie classique ne s'appliquent pas à des entités de petite taille comme les essais (BURTON, 1977) puisqu'elles ne prennent pas en compte l'existence d'une énergie de surface microscopique différente de l'énergie de surface pour les grosses particules γ_{∞}^s . Si l'on applique une correction à la valeur de γ_{∞}^s , un plus grand nombre de résultats sont convenablement décrits par la théorie (BURTON, 1977 ; SÖHNEL et GARSIDE, 1988).

Lorsque le facteur pré-exponentiel K_J est très faible, cela peut être dû soit à une variation considérable de l'enthalpie ΔG_s lors du changement de phase (SÖHNEL et GARSIDE, 1992) (ΔG_s ne doit donc pas être négligé dans l'équation (1.50) p.21) (TILLER, 1991)) soit au phénomène de nucléation primaire hétérogène. Contrairement aux hypothèses de la théorie classique de la nucléation, un système réel solvant - soluté a des limites finies et contient de très nombreuses impuretés (entre 10^{13} et 10^{23} particules par m^3 estiment SÖHNEL et GARSIDE (1992)) qui sont susceptibles de favoriser la nucléation primaire hétérogène.

Dans le cas de cristaux d'électrolyte, CHIANG et coll. (1988) ont proposé d'autres expressions de la vitesse de nucléation. Ils rejettent plusieurs postulats de la théorie classique de la nucléation. En particulier, ils considèrent que la formation d'un nucleus $(M_{V+}A_{V-})_n$ à partir des ions solvatés M^{z+} et A^{z-} se fait non par addition de molécule $M_{V+}A_{V-}$ mais par addition successive des ions :



La vitesse de nucléation, J_1 , qui en découle s'écrit comme suit :

$$J_1 = \frac{f(1) n(1)}{1 + \sum_{i=1}^Q \prod_{j=1}^i \frac{b(j)}{f(j)}} \quad (1.64)$$

où $f(j)$ vitesse de formation d'un nucleus contenant j molécules $M_{V+}A_{V-}$,
 $b(j)$ vitesse de désintégration,
 Q nombre très grand,
 $n(1)$ concentration en essais contenant une paire d'ions M^{z+} et A^{z-} :

$$n(1) = K_{bj} [M^{z+}] [A^{z-}] \quad (1.65)$$

où K_{bj} constante

Le choix d'une paire d'ions correspond à la taille minimale d'un essaim selon CHIANG et coll. (1988). Les travaux de LARSON et GARSIDE (1986-a) suggèrent une taille minimale des essais de plusieurs paires d'ions. La théorie de CHIANG et coll. (1988) peut facilement s'adapter à cette condition.

En considérant des vitesses $f(j)$ et $b(j)$ non égales, CHIANG et coll. (1988) s'affranchissent de l'hypothèse d'une distribution numérale des essais correspondant à un

régime d'équilibre dynamique. Le mécanisme d'attachement des molécules de soluté sur l'essaim peut être différent de celui de désintégration de l'essaim.

On exprime le rapport $b(j)/f(j)$ de deux façons différentes selon que la cinétique de nucléation ne dépend que de la sursaturation (mécanisme a) ou qu'elle dépend aussi de la taille des essaims (mécanisme b) :

$$\text{mécanisme (a)} \quad \frac{b(j)}{f(j)} = k_1 \frac{[M^{Z+}]^* [A^{Z-}]^*}{[M^{Z+}] [A^{Z-}]} \quad (1.66)$$

$$\text{mécanisme (b)} \quad \frac{b(j)}{f(j)} = k_2 N_s \frac{[M^{Z+}]^* [A^{Z-}]^*}{[M^{Z+}] [A^{Z-}]} \quad (1.67)$$

où k_1, k_2 constantes

N_s nombre de sites d'attachement des ions sur l'essaim. N_s est fonction de la taille de l'essaim.

Cette théorie a l'avantage de dissocier complètement la thermodynamique et la cinétique du processus de nucléation.

4) Nucléation primaire hétérogène

On parle de nucléation primaire hétérogène d'un soluté lorsque la nucléation est induite par la présence de particules ou de surfaces solides étrangères au système. Dans ce cas, la nucléation se produit sur des sites privilégiés alors que la nucléation homogène se produit de façon aléatoire dans la solution.

La formation d'un nucleus sur une surface solide étrangère au système dépend de trois paramètres indépendants : l'énergie de liaison entre le solide et le dépôt cristallin, la structure atomique du solide lorsqu'il est cristallin et son état de surface (MUTAFTSCHIEV, 1993).

Lorsque la surface solide joue un rôle de "catalyseur" sur la nucléation, on enregistre un abaissement de l'énergie d'activation nécessaire à la formation du nucleus. La nouvelle énergie d'activation, $\Delta G_{0,crit}^{hété}$, est liée à l'énergie d'activation de la nucléation homogène $\Delta G_{0,crit}^{homo}$ par la relation suivante :

$$\Delta G_{0,crit}^{hété} = f(\theta) \Delta G_{0,crit}^{homo} = \frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4} \Delta G_{0,crit}^{homo} \quad (1.68)$$

où θ angle de contact

L'angle de contact θ est défini sur la Figure 1.5.

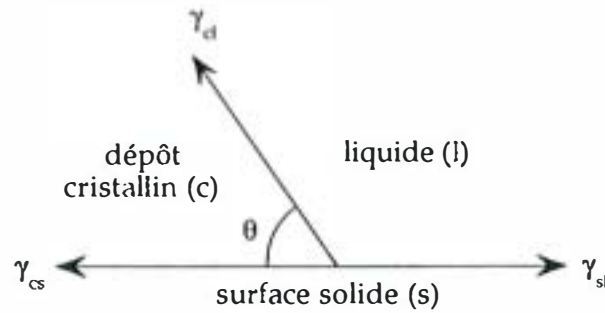


Figure 1.5. - Définition de l'angle de contact θ .

La fonction $f(\theta)$ a une valeur inférieure ou égale à 1. Empruntée à la théorie de la nucléation d'un liquide à partir d'une vapeur, elle n'a pas de réelle signification physique pour la nucléation d'un solide sur un autre corps solide. Trois cas se présentent :

- Lorsque $\theta = \pi$, $f(\theta) = 1$. Il n'y a aucune affinité entre le solide cristallin et le substrat étranger. L'énergie d'activation de la nucléation est inchangée.
- Lorsque $0 < \theta < \pi$, $f(\theta) < 1$. L'affinité est partielle et l'énergie d'activation nécessaire à la nucléation hétérogène est inférieure à celle de la nucléation homogène. Le processus d'apparition est favorisé du point de vue thermodynamique.
- Lorsque $\theta = 0$, $f(\theta) = 0$. L'affinité est totale et l'énergie d'activation est nulle. Ce cas correspond à l'ensemencement de la solution avec des germes cristallins de même nature que le soluté.

On exprime la vitesse de nucléation hétérogène, $J_{\text{hété}}$, par une équation du même type que la vitesse de nucléation homogène, J_{homo} :

$$J_{\text{hété}} = K_{J,\text{hété}} \exp \left(- \frac{\Delta G_{0,\text{crit}}^{\text{hété}}}{k_B T} \right) \quad (1.69)$$

Pour un système donné, $J_{\text{hété}}$ est une fonction de la température et de la sursaturation. $K_{J,\text{hété}}$ est inférieur à K_J (MULLIN, 1993). En règle générale, la nucléation hétérogène se produit aux faibles sursaturations tandis que la nucléation homogène a lieu aux fortes sursaturations (BOISTELLE et ASTIER, 1988).

Lorsque différents corps étrangers induisent la nucléation à des sursaturations différentes, on a nucléation par vagues (SÖHNEL et GARSIDE, 1992).

Les expressions de la vitesse de nucléation homogène (équation (1.61) p.25) ou hétérogène (équation (1.69)) sont difficiles à utiliser en pratique faute de pouvoir calculer le

terme pré-exponentiel et l'énergie de surface qui intervient dans l'énergie d'activation. On préfère utiliser une loi puissance empirique qui relie la vitesse de nucléation primaire homogène ou hétérogène, J , à la sursaturation absolue (DE JONG, 1979 ; RANDOLPH et LARSON, 1988 ; CHIANG et coll., 1988)

$$J = k_J (\Delta C)^n \quad (1.70)$$

où k_J constante,
 n ordre de la nucléation primaire (sans signification physique).

5) Facteurs influençant la nucléation

L'influence d'une variable sur la nucléation est le résultat d'une compétition entre l'effet thermodynamique (terme exponentiel incluant γ_s) et l'effet cinétique (terme pré-exponentiel).

D'après les équations (1.61) et (1.62) p.25, la vitesse de nucléation J augmente lorsque T ou S augmente ; mais souvent S décroît lorsque T croît.

L'effet des additifs sur la nucléation est imprévisible sans une étude détaillée. Ils peuvent faciliter ou inhiber la nucléation. Ils agissent sur l'énergie de surface cristal-solution γ_s , peuvent s'inclure dans la matrice cristalline, s'adsorber à la surface des essaims ou sur les particules étrangères induisant la nucléation hétérogène (SÖHNEL et GARSIDE, 1992; MULLIN, 1993).

L'influence du solvant sur la nucléation est la conséquence d'une modification de l'énergie de surface cristal-solution (BOISTELLE et ASTIER, 1988).

D'après NYVLT (1984), l'histoire thermique de la solution joue un rôle important sur la nucléation. En particulier, il a été observé que la nucléation est plus difficile à obtenir lorsqu'on a maintenu très longtemps la solution dans un état sous-saturé (SÖHNEL et GARSIDE, 1992). Citons encore les effets des champs électriques et magnétiques sur la nucléation qui ont fait l'objet de plusieurs études (SÖHNEL et GARSIDE, 1992).

C. Nucléation secondaire

La nucléation secondaire est le phénomène d'apparition de nuclei à cause de la présence de cristaux de même nature en solution. Ce type de nucléation prédomine dans le

domaine de la cristallisation industrielle et a fait l'objet de nombreuses études (CLONTZ et MCCABE, 1971 ; DENK et BOTSARIS, 1972-a ; LARSON et BENDIG, 1976 ; GARSIDE et LARSON, 1978 ; GARSIDE et coll., 1979 ; BERGLUND et LARSON, 1982 ; BOTSARIS 1982 ; VAN DER HEIJDEN, 1992). La nucléation secondaire a trois origines, selon qu'elle est le fruit d'une contamination (nucléation secondaire apparente), de chocs physiques (nucléation secondaire par contact) ou d'une interaction cristal-solution (nucléation secondaire vraie) (SÖHNEL et GARSIDE, 1992).

Lorsque des germes secs sont introduits en solution, ils apportent des nuclei collés sur leur surface et les libèrent au contact de la solution. On parle alors de *nucléation secondaire apparente*. Elle peut être évitée en plongeant les cristaux secs dans une solution légèrement sous-saturée qui dissout les nuclei attachés à la surface avant de mettre les germes en solution.

Les contacts cristal-cristal, cristal-paroi ou cristal-agitateur sont une autre source de nuclei secondaires. Selon la dureté du cristal et l'énergie du choc, il y a *brisure* du cristal en plusieurs morceaux ou *attrition* du cristal, c'est-à-dire fracture des bords et arêtes du cristal. Brisure et attrition sont généralement regroupées sous le terme de *nucléation secondaire par contact*. La brisure nécessite des chocs très énergétiques et ne peut donc pas être le résultat de chocs cristal-cristal (VAN DER HEIJDEN, 1992). L'attrition n'a pas de telles contraintes énergétiques et produit un arrondissement des bords du cristal. Le nombre de nuclei produits par l'attrition dépend de l'énergie d'impact (CLONTZ et MC CABE, 1971), de la géométrie et de la nature du cristalliseur, de l'agitateur (DE JONG, 1979) et de sa géométrie (GARSIDE et JANCIC, 1979). Les nuclei générés par des chocs sont probablement dans un état désordonné à l'échelle atomique, voire amorphe, avec des défauts en surface qui expliqueraient la dispersion des vitesses de croissance observée pour les petits cristaux (GARSIDE et LARSON, 1978). Cette dispersion très fréquente dans le milieu industriel (RANDOLPH et LARSON, 1988) peut aussi avoir pour origine la distribution de taille des nuclei (BERGLUND et LARSON, 1982) et la présence de dislocations et autres défauts internes dans le cristal à la suite des chocs (VAN DER HEIJDEN, 1992). La prévention de la nucléation par contact passe par une réduction de l'agitation, du pompage de la solution voire par une modification de la nature de l'agitateur (MULLIN, 1993).

La *nucléation secondaire vraie* a longtemps fait l'objet de controverses à cause de la difficulté à comprendre les mécanismes d'interaction entre le cristal et la solution. Ceux-ci ont été étudiés soit en faisant glisser un cristal sur une paroi (BERGLUND et LARSON, 1982), soit en frappant un cristal avec un objet contondant (GARSIDE et coll., 1979). CLONTZ et MC CABE (1971) ont montré qu'une couche de soluté est adsorbée à la surface du cristal en cours de croissance. Deux mécanismes peuvent alors résulter des interactions entre

le cristal et la solution : soit la croissance puis le détachement de microcristallites comme les dendrites (DENK et BOTSARIS, 1972-a), de la surface du cristal (microattrition) (GARSIDE et LARSON, 1978), soit le transfert dans la solution d'essaims moléculaires existant dans la couche de soluté et qui deviennent des nuclei s'ils ont une taille supérieure à la taille critique (CLONTZ et MCCABE, 1971). LARSON et BENDIG (1976) ont évalué l'importance relative des deux mécanismes en faisant varier la fréquence de contact et la sursaturation. D'après les résultats qu'ils ont obtenus, la microattrition domine jusqu'à une certaine fréquence de contact où le nombre de nuclei produits chute dramatiquement. Ils pensent que la couche de soluté adsorbée nécessite une régénération après chaque contact. Au delà de la fréquence limite, les microcristallites se dissolvent, n'ayant plus le temps de grossir suffisamment pour dépasser la taille critique des nuclei. La seule source de nuclei reste alors les essaims évincés de la couche adsorbée.

L'effet de la sursaturation sur la distribution des nuclei (CLONTZ et MCCABE, 1971) s'explique soit par une augmentation de la rugosité de surface des cristaux et du nombre de microcristallites qui favorisent la microattrition, soit par une action combinée sur la taille critique des nuclei et sur l'épaisseur de la couche de soluté adsorbée. Lorsque la sursaturation augmente, la taille critique des nuclei diminue et donc davantage d'essaims survivent en solution. Cette dernière explication appelée "théorie de la survie" postule que les nuclei produits ont tous une taille proche de la taille critique. Elle est en désaccord avec la distribution initiale des nuclei observée expérimentalement (GARSIDE et coll., 1979 ; BERGLUND et LARSON, 1982) et confirmée par simulation (VIOLA et BOTSARIS, 1979). Selon ces derniers auteurs, des essaims sub-nucleiques survivent en solution et grossissent et tandis que des particules plus grosses se dissolvent. Ces hypothèses ont été confirmées par des études théoriques sur les essaims (LARSON et GARSIDE, 1986-b) qui ont montré l'existence d'une distribution stable d'essaims sub-microniques. L'équation de Gibbs-Thomson-Ostwald (DUNNING, 1969 ; SÖHNEL et GARSIDE, 1992) montre que la solubilité des petits cristaux est fonction de leur taille. Certains petits cristaux peuvent alors se dissoudre en solution sursaturée.

D. Conclusion

Dans la section B, nous avons présenté l'ensemble des phénomènes de nucléation, à savoir, la nucléation primaire homogène, la nucléation primaire hétérogène et la nucléation secondaire.

La théorie de la nucléation primaire homogène démontre l'existence d'une taille critique au delà de laquelle un essaim moléculaire devient un nucleus susceptible de grossir dans la solution. Par ailleurs, plusieurs expériences et quelques améliorations apportées à la théorie classique de la nucléation permettent d'établir l'existence physique des essaims moléculaires qui était jusque là postulée. La nucléation primaire hétérogène est caractérisée par la formation de nuclei sur un corps solide étranger. La nucléation secondaire se produit lorsque des cristaux de même nature que le soluté sont présents dans la solution. Elle peut être due à une contamination, à un ensemencement, à des chocs physiques ou à des interactions cristal-solution.

En outre, il faut retenir que la vitesse de nucléation primaire est le produit d'un terme cinétique et d'un terme thermodynamique. Enfin, pour un système donné, la vitesse de nucléation est une fonction de la température et de la sursaturation.

III. Croissance

La croissance cristalline est le processus qui suit la nucléation. Elle se déroule donc en solution sursaturée par augmentation de la taille des germes cristallins stables grâce à l'incorporation d'unités de croissance (molécules, atomes ou ions) dans des sites à haute énergie où elles sont fortement liées au réseau cristallin. La croissance dépend à la fois des caractéristiques propres du cristal (structure, liaisons et défauts) et des caractéristiques du milieu de croissance (sursaturation, température, conditions hydrodynamiques autour du cristal, solvant, additif, ...). La combinaison de ces paramètres conduit à des mécanismes et à des cinétiques de croissance différents dont découlent des faciès cristallins variés.

Après une description phénoménologique des processus mis en jeu lors de la croissance, nous donnons les différentes expressions de la vitesse linéaire de croissance pour chacun des mécanismes de croissance.

A. Description des phénomènes

Dans le cas de la croissance d'un électrolyte à partir d'une solution, plusieurs étapes se produisent simultanément (NIELSEN, 1982 ; CHIANG et DONOHUE, 1988 ; MULLIN, 1993) :

1. diffusion ou convection des ions hydratés vers la surface à travers la couche limite diffusionnelle entourant le cristal,
2. diffusion ou convection des ions hydratés vers la surface à travers la couche d'adsorption puis adsorption sur la surface,
3. diffusion en surface des ions vers les sites de croissance énergétiquement les plus favorables,
4. déshydratation partielle ou totale des ions et réaction éventuelle en surface des ions pour former des molécules,
5. intégration des ions ou molécules dans le réseau cristallin accompagnée par la désorption des molécules de solvant,
6. diffusion des molécules de solvant libérées à travers la couche d'adsorption,
7. diffusion des molécules de solvant à travers la couche limite diffusionnelle vers la solution.

On peut aussi ajouter une étape de transfert de la chaleur de cristallisation. Elle est le plus souvent très rapide, de sorte qu'elle ne constitue pratiquement jamais l'étape limitative du phénomène. Par contre les résistances au déroulement des étapes citées vont déterminer la vitesse globale de croissance.

Les trois premières étapes sont généralement englobées dans une étape de transport des unités de croissance vers la surface tandis que les étapes 4 et 5 constituent l'étape d'intégration des unités de croissance dans le réseau cristallin. La contre-diffusion des molécules de solvant est toujours négligée.

Lorsque la croissance n'est limitée par aucune de ces deux étapes globales, il est possible de caractériser le degré de contrôle de l'étape de transport à l'aide du facteur d'efficacité, η_d , défini par la relation suivante (GARSIDE, 1971 ; GARSIDE et TAVARE, 1981) :

$$\eta_d = \frac{\text{vitesse de croissance mesurée}}{\text{vitesse de l'étape de transport}} \quad (1.71)$$

Si $\eta_d \rightarrow 1$, l'étape de transport est limitante.

Si $\eta_d \rightarrow 0$, l'étape d'intégration est limitante.

B. Vitesse linéaire de croissance

La vitesse linéaire de croissance, G (m.s^{-1}), est définie par la relation :

$$G = \frac{dL}{dt} \quad (1.72)$$

où L dimension caractéristique du cristal ou de la face (m)

Dans le cas où L est une dimension caractéristique du cristal, G est égale à la vitesse linéaire globale de croissance. Dans le cas où dL quantifie l'avancement de la face, G est égale à la vitesse d'avancement de la face.

Chaque face cristalline peut croître selon un mécanisme différent. Les faces ayant les vitesses de croissance les plus faibles sont celles qui sont présentes dans le faciès macroscopique du cristal.

La vitesse linéaire de croissance peut aussi s'exprimer à l'aide de la relation suivante :

$$G = k_g(\Delta C)^g \quad (1.73)$$

où k_g constante indépendante de la sursaturation,
 g ordre global de la croissance

ou encore

$$G = K_G f(S) \quad (1.74)$$

où K_G constante indépendante de la sursaturation.

L'expression de $f(S)$ dépend du mécanisme de croissance.

C. Mécanismes de la croissance

1) Croissance contrôlée par la diffusion des entités de croissance

L'étape limitante de la croissance est le transport des unités de croissance vers la face cristalline. Celui-ci se fait par diffusion ou par convection, la convection étant négligeable pour les très petits cristaux ($< 5 \mu\text{m}$). La fonction $f(S)$ est de la forme :

$$f(S) = S^{-1} \quad (1.75)$$

2) Croissance contrôlée par l'étape d'intégration des unités de croissance

Les molécules de soluté ont atteint la couche limite d'adsorption au voisinage immédiat de la surface où elles sont partiellement désolvatées. Elles peuvent alors quitter la

couche limite et retourner dans la solution ou bien s'intégrer au réseau cristallin dans des sites de croissance après s'être complètement désolvatées. Selon l'état de surface de la face cristalline, on distingue plusieurs mécanismes.

a) Croissance normale

Ce mécanisme correspond à une face cristalline rugueuse à l'échelle atomique sur laquelle tous les sites de surface accueillent des unités de croissance. Dans ce cas, on a :

$$f(S) = S-1 \quad (1.76)$$

b) Croissance en spirale

Ce mécanisme correspond à une face plane à l'échelle atomique où la croissance est initiée par la présence d'une dislocation vis (Figure 1.6) : c'est le mécanisme BCF (pour Burton, Cabrera et Frank) (SANGWAL et RODRIGUEZ-CLEMENTE, 1991 ; SÖHNEL et GARSIDE, 1992 ; MULLIN, 1993).

La Figure 1.6 représente diverses simulations numériques du développement d'une spirale double : la dislocation vis a créé une marche sur la surface plane (dessin a). Les unités de croissance s'attachent sur les sites de croissances formés par la dislocation et s'enroulent autour du point d'émergence de la dislocation (dessins b et c) pour couvrir progressivement la face (dessin d) et la faire ainsi croître.

Le modèle BCF est caractérisé par deux cas particuliers fonction de la valeur de la sursaturation. Aux faibles sursaturations, la vitesse linéaire de croissance est proportionnelle à $(S-1)^2$, on a alors :

$$f(S) = (S-1)^2 \quad (1.77)$$

Aux fortes sursaturations, la vitesse linéaire de croissance est proportionnelle à $(S-1)$, on a alors :

$$f(S) = S-1 \quad (1.78)$$

Au fur et à mesure que la sursaturation augmente, la vitesse de croissance passe d'une loi parabolique à une loi linéaire.

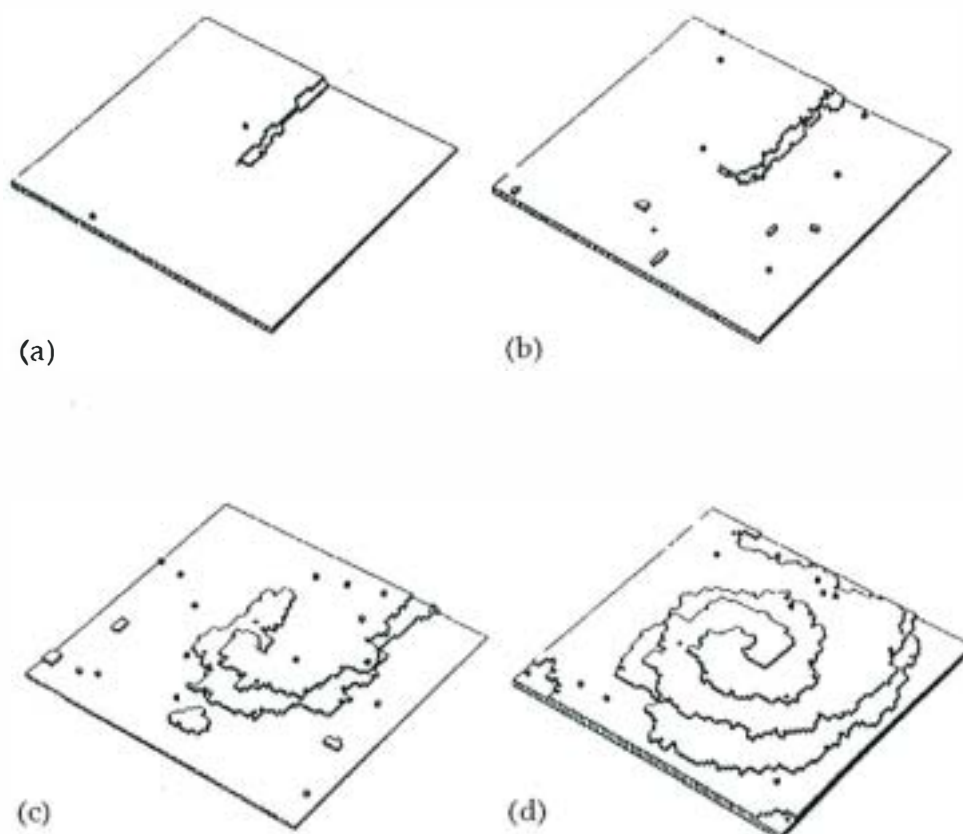


Figure 1.6. - Développement d'une spirale double générée par une dislocation-vis (d'après SANGWAL et RODRIGUEZ-CLEMENTE, 1991).

Le modèle BCF a été développé pour la croissance de cristaux à partir d'une phase vapeur. NIELSEN (1982) a modifié cette théorie pour l'adapter à la croissance des cristaux d'électrolyte en solution. Il a supposé que la vitesse de croissance est contrôlée par l'intégration des cations dans les sites de croissance à partir d'une couche limite d'adsorption en équilibre avec la solution et électriquement neutre. La vitesse linéaire de croissance est alors proportionnelle à $(S-1)^2$ comme dans l'équation (1.77) p.36. Mais sa validité est fortement étendue puisque l'équation (1.77) p.36 peut être utilisée tant que $S < 20$ dans les solutions d'électrolytes.

c) Croissance bidimensionnelle

Ce mécanisme correspond à une face plane à l'échelle atomique où la croissance est initiée par formation et croissance latérale de nuclei (ou îlots) bidimensionnels : c'est le modèle Birth and Spread (souvent noté B+S) (Figure 1.7). La Figure 1.7 représente la

croissance d'une face cristalline par le mécanisme B+S : les nuclei bidimensionnels, fruits de collisions entre molécules de soluté présentes dans la couche limite d'adsorption, apparaissent sur les portions planes de la face, ici près d'une arête, puis s'étalent par addition d'unités de croissance. Ils se rejoignent alors pour former des fronts rectilignes qui recouvrent progressivement la face en avançant.

Comme pour la nucléation en solution, les nuclei bidimensionnels proviennent d'essaims moléculaires stables au delà d'une taille critique, $r_{crit,2D}$:

$$r_{crit,2D} = \frac{k' a \kappa}{2 k_a v k_B T \ln S} \quad (1.79)$$

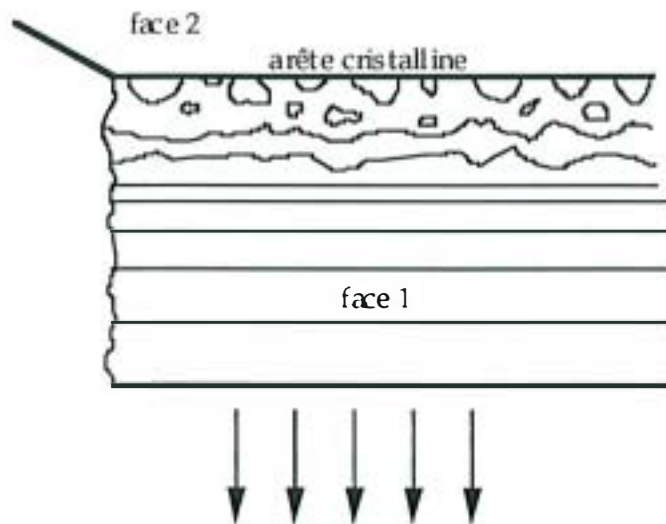


Figure 1.7. - Croissance d'une face selon le mécanisme B+S. (d'après SANGWAL et RODRIGUEZ-CLEMENTE, 1991)

On suppose que la sursaturation dans la couche limite adsorbée de soluté est la même que dans la solution. La vitesse de nucléation bidimensionnelle, J_{2D} , s'écrit de manière analogue à l'équation (1.61) p.25 (NIELSEN, 1964) :

$$J_{2D} = K_{J,2D} \exp \left(- \frac{B_{2D}}{\ln S} \right) \quad (1.80)$$

où $K_{J,2D}$ constante cinétique indépendante de la sursaturation. Sa valeur est estimée à $10^{26,5} \text{ s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ (NIELSEN, 1964).

$$\text{avec } B_{2D} = \frac{k'^2 a \kappa^2}{4 k_a v k_B^2 T^2} \quad (1.81)$$

où κ énergie de lisière cristal-solution ($\text{J} \cdot \text{m}^{-1}$),
 a aire projetée de la molécule (m^2),
 k' facteur de forme égal au rapport du périmètre du nucleus bidimensionnel sur son rayon (2π pour un nucleus circulaire).

Lorsque la valeur de l'énergie de lixière, κ , est faible, la nucléation bidimensionnelle est favorisée.

Si l'on tient compte de la proportionnalité du facteur pré-exponentiel $K_{J,2D}$ et de la sursaturation, comme pour l'équation (1.62) p.25 (KASHCHIEV et coll. (1991)), J_{2D} s'écrit :

$$J_{2D} = K_{J,2D} S \exp\left(-\frac{B_{2D}}{\ln S}\right) \quad (1.82)$$

où $K_{J,2D}$ constante cinétique indépendante de la sursaturation.

Dans le cas du modèle B+S, la vitesse linéaire de croissance, G , est reliée à la vitesse de nucléation bidimensionnelle par l'expression suivante :

$$G \propto d(J_{2D}\dot{v})^{1/3} \quad (1.83)$$

où d diamètre moléculaire,

$\dot{v}$ vitesse d'étalement des nuclei bidimensionnels.

Différentes expressions de $\dot{v}$ existent selon les auteurs (SÖHNEL et GARSIDE (1992)). Nous prendrons $\dot{v}$ proportionnel à $(S-1)$ (NIELSEN, 1969). Dans ce cas, l'insertion de l'équation (1.80) p.38 dans l'équation (1.83) permet d'obtenir $f(S)$ lorsque l'on considère que le terme pré-exponentiel n'est pas proportionnel à la sursaturation :

$$f(S) = (S-1)^{2/3} \exp\left(-\frac{B_{2D}}{3 \ln S}\right) \quad (1.84)$$

et l'insertion de l'équation (1.82) dans l'équation (1.83) permet d'obtenir $f(S)$ lorsque le terme pré-exponentiel est proportionnel à la sursaturation :

$$f(S) = (S-1)^{2/3} S^{1/3} \exp\left(-\frac{B_{2D}}{3 \ln S}\right) \quad (1.85)$$

D'autres modèles de croissance basés sur la nucléation bidimensionnelle avec la même dépendance vis-à-vis de $\ln S$ ont été proposés (SÖHNEL et MULLIN, 1988 ; SANGWAL et RODRIGUEZ-CLEMENTE, 1991 ; SÖHNEL et GARSIDE, 1992) :

- Le modèle mononucléaire où la face est progressivement recouverte par un seul îlot bidimensionnel qui croît par rattachement de molécules de soluté en provenance de la solution. Dans ce cas, $f(S)$ s'écrit de la façon suivante :

$$f(S) = \exp\left(-\frac{B_{2D}}{\ln S}\right) \quad (1.86)$$

- Le modèle polynucléaire où les îlots bidimensionnels ne s'étalent pas. La face croît par recouvrement d'une multitude d'îlots.

Le mécanisme B+S a été observé expérimentalement contrairement au mécanisme mononucléaire qui peut cependant prévaloir dans le cas de la croissance d'un cristal à peine plus gros que le nucleus dont il est issu.

Citons pour information les travaux récents de CHIANG et DONOHUE (1988) sur la croissance des cristaux d'électrolytes. Ces auteurs ont développé un modèle cinétique de croissance complexe qui prend en compte l'ensemble des étapes décrites dans le paragraphe précédent, en considérant notamment simultanément l'étape de transport, celle de réaction de surface et l'étape d'intégration du soluté dans le réseau. Les expressions de G qui en découlent sont complexes.

D. Récapitulation

La Figure 1.8 récapitule les principaux mécanismes de croissance et leur dépendance vis-à-vis de la sursaturation. Lorsque l'étape d'intégration est l'étape limitante de la croissance d'une face, plusieurs mécanismes peuvent affecter cette face cristalline selon la valeur de la sursaturation (Figure 1.8). A faible sursaturation, le mécanisme de croissance en spirale s'impose sur la face lisse. Dans une zone de sursaturation intermédiaire, la face lisse croît par nucléation bidimensionnelle. A forte sursaturation, la face devient rugueuse à l'échelle atomique et perd sa planéité macroscopique. Le mécanisme de croissance normale s'impose alors.

Trois expressions de la vitesse linéaire de croissance, G , sont le plus souvent utilisées :

- Lorsque la croissance s'effectue en spirale (mécanisme BCF), G est proportionnel à $(S-1)^2$ (équation (1.77) p.36).
- Lorsque la croissance est due à l'apparition d'îlots bidimensionnels puis à leur étalement (mécanisme B+S), G est proportionnel à la fois à $(S-1)^{2/3} S^{1/3}$ et à l'exponentielle de $1/\ln S$.
- Lorsque la croissance est normale (face rugueuse) ou limitée par l'étape de diffusion volumique, G est proportionnel à $(S-1)$.

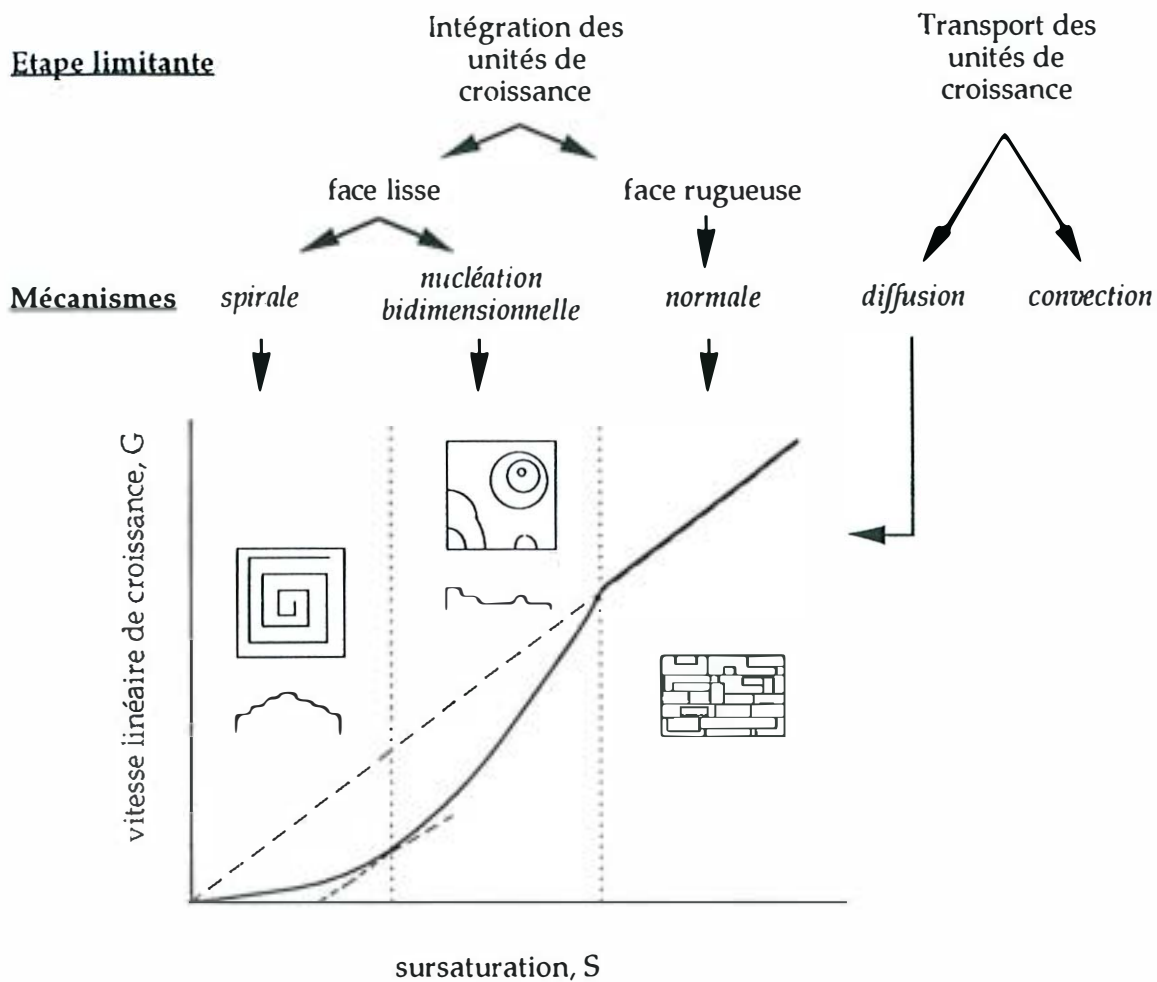


Figure 1.8. - Mécanismes de croissance cristalline (d'après SANGWAL et RODRIGUEZ-CLEMENTE, 1991)

IV. Etude expérimentale de la nucléation

La mesure intrinsèque de la vitesse de nucléation primaire n'est pas aisée car il est impossible de dissocier les phénomènes de nucléation et de croissance et car aucun appareil de mesure ne permet de détecter les nuclei dès leur naissance.

L'étude de la nucléation est effectuée à partir de la mesure du sous-refroidissement limite ou du temps d'induction. L'exploitation des résultats nécessite la prise en compte de paramètres liés à la croissance.

A. Sous-refroidissement limite

La méthode est basée sur le refroidissement à vitesse constante de la solution depuis la température de saturation jusqu'à une température appelée T_{lim} où se produit un changement d'une propriété physico-chimique de la solution. La différence entre la température de la solution à saturation et la température T_{lim} est appelée le sous-refroidissement limite ΔT_{lim} et varie selon les systèmes et les conditions expérimentales. Sur une plage restreinte de température, ΔT_{lim} est lié à ΔC_{lim} et à la vitesse de refroidissement $\dot{T}$ par les relations suivantes :

$$\Delta C_{lim} = \left(\frac{dC^*}{dT} \right) \Delta T_{lim} \quad (1.87)$$

$$\log(-\dot{T}) = b \log(\Delta T_{lim}) + B \quad (1.88)$$

où B, b constantes.

La constante b a une signification différente selon que les auteurs supposent ou non que les nuclei détectés ont une taille supérieure à la taille critique (SÖHNEL, 1983 ; HIQUILY et coll., 1988) (Tableau 1.1).

Théorie	Signification de la pente b	phase solide détectée
NYVLT	n	nuclei
KUBOTA et coll.	$n + 1$	nuclei
SÖHNEL et NYVLT	$\frac{3g + n + 3}{3}$	cristaux
HULBURT	$\frac{3g + n + 4}{4}$	cristaux
JANSE et DE JONG	$g+1$	cristaux

n ordre de la vitesse de nucléation par rapport à la sursaturation (équation (1.70) p.30)

g ordre de la vitesse linéaire de croissance par rapport à la sursaturation (équation (1.73) p.35)

Tableau 1.1.- Principales caractéristiques des modèles de la largeur de la zone métastable (d'après HIQUILY et coll., 1988)

Une étude critique et comparative des modèles de la largeur de la zone métastable (HIQUILY et coll., 1988) a fait ressortir la difficulté du choix du modèle, aucun d'entre eux n'étant réellement performant pour analyser les mesures expérimentales.

B. Temps d'induction

Le temps d'induction est défini comme le temps qui s'écoule entre l'instant où l'on établit des conditions stables de sursaturation et celui où l'on détecte la variation d'une

propriété physico-chimique du système due à la formation des nuclei. La procédure expérimentale est simple : il faut établir la sursaturation et la maintenir constante, généralement en thermostatant la solution. Puis, il faut détecter l'apparition des premiers cristaux grâce à l'utilisation d'un conductimètre, d'un turbidimètre, La valeur du temps d'induction dépend de l'appareil de mesure utilisé (SÖHNEL et MULLIN, 1982). C'est une méthode très efficace pour étudier l'effet d'additifs ou d'impuretés sur la nucléation.

Le temps d'induction, t_{ind} , est la somme de trois termes :

$$t_{ind} = t_{tr} + t_n + t_g \quad (1.89)$$

où t_{tr} temps de transition nécessaire au système pour atteindre une vitesse de nucléation et une distribution des essaims stationnaires,
 t_n temps requis pour la formation d'un nucleus stable,
 t_g temps nécessaire au nucleus pour grossir jusqu'à une taille détectable.

SÖHNEL et MULLIN (1988) ont montré que t_{tr} est en général très court. Il peut être négligé pour la nucléation primaire homogène et hétérogène, pourvu que $\frac{t_{tr}}{t_{ind}}$ soit petit :

$$\frac{t_{tr}}{t_{ind}} = \frac{12 M_w \gamma^s}{v^2 r_{vis} N_A \rho_s k_B T \ln^2 S} \quad (1.90)$$

où r_{vis} taille détectable d'un cristal (exemple : 10^{-6} m)

t_{tr} est petit devant t_{ind} lorsque le rapport de sursaturation est éloigné de l'unité (SÖHNEL et GARSIDE, 1992 ; DEMO et KOZICEK, 1993 ; DEMO et KOZICEK, 1994).

Nous allons envisager successivement les trois cas suivants :

- $t_n \gg t_g$,
- $t_n \approx t_g$,
- $t_n \ll t_g$.

1) Nucléation prédominante

Nous sommes dans le cas où $t_n \gg t_g$. Lorsque t_{tr} est négligeable, t_{ind} peut être calculé en appliquant le concept probabilistique de la nucléation (TOSCHEV, 1972) :

$$t_{ind} = \frac{1}{JV} \quad (1.91)$$

où V volume de la solution (m^3)
 J vitesse de nucléation ($s^{-1}.m^{-3}$).

Cette expression montre que l'on peut mesurer indirectement la vitesse de nucléation J au travers de la relation (CHIANG et coll. 1988 ; SÖHNEL et GARSIDE, 1992) :

$$J \approx \frac{N}{t_{\text{ind}}} \quad (1.92)$$

où N nombre total de particules après cristallisation

Cette méthode est cependant peu précise puisque N et t_{ind} sont eux-mêmes sujets à de grandes variations selon les moyens de mesure utilisés.

En combinant l'expression de la vitesse de nucléation J (équation (1.61) p.25) et la relation (1.91) p.43, on obtient :

$$\ln t_{\text{ind}} \equiv \frac{B}{\ln^2 S} - \ln K_J \quad (1.93)$$

$$\text{avec } B = \frac{4 k_a^3 v^2 \gamma^s f(\theta)}{27 k_v^2 v^2 k_B^3 T^3} \quad (1.94)$$

La courbe $\ln t_{\text{ind}}$ en fonction de $1/\ln^2 S$ est une droite. On calcule le facteur pré-exponentiel K_J à partir de la valeur de l'ordonnée à l'origine et l'énergie de surface γ^s à partir de la valeur de la pente B (SÖHNEL et GARSIDE, 1992). On peut aussi évaluer le nombre critique, i_{crit} , de molécules contenues dans un nucleus à partir de la connaissance de B :

$$i_{\text{crit}} = \frac{2B}{v \ln^3 S} \quad (1.95)$$

Dans le cas où le facteur pré-exponentiel contient la sursaturation (équation (1.62) p.25), on obtient une équation similaire à l'expression (1.93) :

$$\ln (t_{\text{ind}} S) \equiv \frac{B}{\ln^2 S} - \ln K_J' \quad (1.96)$$

L'identification de K_J' et de γ^s nécessite d'exploiter la courbe $\ln (t_{\text{ind}} S)$ en fonction de $1/\ln^2 S$.

Des études de nucléation réalisées sur une plage de sursaturation relativement large ont révélé l'existence de deux droites comme le montre la Figure 1.9. La droite obtenue à faible sursaturation est relative au mécanisme de nucléation hétérogène alors que la droite obtenue à forte sursaturation correspond à un phénomène de nucléation homogène. On a $B_{\text{hété}} < B_{\text{homo}}$ puisque $f(\theta) < 1$ pour la nucléation hétérogène. Notons qu'à faible sursaturation, la nucléation hétérogène nécessite des temps d'induction inférieurs à la nucléation homogène.

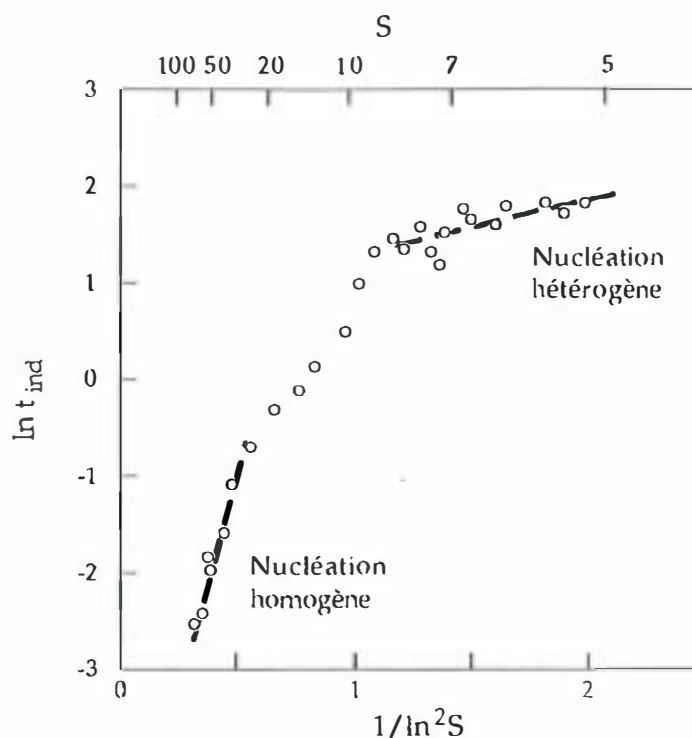


Figure 1.9. - Temps d'induction (s) de CaCO_3 en fonction du rapport de sursaturation (d'après SÖHNEL et MULLIN, 1982)

Lorsqu'on mesure le temps d'induction à différentes températures, le tracé du graphe $\ln t_{\text{ind}}$ en fonction de $1/(T^3 \ln^2 S)$ donne plusieurs droites représentées à titre d'exemple sur la Figure 1.10. On remarque que la pente de ces droites augmente lorsque la température décroît, ce qui implique une diminution de γ^* quand T croît.

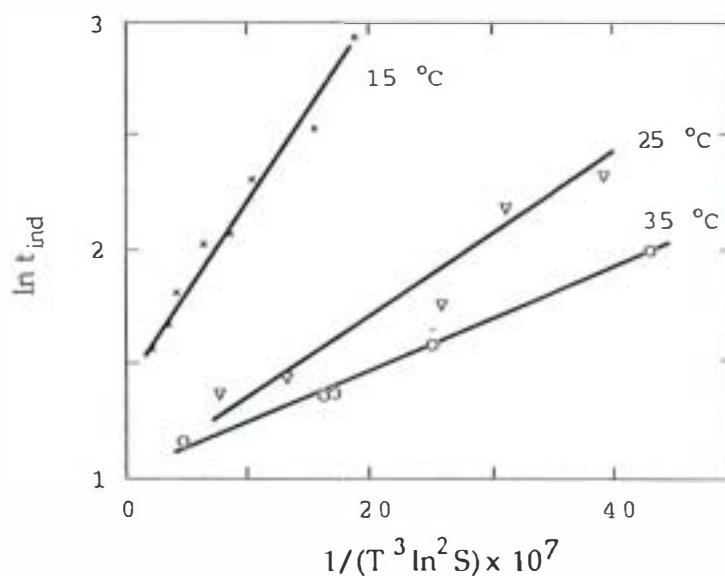


Figure 1.10. - Temps d'induction (s) de $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ à 15, 25 et 35 °C (d'après SÖHNEL et GARSIDE, 1992)

2) Influence à la fois de la nucléation et de la croissance

Dans le cas où $t_n \approx t_g$, le temps d'induction est régi à la fois par la nucléation et par la croissance des nuclei. L'expression explicite de t_{ind} dépend du mécanisme de croissance (SÖHNEL et MULLIN, 1988 ; KASHCHIEV et coll., 1991 ; SÖHNEL et GARSIDE, 1992) :

$$t_{ind} \equiv \left(\frac{\beta}{a_p J G^{p-1}} \right)^{\frac{1}{p}} \quad (1.97)$$

où β rapport du volume des nuclei sur le volume de la solution.

a_p facteur de forme (Tableau 1.2)

p $p = m\zeta + 1$ (Tableau 1.2)

type de croissance	m directions de croissance	ζ^a	$p = m\zeta + 1$	a_p
unidirectionnelle	1	0,5 1	1,5 2	(cylindre) ^b $4A/3$ A
plane	2	0,5 1	2 3	(disque) ^c (carré) ^c $\pi H/2$ $2H$ $\pi H/3$ $4H/3$
isotropique	3	0,5 1	2,5 4	(sphère) (cube) $8\pi/15$ $16/5$ $\pi/3$ 2

^a $\zeta = 0,5$ ou 1 croissance contrôlée respectivement par l'étape de diffusion ou d'intégration.

^b A est l'aire de la section du cylindre.

^c H est l'épaisseur du disque.

Tableau 1.2.- Expressions des facteurs de forme (KASHCHIEV et coll., 1991)

Les différentes expressions du temps d'induction sont reportées dans le Tableau 1.3. La détermination du mécanisme de croissance suppose de passer en revue toutes les expressions du temps d'induction.

Pour la croissance bidimensionnelle, on pose $F_{ind}(S)$:

$$F_{ind}(S) = \ln \left((S-1)^{2(p-1)/3p} S^{(p+2)/3p} t_{ind} \right) = \ln A_u + \frac{(p-1) B_{2D}}{3p \ln S} + \frac{B}{p \ln^2 S} \quad (1.98)$$

Puis on trace la courbe F_{ind} en fonction de $1/\ln S$ qui est une parabole paramétrée en p si le modèle convient. L'ordonnée à l'origine $\ln A_u$ permet d'obtenir la valeur du produit $K_j K_C$.

Pour la croissance normale, en spirale ou contrôlée par la diffusion, on trace :

$$F_{ind}(S) = \ln \left(S^{1/p} [f(S)]^{(p-1)/p} t_{ind} \right) = \ln A_u + \frac{B}{p \ln^2 S} \quad (1.99)$$

La courbe F_{ind} en fonction de $1/(\ln^2 S)$ correspond à une droite paramétrée en p . On peut identifier l'énergie de surface γ^s à partir de la pente de la droite B/p . Comme précédemment, on n'extrait que le produit des deux constantes cinétiques $K_j K_C$.

Dans la pratique, il est souvent difficile de discriminer le mécanisme de nucléation à partir des courbes F_{ind} puisque plusieurs modèles lissent les points expérimentaux. Des études complémentaires sont nécessaires, par exemple l'observation des faces au microscope électronique à balayage.

3) Croissance prédominante

Lorsque $t_n \ll t_g$, le temps d'induction est régi par la croissance des nuclei jusqu'à une taille détectable. t_{ind} est alors déduit de l'intégration des expressions cinétiques de la vitesse linéaire de croissance entre r_{crit} et r_{vis} . t_{ind} est proportionnel à $1/G$.

Les différentes expressions de t_{ind} sont données dans le Tableau 1.3.

L'analyse des résultats s'effectue en traçant $\ln t_{ind}$ en fonction de $\ln(S-1)$. La pente de la droite obtenue permet de discriminer le mécanisme de croissance. Elle sera égale à -1 pour une croissance normale et à -2 pour une croissance en spirale. Si la pente est inférieure à -2, on suppose que le mécanisme de croissance de type B+S prédomine.

Pour la croissance bidimensionnelle, la courbe $\ln(t_{ind} S^{1/3} (S-1)^{2/3})$ en fonction de $1/\ln S$ doit être lissée par une droite, afin de déterminer la valeur de l'énergie de surface, κ , à partir de la valeur de la pente B_{2D} .

C. Conclusion

En règle générale, la nucléation est un phénomène difficile à étudier à cause de son caractère statistique et à cause des grandes disparités des résultats selon la méthode de détection des cristaux utilisée.

Les équations de la théorie classique de la nucléation que nous avons présentées incorporent un terme dépendant de l'énergie de surface γ^s . Nous avons vu que la mesure du temps d'induction permettait d'obtenir des valeurs de γ^s . Mais ces valeurs varient grandement pour un soluté donné (NYVLT et coll., 1985), notamment parce que les montages expérimentaux réunissent rarement les conditions permettant d'observer la nucléation homogène.

	modèle de croissance	vitesse de croissance	temps d'induction	autres équations
$t_n \gg t_g$	-	-	$t_{ind} = \frac{1}{K_j V S} \exp\left[\frac{B}{\ln^2 S}\right]$ (1.100)	
$t_n \approx t_g$	croissance en spirale (BCF)	$G = K_G (S-1)^2$ (1.77)	$t_{ind} = A_u (S-1)^{-2(p-1)/p} S^{-1/p} \exp\left[\frac{B}{p \ln^2 S}\right]$ (1.101)	$B = \frac{4 k_a^3 v^2 \gamma s^3 f(\theta)}{27 k_v^2 v^2 k_B^3 T^3}$ (1.94)
	nucléation 2D ("B+S")	$G = K_G (S-1)^{2/3} S^{1/3} \exp\left[\frac{-B_{2D}}{3 \ln S}\right]$ (1.85)	$t_{ind} = A_u (S-1)^{-2(p-1)/3p} S^{-(p+2)/3p} \exp\left[\frac{(p-1)B_{2D}}{3 p \ln S} + \frac{B}{p \ln^2 S}\right]$ (1.102)	$B_{2D} = \frac{k'^2 a \kappa^2}{4 k_a v k_B^2 T^2}$ (1.81)
	croissance normale ou diffusionnelle	$G = K_G (S-1)$ (1.75)	$t_{ind} = A_u (S-1)^{-(p-1)/p} S^{-1/p} \exp\left[\frac{B}{p \ln^2 S}\right]$ (1.103)	$A_u = \left(\frac{\beta}{a_p K_j K_G^{p-1}}\right)^{1/p}$ (1.104)
$t_n \ll t_g$	croissance en spirale (BCF)	$G = K_G (S-1)^2$ (1.77)	$t_{ind} = A_s / (S-1)^2$ (1.105)	As constante indépendante de la sursaturation
	nucléation 2D ("B+S")	$G = K_G (S-1)^{2/3} S^{1/3} \exp\left[\frac{-B_{2D}}{3 \ln S}\right]$ (1.85)	$t_{ind} = A_s (S-1)^{-2/3} S^{-1/3} \exp\left[\frac{B_{2D}}{3 \ln S}\right]$ (1.106)	
	croissance normale ou diffusionnelle	$G = K_G (S-1)$ (1.75)	$t_{ind} = A_s / (S-1)$ (1.107)	

Tableau 1.3.- Expressions du temps d'induction

V. Effet des additifs sur la cristallisation

Nous présentons ici un bref aperçu des effets d'additifs sur les phénomènes de nucléation et de croissance, puis nous détaillons une théorie du temps d'induction en présence d'additifs.

A. Effet des additifs sur la nucléation

1) Nucléation primaire

L'effet des additifs sur la nucléation primaire est délicat à prédire à cause de la compétition entre l'effet thermodynamique et l'effet cinétique (BOISTELLE et ASTIER, 1988). Ainsi, lorsqu'un additif s'adsorbe à la surface d'un nucleus (BLIZNAKOV, 1965), on observe généralement une diminution de la valeur de l'énergie de surface, γ^s , ce qui favorise donc la nucléation d'un point de vue thermodynamique puisque la barrière énergétique $\Delta G_{0,homo}^{crit}$, à franchir pour qu'un essaim moléculaire devienne stable, est fonction de γ^s . En outre, quelques molécules de soluté suffisent à bloquer complètement les sites d'attachement peu nombreux des essaims. Cela se traduit par une réduction drastique du facteur cinétique pré-exponentiel K_j . L'adsorption des additifs peut ainsi provoquer une augmentation de γ^s (NYVLT et ULRICH, 1995).

L'effet des additifs peut également se faire sentir au travers de la formation de complexes entre l'additif et les molécules de solutés. Les molécules de soluté complexées ne sont plus disponibles pour participer au processus de cristallisation et ralentissent la nucléation en abaissant la sursaturation effective.

L'additif peut aussi affecter la mobilité des molécules de soluté et leur fréquence de collision en modifiant la viscosité de la solution ou les propriétés diélectriques du solvant.

L'accélération de la nucléation est constatée lorsque l'additif possède un ion commun avec le soluté, augmentant ainsi sa solubilité et donc la sursaturation de la solution. La nucléation peut aussi être favorisée par une déshydratation partielle des molécules de soluté par un additif très fortement hydrophile. Cela favorise la création de liaisons entre les molécules de soluté (NYVLT et ULRICH, 1995).

De façon générale, les additifs tendent à augmenter le temps d'induction et la largeur de la zone métastable. De plus, le potentiel inhibiteur des additifs est d'autant plus grand que la sursaturation est faible ; ce résultat traduisant la compétition entre les cinétiques d'adsorption des additifs et les cinétiques d'adsorption puis d'intégration des molécules de soluté sur les essaims (BOISTELLE et ASTIER, 1988).

2) Nucléation secondaire

Les additifs peuvent influencer le nombre et la distribution des nuclei secondaires en changeant leur taille critique ou en modifiant les conditions de croissance des petits cristaux. Ils peuvent aussi éliminer la microattrition ou modifier la vitesse de régénération des faces du cristal (BOTSARIS et SUTWALA, 1976 ; BOTSARIS, 1982). Ils peuvent encore fragiliser les cristaux le long d'une fêlure ou favoriser la formation de dendrites (NYVLT et ULRICH, 1995).

B. Effet des additifs sur la croissance

L'effet des additifs sur la croissance varie selon la nature de la face cristalline (CHERNOV, 1965 ; BOISTELLE et ASTIER, 1988). Comme pour la nucléation, il y a compétition entre les effets thermodynamique et cinétique. Ainsi, dans le cas d'une croissance selon le mécanisme B+S, l'adsorption de l'additif devrait réduire la valeur de l'énergie de lisière, κ , et donc favoriser la croissance. Cependant, la molécule d'additif adsorbé peut aussi bloquer un site de nucléation bidimensionnelle et donc ralentir la croissance. L'adsorption peut être définitive ou temporaire, se traduisant par un blocage progressif de la face ou un simple ralentissement de sa croissance. Certains additifs peuvent aussi s'incorporer dans le réseau cristallin (NYVLT et ULRICH, 1995).

L'additif va également affecter l'étape de transport des unités de croissance vers la surface ou l'étape de migration des unités de croissance vers les sites de croissance (NYVLT et ULRICH, 1995), par exemple en modifiant la viscosité de la solution.

L'additif ayant un ion commun avec le soluté augmente la solubilité, donc la sursaturation et la vitesse de croissance.

L'effet des additifs va généralement croissant lorsque leur concentration augmente et il est ralenti lorsque la sursaturation augmente, pour les mêmes raisons que celles évoquées

pour la nucléation (BOISTELLE et ASTIER, 1988). La conjugaison de tous les effets cités peut entraîner une modification du faciès cristallin. Cette modification peut être volontaire et passe par la conception d'additif sur mesure ("tailor-made additives") agissant spécifiquement sur des faces données (DAVEY, 1976).

Dans le cas d'une croissance par nucléation bidimensionnelle, VAN DER LEEDEN et coll. (1993) ont présenté récemment une théorie selon laquelle la présence de molécules d'additif adsorbées sur la surface va fournir des sites de nucléation bidimensionnelle supplémentaires plus ou moins actifs que les sites de nucléation bidimensionnelle originaux. La théorie prédit une accélération de la vitesse de croissance à faible concentration d'additif. Cette accélération s'estompe au fur et à mesure que la concentration augmente dans la solution et se transforme en une inhibition à forte concentration lorsque les sites de croissance sur les nuclei bidimensionnels sont bloqués par le nombre croissant de molécules d'additif adsorbées.

C. Effet des additifs sur le temps d'induction

Nous présentons une théorie de l'effet d'additifs sur la vitesse de nucléation, la vitesse de croissance et le temps d'induction (VAN DER LEEDEN et coll., 1992 et 1993). Cette théorie s'applique en particulier lorsque la croissance s'effectue selon le mécanisme B+S.

VAN DER LEEDEN et coll. (1992 et 1993) ont mesuré le temps d'induction du sulfate de baryum sans et avec un copolymère d'acide maléique et d'acide vinylsulfonique (noté PMA-PVS). Le temps d'induction en présence du copolymère est noté $t_{ind,a}$. Ils ont trouvé que l'énergie de surface en présence d'additif, γ_a^s , était supérieure à γ^s l'énergie de surface sans additif. Cette observation n'est pas originale (SÖHNEL et MULLIN, 1982) mais va à l'encontre de l'habituelle réduction de γ^s en présence d'additif (BOISTELLE et ASTIER, 1988). VAN DER LEEDEN et coll. (1992) ont aussi étudié l'influence de la concentration d'additif (Figure 1.11). L'examen de la Figure 1.11 montre que lorsque la concentration de PMA-PVS est supérieure à 0,005 ppm., le rapport $\frac{t_{ind,a}}{t_{ind}}$ est supérieur à 1. Au dessous de 0,005 ppm., le rapport $\frac{t_{ind,a}}{t_{ind}}$ est inférieur à 1 et passe par un minimum pour $C \approx 0,625$ ppb.

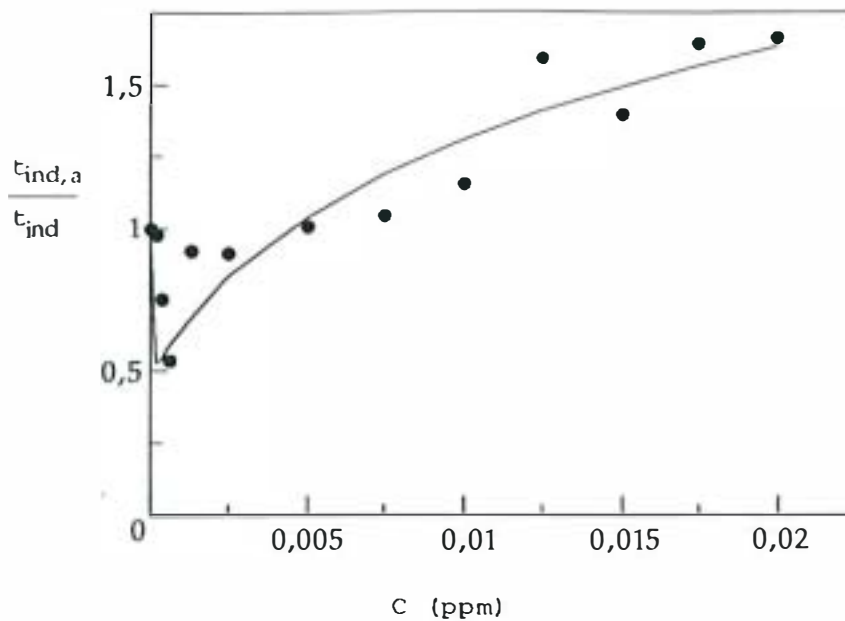


Figure 1.11. - Influence de la concentration en PMA-PVS sur le temps d'induction du sulfate de baryum (d'après VAN DER LEEDEN et coll. (1993))

Afin d'expliquer ces faits expérimentaux, VAN DER LEEDEN et coll. (1993) ont construit une théorie fondée sur les deux hypothèses suivantes :

- En l'absence d'additif, la nucléation, toujours de nature hétérogène, se produit sur des centres de nucléation présents dans la solution (par exemple sur des poussières). Tous ces centres ont la même activité et produisent chacun un nucleus. L'énergie spécifique de surface évaluée correspond à $\gamma_{\text{hété}}^s$.
- Les molécules d'additif se comportent comme des centres de nucléation supplémentaires qui peuvent être plus actifs, moins actifs ou avoir la même activité que les centres de nucléation déjà présents.

En outre, VAN DER LEEDEN et coll. (1993) rejettent le postulat, admis en particulier par BOISTELLE (1982) et NYVLT et ULRICH (1995), selon lequel les additifs s'adsorbent sur la surface des essaims moléculaires parce qu'ils ont une surface trop petite et aussi parce qu'ils ont une durée de vie trop courte pour que les molécules d'additif puissent les atteindre par diffusion. Ils admettent cependant que les additifs sont susceptibles de s'adsorber sur la surface des cristaux de taille à peine supérieure à r_{crit} .

γ_a^s peut être différent de $\gamma_{\text{hété}}^s$, bien qu'étant toujours inférieur à l'énergie de surface mesurée dans le cas d'une nucléation homogène, γ_{homo}^s .

La vitesse de nucléation en présence d'additif, J_a , est la somme de deux termes : un premier terme qui correspond à l'expression de la vitesse de nucléation (équation (1.62) p.25), et un deuxième terme qui rend compte de l'effet intrinsèque des molécules d'additif :

$$J_a = K_J S \exp\left(\frac{-B}{\ln^2 S}\right) + K_J S \left(\frac{C_a}{N_{3D}}\right) \exp\left(\frac{-B_a}{\ln^2 S}\right) \quad (1.108)$$

où N_{3D} nombre de centres de nucléation au sein de la solution,
 B_a équation (1.94) p.44 où γ_a^s est substitué à γ^s .

ou encore :

$$J_a = J (1 + k_{3D} C_a) \quad (1.109)$$

avec $k_{3D} = \frac{1}{N_{3D}} \exp\left(\frac{(B - B_a)}{\ln^2 S}\right) \quad (1.110)$

L'équation (1.109) montre que J_a est une fonction croissante de la concentration en additif, C_a .

A titre d'exemple, nous développons les équations dans le cas suivant :

1. la croissance se fait suivant le mécanisme B+S,
2. le cristal a une forme isométrique et croît ainsi dans les trois dimensions ($p = 4$ dans le Tableau 1.2).

Dans ce cas, la vitesse de croissance en présence d'additif, G_a , proportionnelle à la vitesse de croissance sans additif, G , (équation (1.83) p.39) obéit à la loi suivante :

$$G_a = G \frac{(1 + k_{2D} C_a)^{1/3}}{(1 + k_0 C_a)^{1/3} (1 + k_s C_a)^{2/3}} \quad (1.111)$$

où k_0 constante d'adsorption liée à la fraction de la surface cristalline, θ_0 , recouverte par les molécules d'additif, par une équation de type Langmuir :

$$1 - \theta_0 = \frac{1}{1 + k_0 C_a} \quad (1.112)$$

k_s constante d'adsorption liée à la fraction des marches de croissance, θ_s , recouverte par les molécules d'additif :

$$1 - \theta_s = \frac{1}{1 + k_s C_a} \quad (1.113)$$

k_{2D} est défini par la relation suivante :

$$k_{2D} = k_0 \left(1 + \frac{N_s}{N_{2D}} \exp \left(\frac{B_{2D} - B_{2D,a}}{\ln S} \right) \right) \quad (1.114)$$

où N_s nombre de molécules en surface par unité de surface (m^{-2}),
 $N_s = 1/v^{2/3} \approx 10^{18} m^{-2}$,

N_{2D} nombre de centres de nucléation bidimensionnelle sans additif par unité de surface (m^{-2}) ($N_s \gg N_{2D}$),

$B_{2D,a}$ équation (1.81) p.38.

VAN DER LEEDEN et coll. (1993) ont démontré que pour une valeur donnée de S , si k_{2D} est plus grand que $(k_0 + 2k_s)$, la courbe G_a fonction de C_a passe par un maximum. G_a peut être inférieure à G lorsque la concentration en additif croît.

En remplaçant G par G_a dans l'équation (1.97) p.46, on exprime le temps d'induction en présence d'additif, $t_{ind,a}$. Il est proportionnel au temps d'induction sans additif, t_{ind} :

$$t_{ind,a} = t_{ind} \frac{(1+k_0C_a)^{1/4} (1+k_sC_a)^{1/2}}{(1+k_{2D}C_a)^{1/4} (1+k_{3D}C_a)^{1/4}} \quad (1.115)$$

La courbe $t_{ind,a}$ en fonction de la concentration en additif peut passer par un minimum pour certaines valeurs des paramètres k_0, k_s, k_{2D} et k_{3D} .

VI. Conclusion

Nous avons présenté des notions théoriques relatives aux solutions d'électrolytes. Nous nous sommes intéressés à la fois aux phénomènes d'équilibre et à la cristallisation. Puis nous avons donné la définition thermodynamique de la sursaturation dans le cas des électrolytes. Cela suppose de connaître le produit de solubilité thermodynamique et la valeur des coefficients d'activité pour lesquels nous avons exposé une méthode de mesure expérimentale et présenté deux méthodes d'évaluation semi-empiriques : la loi de DEYE-HÜCKEL et le modèle de PITZER.

Nous avons ensuite décrit les phénomènes de la nucléation et de la croissance dans les solutions d'électrolytes (sections II et III), en nous attachant à préciser les différentes étapes physiques qui leur sont associées. Puis, dans la section IV, nous avons évoqué les techniques expérimentales d'étude de la nucléation ; mesure du sous-refroidissement limite et du temps d'induction. Nous avons choisi cette dernière technique pour l'étude de la cristallisation de l'hydrogénotartrate de potassium dans les solutions hydroalcooliques et dans les vins. La section V porte sur l'effet des additifs sur la cristallisation, et en particulier sur le temps d'induction.

CHAPITRE 2. STABILISATION DES VINS

VIS-A-VIS DES SELS TARTRIQUES :

ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE

Dans ce chapitre, nous présentons les caractéristiques essentielles des vins, en insistant sur les sels tartriques et sur la phase colloïdale des vins (section I). Puis, nous examinons successivement les travaux scientifiques concernant la cristallisation du bitartrate de potassium (section II), les procédés de stabilisation des vins vis-à-vis des sels tartriques (section III) et les différents tests de la stabilité tartrique des vins (section IV).

I. Physico-chimie des vins

A. Les sels tartriques

1) L'acide tartrique

L'acide tartrique ou acide 2,3-dihydroxybutanedioïque possède plusieurs isomères. L'isomère naturel, l'acide d(+)-L tartrique est un composé dextrogyre ayant une configuration levo. Principalement rencontré dans les produits de la vigne, il a pour formule brute $C_4H_6O_6$ ou encore $(COOH-(CHOH)_2-COOH)$. Sa masse moléculaire est égale à $150,09 \text{ g.mol}^{-1}$ et il se présente sous forme d'une poudre blanche.

a) Origine et usage de l'acide L-tartrique (Grignard, 1945 ; Peynaud, 1981)

Dès le XI^{ème} siècle les alchimistes utilisent le mot "tartarum" (du grec τάρταρος, nom d'un abîme de l'enfer) tandis que les arabes utilisent le mot tartar pour désigner la substance solide déposée (principalement du bitartrate de potassium) par les vins conservés en tonneaux. Cependant, il faut attendre 1769 pour qu'on isole l'acide tartrique et le distingue

alors du bitartrate de potassium. En 1848, Pasteur découvre les isomères optiques grâce à ses travaux sur les cristaux d'acide tartrique.

L'acide tartrique est souvent le plus concentré (1,5 à 4 g/l) et le plus dissocié des acides organiques du vin. Il influe sensiblement sur le pH du vin. En outre, une concentration en acide tartrique trop élevée (au delà de 3 g.l⁻¹) produit un vin "dur" sur le plan gustatif. On surveille donc l'évolution de cette concentration au cours de la fermentation (Figure 2.1). La concentration en acide tartrique diminue de moitié environ pendant la maturation du raisin sur pied. Puis la fermentation alcoolique cristallise une partie de l'acide tartrique sous forme de bitartrate de potassium. Lors du premier hiver, la cristallisation de bitartrate de potassium ôte de nouveau au vin de l'acide tartrique. La tourne peut survenir après la mise en bouteille. Elle correspond à une dégradation de l'acide tartrique par les bactéries lactiques produisant de l'acide lactique et des acides volatiles. La tourne, heureusement peu fréquente, entraîne une grave altération des qualités organoleptiques du vin.

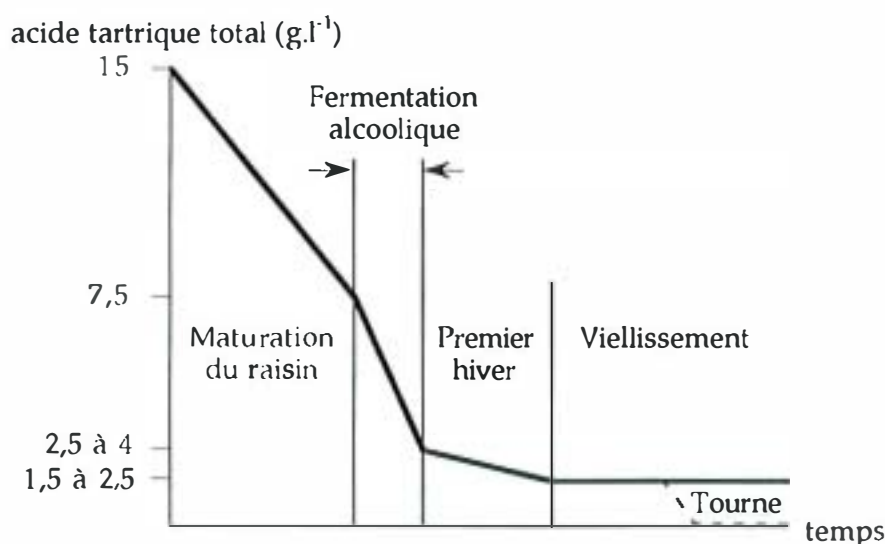
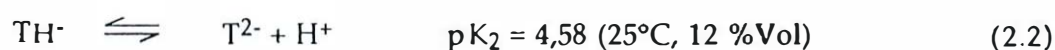
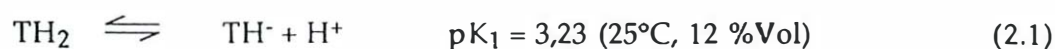


Figure 2.1. - Evolution de la concentration de l'acide tartrique depuis le raisin vert jusqu'au vin (d'après Peynaud, 1981)

b) Constantes de dissociation de l'acide tartrique

L'acide tartrique (noté TH₂) est un diacide carboxylique. Il peut donc perdre deux protons H⁺ et se dissocier en deux ions, l'ion bitartrate, TH⁻, et l'ion tartrate, T²⁻ (BATES et CANNAN, 1951).



Les valeurs des pK_i ont été corrélées en fonction du titre alcoométrique volumique (%Vol) à 20°C par USSEGLIO-TOMASSET et BOSIA (1978) et en fonction de la température et du %Vol par RATSIMBA (1990). Les deux corrélations concordent entre elles. Nous détaillons la corrélation de RATSIMBA :

$$\log_{10} K_1 = a_0 + a_1V + a_2V^2 \quad (2.3)$$

$$\log_{10} K_2 = b_0 + b_1V + b_2V^2 \quad (2.4)$$

avec

$$a_0 = -48,9973 + \frac{5347,907}{T} + 1,2284 \cdot 10^{-1}T - 9,6974 \cdot 10^{-5}T^2$$

$$a_1 = 7,0808 - \frac{787,049}{T} - 2,0696 \cdot 10^{-2}T + 1,9325 \cdot 10^{-5}T^2$$

$$a_2 = -3,1374 \cdot 10^{-1} + \frac{34,520}{T} + 9,2560 \cdot 10^{-4}T - 8,7905 \cdot 10^{-7}T^2$$

et

$$b_0 = -35,1365 + \frac{2524,673}{T} + 1,1482 \cdot 10^{-1}T - 1,3474 \cdot 10^{-4}T^2$$

$$b_1 = 2,7228 - \frac{62,838}{T} - 1,6489 \cdot 10^{-2}T + 2,7029 \cdot 10^{-5}T^2$$

$$b_2 = -1,1854 \cdot 10^{-1} + \frac{2,200}{T} + 7,4691 \cdot 10^{-4}T - 1,2642 \cdot 10^{-6}T^2$$

où T température absolue en degré Kelvin (K),
V degré volumique d'alcool (1%Vol = 1 litre d'alcool dans 100 litres de solution).

L'écart type est de $10^{-6} \text{ mol.kg}^{-1}$ pour K_1 et de $5 \cdot 10^{-8} \text{ mol.kg}^{-1}$ pour K_2 .

Le pH du vin étant compris entre 2,8 et 4, les trois espèces tartriques TH_2 , TH^- et T^{2-} coexistent dans le vin. A partir des expressions de K_1 et de K_2 , il est possible de calculer le pourcentage relatif de chaque espèce en fonction du pH de la façon suivante :

$$K_1 = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{TH}^-}}{a_{\text{TH}_2}} = \frac{m_{\text{H}^+} m_{\text{TH}^-} \gamma_{\text{H}^+, \text{H:TH}}^2}{m_{\text{TH}_2}} \quad (2.5)$$

$$K_2 = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{T}^{2-}}}{a_{\text{TH}^-}} = \frac{m_{\text{H}^+} m_{\text{T}^{2-}} \gamma_{\text{H}^+, \text{H}_2:\text{T}}^3}{m_{\text{TH}^-} \gamma_{\text{H}^+, \text{H:TH}}^2} \quad (2.6)$$

$$[\text{TH}^-] = [\text{acide tartrique total}] \times \% \text{TH}^- \quad (2.7)$$

$$\% \text{TH}^- = \frac{100 m_{\text{TH}^-}}{m_{\text{TH}^-} + m_{\text{T}^{2-}} + m_{\text{TH}_2}} \quad (2.8)$$

$$\% \text{TH}^- = \frac{100}{\frac{m_{\text{H}^+} \gamma_{\text{H}^+, \text{H:TH}}^2}{K_1} + 1 + \frac{K_2 \gamma_{\text{H}^+, \text{H:TH}}^2}{m_{\text{H}^+} \gamma_{\text{H}^+, \text{H}_2:\text{T}}^3}} \quad (2.9)$$

$$\% \text{T}^{2-} = \% \text{TH}^- \frac{K_2 \gamma_{\text{H}^+, \text{H:TH}}^2}{m_{\text{H}^+} \gamma_{\text{H}^+, \text{H}_2:\text{T}}^3} \quad (2.10)$$

où a_A activité de l'espèce A (mol.l^{-1}),
 m_A molalité de l'espèce A (mol.kg^{-1} de solvant),
 $\gamma_{\pm,AB}$ coefficient d'activité moyen de l'espèce AB calculé avec l'équation de Debye-Hückel (équation (1.20) p.9). H:T et $\text{H}_2:\text{T}$ sont respectivement des électrolytes 1-1 et 2-1.

$$m_{\text{H}'} = \frac{10^{-\text{pH}}}{\gamma_{\text{H}'}} = 10^{-\text{pH}} \frac{\gamma_{\pm, \text{KCl}}(1)}{\gamma_{\pm, \text{HCl}}^2} \quad (2.11)$$

selon la convention de MacInnes (équation (1.27) p.11) (HARVIE et coll., 1984).

La Figure 2.2 présente l'évolution des espèces TH^- , T^{2-} et TH_2 dans la gamme de pH du vin, à 10°C et 12%Vol. Les coefficients d'activité ont été calculés selon la formule de DEBYE-HÜCKEL (équation (1.20) p.9) en prenant une valeur de la force ionique égale à $0,04 \text{ mol.kg}^{-1}$.

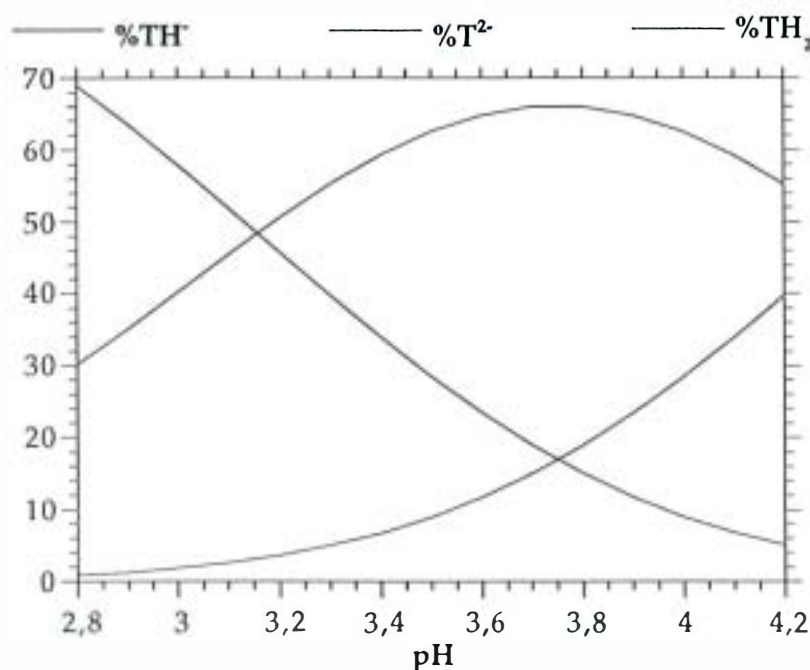


Figure 2.2. - Répartition des trois formes de l'acide tartrique en solution hydroalcoolique (12%Vol) pour des valeurs de pH comprises entre 2,8 et 4,2. ($T = 10^\circ\text{C}$, $I = 0,04 \text{ mol.kg}^{-1}$).

Il faut remarquer que la courbe relative à l'ion bitartrate TH^- présente un maximum vers $\text{pH} = 3,75$. Dans la gamme de pH considérée, $\%\text{TH}^-$ est presque toujours supérieur à 50%. Ces deux caractéristiques montrent que les conditions de cristallisation des sels tartriques contenant l'ion bitartrate sont extrêmement favorables dans les vins.

La prise en compte des coefficients d'activité dans le calcul de la répartition des espèces tartriques (équations (2.7) à (2.10) p.57 et 58) et dans les constantes de dissociation

(équations (2.5) et (2.6) p.57) est très récente dans le domaine de l'œnologie. La correction est pourtant importante puisque la valeur de $\gamma_{\pm}$ est voisine de 0,8 dans la gamme de force ionique rencontrée dans les vins.

2) Le potassium et le bitartrate de potassium

a) Le potassium

Cation monovalent de masse moléculaire égale à 39,0983 g.mol⁻¹, le potassium représente 80 à 95% de tous les cations minéraux du vin, soit des concentrations comprises environ entre 0,5 et 3 g.l⁻¹. Cette plage de concentration s'explique par la grande diversité des vins, de leur origine et de leurs conditions d'élaboration. Ainsi, dans les baies de raisin, la teneur en potassium varie d'un facteur 1 à 4 selon le climat, le cépage, l'entretien de la vigne et le sol. De son côté, la vinification extrait des quantités très variables de potassium et les divers traitements du vin, par exemple la désacidification au bicarbonate de potassium ou la conservation en cuves de béton recouvertes de dépôts de sels tartriques, peuvent augmenter la concentration en potassium. Les débourrages en nombre suffisant, la minimisation des traitements mécaniques brutaux, des surpressurages et des additifs mal employés jouent un rôle préventif qui peut fortement réduire les excès de potassium (PEYNAUD, 1981). Le principal facteur de diminution de la sursaturation en bitartrate de potassium reste la cristallisation naturelle en cave ; pour les vins conservés en cave non isotherme la cristallisation intervient lors du premier hiver à cause de la baisse de la température.

b) Le bitartrate de potassium

Le bitartrate de potassium, noté KHT, est un sel de l'acide tartrique de formule C₄H₅O₆K. Sa masse moléculaire est égale à 188,177 g.mol⁻¹. Ce sel est le principal constituant des dépôts de tartre connus depuis l'antiquité. La solubilité d'un sel dépend beaucoup de la nature du solvant et de la composition de la solution (MULLIN, 1993). La diversité des vins explique alors l'absence de valeurs de référence de la solubilité du bitartrate de potassium dans les vins. En outre, la mesure de la solubilité dans les vins est un problème rendu encore plus complexe par l'existence des colloïdes qui modifient la propension des vins à solubiliser le bitartrate de potassium (BERG et KEEFER, 1958 ; MAUJEAN et coll., 1986 ; LUBBERS et coll., 1993 ; MOINE et DUBOURDIEU, 1995). Toutefois, il existe des tables donnant la solubilité du KHT dans divers solvants (SEIDELL, 1958) et notamment dans les solutions hydroalcooliques (BERG et KEEFER, 1958 ;

RATSIMBA, 1990). RATSIMBA (1990) propose une corrélation de la solubilité en fonction de la température et du degré alcoolique :

$$C_{KHT}^* = a_0 + a_1V + a_2V^2 \quad (2.12)$$

avec

$$a_0 = 143,3747 - 1,14947 T + 2,319.10^{-3} T^2$$

$$a_1 = -15,08854 + 1,14296.10^{-1} T - 2,182.10^{-4} T^2$$

$$a_2 = 1,10444 - 8,01748.10^{-3} T + 1,460.10^{-5} T^2$$

où C_{KHT}^* est la solubilité du bitartrate de potassium (g.l⁻¹),
V est le titre alcoométrique volumique (%Vol),
T est la température absolue (K).

L'écart type est égal à 0,01 g.l⁻¹.

La solubilité du KHT diminue lorsque la température décroît ou lorsque le titre alcoométrique (TAV) croît. Ainsi, C^* passe à 20°C de 6,8 g.l⁻¹ à 3,62 g.l⁻¹ lorsque le TAV passe de 0 à 12%Vol. Lors de la transformation du moût en vin, le titre alcoométrique augmente, ce qui accroît le risque de cristallisation du KHT. Ainsi le vin passe d'un état stable et sous-saturé à un état métastable et sursaturé en sels tartriques à température ambiante. Ceux-ci peuvent cristalliser à cause d'une baisse de la température ou à cause de la présence de cristaux en solution ou sur les parois de la cuve.

Au cours du premier hiver, une grande quantité de bitartrate de potassium cristallise. La vitesse de nucléation est d'autant plus importante que la sursaturation est élevée. (MARSH et JOSLYN, 1935 ; DUNSFORD et BOULTON, 1981-b). Elle dépend aussi du nombre de nuclei déjà présents (DUNSFORD et BOULTON, 1981-b). On observe alors un important dépôt de bitartrate de potassium sur les parois et le fond des cuves. Ce phénomène naturel est aussi provoqué artificiellement pour réduire le risque de cristallisation du KHT dans les bouteilles (RHEIN, 1977 ; MULLER-SPATH, 1978).

Le bitartrate de potassium étant un sel modérément soluble, la conductimétrie apparaît comme un moyen efficace pour détecter l'apparition des cristaux dans la solution. Rappelons que pour les sels très solubles, la conductivité peut sembler quasi constante pendant un long moment après l'apparition des premiers cristaux à cause de l'erreur expérimentale considérable qui est constatée lorsqu'on essaye de détecter une faible diminution de conductivité alors que celle-ci est très élevée (SÖHNEL et GARSIDE, 1992).

Comme nous l'avons dit dans le chapitre précédent, la solubilité nous renseigne sur la quantité de soluté qu'il est possible de dissoudre dans un solvant pur. Cependant, cette notion ne prend pas en compte la non stœchiométrie des ions formant le soluté ni des autres

solutés éventuels. Il est donc préférable d'utiliser la notion de produit de solubilité thermodynamique, K_{ST} , pour évaluer la saturation de la solution. De surcroît, K_{ST} , contrairement à la solubilité, est constant pour un solvant donné, à une température et une pression données quelle que soit la composition chimique de la solution. RATSIMBA (1990) et USSEGLIO-TOMASSET et coll. (1992) proposent deux corrélations permettant de calculer K_{ST} en fonction de la température et du titre alcoométrique volumique. La Figure 2.3 compare ces deux corrélations pour une solution hydroalcoolique à 12%Vol.

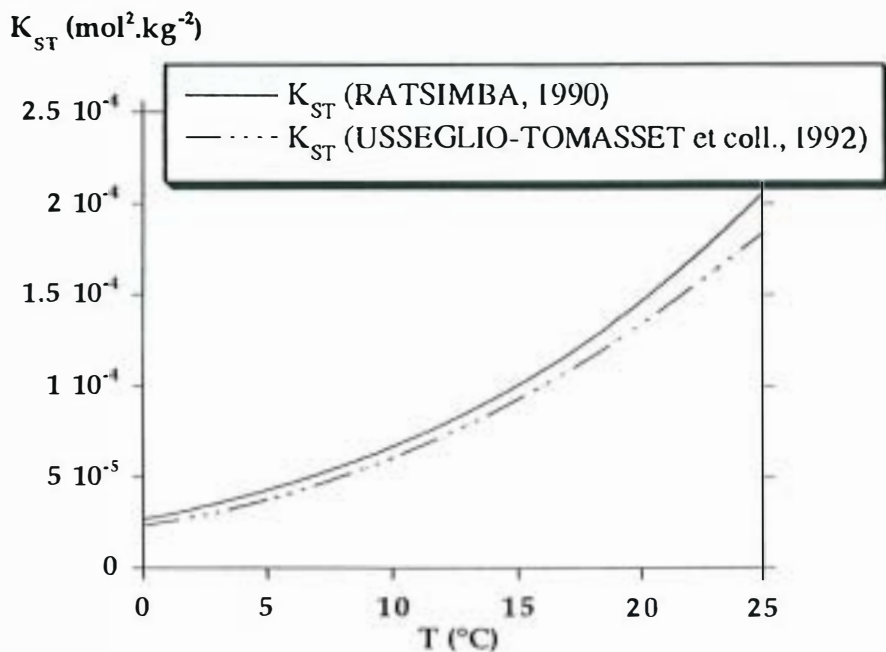


Figure 2.3. - Comparaison des corrélations du produit de solubilité thermodynamique du KHT de RATSIMBA (1990) et USSEGLIO-TOMASSET et coll. (1992)

Nous donnons la corrélation de RATSIMBA (1990) :

$$K_{ST} = a_0 + a_1 V + a_2 V^2 \quad (2.13)$$

avec

$$\begin{aligned} \log a_0 &= -44,8843 + 2,5760 \cdot 10^{-1} T - 3,9618 \cdot 10^{-4} T^2 \\ \log (-a_1) &= -41,2534 + 2,2715 \cdot 10^{-1} T - 3,4692 \cdot 10^{-4} T^2 \\ \log a_2 &= -16,0887 + 3,9986 \cdot 10^{-2} T - 1,9209 \cdot 10^{-5} T^2 \end{aligned}$$

L'écart type est de $3 \cdot 10^{-7} \text{ mol}^2 \text{ kg}^{-2}$.

Pour un moût, $K_{ST} = 3,84 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^2 \cdot \text{kg}^{-2}$ à 20°C. Pour un vin ou une solution hydroalcoolique à 12%Vol, $K_{ST} = 1,45 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^2 \cdot \text{kg}^{-2}$ à -5°C.

3) Le calcium et le tartrate neutre de calcium

a) Le calcium

Cation bivalent de masse moléculaire égale à $40,078 \text{ g.mol}^{-1}$, le calcium est moins abondant que le potassium dans les produits vinicoles. Sa teneur est comprise entre 60 et 100 mg.l^{-1} dans les vins rouges et entre 80 et 140 mg.l^{-1} dans les vins liquoreux (PEYNAUD, 1981). Comme pour le potassium mais à un degré moindre, la teneur en calcium diminue au cours de la fermentation à cause de la cristallisation de tartrate de calcium qui intervient lors de la synthèse d'alcool mais elle peut augmenter à la suite des divers traitements imposés au vin.

b) Le tartrate neutre de calcium

Le tartrate neutre de calcium, noté CaT, est un sel de formule brute $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Ca}$ et de masse moléculaire égale à $188,15 \text{ g.mol}^{-1}$. La solubilité du CaT est plus faible et varie moins avec la température que la solubilité du KHT (GRIGNARD, 1945 ; BERG et KEEFER, 1959 ; CLUTTON, 1974 ; POSTEL, 1983). On constate que comparativement au KHT, peu de CaT cristallise dans les vins rouges. Cela est dû aux valeurs élevées des concentrations en ions K^+ et TH^- dans les vins plutôt qu'à des considérations cinétiques (ABGUEGUEN et BOULTON, 1993). La Figure 2.2 montre que le pourcentage d'ion tartrate T^{2-} est plusieurs fois inférieur au pourcentage d'ion bitartrate TH^- . En outre, des chercheurs australiens ont montré que les ions calcium Ca^{2+} sont partiellement complexés dans les vins avec les ions tartrate T^{2-} (SCOLLARY, 1990 ; CARDWELL et coll., 1991). La complexation des ions calcium va donc dépendre du pH du vin qui régit la distribution des espèces tartriques. Tous ces facteurs doivent être pris en compte pour analyser la cristallisation du tartrate de calcium (CLARK et coll., 1988 ; MCKINNON et coll., 1994). Quelques études sur la cristallisation du tartrate de calcium pèche par leur manque de rigueur scientifique, tant sur le plan des variables étudiées (choix des concentrations absolues plutôt que de la sursaturation) que sur le plan de l'analyse des résultats (beaucoup de résultats s'expliquent simplement par la distribution des espèces tartriques en fonction du pH et ne nécessitent pas d'études approfondies).

B. Composition des vins

Le vin est le produit de la fermentation alcoolique de raisins frais ou de moûts de raisins. A cause de la diversité des terroirs, des cépages et des modes d'élaboration, chaque vin a une composition spécifique qui influe évidemment sur ses propriétés organoleptiques. On peut grossièrement considérer le vin comme une solution hydroalcoolique complexe contenant plusieurs centaines de constituants que nous allons énoncer partiellement (PEYNAUD, 1981).

1) Principaux constituants

La classification des constituants du vin peut se faire en fonction du rôle qu'ils jouent sur le caractère du vin, probablement sa caractéristique commerciale essentielle.

Les *substances à goût sucré* sont les éléments de la souplesse, du gras et du moelleux des vins. Ce sont surtout les sucres et les polyols originaires du raisin mais aussi les alcools d'origine fermentaire comme le glycérol et l'alcool éthylique.

Les *substances à goût acide* sont les acides organiques, principalement les acides tartrique, malique, citrique, acétique, lactique et succinique. L'acide tartrique intervient dans la cristallisation des sels tartriques et contribue à l'acidité du vin. L'acide malique est parfois dégradé au cours de la fermentation malolactique qui améliore le vin en réduisant son acidité. L'acide acétique est le constituant caractéristique de l'acidité volatile. En quantité supérieure à $0,6 \text{ g.l}^{-1}$ il déprécie le goût du vin en lui conférant dureté et âcreté.

Les *substances à goût salé* sont les sels des acides minéraux et organiques comme le bitartrate de potassium. Elles donnent la fraîcheur au vin.

Les *substances à goût amer et astringent* sont les composés phénoliques. On distingue des anthocyanes partiellement responsables de la couleur des vins rouges, des flavones et des tannins. Au cours de la maturation du vin, en cuve ou en bouteille, les tannins et les anthocyanes ont tendance à former des complexes stables, entraînant une modification de la couleur.

Les *substances azotées* comme les protéines et les acides aminés, les pectines et gommes forment l'essentiel de la phase colloïdale du vin. Elles sont à l'origine de difficultés dans la stabilisation et la clarification des vins mais conditionnent les qualités organoleptiques des vins.

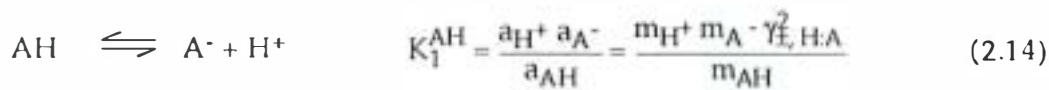
Enfin, les *substances volatiles et odorantes* comme l'acétate d'éthyle sont responsables de l'arôme et du bouquet du vin mais aussi du goût piqué de certains vins.

Du point de vue chimique, le vin est un solvant mixte comprenant de nombreux solutés. En tant que solvant, il peut être assimilé à un mélange d'eau et d'éthanol. La présence d'éthanol réduit sensiblement la constante diélectrique par rapport à la valeur de l'eau pure. Les associations éventuelles entre ions sont alors renforcées dans le vin par rapport à l'eau pure (FRANKS et IVES, 1966).

Les principaux solutés ioniques sont les cations (essentiellement potassium, calcium, magnésium, sodium,...) et les anions organiques et minéraux des nombreux acides présents dans les vins. La force ionique des vins est généralement comprise entre 0,02 et 0,06 mol.kg⁻¹ (BERG et KEEFER, 1958). La loi étendue de DEBYE-HÜCKEL peut donc être utilisée pour calculer les coefficients d'activité moyens des sels, $\gamma_{\pm}$, dans les vins. Si le coefficient d'activité d'un sel ne suit pas la loi limite de DEBYE-HÜCKEL, parce que le sel se dissocie partiellement sans que cela justifie de définir un nouvel équilibre (exemple, CaSO₄ en forte molalité dans l'eau), il faudra utiliser la méthode de PITZER et le paramètre β_2 du sel considéré (équation (1.25) p.11).

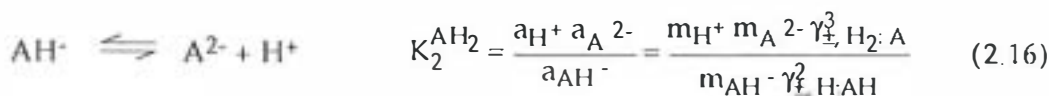
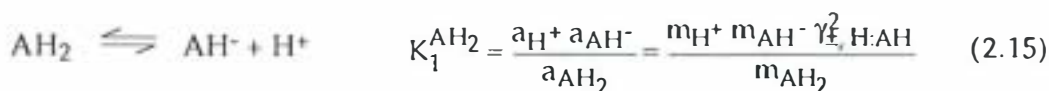
2) Les acides.

Le vin contient de nombreux acides organiques et minéraux partiellement dissociés. Pour un monoacide, AH, l'équation de dissociation s'écrit :



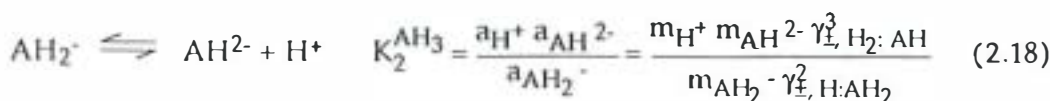
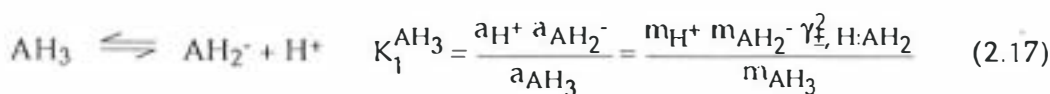
où H:A électrolyte 1-1.

Pour un diacide, AH₂, l'acide tartrique par exemple, on a :



où H:AH et H₂:A électrolytes 1-1 et 2-1.

Pour un triacide, l'acide citrique par exemple, on a :



$$AH^{2-} \rightleftharpoons A^{3-} + H^+ \quad K_3^{AH_3} = \frac{a_{H^+} a_{A^{3-}}}{a_{AH^{2-}}} = \frac{m_{H^+} m_{A^{3-}} \gamma_{H^+}^4 \gamma_{A^{3-}}}{m_{AH^{2-}} \gamma_{H_2:AH}^3} \quad (2.19)$$

où $H:AH_2$, $H_2:AH$ et $H_3:A$ électrolytes 1-1, 2-1 et 3-1.

Le Tableau 2.1 résume les valeurs des constantes de dissociation des principaux acides organiques et minéraux du vin. La température et le milieu dans lequel les valeurs ont été mesurées sont précisés. Les acides lactique, acétique, pyruvique, galacturonique, glucuronique, gluconique, tartrique, malique, succinique, sulfurique, phosphorique et citrique libèrent en solution les ions lactate, acétate, pyruvate, galacturonate, glucuronate, gluconate, tartrate et bitartrate, malate et bimalate, succinate et bisuccinate, sulfate et bisulfate, mono-, di- et triphosphate et citrate, bicitrate et tricitrate. Le SO_2 libre réagit dans les vins avec les molécules d'eau pour donner l'acide sulfureux, H_2SO_3 . Le SO_2 combiné est ainsi nommé car il est associé avec des aldéhydes (essentiellement avec l'éthanal) pour donner l'acide éthanal-sulfonique (voir la synthèse sur ce sujet dans l'ouvrage d'USSEGLIO-TOMASSET, 1989).

Dans le Tableau 2.1, certaines valeurs des pK_i n'ont été mesurées que dans l'eau. Elles ont aussi été utilisées dans des solutions hydroalcooliques, car l'erreur commise est raisonnable puisque la structure chimique des solutions contenant moins de 30% Vol d'éthanol est proche de celle des solutions aqueuses (FRANKS et IVES, 1966). En solution hydroalcoolique, l'association entre les molécules est favorisée par rapport à l'eau. En effet, la constante diélectrique d'un mélange eau-éthanol est inférieure à celle de l'eau (Annexe A). Cela se traduit par une augmentation du pK_i avec le degré alcoolique comme on peut le constater en examinant les valeurs des pK_i de l'acide tartrique (équations (2.3) et (2.4) p.57).

C. Les colloïdes

L'appellation de colloïde est donnée à de nombreuses macromolécules contenues dans les vins. Après une présentation des classes générales de colloïdes, nous mentionnons les caractéristiques de la principale classe de colloïdes : les polysaccharides, sans oublier que les colloïdes englobent les polyphénols, les protéines et d'autres composés.

1) Classification générale

Le terme colloïdal se rapporte à un état de division de la matière tel que les molécules ou les particules "polymoléculaires" dispersées dans un milieu continu aient, au moins dans une direction, une dimension comprise entre 1 nm et 1 μm environ, ou tel que dans un système on trouve des discontinuités de cet ordre. Un colloïde est un système de particules colloïdales en suspension dans un liquide.

Notation	Nom de l'acide	pK ₁					
lacH	acide lactique	$3,888923 + 0,012077 V + 0,00015 V^2$ 20°C ^a	eau-éthanol				
AcetH	acide acétique	$4,755063 + 0,007958 V + 0,000288 V^2$ 20°C ^a	eau-éthanol				
PyrH	acide pyruvique	$2,715746 + 0,0007 V + 0,000161 V^2$ 20°C ^a	eau-éthanol				
GalacH	acide galacturonique	$3,500706 + 0,013179 V + 0,00012 V^2$ 20°C ^a	eau-éthanol				
GlucuH	acide glucuronique	$3,262244 + 0,012321 V + 0,000189 V^2$ 20°C ^a	eau-éthanol				
EthSO ₂ H	acide éthanal-sulfonique	5,6 25°C ^d	eau-éthanol				
GlucoH	acide gluconique	$3,814685 + 0,014801 V + 0,000017 V^2$ 20°C ^a	eau-éthanol				
TH ₂	acide tartrique	voir équation (2.3) 0 - 50°C ^b		voir équation (2.4) 0 - 50°C ^b			
MalH ₂	acide malique	$3,473524 + 0,011868 V + 0,000153 V^2$ 20°C ^a	eau-éthanol	$5,099294 + 0,017008 V + 0,000109 V^2$ 20°C ^a	eau-éthanol		
SuccH ₂	acide succinique	$4,205371 + 0,01377 V + 0,000283 V^2$ 20°C ^a	eau-éthanol	$5,628832 + 0,013526 V + 0,000283 V^2$ 20°C ^a	eau-éthanol		
H ₂ SO ₄	acide sulfurique	-3 25°C ^e	eau	$1,7563 + 0,0068231 T + 1,0106 \cdot 10^{-4} T^2$ 0 - 50°C ^e	eau		
H ₂ SO ₃	acide sulfureux	d 19 à 40°C ^d	eau-éthanol	6,91 18°C ^c	eau	pK ₃	
H ₃ PO ₄	acide phosphorique	2,12 18°C ^c	eau	7,61 18°C ^c	eau	12,67 18°C ^c	eau
Cit H ₃	acide citrique	$3,152490 + 0,011673 V + 0,000176 V^2$ 20°C ^a	eau-éthanol	$4,724273 + 0,016779 V + 0,000004 V^2$ 20°C ^a	eau-éthanol	6,41 25°C ^c	eau

expression du pK _i (éventuellement en fonction du degré alcoolique V)	
plage de température où l'expression est valable	solvant où l'expression est valide

^a USSEGLIO-TOMASSET et BOSIA (1978) ^b RATSIMBA (1990) ^c WEAST (1990) ^d USSEGLIO-TOMASSET (1989) ^e LANGE (1970)

Tableau 2.1.- Constantes de dissociation des principaux acides présents dans les vins.

En œnologie, on qualifie de colloïde le groupe des composés du vin à haut poids moléculaire (MEKHUZLA, 1977) sans d'ailleurs spécifier de poids minimum. Le terme colloïde est donc employé par commodité pour désigner de très nombreuses substances dont les caractéristiques sont mal définies. Les colloïdes exercent une grande influence sur la qualité du vin mais leur rôle réel est mal connu. Ils agissent sur la couleur, la limpidité, le goût, l'arôme mais aussi sur la clarification, la filtrabilité et la stabilité du vin vis-à-vis des différents troubles. Surtout originaires des baies de raisin, ils peuvent aussi être libérés par les levures au cours de la fermentation.

Selon BRUGIRARD (1979), les colloïdes sont chargés électriquement. Ils peuvent flocculer avec des composés de charge opposée comme des électrolytes ou d'autres colloïdes.

On distingue quatre groupes de macromolécules dans le vin :

- Les protéines en forme de spirale double qui possèdent une charge intrinsèque. Elles sont modifiées quantitativement et qualitativement par la fermentation et les traitements imposés au vin : par exemple, l'ajout d'agent stabilisant comme la bentonite. On les trouve parfois liées chimiquement à des polysaccharides dans les vins rouges ou à des composés phénoliques.
- Les polysaccharides, majoritaires parmi les macromolécules, qui sont aussi appelés "colloïdes glucidiques" (DOCO et coll., 1995). Ils ont deux origines, la baie de raisin et les levures fermentaires. Les *polysaccharides issus de la baie de raisin* sont des polysaccharides constitués en majorité d'arabinose, de galactose de rhamnose et d'acide galacturonique. Certaines fractions sont associées à une partie protéique. Les *polysaccharides originaires de la cellule des levures* ajoutées au vin sont constitués essentiellement de mannose associé à des quantités moindres de glucose et de protéines. Tous ces polysaccharides jouent un rôle important en œnologie à cause de leur influence favorable sur le moelleux des vins (BRILLOUET et coll., 1989), de leur action due à leur partie protéique sur les substances aromatiques du vin (LUBBERS, 1993 ; LUBBERS et coll., 1994), de leur influence sur la flore fermentaire (RIBERREAU-GAYON J. et E. PEYNAUD, 1961), de leur action colmatante en filtration (BRILLOUET et coll., 1989 ; BELLEVILLE et coll., 1991), de leur effet sur la formation des troubles protéiques (WATERS et coll., 1993 et 1994) et sur la cristallisation du bitartrate de potassium (MAUJEAN et coll., 1985 ; LUBBERS et coll., 1993). La difficulté que l'on a à les isoler, leur complexité et leur diversité ont longtemps limité la connaissance de leurs propriétés. Mais des études récentes ont partiellement donné la composition et la structure de quatre grandes classes de polysaccharides : arabinane (BELLEVILLE et coll., 1993), arabinogalactane-protéine de type II (AGP) (SAULNIER et coll., 1992 ; PELLERIN et coll., 1993 et 1995), mannoprotéines de levure

(MP) (WATERS et coll., 1993 ; SAULNIER et coll., 1991) et rhamnogalacturonanes I (RG-I) et II (RG-II) (DOCO et BRILLOUET, 1993 ; PELLERIN et coll., 1996).

- Les polyphénols, composés phénoliques à haut poids moléculaire, sont des molécules rigides et de degré de polymérisation variable. Peu solubles, ils peuvent donner des troubles colloïdaux en se combinant avec les protéines.
- Les mélanoidines, substances azotées à haut poids moléculaire qui, selon MEKHUZLA, (1977) jouent un rôle important dans la formation de la couleur, de l'arôme et du goût du vin.

On peut aussi classer les colloïdes selon leur stabilité (Tableau 2.2). Les colloïdes lyophobes sont instables, mélanoidines exceptées, et se déposent plus ou moins vite en présence de composés de charge opposée. Les colloïdes lyophiles naturels sont stables bien que les protéines puissent être dénaturées en colloïdes lyophobes par l'alcool, le tannin ou le chauffage. De plus, l'agitation, le froid et la circulation du vin sur plaques filtrantes peuvent agir sur les colloïdes en rompant des liaisons ou en retenant une fraction des colloïdes (BRUGIRARD, 1979).

Nous allons à présent détailler la structure des polysaccharides que l'on trouve dans les vins.

Propriétés	Colloïdes électropositifs	Colloïdes électronégatifs
lyophobes	<i>*Cellulose</i> Hydroxyde ferrique Mélanoïdines	Substances phénoliques condensées Matières colorantes Phosphate ferrique <i>*Ferrocyanure ferrique</i> <i>*Ferrocyanure de cuivre</i> Sulfure de cuivre Complexes tanin-protéiques Protéines dénaturées <i>*Gel de silice</i> <i>*Kaolin</i> <i>*Bentonite</i>
lyophiles	Protéines naturelles <i>*Gélatines</i> <i>*Albumines</i> <i>*Colle de poisson</i> <i>*Lait - caséine</i>	Pectines Glucane
	<i>*Gomme arabique (neutre)</i>	

* Substances ajoutées au vin

Tableau 2.2.- Colloïdes présents dans les vins (BRUGIRARD, 1979).

2) Les polysaccharides

Extraits de la paroi des cellules végétales de la pulpe, de la pellicule de la baie de raisin ou de la paroi des levures de fermentation au cours des opérations de vinification (foulage, macération), les polysaccharides sont constitués majoritairement de chaînes contenant quatre monosaccharides (voir Figure 2.4) : l' α -L-arabinofuranose (arabinose) ; le β -D-galactopyranose (galactose) ; l'acide α -D-galacturonopyranosidique (acide galacturonique) et à un degré moindre, le α -L-rhamnopyranose (rhamnose) et l' α -L-fucopyranose (fucose). Le monosaccharide principal des polysaccharides pariétaux de levure est le α -L-mannopyranose (mannose). Les suffixes pyranose et furanose indiquent respectivement des structures cycliques à 6 et 5 atomes.

a) Mannoprotéines de levure

Leur composition est dominée par la présence de mannose et une faible proportion de protéines associées (BALLOU, 1982). Ces mannoprotéines sont relarguées par les levures au cours de la fermentation. Elles représentent environ 30% des polysaccharides des vins, soit des concentrations entre 100 et 200 mg.l⁻¹.

b) Polysaccharides pectiques majoritairement neutres

Ces polysaccharides sont constitués de chaînes d'arabinose ou de galactose. Ils représentent environ 40% des polysaccharides du vin, soit des concentrations autour de 250 mg.l⁻¹. On distingue :

Les arabinanes (VILLETAZ et coll., 1981 ; BELLEVILLE et coll., 1993)

Ce sont des petits homopolymères neutres constitués exclusivement d'unités d' α -L-arabinose liés en (1 → 5) et formant une chaîne principale portant quelques ramifications monomériques d' α -L-arabinose sur le carbone 3.

Les arabinogalactanes de type II (CLARKE et coll., 1979 ; SAULNIER et coll., 1992 ; PELLERIN et coll., 1993 et 1995)

Ils constituent le groupe de polysaccharides le plus abondant dans les vins (100 à 200 mg.l⁻¹) et sont caractérisés par une structure fortement ramifiée. Un noyau de β -D-galactose lié en (1 → 3) porte de nombreuses chaînes latérales de β -D-galactose en (1 → 6) fortement substituées par de l'arabinofuranose et en moindre proportion par de l'acide galacturonique et du rhamnose en C-3 et C-4.

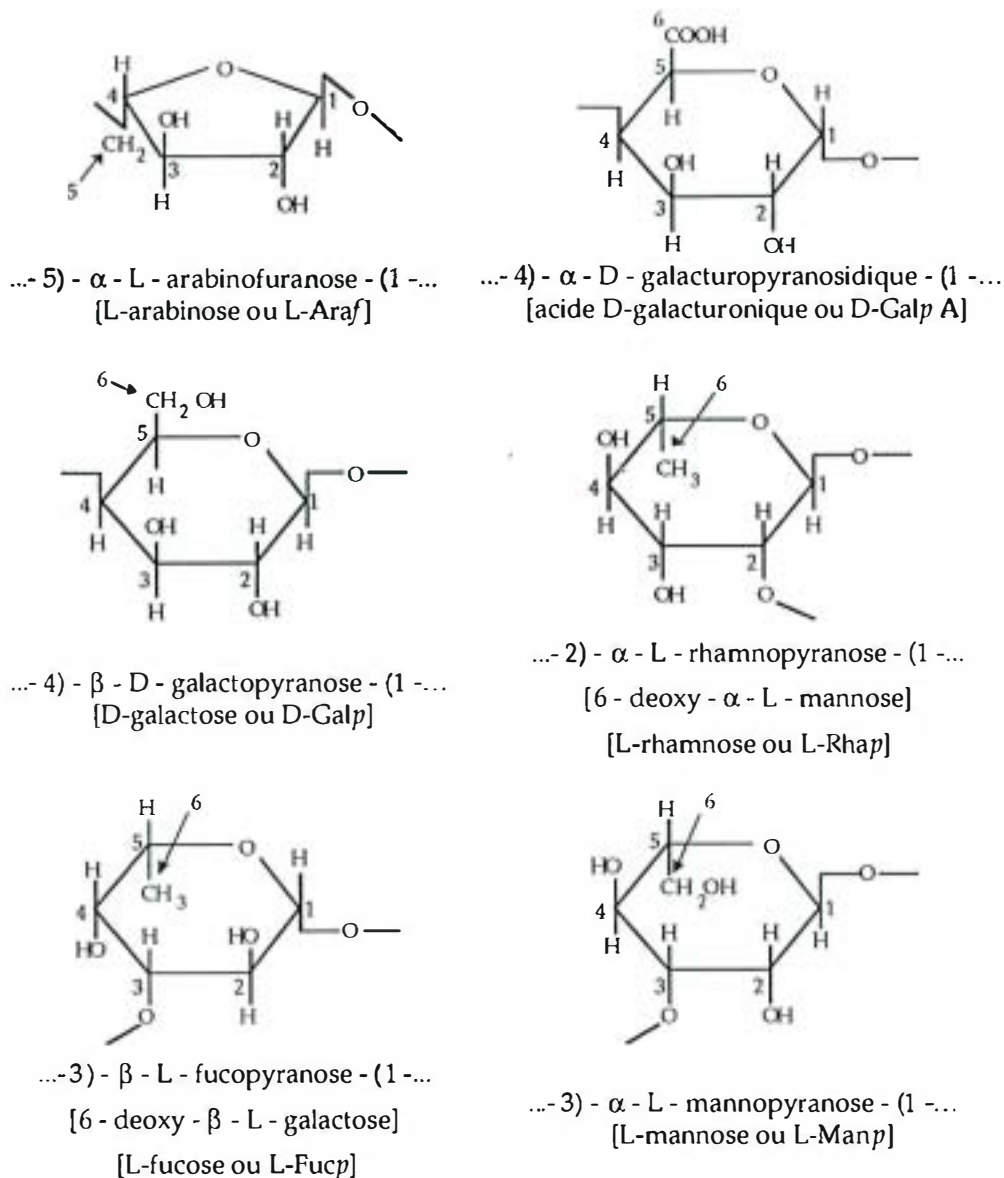


Figure 2.4. - Structure des principaux monosaccharides constituant les polysaccharides du vin.

c) Polysaccharides pectiques majoritairement acides

Le monosaccharide principal est l'acide α -D-galacturonique. On les classe en trois groupes différents :

Les homogalacturonanes

Leur structure de base est constituée de longs enchaînements d'acide α -D-galacturonique en (1 $\rightarrow$ 4) estérifiés en proportions variables par du méthanol.

les rhamnogalacturonanes I (O'NEILL et coll., 1990)

Ils sont caractérisés par l'enchaînement de la séquence disaccharidique [$\rightarrow 2$)- α -L-rhap-($1 \rightarrow 4$)- α -D-galpA]. En outre, le carbone 4 du rhamnose est substitué par des chaînes latérales d'oses neutres de structure similaire à celles des substances pectiques neutres. Ils représentent environ 5% des polysaccharides totaux des vins, soit environ 30 à 50 mg.l⁻¹.

le rhamnogalacturonane II (O'NEILL et coll., 1990 ; PUVANESARAJAH et coll., 1991 ; DOCO, et coll., 1993 ; PELLERIN et coll., 1996)

De loin le plus complexe des polysaccharides, il a une chaîne principale d'acide α -D-galacturonique sur laquelle s'insèrent quatre chaînes latérales d'oligosaccharides. Ces chaînes latérales sont composées, en plus des monosaccharides habituellement trouvés dans les pectines (D-galactose, L-arabinose, L-rhamnose, L-fucose), de sucres "rares" tels que le 2-O-méthyl-fucose, le 2-O-méthyl-xylose, l'apiose, l'acide 3-déoxy-D-manno-2-octulosonique (KDO), l'acide 3-déoxy-D-lyxo-2-heptulosarique (DHA) et un monosaccharide spécifique du RG-II : le 3-C-carboxy-5-déoxy-L-xylose ou acide acérique (DOCO et BRILLOUET, 1993 ; PELLERIN et coll., 1996). Le RG-II est présent dans les vins sous deux formes, monomère (poids moléculaire de 4,7 kDa) et dimère (poids moléculaire de 9,5 kDa) formé par l'intermédiaire d'un diester d'acide borique. Ces deux formes peuvent être obtenues séparément par chromatographie d'échange d'anions (PELLERIN et coll., 1996). Elles représentent environ 25% des polysaccharides totaux des vins rouges et un pourcentage moindre dans les vins blancs : on en trouve entre 30 et 50 mg.l⁻¹ dans les vins blancs et entre 80 et 150 mg.l⁻¹ dans les vins rouges.

3) Effet sur la cristallisation des sels tartriques

Alors qu'au siècle dernier on présentait déjà l'action des colloïdes dans le processus de cristallisation du bitartrate de potassium (CARLES, 1892), plusieurs études récentes ont tenté de caractériser cette action, hélas sans apporter de conclusions définitives.

Par exemple, une filtration "serrée" (ultrafiltration) induit une cristallisation tartrique sur des vins pourtant jugés stables après des traitements classiques.

Une analyse des pectines et des composés phénoliques présents à la surface de cristaux de bitartrate de potassium ayant grossi dans les vins a mis en évidence le haut degré de polymérisation de ces substances, en particulier dans le cas de cristallisations obtenues par traitement au froid artificiel (CORREA-GOROSPE et coll., 1991).

L'effet "colloïde protecteur" (BRUGIRARD, 1979) décrit un mécanisme d'enrobage d'un colloïde lyphobe instable par un colloïde lyophile stable de charge de même signe. Il a été mis en avant pour expliquer l'action stabilisante des colloïdes vis-à-vis des précipitations de sels tartriques par un enrobage des micro-cristaux de tartre (Figure 2.5).

En outre, les colloïdes sont susceptibles de s'adsorber sur les centres actifs de croissance des cristaux, empoisonnant la surface et arrêtant la croissance. Cette adsorption est de nature attractive (WUCHERPFENNIG et coll., 1984); les colloïdes chargés négativement tendant à s'adsorber sur les faces du cristal qui ont un potentiel électrostatique positif (RODRIGUEZ-CLEMENTE et CORREA-GOROSPE, 1988 ; LUBBERS et coll., 1993).

Ces effets inhibiteurs peuvent s'altérer voire cesser au cours du temps car il est admis que les colloïdes évoluent pendant le travail du vin notamment sous l'effet d'hydrolases contenues dans les vins ou en se déposant au fond des récipients. Cela rend très difficile la quantification de leur action dans la cristallisation des sels tartriques.

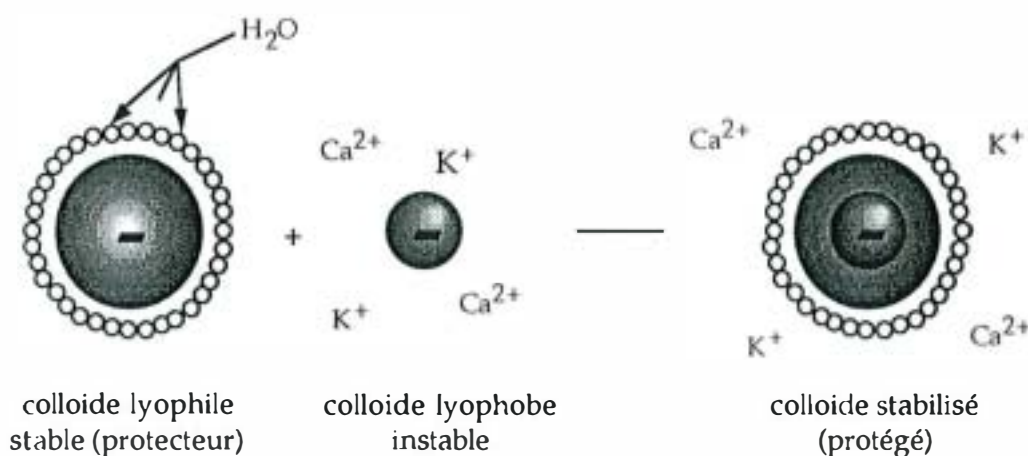


Figure 2.5. - L'effet "colloïde protecteur" (d'après BRUGIRARD, 1979).

D. Equilibres de complexation dans les vins

L'existence de complexes impliquant les ions TH^- a été envisagée dès 1935 (MARSH et JOSLYN, 1935 ; WISEMAN, 1955 ; BALAKIAN et BERG, 1968 ; BERTRAND et coll., 1978) bien qu'aucune étude rigoureuse n'ait alors été conduite.

Récemment, des chercheurs australiens ont montré, à l'aide de mesures effectuées avec une électrode sélective aux ions calcium, l'existence dans les vins de complexes Ca:T entre les ions calcium, Ca^{2+} , et les ions tartrate, T^{2-} (CLARK et coll., 1988 ; SCOLLARY, 1990 ; CARDWELL et coll., 1991 ; MCKINNON et coll., 1994) :



Ils ont proposé la valeur de $\log_{10}K_{\text{Ca:T}} = 2,0$ pour l'équilibre de complexation (MCKINNON et coll., 1994). Cette valeur est relativement proche d'autres valeurs déterminées à 25°C, en solution aqueuse de force ionique voisine de 0,1 mol.kg⁻¹ par électrométrie (CANNAN et KIBRICK, 1938) : $\log_{10}K_{\text{Ca:T}} = 1,80$ et $\log_{10}K_{\text{Ca:HT}^+} = 1,11$; par résine échangeuse d'ion (SCHUBERT et LINDENBAUM, 1952) : $\log_{10}K_{\text{Ca:T}} = 1,78$; et par électrode sélective au calcium (KEREICHUK et MOKHNATOVA, 1976) : $\log_{10}K_{\text{Ca:T}} = 1,89$. SCHUBERT et LINDENBAUM (1952) et KEREICHUK et MOKHNATOVA (1976) ont publié également des valeurs des constantes de formation des complexes du calcium avec de très nombreux acides dicarboxyliques dans l'eau, notamment avec l'ion malate Mal^{2-} ($\log_{10}K_{\text{CaMal}} = 1,77$ à 2,08), avec l'ion succinate Succ^{2-} ($\log_{10}K_{\text{CaSucc}} = 1$ à 1,4), avec l'ion acétate Acét^- ($\log_{10}K_{\text{CaAcét}^+} = 0,53$ à 0,62), avec l'ion lactate Lac^- ($\log_{10}K_{\text{CaLac}^-} = 0,8$) avec l'ion pyruvate Pyr^- ($\log_{10}K_{\text{CaPyr}^+} = 0,8$), avec l'ion gluconate Gluco^- ($\log_{10}K_{\text{CaGluco}^+} = 1,22$) et avec l'ion citrate Cit^{3-} ($\log_{10}K_{\text{CaCit}^-} = 3,15$ à 3,21). MCKINNON et coll. (1995) ont mis en évidence la formation de complexes dans les solutions hydroalcooliques entre le calcium et les ions des acides citrique, malique et lactique.

La complexation des ions potassium n'a pas jusqu'à présent été étudiée en détail bien que l'existence d'un complexe entre K^+ et TH^- ait été étudiée lors d'une étude sur la conductivité des solutions aqueuses de bitartrate de potassium (VEINTEMILLAS-VERDAGUER et RODRIGUEZ-CLEMENTE, 1990) :



D'autres auteurs ont déterminé en solution aqueuse, les valeurs des constantes de formation des complexes du potassium à 25°C avec les ions bitartrate TH^- ($\log_{10}K_{\text{K:TH}} = 0,04$) et tartrate T^{2-} ($\log_{10}K_{\text{K:T}^-} = 0,40$) (WU et HSU, 1963), à 37°C avec les ions succinate Succ^{2-} ($\log_{10}K_{\text{K:Succ}^-} = 0,11$) et bisuccinate SuccH^- ($\log_{10}K_{\text{K:SuccH}^-} = 0,0017$) (DANIELE et coll., 1983), à 37°C avec les ions malate Mal^{2-} ($\log_{10}K_{\text{K:Mal}^-} = 0,47$) et bimalate MalH^- ($\log_{10}K_{\text{K:MalH}^-} = 0,23$) (DANIELE et coll., 1983).

Il est raisonnable de penser que ces constantes de formation des complexes sont supérieures en solution hydroalcoolique étant donné qu'une baisse de la constante diélectrique (lorsque le titre alcoométrique croît) favorise l'association entre les molécules (FRANKS et IVES, 1966).

II. Cristallisation du bitartrate de potassium

Nous présentons d'abord la structure cristalline du bitartrate de potassium puis les cinétiques de croissance des cristaux de bitartrate de potassium en solution aqueuse et en solution hydroalcoolique. Nous rapportons également dans chaque cas l'influence des additifs étudiés dans la littérature.

A. Structure cristalline

Le bitartrate de potassium cristallise dans le système orthorhombique (BUSCHMANN et LUGER, 1985). La maille contient quatre molécules de KHT, ses paramètres sont : $a = 7,749 \text{ \AA}$; $b = 10,582 \text{ \AA}$; $c = 7,604 \text{ \AA}$. La symétrie du cristal appartient au groupe spatial $P2_12_12_1$. Le réseau cristallin est formé de couches successives d'anions TH^- et de cation K^+ dans la direction $[010]$ (RODRIGUEZ-CLEMENTE et CORREA-GOROSPE, 1988). Les couches d'anions TH^- sont fortement liées par des liaisons hydrogène selon la direction $[100]$ tandis que les cations K^+ forment simplement des liaisons ioniques.

B. Morphologies des cristaux de KHT

Les lois cristallographiques qui régissent la numérotation des faces cristallines (indices de Miller) sont données dans l'Annexe E.

1) Dans les solutions synthétiques

Dans des solutions hydroalcooliques (11%Vol) à 0°C , RODRIGUEZ-CLEMENTE et CORREA-GOROSPE (1988) ont observé plusieurs morphologies de cristaux, représentées sur la Figure 2.6, pour des sursaturations ΔC variant entre 0,05 et $0,13 \text{ g.l}^{-1}$ et pour différentes conditions d'agitation. La face (010) est la face de plus grande surface et donc morphologiquement la plus importante. RODRIGUEZ-CLEMENTE et CORREA-GOROSPE (1988) ont observé sur la face (010) des nuclei bi-dimensionnels et aussi des marches de croissance parallèles à l'axe $[100]$. La croissance de la face (010) s'effectue donc selon le modèle "B+S". RODRIGUEZ-CLEMENTE et CORREA-GOROSPE (1988) ont proposé le mécanisme de croissance suivant, dans lequel les unités de croissance sont les ions solvatés K^+ et TH^- :

- les ions potassium, K^+ , petits, intègrent facilement le réseau cristallin.
- les ions bitartrate, TH^- , gros et partiellement complexés avec des molécules d'eau par le biais des groupements carboxyl ($-O^-$) et hydroxyl ($-OH$), diffusent à travers la couche de solvation et se déshydratent en même temps.
- les ions TH^- adsorbés forment des liaisons hydrogène avec les ions TH^- en surface du cristal, préférentiellement dans la direction $[100]$, ce qui explique la présence de macromarches sur la face $(0\ 1\ 0)$.

Ce mécanisme suppose que la face $(0\ 1\ 0)$ soit couverte de cations K^+ . La couche de solvation près de la surface est alors très concentrée en anions TH^- et l'équilibre des charges est ainsi préservé. Ce phénomène est parfois rencontré pour des cristaux d'électrolytes (CHIANG et DONOHUE, 1988).

Comme l'intégration de K^+ est beaucoup plus rapide que celle de TH^- , l'intégration de ces derniers peut devenir l'étape limitante de la croissance (DUNSFORD et BOULTON, 1981-b).

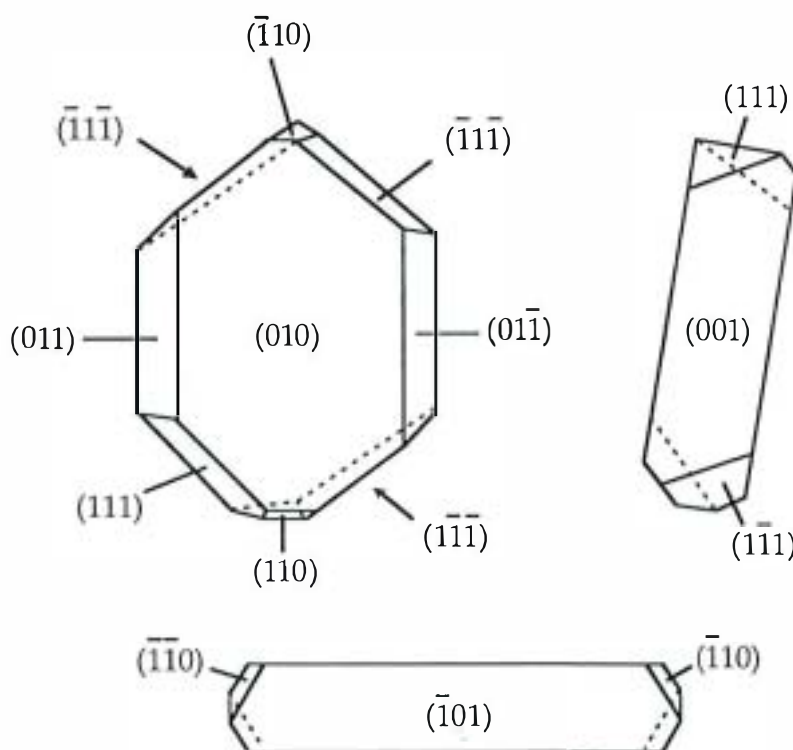


Figure 2.6. - Morphologies des cristaux de KHT en solution hydroalcoolique
(d'après RODRIGUEZ-CLEMENTE et CORREA-GOROSPE, 1988).

Dans les solutions aqueuses, la forme cristalline $\{0\ 1\ 0\}$ reste encore prédominante mais de nouvelles faces apparaissent par rapport à celles observées en solution hydroalcoolique (Figure 2.7). En outre, le faciès est différent selon la valeur de la sursaturation : lorsqu'on passe de $\sigma = 0,08$ à $\sigma = 0,12$, l'importance des formes $\{0\ 1\ 0\}$ et

$\{1\ 1\ 1\}$ s'accroît au détriment des formes $\{0\ 1\ 1\}$ et $\{1\ 0\ 1\}$ qui rapetissent. Plusieurs auteurs (VEINTEMILLAS-VERDAGUER et RODRIGUEZ-CLEMENTE, 1990 ; SANGWAL et VEINTEMILLAS-VERDAGUER, 1994) ont observé en solution aqueuse la présence de macrospiraies de croissance sur les faces $(0\ 1\ 1)$, $(1\ 0\ 1)$ et $(1\ 1\ 1)$ et ont démontré la dépendance de la vitesse linéaire de croissance vis-à-vis du carré de la sursaturation. Les macromarches parallèles à la direction $[1\ 0\ 0]$ sur la face $(0\ 1\ 0)$ sont dues à l'empilement de couches de soluté se développant à partir de dislocations-vis (SANGWAL et VEINTEMILLAS-VERDAGUER, 1994). Le mécanisme de croissance des cristaux de KHT en solution aqueuse est donc du type BCF.

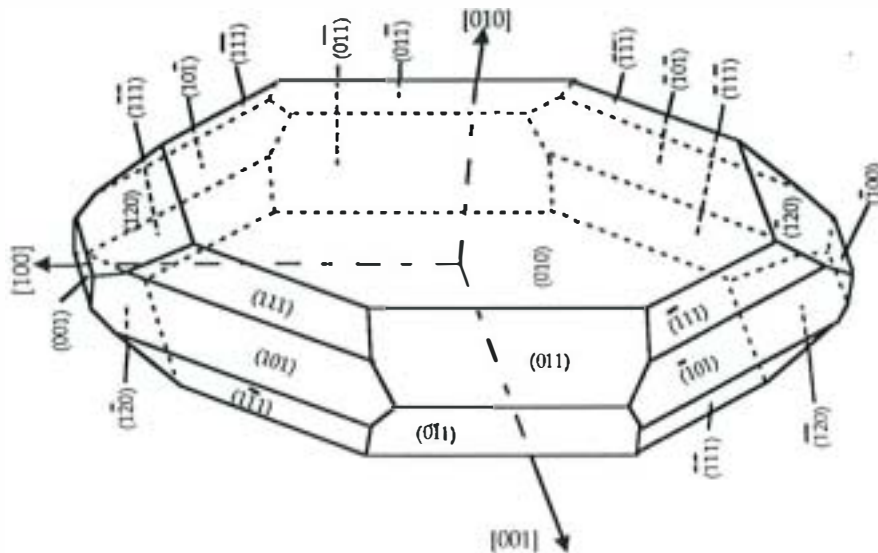
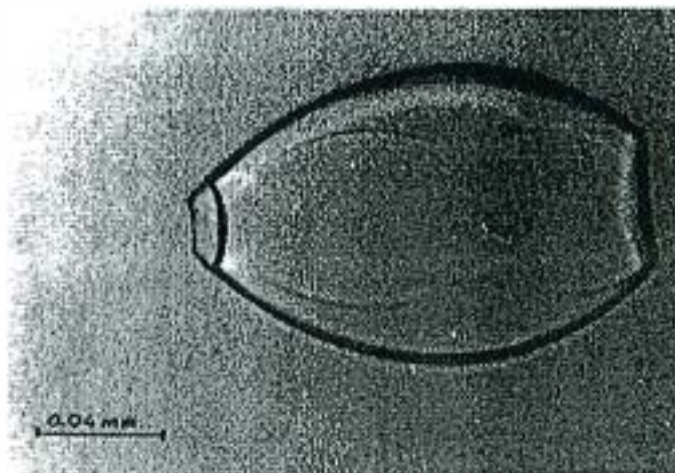


Figure 2.7. - Faciès cristallin du KHT dans une solution aqueuse sursaturée à 12%. (d'après SANGWAL et VEINTEMILLAS-VERDAGUER, 1994).

2) Dans les vins

Plusieurs études réalisées par des scientifiques évoluant dans le domaine de la cristallisation mettent en évidence que le bitartrate de potassium cristallisé à partir du vin est morphologiquement différent du bitartrate de potassium issu des solutions hydroalcooliques (TANAHASHI et coll., 1989 et 1992 ; RODRIGUEZ-CLEMENTE et CORREA-GOROSPE, 1988). La différence est faible pour les cristaux issus de vins blancs mais très prononcée pour les cristaux issus de vins rouges. Ces derniers présentent des formes arrondies (RODRIGUEZ-CLEMENTE et CORREA-GOROSPE, 1988) ou ressemblent à un empilement de plaques (TANAHASHI et coll., 1989). Ces formes particulières sont attribuées à l'effet des substances colloïdales (TANAHASHI et coll., 1989 et 1992 ; RODRIGUEZ-CLEMENTE et CORREA-GOROSPE, 1988). Les colloïdes électronégatifs s'adsorbent sur la face $(0\ 1\ 0)$ supposée recouverte d'ion K^+ (CORREA-GOROSPE et coll.,

1991). Selon RODRIGUEZ-CLEMENTE et CORREA-GOROSPE (1988), les colloïdes ralentissent d'abord la croissance de cette face, la rendant morphologiquement importante, puis bloquent progressivement les sites de croissance sur les autres faces qui s'arrondissent. Les cristaux de bitartrate de potassium ont alors une forme oblongue (Figure 2.8).



**Figure 2.8. - Cristal de bitartrate de potassium obtenu à partir d'un vin rouge
(d'après RODRIGUEZ-CLEMENTE et CORREA-GOROSPE, 1988)**

C. Cinétiques de cristallisation du bitartrate de potassium

L'étude cinétique de la cristallisation du bitartrate de potassium a débuté en 1935 lorsque MARSH et JOSLYN ont observé que la vitesse de cristallisation du KHT est influencée par le degré de sursaturation et par la quantité de nuclei.

Plus généralement, plusieurs auteurs ont constaté une augmentation de la vitesse de cristallisation (nucléation et croissance) et une réduction de la largeur de la zone de métastabilité lorsqu'on passe d'un vin rouge à un vin blanc puis à une solution hydroalcoolique (MARSH et JOSLYN, 1935 ; BERG et KEEFER, 1958 ; MAUJEAN et coll., 1985 ; RODRIGUEZ-CLEMENTE et CORREA-GOROSPE, 1988 ; TANAHASHI et coll., 1992).

Par ailleurs, plusieurs expériences ont montré que la cristallisation du KHT est plus aisée après une filtration serrée du vin (RIBEREAU-GAYON et coll., 1976 et 1977 ; MAUJEAN et coll., 1985 ; ESCUDIER et MOUTOUNET, 1987 ; ESCUDIER et coll., 1987).

Ces diverses expériences mettent en évidence des différences de comportement entre les solutions hydroalcooliques et les vins vis-à-vis des précipitations tartriques (USSEGLIO-

TOMASSET, 1994) dues en partie aux colloïdes, très présents dans les vins rouges et retenus par une filtration serrée.

1) Nucléation

L'étude de la nucléation est délicate car l'apparition des cristaux est un phénomène statistique peu enclin à une bonne répétabilité et dépendant beaucoup des conditions expérimentales. Toutefois, plusieurs auteurs ont étudié la zone métastable et l'influence d'inhibiteurs de la nucléation.

a) Domaine de métastabilité

RHEIN et NERADT (1979) ont évalué le risque de cristallisation du KHT (Tableau 2.3) dans de grands volumes de vins allemands (10%Vol et 11,5%Vol) stockés au froid, en fonction de la sursaturation relative σ (équation (1.48) p.19).

La concentration C est calculée en prenant $C = M_w \sqrt{a_{K^+} a_{H^+}}$ tandis que les valeurs de la solubilité sont celles de BERG et KEEFER (1958)

σ	risque de cristallisation
< 0,2	aucune cristallisation
0,2 - 0,6	cristallisation après un long stockage
0,6 - 3	cristallisation rapide
> 3	cristallisation instantanée

Tableau 2.3.- Evaluation du risque de cristallisation du bitartrate de potassium (RHEIN et NERADT, 1979)

L'expression de la sursaturation relative utilisée est critiquable puisqu'elle ne correspond pas à l'expression rigoureuse applicable à un électrolyte dans laquelle C^* est égale à la racine carrée du produit de solubilité thermodynamique (SÖHNEL et MULLIN, 1977). En outre, C n'a pas la signification que lui donne RHEIN et NERADT (1979) : il ne représente en rien la quantité de bitartrate de potassium susceptible de cristalliser à la température choisie. Cette dernière peut être évaluée autrement et se calcule rigoureusement en résolvant par itération l'ensemble des équilibres chimiques dans les vins (USSEGLIO-TOMASSET, 1979).

MAUJEAN et coll. (1985) ont estimé que la largeur du domaine de métastabilité, aussi appelé sous-refroidissement limite ΔT_{lim} , d'un vin est au moins égale à 15 °C; valeur

identique au ΔT_{lim} d'une solution hydroalcoolique à 12%Vol. Ce résultat dépend de la température de saturation du vin étudié et de son degré alcoolique.

b) Vitesse de nucléation

RODRIGUEZ-CLEMENTE et CORREA-GOROSPE (1988) ont remarqué que les temps d'induction du KHT dans les vins blancs sont cinquante fois supérieurs à ceux mesurés dans les solutions hydroalcooliques. TANAHASHI et coll. (1992) notent que la vitesse de nucléation primaire est plus élevée dans les solutions hydroalcooliques que dans les vins. DUNSFORD et BOULTON, (1981-b) ont observé que la nucléation secondaire est favorisée par un sous-refroidissement important. Ils ont mis en évidence que la vitesse de nucléation secondaire est fonction de la sursaturation.

c) Inhibiteurs

De nombreuses substances ont été essayées parmi lesquelles des molécules chimiques, des macromolécules (pectines de pomme, tannins, polyphénols) et des agents complexants (EDTA) (CLUTTON, 1974). Les inhibiteurs les plus puissants sont les suivants : CMC, acide métatartrique et hexamétaphosphate de sodium.

RIBEREAU-GAYON et coll. (1977) imputent aux colloïdes l'inhibition de la nucléation primaire des sels tartriques dans le vin. Par un effet "colloïde protecteur" les colloïdes lyophiles stables entourent les essaims moléculaires, à l'origine des nuclei, qui sont assimilés à des colloïdes lyophobes instables.

Plusieurs auteurs pensent que le mécanisme d'inhibition de la nucléation du KHT relève d'un phénomène de complexation des ions bitartrate TH^- (WISEMAN, 1955 ; BALAKIAN et BERG, 1968, BERTRAND et coll., 1978) par les polyphénols, en particulier les anthocyanes (pigments rouges) (PILONE et BERG, 1965 ; BALAKIAN et BERG, 1968) et les tannins (MARSH et JOSLYN, 1935). L'apparition des cristaux de KHT est ralentie par le processus de décomplexation des ions TH^- nécessaire à la formation des nuclei.

Lors d'expériences de cristallisation réalisées à partir de solutions hydroalcooliques de KHT tenues au froid et avec des expériences réalisées dans un cristallisateur de type MSMPR (Mixed Suspension - Mixed Product Removal), TANAHASHI et coll. (1989) ont mis en évidence une inhibition de la nucléation primaire par la (+)-catéchine et de la nucléation secondaire par l'acide gallique (500 mg.l⁻¹) (Figure 2.9).

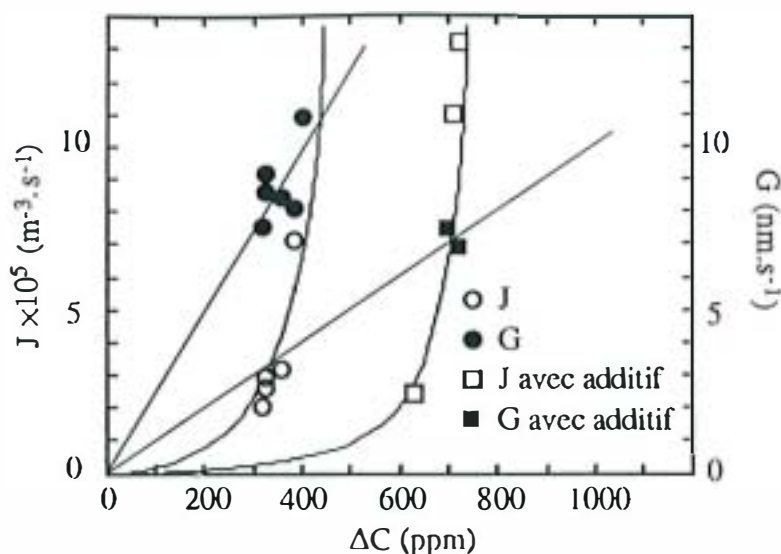


Figure 2.9. - Influence de l'ajout d'acide gallique sur les vitesses de nucléation J et de croissance G du KHT (d'après TANAHASHI et coll., 1989).

2) Croissance des cristaux de bitartrate de potassium

a) Mécanisme de croissance

Le mécanisme de croissance des cristaux de KHT a été étudié par RODRIGUEZ-CLEMENTE et CORREA-GOROSPE (1988) dans les solutions hydroalcooliques et par VEINTIMILLAS-VERDAGUEZ et RODRIGUEZ-CLEMENTE (1990) ainsi que par SANGWAL et VEINTEMILLAS-VERDAGUER (1994) dans l'eau.

Dans des solutions hydroalcooliques, RODRIGUEZ-CLEMENTE et CORREA-GOROSPE (1988) ont mis en évidence avec un microscope électronique l'existence sur les faces du cristal de nuclei bi-dimensionnels au bord de macromarches de croissance. Le mécanisme de croissance serait alors de type "B+S" (MULLIN, 1993 ; SANGWAL et RODRIGUEZ-CLEMENTE, 1991) (voir Figure 1.7 p.38). TANAHASHI et coll. (1989) ont observé dans un vin rouge des cristaux formés d'empilements de couches plates qui seraient caractéristiques du mécanisme de croissance en spirale, appelé communément BCF (MULLIN, 1993) (voir Figure 1.6 p.37). Ces observations antagonistes ne sont pas contradictoires car il peut y avoir participation des deux mécanismes dans la croissance d'un seul cristal (MULLIN, 1993).

Dans l'eau, VEINTIMILLAS-VERDAGUEZ et RODRIGUEZ-CLEMENTE (1990) et SANGWAL et VEINTEMILLAS-VERDAGUER (1994) ont observé la présence de "collines"

(hillock en anglais) formées à partir de dislocations-vis sur la face (0 1 0) et de macrospires sur les autres faces des cristaux de KHT. Ces caractéristiques sont spécifiques au mécanisme BCF.

b) Vitesse de croissance

La détermination de la cinétique de croissance du bitartrate de potassium en solution hydroalcoolique a été effectuée par RATSIMBA (1990). Elle a utilisé l'expression classique de la vitesse de croissance (équation (1.71) p.34).

Elle a montré qu'en cuve agitée et pour une vitesse d'agitation suffisante, la croissance des cristaux de bitartrate de potassium en solution hydroalcoolique est contrôlée par l'intégration des éléments de croissance au réseau cristallin puisque la valeur de l'ordre de croissance est supérieure à 1. La constante de vitesse k_g est influencée par la taille de la semence mais est indépendante de la densité en cristaux dans la solution. Par ailleurs, RATSIMBA (1990) a montré que la vitesse de croissance augmente avec le degré alcoolique, à sursaturation égale. Ceci démontre l'intérêt d'un traitement du vin par congélation partielle puisque la formation de glace élève la sursaturation et le degré alcoolique, augmentant la vitesse de croissance. Le procédé de stabilisation par congélation partielle présente cependant des inconvénients œnologiques et réglementaires (perte d'alcool et altération du goût)

Dans un lit fluidisé, RATSIMBA (1990) a mis en évidence l'activation de la vitesse de croissance par des défauts macroscopiques, contenus à la surface des cristaux, générés par un broyage préalable. Il est donc préférable d'utiliser des petits cristaux broyés pour ensemer le vin dans un traitement par contact. Cette conclusion avait déjà été établie par DUNSFORD et BOULTON (1981-a). En lit fluidisé, la croissance est partiellement contrôlée par l'étape de diffusion avec des ordres de croissance plus faibles qu'en cuve agitée.

L'étude de DUNSFORD et BOULTON (1981-a et 1981-b) concerne aussi la croissance du bitartrate de potassium en cuve agitée. Les résultats sont exprimés en fonction de la concentration en bitartrate de potassium et non en fonction de la sursaturation. L'enregistrement de la conductivité a permis à DUNSFORD et BOULTON (1981-a et 1981-b) de suivre l'évolution de la concentration en bitartrate de potassium au cours du temps et de mettre en évidence l'existence de trois régions distinctes : les deux premières régions exhibent chacune une cinétique de croissance de premier ordre par rapport au temps, tandis que la cinétique est du second ordre dans la troisième région. La cinétique de croissance du premier ordre est révélatrice d'une croissance contrôlée par l'étape de diffusion des unités de

croissance ou d'un contrôle par l'étape d'intégration du soluté avec une croissance normale. DUNSFORD et BOULTON (1981-a et 1981-b) font l'hypothèse qu'il s'agit de la succession de deux étapes de diffusion : la première concerne la diffusion des ions libres vers la surface tandis que la seconde indique un processus limité soit par la vitesse de dissociation d'éléments complexés, soit par la diffusion d'espèces complexées vers la surface. RODRIGUEZ-CLEMENTE et CORREA-GOROSPE (1988) suggèrent que les ions TH^- sont partiellement complexés avec les molécules d'eau tandis que VEINTEMILLAS-VERDAGUER et RODRIGUEZ-CLEMENTE (1990) montrent une complexation partielle des ions TH^- et K^+ . La cinétique de second ordre de la troisième région montre que l'intégration des éléments de croissance est l'étape limitante.

c) Influence des impuretés

Les substances phénoliques et colloïdales supposées inhiber la nucléation seraient aussi des inhibiteurs de la croissance des cristaux de bitartrate de potassium (MARSH et JOSLYN, 1935 ; MAUJEAN et coll., 1986). Ainsi, TANAHASHI et coll. (1989) ont montré que l'acide gallique inhibe la cristallisation du KHT en solution hydroalcoolique (Figure 2.9). RATSIMBA (1990) a trouvé des ordres de croissance, g , très élevés pour les vins (équation (1.73) p.35) : 7,22 pour un vin blanc et 60,1 pour un vin rouge. Ces ordres très élevés sont une manifestation de l'effet inhibiteur des colloïdes dans les vins.

MAUJEAN et coll. (1986) ont étudié l'action de divers traitements et additifs sur la cinétique de croissance du KHT dans un vin. Leurs résultats sont présentés sur la Figure 2.10. Cette figure représente la variation de la conductivité du vin au cours de la cristallisation du bitartrate de potassium. On constate sur la Figure 2.10 que l'acide métatartrique (AMT) ($6,6 \text{ mg.l}^{-1}$) inhibe presque totalement la croissance du KHT. Le mécanisme d'inhibition suppose une adsorption des molécules d'acide métatartrique sur les faces du cristal à la place des molécules d'acide tartrique. Les molécules d'AMT, polymère d'acide tartrique (PEYNAUD et GUIMBERTEAU, 1961), ont les mêmes terminaisons chimiques que l'acide tartrique et donc les mêmes possibilités de liaisons avec les terminaisons chimiques en surface des cristaux de KHT. Les sites de croissance sont bloqués et la croissance s'arrête (RIBEREAU-GAYON et coll., 1977). Sur la Figure 2.10, le tannin et la gélatine sont très légèrement inhibiteurs. La bentonite et le noir décolorant sont employés pour coller le vin, c'est-à-dire pour favoriser le dépôt d'une partie des matières en suspension dans les vins après la fermentation alcoolique. Ensuite, le vin est filtré et mis en bouteille. Ces travaux montrent que ces divers traitements n'ont pas d'effet significatif sur la cristallisation du KHT dans les vins. Par contre, l'ultrafiltration accélère fortement la cristallisation. Cela s'explique par le fait que l'ultrafiltration supprime presque toutes les macromolécules

présentes dans les vins, le rendant équivalent à une solution hydroalcoolique avec uniquement des ions comme solutés.

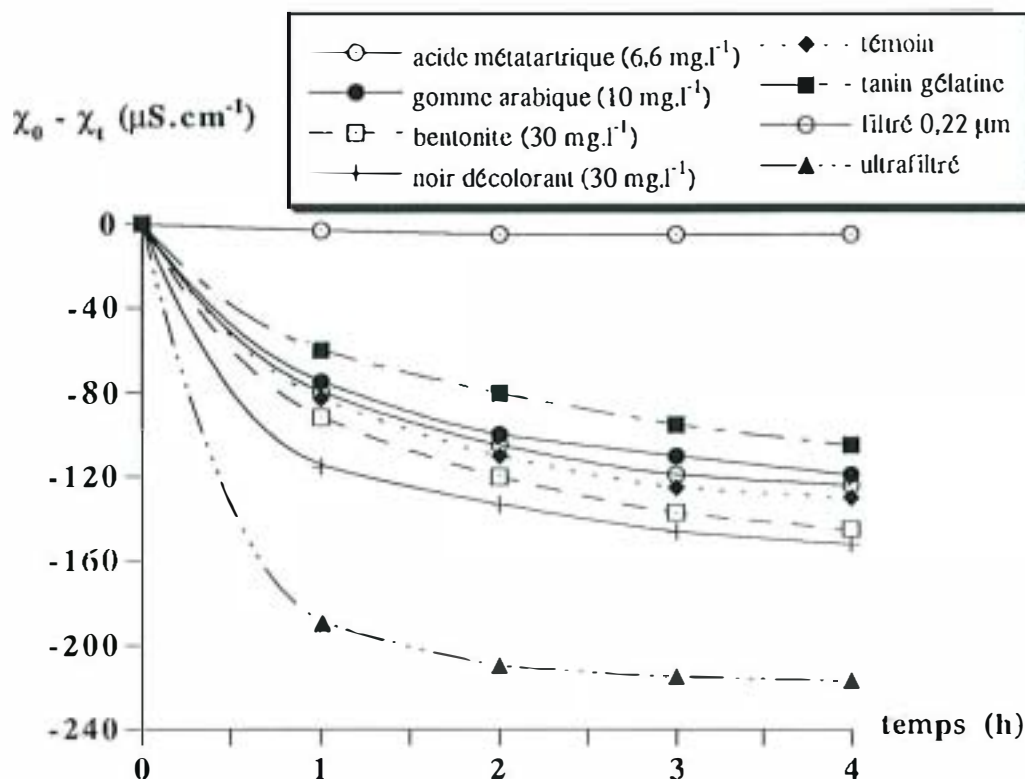


Figure 2.10. - Influence de plusieurs traitements sur la cinétique de cristallisation du bitartrate de potassium (d'après MAUJEAN et coll., 1986)

CLUTTON (1974) passe en revue l'action inhibitrice de nombreux additifs, montrant la très grande efficacité de l'acide métatartrique, hélas à cours terme (PEYNAUD et GUIMBERTEAU, 1961), et de la CMC - carboxyméthylcellulose - (WUCHERPFENNIG, 1984). Ce dernier a mis en évidence que 10 mg.l⁻¹ de CMC suffisent pour inhiber la croissance de 4 g.l⁻¹ de cristaux de KHT à 6°C. Le mécanisme d'inhibition de la carboxyméthylcellulose est différent de celui de l'acide métatartrique. La carboxyméthylcellulose est un polyélectrolyte de pK_a égal à 4 dans la zone de pH du vin. Elle présente donc des charges négatives sur les groupements carboxyles permettant de s'adsorber sur un cristal de bitartrate de potassium, notamment sur la face possédant un potentiel positif par accumulation des ions K⁺ (RODRIGUEZ-CLEMENTE et CORREA-GOROSPE, 1988 ; LUBBERS et coll., 1993 ; LUBBERS, 1993). Ce mécanisme est plausible mais n'a jamais été prouvé.

La complexation des ions TH⁺ par les protéines naturelles du vin, chargées positivement (BRUGIRARD, 1979 ; RODRIGUEZ-CLEMENTE et CORREA-GOROSPE, 1988) peut aussi abaisser la concentration en ions TH⁺ effectivement disponibles pour la croissance.

Parmi les inhibiteurs de la croissance du KHT, on peut aussi citer les colloïdes de nature glucidique (ESCUDIER et MOUTOUNET, 1987), les mannoprotéines extraites de paroi de levures (LUBBERS et coll., 1993) et les substances pectiques acides et composés phénoliques fortement polymérisés (CORREA-GOROSPE et coll., 1991).

Lorsque l'inhibition est partielle, comme c'est le cas dans les vins ne contenant pas de carboxyméthylcellulose ou d'acide métatartrique, les cristaux s'arrondissent (RODRIGUEZ-CLEMENTE et CORREA-GOROSPE, 1988), probablement à cause de l'adsorption des inhibiteurs sur les faces des cristaux. RATSIMBA (1990) a mis en évidence en cuve agitée et en lit fluidisé l'action inhibitrice d'une pectine et d'un anthocyane sur la croissance du bitartrate de potassium ; la pectine ayant l'effet inhibiteur le plus marqué. Elle a défini un coefficient d'empoisonnement de la surface (RATSIMBA, 1990, LAGUERIE et coll., 1990) qui représente le rapport de l'aire occupée par les impuretés à l'aire totale du cristal. Ce coefficient dépend du temps et permet de classer efficacement les inhibiteurs.

III. Procédés de stabilisation des vins vis-à-vis des sels tartriques

La stabilisation tartrique des vins consiste à traiter les vins afin d'éviter la cristallisation du bitartrate de potassium après la mise en bouteille faite généralement au printemps suivant la récolte du raisin. Un vin est considéré stable lorsqu'il ne présente pas de risque de cristallisation du KHT après l'embouteillage et jusqu'à sa consommation. Les procédés de stabilisation se classent en deux catégories : les méthodes physiques et les méthodes chimiques.

Les procédés physiques de stabilisation s'attachent à éliminer du vin les cristaux de bitartrate de potassium ou les constituants de ces cristaux, acide tartrique et potassium, avant la mise en bouteille. Au contraire, les procédés chimiques de stabilisation conservent l'intégralité du vin mais modifient les conditions de cristallisation en ajoutant un additif.

A. Procédés physiques de stabilisation

1) Traitement par stabulation

Le principe de la stabulation est de refroidir le vin pour provoquer la cristallisation du KHT. Cette cristallisation se produit d'ailleurs naturellement lors du premier hiver de

conservation du vin en barrique. Toutefois, elle n'est pas suffisante pour stabiliser le vin. Envisagée dès 1914, la stabulation ne s'est généralisée qu'à partir de 1945.

Comme la solubilité du bitartrate de potassium diminue avec la température (Figure 2.11), le vin suffisamment refroidi passe d'un état stable (point A) à un état métastable (point B) où l'apparition des cristaux s'effectue au bout d'un certain temps appelé temps d'induction. Les cristaux grossissent et se déposent au fond du récipient (point C). Le vin est pompé puis filtré et ramené à sa température d'origine (point D). Il sera alors stable jusqu'à sa consommation, à condition que sa température reste supérieure à la température de saturation (point E). Il est important de rappeler que si la température descend en dessous de la température de saturation, il y a risque de cristallisation ; mais elle ne se produit spontanément que lorsque la température descend en dessous de la température limite de cristallisation spontanée (point F).

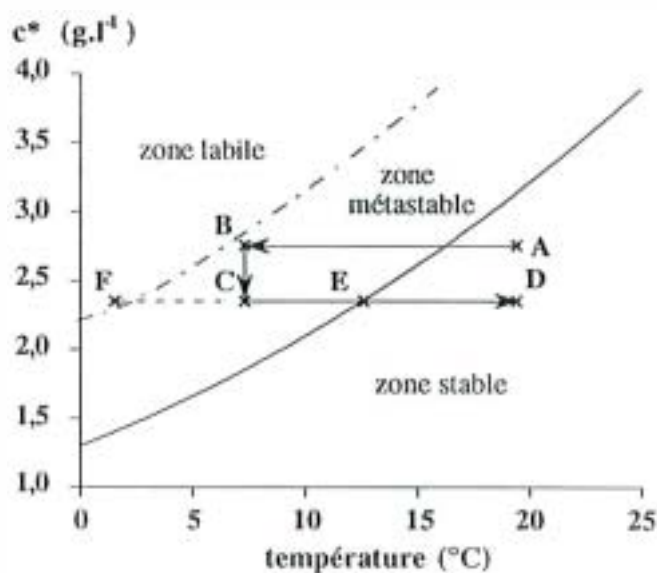


Figure 2.11. - Traitement par stabulation

Les conditions d'application du procédé de stabulation (température et durée) sont diverses (BERG et KEEFER, 1958 ; BRUGIRARD et ROCHARD, 1991). Toutefois, le traitement dure le plus souvent entre 8 et 10 jours à une température égale ou inférieure à 0°C. Son principal défaut reste son coût pouvant être élevé pour de petites exploitations. De plus, il est parfois peu efficace puisque pour certains vins le KHT ne cristallise pas ou très peu de sorte que le risque de cristallisation ultérieure reste très important. En outre, le risque d'oxydation du vin augmente avec la durée de traitement et constitue un autre désavantage possible de cette technique.

Une variante du traitement par stabulation est le traitement en "continu". Le vin est refroidit brutalement vers -4°C, puis est maintenu quelques dizaines de minutes dans un

cristallisoir avant séparation des cristaux de bitartrate de potassium par centrifugation, centripétation ou filtration. Un autre procédé, aujourd'hui abandonné, consistait à diminuer la solubilité du KHT par formation limitée de glace, entraînant une augmentation momentanée du titre alcoométrique et donc de la force motrice de la cristallisation.

2) Le procédé de traitement par contact

Au siècle dernier, on observe que la présence de cristaux de KHT dans les craquelures du bois des barriques favorise le dépôt de ces mêmes cristaux (CARLES, 1892). Mais ce n'est qu'à partir de 1978 (MÜLLER-SPATH, 1977) qu'on envisage d'exploiter ce phénomène bien connu en cristallisation sous le nom de nucléation secondaire.

Après avoir refroidi le vin, on introduit des cristaux de bitartrate de potassium, dans le but de provoquer à coup sûr la cristallisation du KHT par croissance des germes et par nucléation secondaire. Contrairement à la nucléation primaire qui nécessite une sursaturation limite, la nucléation secondaire apparaît même à faible sursaturation. De surcroît, à sursaturation équivalente, la nucléation secondaire permet d'éliminer beaucoup plus de bitartrate de potassium que la nucléation primaire. Quelques heures suffisent pour éliminer autant de bitartrate de potassium que la stabulation en 10 jours.

Une filtration du vin avant le traitement par contact facilite la sédimentation des cristaux et prévient leur pollution par les troubles organiques en suspension, permettant leur réutilisation pour un autre traitement (BLOUIN et coll., 1979). Cependant une filtration trop serrée enlève des matières colloïdales et supprime donc l'action inhibitrice sur la nucléation (BRUGIRARD, 1979).

Pour le procédé par contact, il est recommandé de refroidir le vin entre 0 et -4°C, puis d'ajouter 4 g/l de cristaux de bitartrate de potassium (RHEIN, 1977) broyés et tamisés pour obtenir un maximum de cristaux ayant une dimension comprise entre 50 et 100 µm. (BLOUIN et coll., 1979). La durée du traitement est de 4 heures. Les cristaux déposés peuvent être éventuellement réutilisés 2 à 3 fois après quoi ils deviennent inactifs.

Ce procédé donne d'excellent résultats avec les vins blancs secs et les rosés ; résultats plus incertains avec les vins rouges.

Le procédé de stabilisation des vins par contact (RHEIN, 1977 ; MULLER-SPATH, 1978) apporte une réelle amélioration du traitement par stabulation sur le plan économique et pratique. Le procédé est économiquement intéressant dans beaucoup de cas (exemple : petits volumes de vins à traiter) car peu exigeant en investissement initial.

Plusieurs sociétés commercialisent des appareils de traitement du vin par stabulation et par contact (BRUGIRARD et ROCHARD, 1991 ; RATSIMBA, 1990). On peut citer le dispositif portugais VINIPAL, le CRYSTALLOPROCESS mis au point à la station œnologique de Champagne et les procédés IMECA, INGEVINS, GASQUET et WESTPHALIA. Tous ces procédés utilisent un échangeur de chaleur entre le vin à traiter et le vin traité pour réduire l'apport en frigories nécessaire au refroidissement du vin. Le vin traité est filtré après cristallisation.

Les procédés les plus novateurs sont ceux qui travaillent en continu avec un recyclage des cristaux par hydrocyclone (WESTPHALIA), par filtration tangentielle (IMECA), ou un recyclage interne des gros cristaux broyés par des racleurs et remis en suspension par des pales (CRYSTALLOPROCESS).

3) Traitement par résine échangeuse d'ions

Autorisé aux USA et en Australie, le traitement par échangeur de cation consiste à faire passer le vin à travers une membrane contenant une résine échangeuse de cations. Les cations K^+ sont retenus et remplacés par des cations Na^+ ou Mg^{2+} . Relativement bon marché ce procédé génère des effets secondaires (CLUTTON, 1974). On peut citer la rétention partielle d'autres cations et de vitamines due à l'imparfaite sélectivité des membranes, l'augmentation importante du nombre d'ions Na^+ qui peut excéder les doses maximales autorisées dans les vins et enfin l'abaissement du pH des vins par rétention d'ions H^+ , qui peut exacerber le caractère acide d'un vin.

4) Traitement par électrodialyse

L'électrodialyse est un procédé de séparation qui nécessite la présence d'un champ électrique. Ce champ électrique a pour effet de faire déplacer les ions au travers de membranes sélectives alternativement cationiques et anioniques. L'électrodialyse appauvrit le vin en cations K^+ et en anions TH^- (MOUTOUNET et coll., 1991). Le procédé fonctionne en continu et peut être économiquement beaucoup plus intéressant que le traitement par le froid. Il assure une bonne stabilité des vins traités. Ce traitement s'accompagne d'une légère perte de matière colorante. On note une diminution du pH inférieure à 0,15 unités et l'absence d'altération des qualités organoleptiques des vins (MOUTOUNET et coll., 1994). Cependant, l'électrodialyse ne convient pas lorsque la sursaturation est très élevée car il faut dans ce cas des surfaces de membranes importantes et les débits d'effluent sont trop faibles. Un appareil industriel existe actuellement (MOUTOUNET et coll., 1991 et 1994).

B. Méthodes chimiques de stabilisation

L'addition d'une substance qui agirait comme un inhibiteur de la cristallisation du bitartrate de potassium constitue une alternative intéressante au problème de l'instabilité tartrique des vins. L'additif doit répondre à plusieurs impératifs. Il doit être facile à utiliser, économique, ne doit pas altérer les qualités organoleptiques du vin, et avoir un effet à long terme.

1) L'acide métatartrique

L'acide métatartrique est un ester polymère de l'acide tartrique obtenu par chauffage de cet acide au dessus de son point de fusion (GUIMBERTEAU et PEYNAUD, 1961). Ainsi, au delà de 160°C, il y a estérification et déshydratation intermoléculaire de l'acide. Les indices d'estérification sont compris entre 30 et 50.

Son emploi dans les vins comme inhibiteur est autorisé depuis 1956 et son efficacité totale en ferait l'additif idéal s'il ne subissait une hydrolyse d'autant plus rapide que la température est élevée (GUIMBERTEAU et PEYNAUD, 1961). Les molécules d'acide tartrique alors libérées accroissent la sursaturation et augmentent l'instabilité du vin.

Utilisé industriellement à 10 g.l⁻¹, l'acide métatartrique doit avoir un indice d'estérification au moins égal à 40. Sa dégradation au cours du temps restreint son emploi au traitement des vins à consommation rapide. Son utilisation a parfois entraîné l'apparition de troubles dans le vin (CLUTTON, 1974), mais cette difficulté est aujourd'hui maîtrisée.

2) La carboxyméthylcellulose

Additif alimentaire très utilisé comme épaississant et stabilisant, la carboxyméthylcellulose (CMC) n'est pas autorisée dans les vins. Cependant c'est un inhibiteur très efficace de la cristallisation du bitartrate de potassium.

Le terme carboxyméthylcellulose regroupe une classe de composés chimiques produits par estérification de la cellulose par des groupements carboxyméthyles (Figure 2.12). Le degré de substitution (DS) et le degré de polymérisation (DP) sont variables. DS est défini comme le rapport du nombre de groupements carboxyle sur le nombre total de groupements

méthanolate de sodium $-\text{CH}_2\text{ONa}$ et de groupements carboxyle. DP correspond au nombre moyen d'unités de glucose par molécule. Il est en relation directe avec la solubilité et la viscosité de la carboxyméthylcellulose.

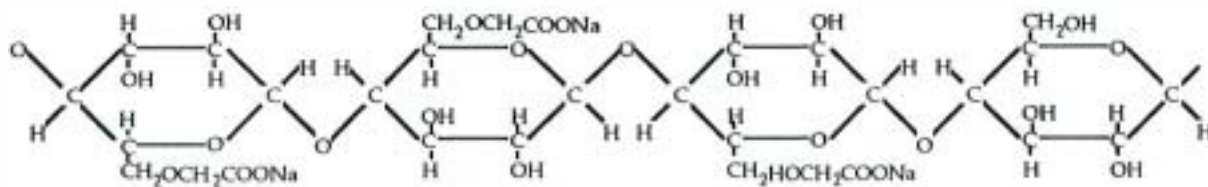


Figure 2.12. - Extrait d'une chaîne de carboxyméthylcellulose de sodium (d'après WUCHERPFENNIG, 1984)

WUCHERPFENNIG (1984) préconise d'utiliser 10 mg.l^{-1} de CMC de faible viscosité ($< 100 \text{ mPa.s}^{-1}$) et de fort degré de substitution pour stabiliser un vin conservé à 6°C .

3) Autres additifs

Des extraits mannoprotéiques de parois de levures ont aussi été testés (ABOU KHATER, 1993 ; LUBBERS et coll., 1993 ; MOINE et DUBOURDIEU, 1995). Ces extraits sont des "bouillons" de polymères colloïdaux, associations de polysaccharides et de protéines. Ils sont présents dans les lies de vin (ABOU KHATER, 1993) et peuvent être produits à partir d'écorces de levures (LUBBERS et coll., 1993) ou directement dans le vin par digestion enzymatique des parois de levures de fermentation par une β -glucidase (MOINE et DUBOURDIEU, 1995). Les propriétés et la structure de ces polysaccharides sont mal établies malgré les efforts récents effectués sur la caractérisation des mannoprotéines de levure (WATERS et coll., 1993). Les résultats de LUBBERS et coll. (1993) et de MOINE et DUBOURDIEU (1995) montrent l'efficacité inhibitrice des mannoprotéines de levures. Selon MOINE et DUBOURDIEU (1995), le poids moléculaire moyen des mannoprotéines efficaces est proche de 30 kDa ; ce qui semble en contradiction avec les observations de LUBBERS et coll. (1993) selon lesquels les mannoprotéines précipitées à l'alcool (et donc débarrassées d'une partie des molécules de petite taille non précipitables) sont moins inhibitrices que les mannoprotéines non précipitées à l'alcool.

Le mécanisme d'action serait similaire à celui de la carboxyméthylcellulose : un attachement ionique sur la surface du cristal rendue positive par l'accumulation des ions K^+ . VERNHET et coll., (1996) ont montré que la charge négative des mannoprotéines est due à leur teneur en phosphore, et non pas à leur partie protéique comme le supposaient LUBBERS et coll. (1993).

IV. Les tests de la stabilité tartrique des vins

Tester rapidement et efficacement la stabilité des vins vis-à-vis de la cristallisation du bitartrate de potassium est important afin de juger de la nécessité et de l'intensité d'un traitement stabilisant ou d'apprécier l'efficacité du traitement employé.

A. Tests de cristallisation

1) Le test au froid

a) Méthode manuelle

Le test au froid reproduit le procédé de stabulation à l'échelle du laboratoire. Ce test évalue le risque de nucléation primaire du bitartrate de potassium dans le vin. Pour cela, un échantillon de vin filtré est maintenu à -4°C pendant une durée allant de 2 à 20 jours (BERG et KEEFER, 1958).

La présence de colloïdes dans le vin modifie les conditions de nucléation, en particulier la largeur du domaine de métastabilité (MAUJEAN et coll. 1986), par rapport à des solutions hydroalcooliques. Pour s'affranchir de ce facteur impondérable, il est recommandé de clarifier l'échantillon de façon au moins aussi serrée que les futurs traitements prévus.

Ce test est fiable lorsqu'il est positif (présence de cristaux) mais n'assure pas de l'absence de cristallisation ultérieure s'il est négatif.

b) Méthode automatique : ISTmètre

Un brevet déposé par la SICAREX Midi-Roussillon évalue la stabilité tartrique par comparaison de l'Indice de Stabilité Tartrique (IST) d'un vin à une valeur critique ISTC. L'IST est la dose de bitartrate de potassium (en mg pour 100ml) qu'il faut ajouter pour faire apparaître des cristaux dans le vin ayant subi un cycle thermique de dissolution du bitartrate de potassium ajouté à 35°C suivi d'un refroidissement à -5°C (TUSSEAU et

FENEUIL, 1992). Le vin est considéré comme stable si son IST est supérieur à 75, valeur établie statistiquement à partir de vins supposés stables.

2) Le test de mini-contact

Le test de mini-contact reproduit le procédé de traitement par contact. Il fait intervenir la nucléation secondaire des cristaux. La cristallisation est induite au laboratoire par addition de cristaux de bitartrate de potassium sous agitation. Lorsque le vin est sursaturé, il y a croissance des germes cristallins. L'augmentation de la masse cristalline peut être suivie par une mesure pondérale (MULLER-SPATH, 1978), chimique avec un dosage du potassium, ou conductimétrique (RHEIN et NERADT, 1979 ; DUNSFORD et BOULTON, 1981-a). Plus la masse des cristaux augmente, plus le vin est considéré comme potentiellement instable.

B. Tests thermodynamiques

Les tests qui ont pour but de provoquer la cristallisation ne donnent pas d'information sur la saturation du vin. Par contre, les tests thermodynamiques renseignent sur l'état de saturation d'un vin.

1) Les produits de concentrations et d'activités

BERG et KEEFER (1958) ont mesuré la solubilité du bitartrate de potassium dans divers mélanges eau-éthanol (de 0 à 20 %Vol) et à plusieurs températures (de -4 à 25°C). Pour ces différentes solutions hydroalcooliques, ils ont calculé le produit des concentrations (CP) à saturation selon la formule suivante :

$$CP = [K^+]_{\text{solution}} [TH^-]_{\text{solution}} \quad (2.22)$$

La concentration en ions bitartrate, TH^- , est évaluée à partir de la concentration en acide tartrique et du pH en appliquant les équations (2.7) et (2.9) p.57 dans lesquelles on prend les coefficients d'activité moyens $\gamma_{\pm}$ égaux à 1. BERG et KEEFER (1958) font l'hypothèse que l'intervalle de variation des $\gamma_{\pm}$ dans les vins (entre 0,7 et 0,9) est peu important et ne modifie pas sensiblement la valeur de $\%TH^-$ utilisé dans l'équation (2.7) p.57. La forme de l'équation (2.9) montre cependant que cette hypothèse est erronée. De plus

cette approche néglige la complexation éventuelle d'une partie des ions bitartrate ou potassium qu'il ne faut alors pas prendre en compte dans le calcul du CP.

Le vin à tester fait l'objet d'analyses du pH, de la concentration en potassium et en acide tartrique pour calculer le CP_{vin} selon l'équation (2.22) p.91. Afin de comparer ce CP_{vin} au $CP_{I=0}$ des solutions hydroalcooliques saturées, on ajuste les valeurs des $CP_{I=0}$ pour une force ionique de $0,038 \text{ mol.l}^{-1}$ qui correspond à la force ionique moyenne des vins selon BERG et KEEFER (1958) :

$$CP_{I=0,038} = \gamma_{\pm,KHT}^2 \text{ à } I = 0,038 \quad CP_{I=0} \quad (2.23)$$

où $\gamma_{\pm,KHT}$ coefficient d'activité moyen du KHT

Si $CP_{vin} < CP_{I=0,038}$, le vin est dit stable. BERG et KEEFER (1958) ont hélas démontré la non fiabilité de ce test qui prétend stable des vins instables. Ils expliquent l'absence totale de corrélation entre le CP_{vin} et le $CP_{I=0,038}$ par la présence des colloïdes et d'agents complexants des ions bitartrates. De plus, les vins ont une force ionique variable qui affecte la solubilité du bitartrate de potassium. Le produit des concentrations $CP_{I=0,038}$ ne tient pas compte de ces variations de la force ionique.

Une variante a été proposée par BERG et AKIYOSHI (1971) dans laquelle le CP_{vin} est comparé à des valeurs limites établies statistiquement et représentatives des vins stables. Ces valeurs limites sont comprises entre $5 \text{ et } 7 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$ pour les vins blancs secs et entre $8 \text{ et } 10 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$ pour les vins rouges. Ce test modifié perd toute signification physique.

Pour que ce test soit rigoureux, il faut comparer à une température donnée le produit des activités de TH^- et de K^+ dans le vin au produit de solubilité thermodynamique correspondant. A partir de la connaissance des concentrations en potassium et en acide tartrique, du pH et de la force ionique d'un vin, on peut calculer le produit des activités de K^+ et de TH^- , $K_{a,vin}$:

$$K_{a,vin} = a_{K^+} a_{TH^-} = m_{K^+} m_{TH^-} \gamma_{\pm,KHT}^2 \quad (2.24)$$

Si à la température considérée, $K_{a,vin}$ est inférieur à K_{ST} le vin est stable à cette température. Sinon, il est instable ; on peut lire sur la courbe $K_{ST}(T)$ de la Figure 2.13 la température de stabilité du vin qui n'est autre que sa température de saturation.

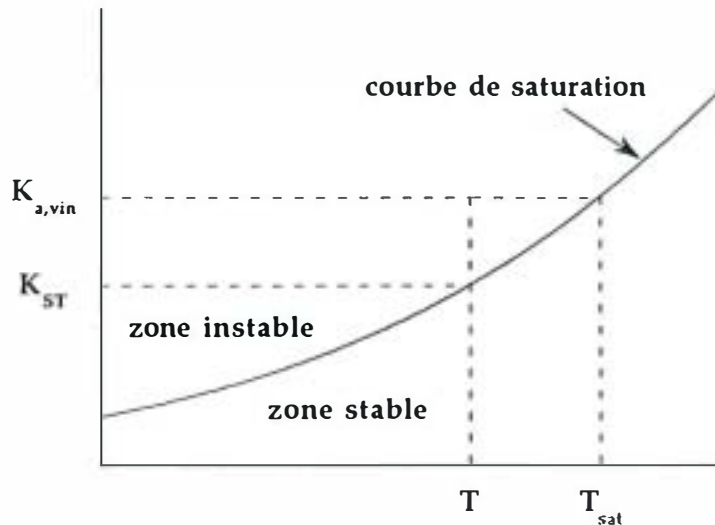


Figure 2.13. - Lecture de la température de saturation d'un vin

La comparaison de $K_{a,vin}$ à K_{ST} est justifiée car le produit de solubilité ne dépend que de la nature du solvant (DENBIGH, 1981). Or dans un vin, l'éthanol et l'eau représente plus de 99% du volume, donc les constantes diélectriques du vin et d'une solution hydroalcoolique de même degré alcoolique sont égales (DECROOCQ, 1964).

2) La température de saturation

WURDIG et coll. (1982) et MAUJEAN et coll. (1985) ont proposé les corrélations suivantes permettant d'évaluer la température de saturation d'un vin.

Pour WÜRDIG et coll. (1982) :

$$T_{sat} = -7,2 \cdot 10^{-5} (\Delta\chi_{20})^2 + 3,736 \cdot 10^{-3} (\Delta\chi_{20}) + 14,74656 \quad T_{sat} \leq 7^\circ\text{C} \quad (2.25)$$

$$T_{sat} = 20 - \frac{\Delta\chi_{20}}{29,3} \quad 7 < T_{sat} \leq 20^\circ\text{C} \quad (2.26)$$

Pour MAUJEAN et coll. (1985) :

$$T_{sat} = 29,91 - \frac{\Delta\chi_{30}}{58,3} \quad 20 < T_{sat} \leq 30^\circ\text{C} \quad (2.27)$$

avec T_{sat} température de saturation (K),
 $\Delta\chi_T$ différence de conductivité du vin à la température T, avant et après ajout de 4 g.l⁻¹ de bitartrate de potassium (μS).

WURDIG et coll. (1982) ont proposé une méthode de mesure par gradient de température de 0,3 K appliqué au vin brut puis au vin additionné de 4 g.l⁻¹ de KHT. Après chaque gradient, on attend que la conductivité du vin se stabilise. La T_{sat} est la température pour laquelle les conductivités du vin brut et du vin additionné de KHT sont égales. La méthode de gradient est précise à 0,1 K. MAUJEAN et coll. (1985) ont systématisé la mesure de la température de saturation en mesurant l'évolution de la conductivité du vin en fonction de la température, une première fois sans ajout et une deuxième fois avec ajout de bitartrate de potassium (Figure 2.14). La deuxième courbe se sépare de la première lorsque le bitartrate de potassium ajouté se dissout, ce qui se produit à la température de saturation. Un appareil commercial, le KHT-mètre fonctionne selon ce principe.

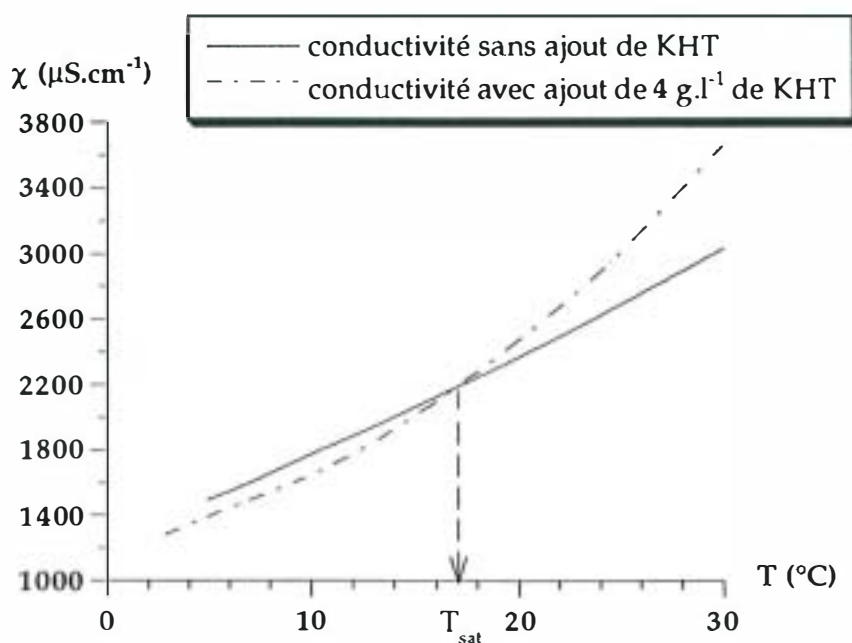


Figure 2.14. - Mesure de la température de saturation, T_{sat} , d'un vin (d'après MAUJEAN et coll., 1985).

La méthode de MAUJEAN offre quelques difficultés de lecture en mode automatique. En effet, la dissolution des cristaux commence lorsque la conductivité de la courbe en pointillé remonte ; vers 12°C sur la Figure 2.14 ; mais cette température qui est la vraie T_{sat} ne peut pas être repérée par les appareils automatiques. Ceux-ci donnent donc une valeur de T_{sat} qui est située entre la température d'intersection des courbes et la température de changement de pente de la courbe bleue. L'ITV a développé un appareil concurrent, le STABISAT (GAILLARD et coll., 1990 ; FAVAREL, 1991) qui ne lit plus la température de saturation sur la courbe de conductivité mais sur une courbe du critère $Z(T)$ (RATSIMBA, 1990 ; RATSIMBA et GAILLARD, 1988).

$$Z_T = \frac{\chi_T}{\exp(\gamma' T)} \quad (2.28)$$

où χ_T conductivité du vin additionné de 4 g.l⁻¹ de bitartrate de potassium,
 γ' constante comprise entre 0,03 et 0,05 selon les vins.

χ_T varie presque linéairement en dessous de T_{sat} et peut être assimilé à une exponentielle de la forme $\exp(\gamma' T)$ au dessus de T_{sat} (RATSIMBA et GAILLARD, 1988). Le choix de la valeur de γ' permet d'obtenir une brusque variation de pente à la température de saturation (Figure 2.15). La valeur de γ' doit cependant être optimisée pour chaque type de vin.

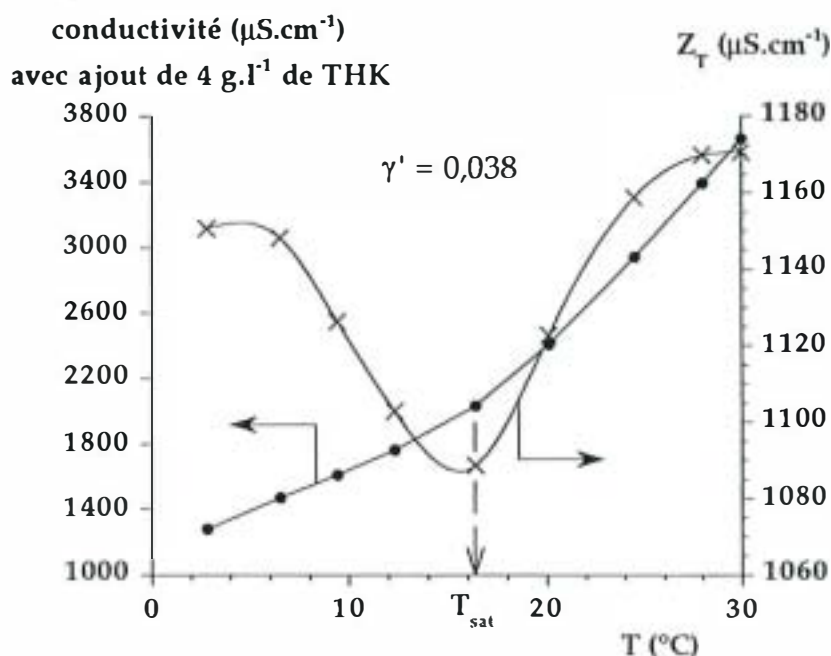


Figure 2.15. - Repérage de la température de saturation, T_{sat} , d'un vin par la méthode de l'ITV. (d'après RATSIMBA et GAILLARD, 1988)

Les deux méthodes donnent des résultats équivalents, précis à 0,5°C près et reproductibles (FAVAREL, 1991 ; TUSSEAU et FENEUIL, 1992). Toutefois, il faut noter que la température mesurée ne correspond pas exactement à la température d'équilibre liquide-solide. Pour cela il faudrait (GARCIA-RUIZ et coll., 1991) :

- (i) attendre l'établissement de l'équilibre liquide-solide après l'ajout des 4 g.l⁻¹ de bitartrate de potassium. Pratiquement, il faut laisser croître les cristaux jusqu'à atteindre la saturation,
- (ii) réchauffer la solution plus lentement que la vitesse de dissolution des cristaux.

Ces deux conditions sont difficilement envisageables dans une mesure systématique.

La valeur de la T_{sat} donne une information sur la solubilité du KHT dans la solution ne doit pas être confondue avec la valeur de la température à laquelle la cristallisation est spontanée qui se trouve sur la courbe de sursaturation limite et dépend des conditions expérimentales (voir figure 1.1).

V. Conclusions

La cristallisation du bitartrate de potassium est complexe. Comme tout phénomène de cristallisation, l'existence d'une zone métastable rend incertaine l'évaluation du risque de cristallisation. De surcroît, l'instabilité du vin vis-à-vis de la cristallisation du bitartrate de potassium est influencée par la présence d'une phase colloïdale qui agit comme inhibiteur de la cristallisation. Le mécanisme de cette inhibition n'est pas défini avec précision. La caractérisation des colloïdes est difficile car elle évolue au cours de la vie du vin. Pour toutes ces raisons, les traitements stabilisants ne sont pas totalement fiables. Les méthodes physiques ne permettent pas d'éliminer totalement le risque de cristallisation ultérieure du KHT. Il paraît donc intéressant de développer des méthodes chimiques en recherchant des *additifs inhibiteurs* de la cristallisation du bitartrate de potassium. La piste naturelle de recherche consiste à étudier la phase colloïdale du vin, en particulier les macromolécules protéo-glucidiques qui en constituent une fraction importante. Parmi toutes les substances déjà essayées pour prévenir la cristallisation du bitartrate de potassium dans les vins, la carboxyméthylcellulose semble la plus efficace et apparaît donc comme une substance inhibitrice de référence qui va nous servir à étalonner les additifs inhibiteurs que nous allons étudier.

La présence de très nombreux constituants rend très difficile l'étude de la cristallisation du bitartrate de potassium dans les vins à cause des innombrables effets que peuvent avoir ces constituants sur la nucléation et la croissance du KHT. Il est donc préférable d'associer à l'étude de la cristallisation du KHT dans les vins une étude en solution hydroalcoolique.

CHAPITRE 3. COMPLEXATION DANS LES SOLUTIONS DE BITARTRATE DE POTASSIUM

Les professionnels du vin ont depuis longtemps remarqué que certains vins ne cristallisent jamais alors que les tests de stabilité les prédisent instables. Trois explications sont possibles. La première explication est due au caractère métastable des solutions sursaturées qui ne donnent pas de cristaux même après une longue période. La deuxième explication provient d'une majoration du risque de cristallisation à cause d'une surestimation de la sursaturation lorsque les coefficients d'activité ne sont pas pris en compte (RATSIMBA, 1990). La complexation d'une partie des ions potassium et bitartrate constitue aussi une cause probable (RODRIGUEZ-CLEMENTE et CORREA-GOROSPE, 1988); ces ions complexés seraient alors indisponibles pour la cristallisation du bitartrate de potassium. Un tel phénomène a déjà été envisagé par plusieurs auteurs : ils ont suggéré que les ions potassium sont partiellement complexés en solution aqueuse avec les anions bitartrate (VEINTEMILLAS-VERDAGUER et RODRIGUEZ-CLEMENTE, 1990) ou avec les ions issus de la dissociation d'acides dicarboxyliques (DANIELE et coll., 1983) ou encore avec les tartrates, les ions sulfate ou les pigments (BERTRAND et coll., 1978). VEINTEMILLAS-VERDAGUER et RODRIGUEZ-CLEMENTE (1990) ont observé que la conductivité des solutions aqueuses de KHT est inférieure à la conductivité d'une solution dans laquelle tous les ions étaient libres. Ils ont donc supposé que dans les solutions de KHT il existe le complexe neutre $TH:K^{\circ}$. Si cette hypothèse est vérifiée, la prise en compte de tous les ions dans le calcul des critères de stabilité des vins vis-à-vis de la cristallisation du KHT se traduit par une surestimation de la stabilité de ces vins.

Ce chapitre présente une méthode d'évaluation du degré de complexation des ions potassium avec l'acide tartrique. Cette étude est basée sur la mesure de l'activité ionique du potassium à l'aide d'une électrode sélective au potassium, puis sur le calcul théorique de cette activité par la méthode de PITZER en prenant en compte l'ensemble des équilibres en solution.

I. Mesure de l'activité ionique du potassium

A. Montage expérimental

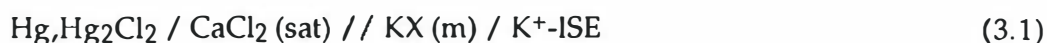
1) Description de la chaîne électrochimique

La chaîne électrochimique est constituée d'une électrode sélective au potassium de marque INGOLD, d'une électrode de référence modifiée de chez TACUSSEL et d'un potentiomètre de marque CONSORT.

L'électrode sélective (notée ISE pour Ion Selective Electrode) a été choisie pour son aptitude à réaliser des mesures en milieu hydroalcoolique et en milieu acide.

L'électrode de référence est une électrode au calomel avec un fritté poreux. Une telle électrode est remplie d'une solution de KCl (3 mol.l⁻¹) qui présente le risque de diffuser à travers le fritté poreux dans la solution et donc de modifier la valeur de l'activité des ions potassium en solution. La solution de KCl a été remplacée par une solution de CaCl₂ saturée (C_{CaCl₂} = 7,462 mol.l⁻¹, (LOBO, 1989)). Cette forte concentration d'électrolyte permet de minimiser le potentiel de jonction E_J qui existe entre le compartiment rempli de CaCl₂ et la solution étudiée.

Notre chaîne électrochimique s'écrit :



où Hg, Hg₂Cl₂ / CaCl₂ (sat) : électrode de référence modifiée.

KX(m) : solution à étudier contenant du potassium

K⁺-ISE : électrode sélective au potassium constituée d'une membrane polymère, d'une solution interne de remplissage [eau, KCl, 0,1 mol.l⁻¹ ; Ca(NO₃)₂, 0,1 mol.l⁻¹ ; AgCl (sat)] et d'une électrode AgCl/Ag.

La force électromotrice de cette chaîne d'électrode est donnée par la relation :

$$\Delta E = E^0_{\text{K}} + S_1 \ln a_{\text{K}^+} - E_{\text{réf}} + E_{\text{J}} \quad (3.2)$$

L'absence d'une contre électrode sélective X-ISE ne permet pas de s'affranchir de la valeur du potentiel de jonction, E_J, ni de celle du potentiel de l'électrode de référence, E_{réf}. E_{réf}, E_J et E⁰_K sont regroupées sous un terme unique E⁰ qui sera estimé par un étalonnage avec une solution d'activité de potassium connue.

La chaîne électrochimique décrite permet d'évaluer la molalité des ions potassium libres en solution au travers de l'activité. On peut donc la comparer à la molalité de tous les ions potassium qui est mesurée par des techniques analytiques telles que l'ionisation de flamme.

2) Dispositif expérimental

Le montage comprend un réacteur de 100 ml avec une double enveloppe alimentée par l'eau d'un bain thermostaté à 25°C (Figure 3.1). La température de la solution étudiée est contrôlée par un thermomètre de précision et est maintenue constante pour éviter toute perturbation de la mesure puisque le potentiel est fonction de la température. La solution dans le réacteur est agitée par un barreau magnétique qui tourne à 100 tr.min⁻¹. Aucune influence de l'agitation sur la mesure n'a été décelée.

Les deux électrodes sont branchées au potentiomètre et plongent dans la solution. Le rinçage des électrodes se fait avec de l'eau distillée. L'électrode de référence est conservée dans une solution de CaCl₂ saturée tandis que l'ISE est conservée à l'air dans son manchon protecteur.

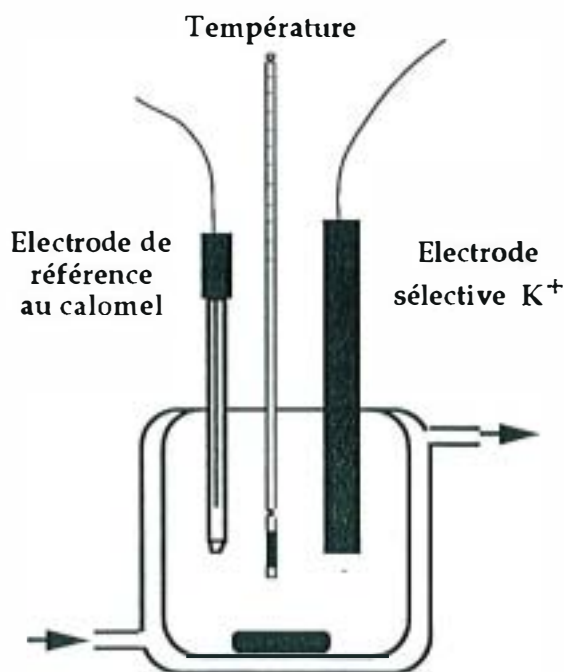


Figure 3.1. - Montage expérimental pour la mesure du potassium libre.

Pour chaque mesure effectuée dans une solution de molalité connue en potassium, nous avons réalisé la même mesure dans une solution de KCl de même molalité en potassium afin de s'assurer que l'étalonnage de notre chaîne de mesure était correct. Nous minimisons

ainsi l'erreur due à la variation du potentiel de jonction en fonction de la concentration de la solution à étudier.

3) Solutions synthétiques

La pureté des réactifs est supérieure à 99%. L'eau employée est distillée et faiblement minéralisée (conductivité résiduelle autour de $1,9 \mu\text{S.cm}^{-1}$ (ROBINSON et STOKES, 1970)). Les pesées sont effectuées avec une précision de 0,1 mg et les volumes mesurés à l'aide de pipettes graduées avec une précision de 0,5%. L'étalonnage des pipettes a été vérifié par pesées d'eau distillée et déminéralisée ; pesées tenant compte des variations de la densité de l'eau avec la température (WEAST, 1990).

Les échantillons de concentration comprise entre $5 \cdot 10^{-5}$ et 1 mol.kg^{-1} ont été préparés par dilution de solutions concentrées de sels de potassium. Les précautions de manipulation (pesées avec une balance de précision, minimisation de l'évaporation des solutions) ont permis de maintenir la valeur de l'incertitude sur les molalités en dessous de 0,2%.

Les solutions modèles des vins Y sont notées SMY. La modélisation d'un vin Y passe par le respect de ses propriétés de solvant ; c'est pourquoi les solutions SMY contiennent le même pourcentage volumique d'éthanol que le vin Y. L'influence d'autres espèces chimiques, comme le glycérol, contenues dans le vin sur les propriétés du solvant ne peut se faire que par l'intermédiaire d'une modification de la constante diélectrique (équation (1.22) p.10). Elle est négligeable à cause des concentrations marginales de ces autres espèces devant celles de l'éthanol et de l'eau. Dans SMY, les proportions de potassium et d'acide tartrique respectent celle du vin Y. Dans KCl(Y), la quantité de potassium est identique à celle du vin Y. Le pH de chaque solution modèle a été ajusté à celui du vin correspondant avec de la soude ou de l'acide chlorhydrique concentré pour avoir la même distribution des espèces tartriques dans les deux solutions.

B. Mesures de l'activité ionique du potassium

Des mesures de l'activité ionique du potassium ont d'abord été effectuées à 25°C dans des solutions de KCl, KNO_3 et K_2SO_4 , sels de potassium parfaitement dissociés, afin de vérifier la proportionnalité de la force électromotrice et du logarithme de l'activité des ions potassium libres. Puis, nous avons effectué ces mêmes mesures dans quatre types de

solutions : dans des vins Y, dans des solutions hydroalcooliques de même degré alcoolique et de même composition en acide tartrique et en potassium que les vins modélisés, notée SMY, dans des solutions hydroalcooliques de KCl de même teneur en potassium que les vins Y, notée KCl(Y) et dans des solutions aqueuses de bitartrate de potassium. Les mesures dans les vins Y et dans les solutions SMY et KCl(Y) ont pour but d'évaluer la quantité de potassium libre dans les vins. Les mesures dans les solutions aqueuses sont réalisées afin d'établir l'existence d'un complexe TH:K°.

1) Solutions de sels de potassium

a) Solutions aqueuses de sels de potassium

L'activité du potassium libre a été mesurée dans des solutions aqueuses de KCl (3.10^{-5} à 1 mol.kg^{-1}), de KNO_3 ($0,001$ à 1 mol.kg^{-1}) et de K_2SO_4 ($0,001$ à $0,6 \text{ mol.kg}^{-1}$). Les coefficients d'activité de ces sels sont disponibles dans la littérature (LOBO, 1989) et nous ont donc permis de calculer l'activité du potassium dans chacune des solutions. KCl et KNO_3 sont des électrolytes 1-1 parfaitement dissociés et il y a donc identité entre les coefficients d'activité moyens et les coefficients d'activité ionique du potassium. Pour K_2SO_4 , nous avons employé le modèle de PITZER (PITZER et coll., 1977 ; PITZER, 1991) pour accéder au coefficient d'activité ionique du potassium, différent du coefficient d'activité moyen de K_2SO_4 (équation (1.10) p.7).

L'évolution de la force électromotrice en fonction de l'activité du potassium est représentée sur la Figure 3.2. Sur cette figure, on remarque que les points s'alignent sur des droites conformément à la théorie (équation (3.2) p.100) entre 1.10^{-4} et 1 mol.kg^{-1} pour KCl, entre 2.10^{-3} et $0,15 \text{ mol.kg}^{-1}$ pour KNO_3 et entre 1.10^{-3} et $0,1 \text{ mol.kg}^{-1}$ pour K_2SO_4 . Il y a donc proportionnalité entre le potentiel mesuré et le logarithme de l'activité du potassium libre dans la solution dans une large gamme de molalité. Aux fortes molalités, les points relatifs à KNO_3 et à K_2SO_4 s'éloignent de la droite. On note une légère différence entre les ordonnées à l'origine et les pentes pour chaque électrolyte. Ces écarts sont dus à l'erreur effectuée sur la mesure de ΔE . En outre, ils pourraient aussi provenir des variations du potentiel de jonction en fonction de la composition de la solution. La sélectivité de la membrane de l'ISE est peut-être diminuée à cause de la présence des ions sulfate et nitrate en fortes concentrations ou bien à cause d'une variation du potentiel de jonction due à l'augmentation de la concentration en ions H^+ en solution concentrée de KNO_3 et de K_2SO_4 .

Nous avons choisi d'étalonner l'ISE avec des solutions de KCl pour la suite de nos expériences puisque ces solutions offrent la réponse la plus linéaire.

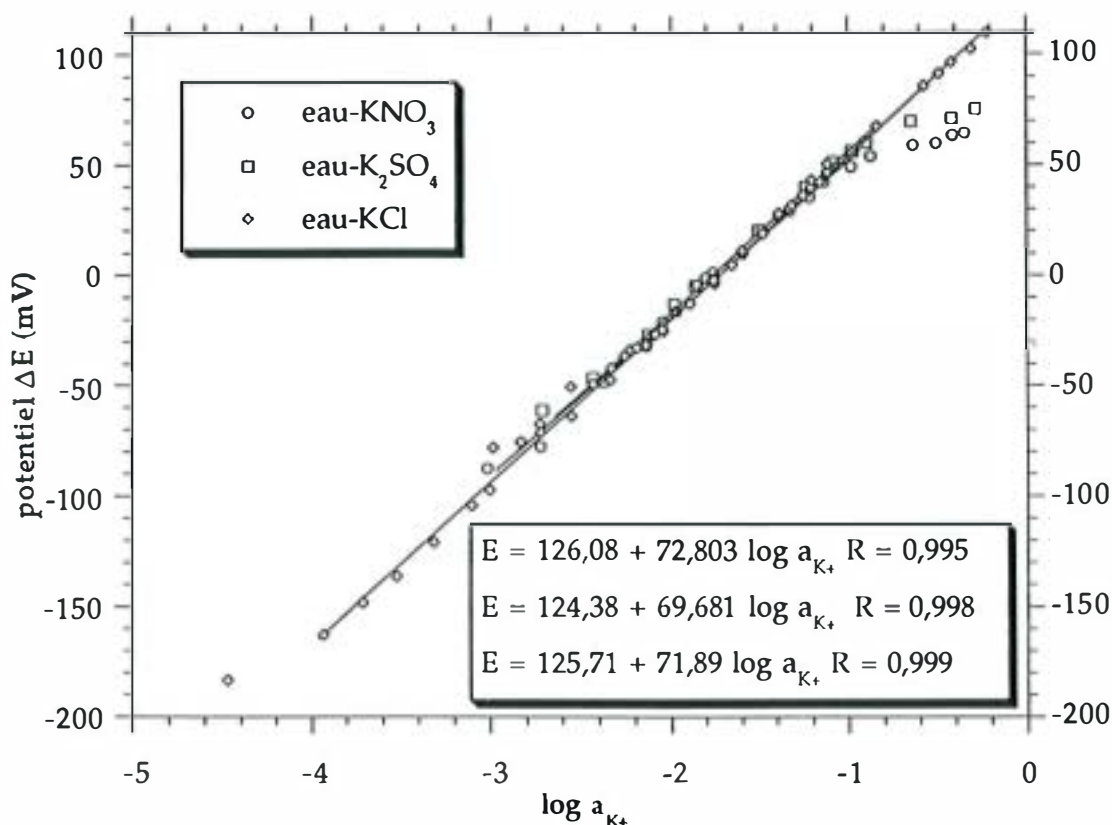


Figure 3.2. - Force électromotrice mesurée, ΔE , en fonction de l'activité du potassium dans diverses solutions aqueuses de sels de potassium parfaitement dissociés. $T = 25^\circ\text{C}$

Notons que pour les concentrations de potassium rencontrées dans les vins, les valeurs du logarithme de l'activité du potassium se situent entre -2 et -1.

b) Solutions hydroalcooliques de sels de potassium

La force électromotrice a été mesurée en fonction de la molalité en KCl dans des solutions hydroalcooliques à 12%Vol. L'activité ionique du potassium a été calculée grâce au modèle de PITZER. Les paramètres de PITZER β_0 et β_1 pour le KCl en solution aqueuse sont ceux de la littérature (PITZER, 1991). Les valeurs de la constante diélectrique ϵ et de la masse volumique ρ d'une solution hydroalcoolique à 12%Vol ont remplacé les valeurs dans l'eau pure (Annexe A). Les valeurs de β_0 et β_1 changent peu dans les solutions de solvants mixtes peu concentrées (KOH et coll., 1985 ; YANG et PITZER, 1989). On peut donc considérer que

l'erreur faite est négligeable. La variation de la force électromotrice ΔE en fonction de l'activité ionique du potassium est représentée sur la Figure 3.3.

La relation entre ΔE et a_{K^+} est différente de celle qui a été obtenue en solution aqueuse. Ce résultat n'est pas surprenant car la mobilité des ions dépend de la nature de la solution ; or, la mobilité a une influence sur la valeur du potentiel de jonction et aussi sur la sélectivité de la membrane de l'ISE. On remarque sur la Figure 3.3 qu'aux faibles molalités, les points s'écartent de la droite. Cette non linéarité reflète la limite de sélectivité caractéristique des ISE aux faibles molalités. Néanmoins, la plage de molalité où l'ISE peut être utilisée pour déterminer le potassium libre est restreinte d'un facteur 10 dans les solutions hydroalcooliques par rapport aux solutions aqueuses.

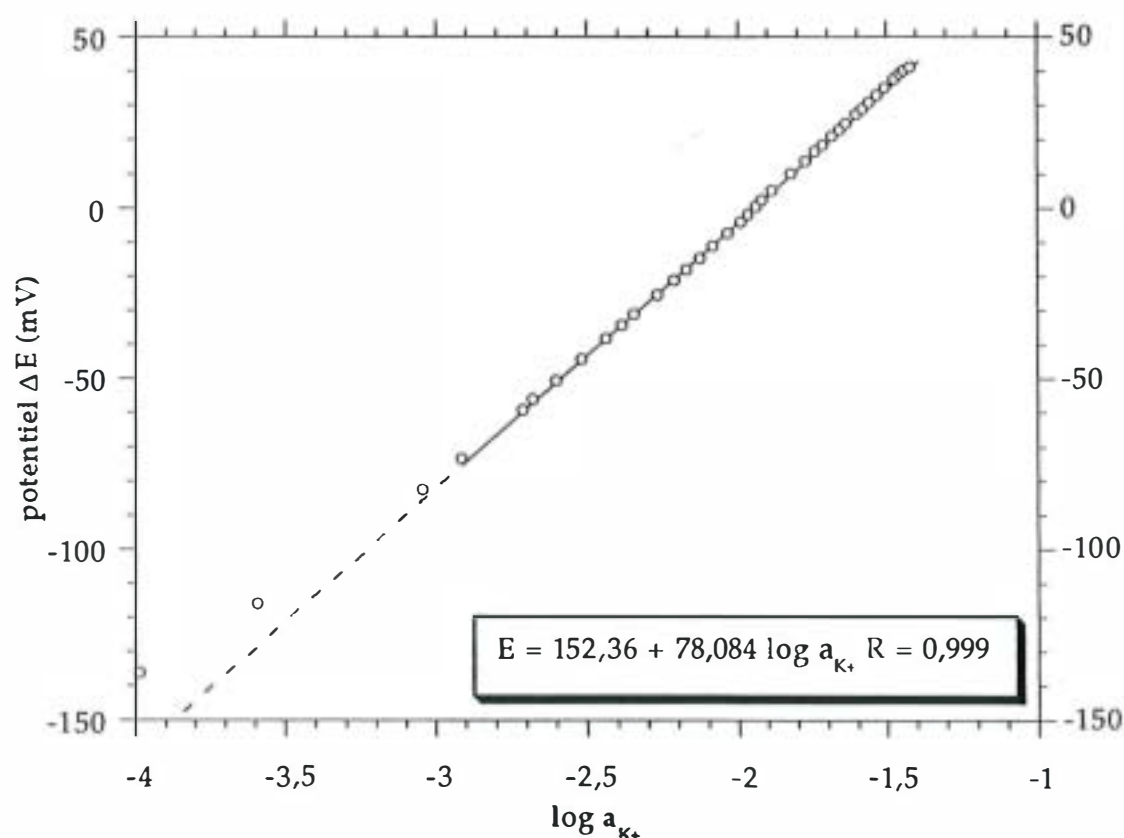


Figure 3.3. - Force électromotrice mesurée, ΔE , en fonction de l'activité du potassium calculée dans une solution hydroalcoolique à 12%Vol de KCl. T = 25°C

2) Vins et solutions hydroalcooliques modèles

a) Solutions hydroalcooliques modèles de bitartrate de potassium

La Figure 3.4 montre la variation de la force électromotrice ΔE en fonction du pH dans des solutions hydroalcooliques à 12%Vol. d'éthanol contenant du KCl ou bien du KHT ($0,011 \text{ mol.kg}^{-1}$).

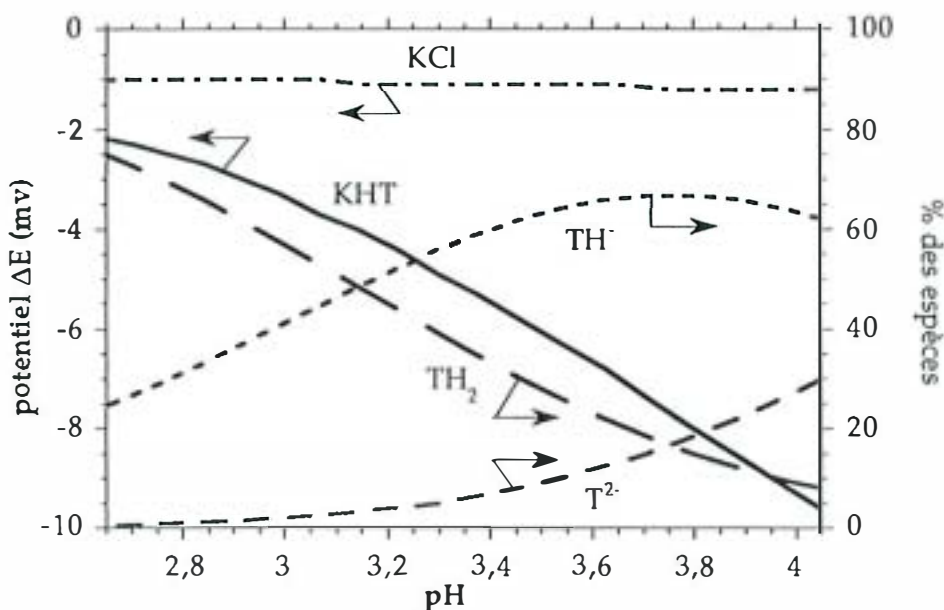


Figure 3.4. - Evolution du potentiel de l'électrode sélective aux ions potassium et des différentes formes de l'acide tartrique en fonction du pH pour des solutions hydroalcooliques à 12%Vol de KHT et de KCl

On constate sur cette figure que ΔE est quasiment constant pour la solution de KCl sur toute la gamme de pH étudiée, comprise entre 2,8 et 4,2 unités pH. Ce résultat était prévisible car KCl étant totalement dissocié, le pH n'a aucune influence sur la quantité de potassium libre, excepté par l'intermédiaire du coefficient d'activité, mais ce dernier peut être considéré comme constant sur la plage de pH étudiée. La légère augmentation du potentiel à faible pH est probablement due à la variation du potentiel de jonction, E_j , car ce dernier est sensible aux variations de la concentration en ions H^+ . Cet argument ne suffit pas à expliquer la très forte décroissance de ΔE lorsque le pH augmente dans la solution hydroalcoolique de KHT. Une autre raison pourrait être l'association du potassium avec les espèces tartriques (TH_2 , TH^- , T^{2-}) dont la répartition en fonction du pH est aussi représentée sur la Figure 3.4. On remarque que lorsque le pH augmente, la proportion d'espèce neutre TH_2 diminue alors que celle des ions TH^- et T^{2-} croît. Ces tendances semblent donc indiquer une association

préférentielle du potassium avec les ions tartriques pour former les paires d'ions non dissociées $\text{TH}:\text{K}^\circ$, $\text{T}:\text{K}_2^\circ$ ou $\text{T}:\text{K}^-$. La paire d'ions $\text{TH}:\text{K}^\circ$ a déjà été proposée par VEINTEMILLAS-VERDAGUER et RODRIGUEZ-CLEMENTE (1990) et par BERTRAND et coll. (1978). Des constatations similaires ont été faites avec le tartrate neutre de calcium, montrant l'aptitude des ions tartriques à se complexer (MCKINNON et coll., 1992 ; MCKINNON et coll., 1994).

b) Vins

Afin d'évaluer la quantité de potassium libre dans les vins, trois types de solutions ont été étudiées : des vins, notés Y, des solutions hydroalcooliques contenant du bitartrate de potassium (KHT) et du sulfate de potassium (K_2SO_4), notées SMY, et des solutions hydroalcooliques contenant du KCl, notées KCl(Y).

Le Tableau 3.1 contient les valeurs de ΔE mesurées dans des vins rouges (VR2, VR3) et liquoreux (BL1, BL2) et dans les deux types de solutions modèles qui leur sont associés. Les vins ont été additionnés de KHT : 2 g.l⁻¹ pour VR2 et VR3 ; 1,5 g.l⁻¹ pour BL2 et 1,2 g.l⁻¹ pour BL1. Dans ce tableau, une estimation des pourcentages de potassium libre est calculée à partir de l'équation :

$$\% \text{K}^+ \text{ libre} = \frac{100 \times m_{\text{K}^+}(\text{solution})}{m_{\text{K}^+}(\text{solution KCl(Y)})} \quad (3.3)$$

La molalité en ions potassium libres, m_{K^+} , est égale à l'activité du potassium, a_{K^+} , divisée par le coefficient d'activité ionique, γ_{K^+} . γ_{K^+} est supposé en première approximation égal au coefficient d'activité moyen du KHT, $\gamma_{\pm, \text{KHT}}$, calculé par la loi de DEBYE-HÜCKEL (équation (1.20) p.9). Dans ce calcul on a pris $E^0 = 152,4 \text{ mV}$ et $S_1 = 78,1$, paramètres évalués à partir de la courbe étalon du KCl en solution hydroalcoolique à 12 %Vol.

Les valeurs de la force électromotrice ΔE et du pourcentage de potassium libre augmentent lorsqu'on passe successivement d'un vin Y à SMY puis à KCl(Y). Alors que l'écart entre les deux solutions modèles SMY et KCl(Y) s'explique par l'association du potassium avec les ions tartriques, celui entre Y et SMY laisse supposer une association du potassium avec d'autres ions présents dans les vins, par exemple les anions issus de la dissociation des autres acides organiques. Ces résultats constituent la première mise en évidence d'une association entre les ions potassium et tartrates présents dans les vins.

solution	K ⁺ (mmol.l ⁻¹)	acide tartrique (mmol.l ⁻¹)	acide malique (mmol.l ⁻¹)	pH	ΔE (mV) à 25 °C	% K ⁺ libre
VR2	33,95	18,62	0,75	3,59	15,1	73
SMVR2	33,95	18,62	-	3,62	19,2	89
KCl (VR2)	33,95	-	-	3,58	22,1	100
VR3	37,96	17,94	0,75	3,74	20,2	76
SMVR3	37,96	17,94	-	3,77	22,6	81
KCl (VR3)	37,96	-	-	3,70	25,9	100
BL1	42,44	17,66	16,40	3,46	19,5	67
SMBL1	42,44	17,66	-	3,45	28,2	86
KCl (BL1)	42,44	-	-	3,41	32,5	100
BL2	26,13	19,30	45,49	3,13	8,4	77
SMBL2	26,13	19,30	-	3,17	14,1	91
KCl (BL2)	26,13	-	-	3,15	15,2	100

Tableau 3.1.- Potentiel mesuré et évaluation du potassium libre pour divers vins et solutions modèles hydroalcooliques

3) Solutions aqueuses de bitartrate de potassium

Des mesures de la force électromotrice ont été réalisées dans des solutions aqueuses de bitartrate de potassium afin d'étudier la complexation éventuelle des ions potassium avec les ions tartrates, TH⁻ et T²⁻. La gamme de molalité étudiée va de $9,2 \cdot 10^{-5}$ à $3,4 \cdot 10^{-2}$ mol.kg⁻¹. Chaque mesure de la force électromotrice a été traduite en une valeur de l'activité du potassium a_{K^+} grâce à une courbe étalon établie avec des solutions de KCl, puis en une valeur du coefficient ionique apparent du potassium γ_{K^+} en divisant a_{K^+} par m_{K^+} . γ_{K^+} est qualifié d'apparent car il est relatif à la molalité totale des ions potassium. Le coefficient d'activité vrai est calculé à partir de la molalité en ions potassium libres. Les résultats des mesures dans des solutions de KHT sont présentés dans le Tableau 3.2. Il contient aussi l'activité du potassium et le coefficient d'activité ionique du potassium dans des solutions aqueuses de KCl de même molalité en potassium que les solutions de KHT.

solution aqueuse de bitartrate de potassium				solution aqueuse de KCl de même molalité	
m_{K^+} (mol.kg ⁻¹)	ΔE (mV)	a_{K^+} (mol.kg ⁻¹)	γ_{K^+}	a_{K^+} (mol.kg ⁻¹)	γ_{K^+}
9,20.10 ⁻⁵	-162,4	1,16.10 ⁻⁴	1,26	9,09.10 ⁻⁵	0,989
2,01.10 ⁻⁴	-144,1	2,07.10 ⁻⁴	1,03	1,98.10 ⁻⁴	0,984
2,98.10 ⁻⁴	-133,6	2,88.10 ⁻⁴	0,96	2,92.10 ⁻⁴	0,980
4,08.10 ⁻⁴	-123,2	4,00.10 ⁻⁴	0,98	3,98.10 ⁻⁴	0,977
5,25.10 ⁻⁴	-116,1	5,00.10 ⁻⁴	0,95	5,11.10 ⁻⁴	0,976
6,99.10 ⁻⁴	-106,8	6,70.10 ⁻⁴	0,96	6,79.10 ⁻⁴	0,970
1,05.10 ⁻³	-95,2	9,65.10 ⁻⁴	0,92	1,01.10 ⁻³	0,965
2,00.10 ⁻³	-74,2	1,87.10 ⁻³	0,93	1,91.10 ⁻³	0,951
3,05.10 ⁻³	-61,9	2,75.10 ⁻³	0,90	2,87.10 ⁻³	0,942
5,07.10 ⁻³	-47,0	4,49.10 ⁻³	0,88	4,69.10 ⁻³	0,926
6,99.10 ⁻³	-37,0	6,10.10 ⁻³	0,87	6,39.10 ⁻³	0,914
9,99.10 ⁻³	-27,3	8,11.10 ⁻³	0,81	9,00.10 ⁻³	0,900
1,49.10 ⁻²	-15,9	1,13.10 ⁻²	0,76	1,32.10 ⁻²	0,882
2,00.10 ⁻²	-7,4	1,45.10 ⁻²	0,73	1,73.10 ⁻²	0,868
3,00.10 ⁻²	3,9	2,03.10 ⁻²	0,67	2,54.10 ⁻²	0,846
3,40.10 ⁻²	7,6	2,26.10 ⁻²	0,66	2,85.10 ⁻²	0,838

Tableau 3.2.- Force électromotrice en fonction de la molalité dans des solutions de bitartrate de potassium. T = 25°C.

L'écart type sur γ_{K^+} peut être évalué à partir de l'incertitude sur la lecture de la valeur de $\log a_{K^+}$ sur les courbes d'étalonnages de l'ISE. Cette incertitude est égale à $\pm 0,05$. Cela se traduit par un écart type sur γ_{K^+} égal à $\pm 0,12$.

Le fait que γ_{K^+} soit supérieur à 1 pour les faibles molalités vient de la non linéarité de la réponse de l'ISE dans ce domaine.

Excepté pour les faibles molalités, l'activité du potassium dans la solution de KHT est inférieure à l'activité du potassium dans une solution de KCl de même molalité. La solution de KHT contient donc moins d'ions potassium libres que la solution de KCl. Ce résultat renforce l'hypothèse d'une complexation partielle des ions potassium en solution de KHT. Les résultats expérimentaux de γ_{K^+} sont comparés, dans la section suivante, aux γ_{K^+} calculés en utilisant les modèles de DEBYE-HÜCKEL et de PITZER.

II. Estimation de la constante de complexation du potassium avec les ions bitartrate

A. Principe

Nous allons comparer les valeurs expérimentales de l'activité du potassium dans les solutions étudiées avec les valeurs calculées à l'aide de la méthode de DEBYE-HÜCKEL ou de la méthode de PITZER. Avec la méthode de DEBYE-HÜCKEL, on obtient le coefficient d'activité ionique du potassium par l'intermédiaire de la convention de MacInnes et de l'équation reliant le coefficient d'activité moyen du sel aux coefficients d'activité ioniques (équation (1.10) p.7). La méthode de PITZER (p.11) permet de calculer directement le coefficient d'activité ionique du potassium. La résolution des équilibres en solution se fait selon la méthode décrite en Annexe B.

L'écart entre les valeurs expérimentales et calculées (ΔErr) est évalué par la méthode des moindres carrés :

$$\Delta\text{Err} = \frac{\sum_i (x_{i,\text{calc}} - x_{i,\text{exp}})^2}{n} \quad (3.4)$$

où n nombre de mesures,
 $x_{i,\text{calc}}$ valeur calculée,
 $x_{i,\text{exp}}$ valeur expérimentale.

Les paramètres binaires $\beta_0[M,X]$, $\beta_1[M,X]$, $\beta_2[M,X]$ et ternaire $C^\phi[M,X,Y]$ du modèle de PITZER sont ajustés pour lisser au mieux les valeurs expérimentales et donc pour réduire ΔErr . Les valeurs de β_0 et de β_1 sont généralement comprises entre 0 et 0,3 pour les sels d'acide carboxylique (PITZER, 1991). Il n'y a pas de limite pour C^ϕ . Dans le cas où une association entre deux ions M et X existe, il est nécessaire soit de jouer sur la valeur de $\beta_2[M,X]$ qui trahit une forte non idéalité de la solution sans présence de nouvelle espèce, soit d'ajouter un nouvel équilibre de formation de M:X. Lorsque $\beta_2[M,X]$ est inférieur à -50 ou lorsque la constante de l'équilibre est inférieure à 0,05 kg.mol⁻¹, on peut affirmer que l'association entre les ions est forte et qu'il faut considérer le complexe M:X comme une espèce chimique à part entière (HARVIE et coll., 1984).

B. Complexe TH:K°

Les résultats des calculs du coefficient d'activité ionique du potassium et du coefficient d'activité moyen de KHT dans les solutions aqueuses de bitartrate de potassium sont résumés dans le Tableau 3.3.

Nous avons fait varier sans succès la valeur des paramètres binaires β_0 et β_1 et du paramètre ternaire C^ϕ entre les cations H^+ , K^+ et les anions OH^- , TH^- et T^{2-} . Puis nous avons modifié les valeurs de $\beta_2[K^+, TH^-]$ et de $\beta_2[K^+, T^{2-}]$. Aucune valeur de $\beta_2[K^+, T^{2-}]$ ne permet de réduire significativement ΔErr . Par contre, ΔErr passe par un minimum pour une valeur de $\beta_2[K^+, TH^-]$ égale à -33,8. Nous avons également essayé d'introduire de nouveaux équilibres de formation des espèces neutres $TH:K^\circ$, $T:K_2^\circ$ et chargée $T:K^-$. Seul l'équilibre de formation de $TH:K^\circ$ a réduit sensiblement la valeur de ΔErr . La constante d'équilibre de dissociation K_d optimale est égale à 0,052 kg.mol⁻¹.

La Figure 3.5 compare les valeurs du coefficient d'activité moyen de KHT calculées selon la loi de DEBYE-HÜCKEL, et selon le modèle de PITZER avec $\beta_2[TH^-, K^+]$ ou avec un nouvel équilibre de constante K_d . La courbe avec $\beta_2[TH^-, K^+]$ est très en deçà des deux autres qui sont équivalentes. Ce résultat est dû au paramètre β_2 qui traduit un écart par rapport au modèle de DEBYE-HÜCKEL. Les deux autres courbes sont très proches. En effet, utiliser le modèle de PITZER sans paramètres revient à utiliser celui de DEBYE-HÜCKEL (équation (1.20) p.9) avec $a_0 B_{DH} = 1,2$ et $C_{DH} = 1,2$.

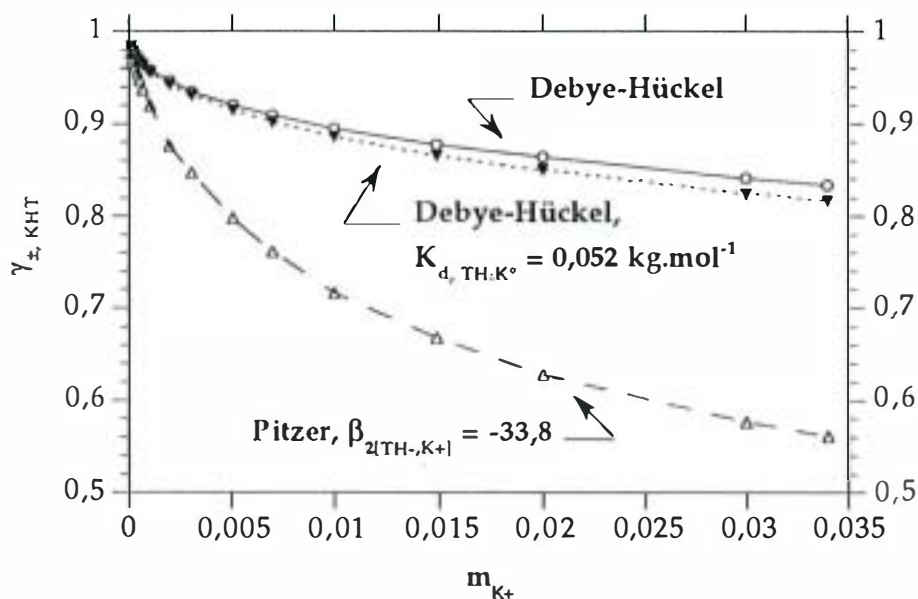


Figure 3.5. - Comparaison de plusieurs méthodes de calcul du coefficient d'activité moyen du KHT, $\gamma_{\pm, KHT}$, dans des solutions aqueuses de KHT. T = 25°C

m_{K^+} (mol.kg ⁻¹)	γ_{K^+} mesuré	γ_{K^+} calculé			$\gamma_{\pm, KHT}$ calculé		
		DEBYE- HÜCKEL	PITZER		DEBYE- HÜCKEL	PITZER	
			$\beta_2[K^+, T^{2-}] = -33,8$	$K_d = 0,052$ kg.mol ⁻¹		$\beta_2[K^+, T^{2-}] = -33,8$	$K_d = 0,052$ kg.mol ⁻¹
9,20.10 ⁻⁵	1,26	0,984	0,982	0,983	0,984	0,977	0,984
2,01.10 ⁻⁴	1,03	0,979	0,972	0,976	0,979	0,970	0,978
2,98.10 ⁻⁴	0,96	0,975	0,965	0,971	0,975	0,962	0,974
4,08.10 ⁻⁴	0,98	0,972	0,958	0,966	0,972	0,954	0,970
5,25.10 ⁻⁴	0,95	0,969	0,952	0,961	0,969	0,947	0,967
6,99.10 ⁻⁴	0,96	0,965	0,943	0,955	0,965	0,937	0,963
1,05.10 ⁻³	0,92	0,958	0,928	0,945	0,958	0,919	0,956
2,00.10 ⁻³	0,93	0,946	0,896	0,922	0,946	0,876	0,943
3,05.10 ⁻³	0,90	0,935	0,868	0,902	0,935	0,847	0,931
5,07.10 ⁻³	0,88	0,920	0,829	0,870	0,920	0,797	0,915
6,99.10 ⁻³	0,87	0,909	0,801	0,845	0,909	0,761	0,902
9,99.10 ⁻³	0,81	0,895	0,769	0,812	0,895	0,717	0,886
1,49.10 ⁻²	0,76	0,877	0,732	0,770	0,877	0,668	0,866
2,00.10 ⁻²	0,73	0,864	0,706	0,735	0,864	0,627	0,850
3,00.10 ⁻²	0,67	0,841	0,674	0,682	0,841	0,576	0,824
3,40.10 ⁻²	0,66	0,834	0,662	0,665	0,834	0,561	0,816
ΔErr		0,011	0,00588	0,00511			

Tableau 3.3.- Coefficient d'activité ionique du potassium, γ_{K^+} , en fonction de la molalité dans des solutions de bitartrate de potassium. T = 25°C.

La Figure 3.6 met en évidence le meilleur lissage obtenu avec la constante d'équilibre $K_d = 0,052 \text{ kg.mol}^{-1}$. Le calcul avec la méthode de DEBYE-HÜCKEL donne des valeurs très éloignées des valeurs expérimentales. D'après HARVIE et coll. (1984), la valeur de K_d constitue la preuve de l'existence d'un complexe. Nous concluons à l'existence en solution aqueuse de KHT d'une espèce neutre, $\text{TH}:\text{K}^\circ$, fruit de l'association entre les ions potassium et les ions bitartrate. La nature même du complexe, nous indique que le bitartrate de potassium se dissocie partiellement dans l'eau, comme cela a été proposé par VEINTEMILLAS-VERDAGUER et RODRIGUEZ-CLEMENTE (1990). La valeur de la constante de dissociation que nous avons obtenue est beaucoup plus faible (association plus forte) que celle proposée par ces mêmes auteurs. Rappelons que la valeur de la constante de dissociation du complexe $\text{T}:\text{Ca}$ (équation (2.20) p.73) dans les vins est égale à 0,01 (MCKINNON et coll., 1994), ce qui correspond à une association 5 fois plus forte pour $\text{T}:\text{Ca}^\circ$ que pour $\text{TH}:\text{K}^\circ$. Cependant, comme il y a généralement beaucoup plus de potassium que de calcium dans les vins, les conséquences sont plus importantes.

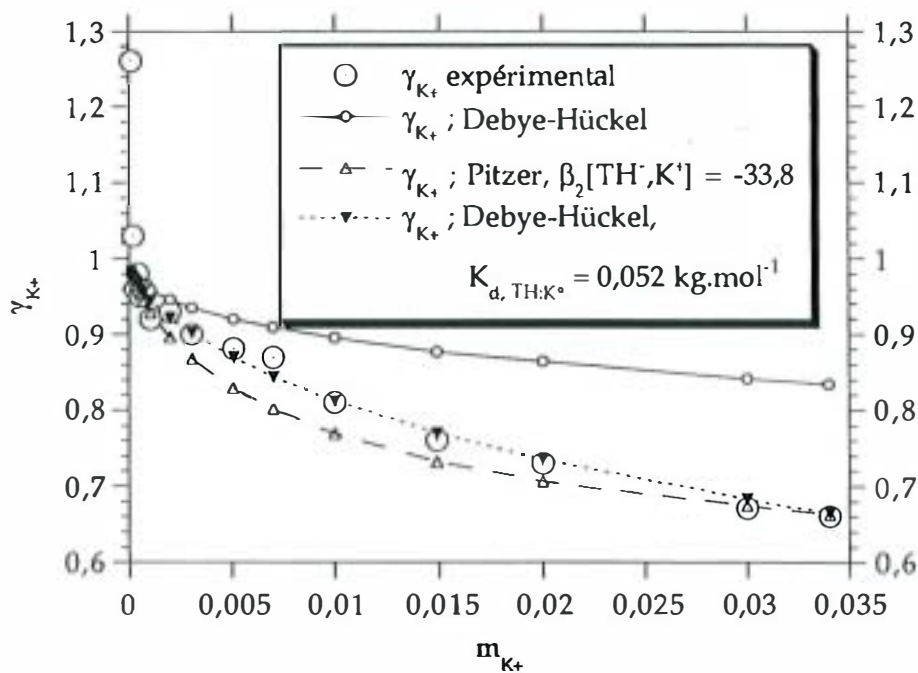


Figure 3.6. - Comparaison de plusieurs méthodes de calcul du coefficient d'activité ionique du potassium, γ_{K^+} , dans des solutions aqueuses de KHT. $T = 25^\circ\text{C}$

Nous avons représenté sur la Figure 3.7 le logarithme des constantes de dissociation en fonction du logarithme de la solubilité pour plusieurs complexes, dont $\text{TH}:\text{K}^\circ$ (NIELSEN, 1982). Cette figure montre que la valeur de K_d pour $\text{TH}:\text{K}^\circ$ est en accord avec les valeurs des constantes de dissociation d'autres complexes. Elle est néanmoins légèrement supérieure aux valeurs concernant des complexes de type 1-1.

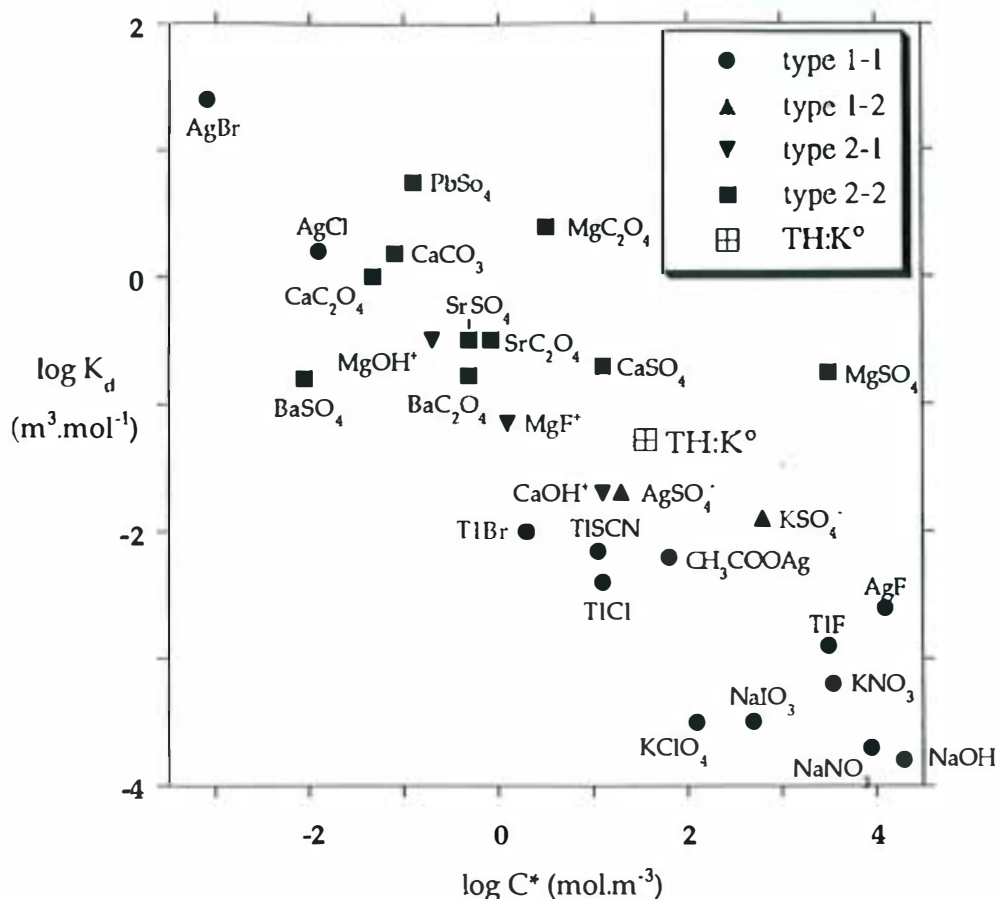


Figure 3.7. - Equilibres de dissociation pour plusieurs complexes, dont TH:K°.

L'association entre TH^- et K^+ se trouve renforcée dans une solution hydroalcoolique puisqu'une telle solution a la propriété d'intensifier les associations de type électrostatique entre particules chargées (ici K^+ et TH^-) à cause d'une plus faible valeur de la constante diélectrique (FRANK et IVES, 1966). C'est pour cela que la solubilité dans les solutions hydroalcooliques est plus faible que dans les solutions aqueuses. D'après la figure 3.7, $\log K_d$ augmente lorsque $\log C^*$ diminue. Sachant que pour le bitartrate de potassium à 25°C, $C^* = 36,136 \text{ mol.m}^{-3}$ dans l'eau et que $C^* = 19,237 \text{ mol.m}^{-3}$ dans une solution hydroalcoolique à 12%, on évalue $\log K_d = 0,05 \text{ kg.mol}^{-1}$ ($\text{p}K_d = 1,30$).

C. Calcul du produit de solubilité thermodynamique du KHT et de la sursaturation en tenant compte du complexe TH:K°

L'introduction de TH:K° modifie les valeurs du produit de solubilité thermodynamique du bitartrate de potassium, K_{ST} , puisque K_{ST} ne prend en compte que les

espèces libres. A l'aide des valeurs de la solubilité du KHT en solution hydroalcoolique (équation (2.13) p.61), nous avons recalculé les valeurs de $K_{ST(avec\ TH:K^{\circ})}$:

$$K_{ST(avec\ TH:K^{\circ})} = a_0 + a_1 V + a_2 V^2 \quad (3.5)$$

avec

$$\begin{aligned} \log a_0 &= -44,5368 + 2,5611 \cdot 10^{-1} T - 3,962 \cdot 10^{-4} T^2 \\ \log (-a_1) &= -41,3051 + 2,27151 \cdot 10^{-1} T - 3,469 \cdot 10^{-4} T^2 \\ \log a_2 &= -16,078 + 3,998 \cdot 10^{-2} T - 1,925 \cdot 10^{-5} T^2 \end{aligned}$$

où V titre alcoolique volumique (%Vol)

l'écart type est de $1,7 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^2 \cdot \text{kg}^{-2}$

Cette corrélation sert à calculer la valeur du rapport de sursaturation en tenant compte du complexe $TH:K^{\circ}$ (Annexe B). Ce calcul pour un vin dont on connaît le pH et la composition chimique, notamment les quantités totales de potassium et d'acide tartrique, s'effectue par itération en plusieurs étapes :

1. calcul de la force ionique (équation (1.18) p.9) et des coefficients d'activité moyens (équation (1.20) p.9)
2. calcul de la répartition des espèces tartriques en fonction du pH et de la quantité totale d'acide tartrique (équations (2.7) à (2.10) p.57)
3. calcul de la quantité de molécules de $TH:K^{\circ}$ grâce à l'équilibre de dissociation :

$$m_{TH:K^{\circ}} = \frac{m_{K^+} m_{TH^-} \gamma_{\pm, KHT}^2}{K_d} \quad (3.6)$$

4. boucle d'itération - retour à l'étape 1 en retranchant des quantités totales de potassium et d'acide tartrique la quantité de $TH:K^{\circ}$ obtenue à l'étape 3. Le critère d'arrêt est la non évolution de $m_{TH:K^{\circ}}$ entre deux itérations.
5. calcul de la sursaturation (équation (1.42) p.18)

Entre les étapes 2 et 3 on peut effectuer le calcul de la sursaturation ne prenant pas en compte le complexe $TH:K^{\circ}$.

Dans le cas de l'exemple développé dans l'Annexe B, la molalité en $TH:K^{\circ}$ avoisine 10 à 12% du potassium total.

III. Conclusion

A l'aide d'une électrode sélective aux ions potassium, nous avons montré qu'un vin contient moins d'ions potassium libres qu'une solution hydroalcoolique de KCl de même titre alcoométrique et de même quantité de potassium que ce vin. La complexation d'une partie des ions potassium avec les ions tartrate a alors été supposée. A partir de mesures électrochimiques effectuées sur des solutions aqueuses de bitartrate de potassium, nous avons montré l'absence d'association entre K^+ et T^{2-} et l'existence d'une association entre K^+ et TH^- ; résultat déjà évoqué dans la littérature. Nous avons donc introduit un nouvel équilibre en solution entre les ions potassium et bitartrate et une espèce neutre notée $TH:K^\circ$. La méthode d'estimation de la valeur de la constante du nouvel équilibre est basée sur la théorie des solutions électrolytiques. Rigoureuse et générale, elle pourra être appliquée à la recherche de l'éventuelle complexation des ions potassium avec d'autres acides présents dans les vins.

Les résultats obtenus dans les solutions aqueuses sont applicables aux solutions hydroalcooliques où le pK de dissociation de $TH:K^\circ$ est égal à 1,30. Il permet d'estimer plus justement la valeur du rapport de sursaturation dans les vins et autres solutions hydroalcooliques. La parfaite connaissance des conditions de sursaturation est à la base de toute étude de cristallisation.

CHAPITRE 4. ETUDE DE LA NUCLEATION ET DE LA CROISSANCE DU BITARTRATE DE POTASSIUM A PARTIR DE VINS ET DE SOLUTIONS MODELES DE VINS : EFFETS DES POLYSACCHARIDES

La cristallisation du bitartrate de potassium à partir de solutions hydroalcooliques et à partir de vins dans lesquels on ajoute ou non un polysaccharide a été étudiée en effectuant des mesures de temps d'induction. Cette technique expérimentale reproduit le phénomène naturel d'apparition des cristaux dans les vins. Elle a permis de comparer l'aptitude de divers polysaccharides et d'un polymère à allonger ou à réduire la période de stabilité des solutions vis-à-vis de la cristallisation du bitartrate de potassium.

En outre, l'effet de la présence de mannoprotéines de levures, de rhamnogalacturonane de type I et de carboxyméthylcellulose en solution hydroalcoolique sur la morphologie des cristaux de bitartrate de potassium est exposé dans la section E. Nous présentons alors les particularités chimiques superficielles des faces cristallines identifiées dans le but d'éluder les mécanismes d'interaction des additifs avec ces faces.

I. Description des solutions et des additifs

A. Les vins

Quatre vins rouges et deux vins liquoreux de la région de Bordeaux ont été utilisés au cours de cette étude. Leur composition chimique est détaillée dans le Tableau 4.1.

Tous ces vins sont caractérisés par un excès de potassium par rapport à l'acide tartrique, comme le montrent les valeurs du rapport des concentrations $[K^+]/[TH^-]$ qui est supérieur à 1. Excepté pour BL2, le pH des vins est situé dans une zone où l'ion bitartrate, TH^- , prévaut sur les autres espèces tartriques de sorte que le risque de cristallisation du KHT dans ces vins est important.

Les solutions hydroalcooliques modèles des vins sont identiques à celles utilisées dans le chapitre 3.

Caractéristiques	vin rouge				vin liquoreux	
	VST-93 VR1	3308-92 VR2	3309-92 VR3	3310-90 VR4	VST-93 BL1	3316-93 BL2
pH	3,70	3,59	3,74	3,63	3,46	3,13
titre alcoométrique (%Vol)	12	11,4	12,0	12,9	12,3	11,9
potassium (mmol.l ⁻¹)	39,90	23,35	27,34	26,01	36,06	18,08
calcium (mmol.l ⁻¹)	1,75	2,37	2,27	2,57	2,69	2,54
sodium (mmol.l ⁻¹)	*	0,52	0,61	0,30		0,48
magnésium (mmol.l ⁻¹)		2,92	2,92	3,53		2,51
SO ₂ libre (mg.l ⁻¹)		51	29	22		23
SO ₂ total (mg.l ⁻¹)		152	130	57		110
acide tartrique (mmol.l ⁻¹)	12,62	8,00	7,32	10,66	11,29	11,33
acide malique (mmol.l ⁻¹)	7,46	0,75	0,75	2,25	16,40	45,49
acide D-lactique (mmol.l ⁻¹)	5,42	3,33	4,44	5,33	4,41	2,22
acide L-lactique (mmol.l ⁻¹)	27,08	16,65	18,65	16,87	2,93	0,22
acide citrique (mmol.l ⁻¹)	0,21	0,21	0,31	0,83	1,51	1,66
acide succinique (mmol.l ⁻¹)	4,23	4,74	5,08	10,00	5,08	5,25
acide gluconique (mmol.l ⁻¹)		0,00	0,10	6,02		1,32
[K ⁺]/[TH ⁻] à 25°C	4,83	4,51	5,72	3,74	5,13	3,26

* L'absence de valeur indique que l'analyse chimique correspondante n'a pas été réalisée.

Tableau 4.1.- Caractéristiques des vins étudiés

B. Les additifs

Les effets d'un polymère synthétique et de douze polysaccharides d'origine vinicole ont été testés :

- une carboxyméthylcellulose (CMC) de faible viscosité et avec une densité de charge négative élevée,
- un rhamnogalacturonane I (RG-I),
- deux rhamnogalacturonanes II (RG-II₂ et RG-II₃),
- trois mannoprotéines de levures (MP₀, MP₁, MP₂). La fraction MP₀ a été séparée en trois sous-fractions, notées MP₀-a, MP₀-b, MP₀-c, selon leur poids moléculaire moyen. L'ensemble des trois fractions réunies est notée MP₀.
- quatre arabinogalactane-protéines (AGP₀, AGP₂, AGP₃, AGP₄),
- des mannoprotéines d'écorces de levures, précipitées (MP_{lev}-A) ou non (MP_{lev}) à l'alcool.

La CMC sert de référence car son fort effet inhibiteur de la cristallisation du KHT a déjà été démontré (CLUTTON, 1974 ; WUCHERPFENNIG et coll., 1984). Le choix de MP_{lev} et MP_{lev}-A est motivé par une étude récente sur l'effet inhibiteur de mannoprotéines de même type sur la cristallisation du KHT (MOINE et DUBOURDIEU, 1995).

La composition des dix fractions homogènes représentant les principaux polysaccharides du vin utilisés est détaillée dans le Tableau 4.2 tandis que leurs caractéristiques structurales ont été décrites dans le Chapitre 2. Pour un type donné de polysaccharide, un indice élevé indique une densité de charge élevée.

L'examen du Tableau 4.2 amène quelques remarques :

- Les mannoprotéines de levures, MP₀, MP₁ et MP₂ diffèrent principalement par la valeur de leur densité de charge négative. Cette densité de charge a été associée à leur taux de phosphore et est indépendante du pH dans la zone de pH des vins (VERNHET et coll., 1996).

- Les arabinogalactanes de type II, AGP₀, AGP₂, AGP₃ et AGP₄, diffèrent principalement par leur taux d'acides uroniques (SAULNIER et coll., 1992 ; PELLERIN et coll., 1993 et 1995). A l'inverse des mannoprotéines, la densité de charge négative est associée à la dissociation des fonctions carboxyles des groupes uronosyles et s'accroît très fortement lorsque le pH passe de 2 à 5 (VERNHET et coll., 1996).

- Le rhamnogalacturonane RG-I a la densité de charge négative la plus élevée parmi les fractions testées (supérieure à 2000 $\mu\text{eq.g}^{-1}$).

- La présence des acides uroniques et des sucres acides "rares" (KDO et DHA) dans RG-II₂ et RG-II₃ est responsable de la densité de charge élevée de ces composés (VERNHET et coll., 1996). De composition très proche, ces deux fractions sont liées : RG-II₃ est le dimère de RG-II₂. RG-II₃ a des propriétés complexantes vis-à-vis des cations plurivalents.

	MP ₀ ^e	MP ₁	MP ₂	AGP ₀	AGP ₂	AGP ₃	AGP ₄	RG-I	RG-II ₂	RG-II ₃
protéines ^a	6,2	3,5	4,6	3,6	3,0	2,4	0,8	1,6	0,6	0,6
acides uroniques ^a	*			2,7	7,4	12,4	20,4	42,4	39,0	36,9
sucres neutres ^a	92,7	82,8	72,4	79,5	76,2	77,0	61,3	44,2	24,9	48,9
phosphore ^a	0,13	0,34	0,43							
densité de charge négative (µeq/g)	80	540	680	55	700	1400	1700	> 2000	1900	1950
poids moléculaire, M _w (Da)				165000	224000	236000	237000		4750	9000
n ^{bre} de charge par molécule, z				9	157	330	403		9	18
n ^{bre} de groupes uronosyles par molécule ^b				25	95	170	280		9	18
n ^{bre} de groupes carboxyliques par molécule ^b									13	26
rhamnose ^c	*		0,5	1,1	3,1	7,1	10,8	37,9	14,5	16,0
arabinose ^c	0,9	0,8	3,8	40,5	39,2	43,2	28,5	8,3	10,1	12,1
xylose ^c							1,3	2,9		
mannose ^c	96,9	97,6	89,9	0,5	1,3	1,0	1,9	1,7		
galactose ^c	0,6	0,9	4,2	53,8	49,9	39,8	40,5	7,9	4,9	12,1
glucose ^c	1,6	0,7	1,6	1,0	1,1	0,9	1,4	0,7		
2- <i>O</i> -methyl-fucose ^c								0,5	4,1	2,7
fucose ^c								3,4	3,5	1,4
2- <i>O</i> -methyl-xylose ^c									3,0	2,8
apiose ^c									7,0	8,5
acide glucuronique ^c				3,1	5,4	6,1	13,3	2,9	3,4	3,6
acide galacturonique ^c						1,9	2,3	33,8	37,8	33,2
acide acétique ^c									4,3	1,9
DHA ^{c,d}									2,5	2,9
KDO ^{c,d}									4,9	2,8

^a % de matière sèche

^b calculé à partir du taux d'acide uronique

^c %mol.

^d KDO (acide 3-déoxy-D-*manno*-2-octulosonique), DHA (acide 3-déoxy-D-*lyxo*-2-heptulosarique)

^e La fraction MP₀ a été séparée en trois sous-fractions, notées MP₀-a, MP₀-b, MP₀-c, selon leur poids moléculaire moyen. L'ensemble des trois fractions réunies est notée MP₀

* L'absence de valeur indique un pourcentage inférieur à 0,2% du total.

Tableau 4.2.- Composition chimique des polysaccharides du vin.

II. Dispositif expérimental

A. Montage

Le montage expérimental est constitué de deux parties : un réacteur qui peut être de deux types, et un système d'acquisition numérique de la température et de la conductivité de la solution contenue dans le réacteur. Deux types de réacteurs ont été utilisés (Figure 4.1) : un réacteur de 1 litre et un réacteur de 250 ml

Le plus grand réacteur a un volume utile de 1 litre, mais il contient 750 ml de solution. Il est muni d'une double enveloppe, de chicanes et d'un système de vidange avec un bouchon de type casse-croûte qui contrairement au bouchon arondi (Figure 4.2) permet de supprimer les zones mortes et donc l'accumulation des cristaux au fond du réacteur. L'agitation est assurée par une hélice tripale, à pales inclinées, en acier inoxydable de 5 cm. de diamètre (soit 0,5 fois le diamètre intérieur hors chicanes du réacteur). Nous avons préféré cette hélice à une hélice marine qui nécessite une vitesse de rotation supérieure pour mettre en suspension les mêmes cristaux. Or une vitesse d'agitation élevée favorise la formation de fines bulles d'air dans le réacteur qui peut perturber la mesure de la conductivité.

Le petit réacteur d'un volume utile de 250 ml contient 150 ml de solution. Il est également chicané et équipé d'une double enveloppe. Il est muni d'un agitateur de type hélice marine (3 cm de diamètre placé à 2 cm du fond) car l'hélice tripale en acier inox de la dimension désirée n'est pas commercialisée.

Le choix des réacteurs est fonction du type d'expériences à réaliser. Pour une étude de la cristallisation du KHT dans les vins, les deux réacteurs sont appropriés, mais c'est le grand réacteur qui a été choisi car il présente l'avantage de contenir une bouteille entière de vin (750 ml). Le petit réacteur a été fabriqué pour l'étude de l'effet des polysaccharides sur la cristallisation du KHT. Il était impensable d'utiliser le grand réacteur à cause des faibles quantités de polysaccharide disponibles pour l'ensemble de l'étude. En outre, il a été conçu de façon à minimiser les sites de nucléation hétérogène (chicanes intégrées, fond sans vidange) ; sans pour autant les éliminer.

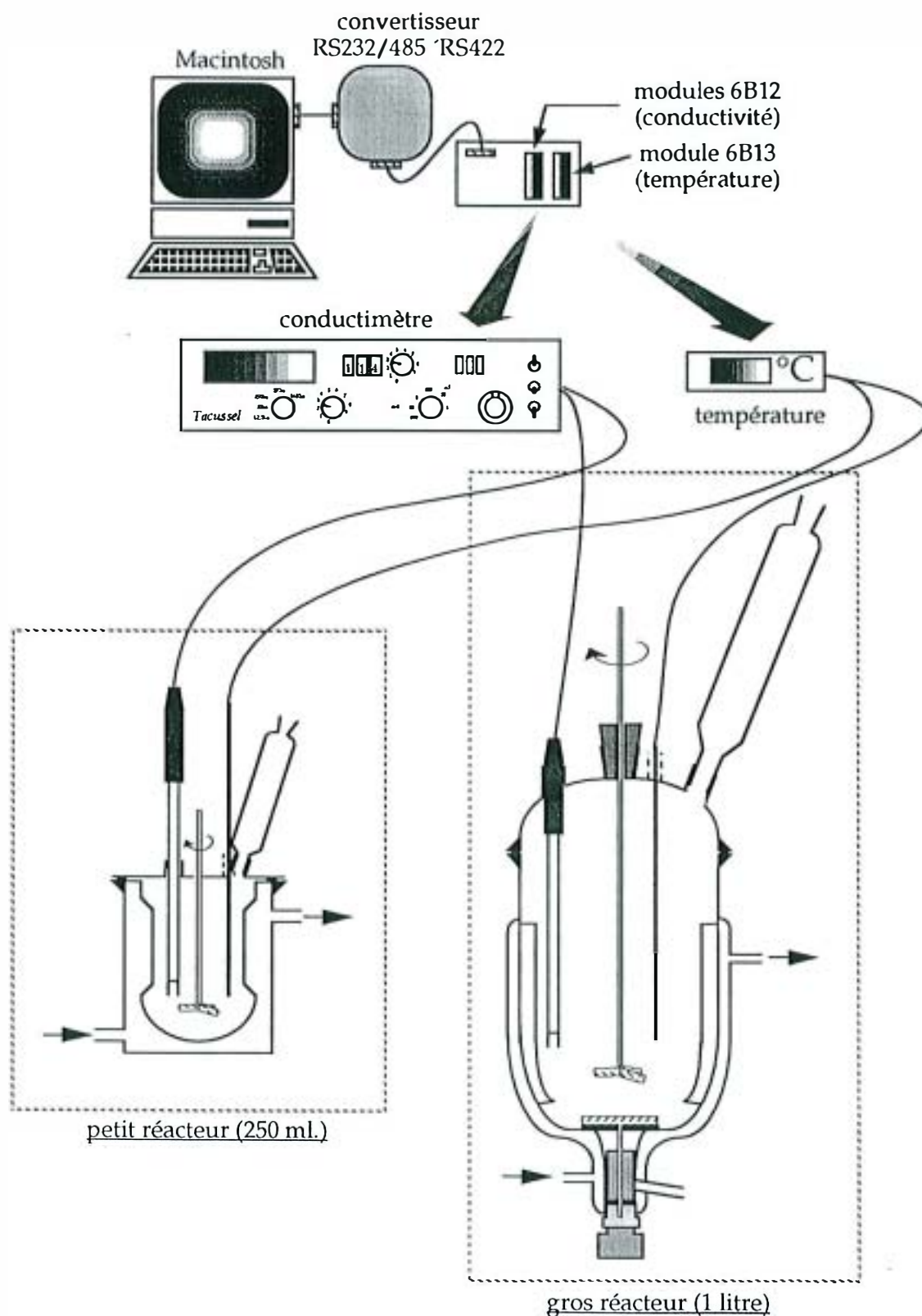


Figure 4.1. - Montage expérimental pour la mesure du temps d'induction

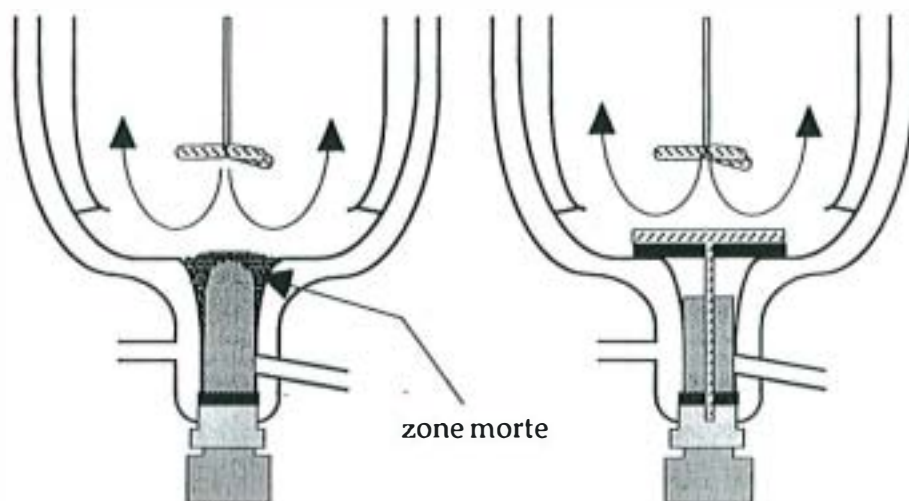


Figure 4.2. - Différents types de bouchons du réacteur de 1 l

La température de la solution est mesurée au moyen d'une sonde Pt 100 (classe A au 1/5^{ème}) précise à 0,03°C et calibrée à l'aide d'un thermomètre de précision.

Une électrode de conductivité de marque TACUSSEL, plongée dans la solution et reliée à un conductimètre (TACUSSEL CD 810), permet de mesurer la conductivité de la solution. Le conductimètre utilisé enregistre des variations de conductivité de 1 $\mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$ pour une conductivité de la solution de l'ordre de quelques $\text{mS}.\text{cm}^{-1}$.

La température et la conductivité de la solution font l'objet d'une acquisition numérique. Le système d'acquisition est décrit dans l'Annexe D.

B. Protocole expérimental

Mesurer le temps d'induction consiste d'abord à établir la sursaturation désirée puis à attendre que les cristaux apparaissent.

Le rapport de sursaturation du KHT désiré est obtenu par dissolution de cristaux de bitartrate de potassium suivi d'un refroidissement du liquide jusqu'à la température souhaitée. Dans le cas des vins, il importe de connaître les teneurs en potassium et en acide tartrique ainsi que le pH pour calculer le rapport de sursaturation (équation (1.42) p.18).

Une expérience type se déroule en trois étapes :

- 1- On dissout les cristaux dans la solution à la température de $34,5^{\circ}\text{C}$; cette température représente un bon compromis entre une dissolution rapide et une évaporation modérée de la solution, en particulier de l'éthanol. Les vapeurs d'éthanol sont recondensées grâce à l'utilisation d'un réfrigérant à eau et à de la glace pilée posée sur le couvercle. Le temps de dissolution est de 1 heure pour les solutions modèles et de 2 heures pour les vins. Quand l'étape de dissolution est terminée, la conductivité de la solution se stabilise. La vitesse d'agitation est égale à 700 tr.min^{-1} pour le grand réacteur et à 1200 tr.min^{-1} pour le petit réacteur. Ces vitesses sont nécessaires pour assurer une bonne mise en suspension des cristaux.
- 2- La deuxième étape consiste à refroidir rapidement la solution jusqu'à la température, T , choisie pour réaliser l'essai. En pratique, nous avons mis le bain à une température de consigne du bain égale à $T-3^{\circ}\text{C}$. Lorsque la température de la solution est égale à $T+1^{\circ}\text{C}$, la température de la consigne est ajustée à la température opératoire, T . Ces manipulations de la consigne ont pour but de réduire au maximum la période de refroidissement et d'assurer une régulation de la température sans oscillation. Pour les expériences réalisées avec le grand réacteur, il faut environ 25 minutes pour atteindre la température désirée, alors qu'avec le petit réacteur, cela prend à peu près 10 minutes.
- 3- La troisième étape est la mesure du temps d'induction proprement dite. L'origine des temps correspond à l'instant où la température de la solution est égale à $T+0,2^{\circ}\text{C}$, comme le montre la Figure 4.3. On remarque sur cette figure qu'à l'instant $t_{\text{ind}} = 0$ la conductivité de la solution n'est pas encore stable. Le temps d'induction est déterminé en traçant la tangente à la courbe de conductivité et en repérant l'instant où il y a un changement de pente de la tangente dû à une diminution du nombre d'ions en solution qui se retrouvent sous forme solide. La précision sur l'évaluation du temps d'induction est égale à cinq minutes.

Au cours de la période à température constante, on note une faible et régulière diminution de la conductivité de la solution alors que la nucléation n'a pas encore eu lieu. Pour les vins, cela s'explique par un encrassement de l'électrode de conductimétrie par les matières colloïdales du vin. Ce phénomène pourrait être dû à la modification de la structure moléculaire de la solution, par exemple à cause de la formation d'essaims moléculaires de plus en plus gros jusqu'à ce qu'ils atteignent la taille critique pour devenir des nuclei.

L'utilisation d'un faisceau de lumière délivré par une fibre optique permet de confirmer visuellement l'apparition des nuclei.

Notons que pour les deux réacteurs, les conditions d'agitation imposées pour mettre en suspension les cristaux sont très violentes. Le phénomène de nucléation est donc beaucoup plus favorable dans nos réacteurs que dans les barriques vinicoles ou dans les bouteilles conservées en cave. Si l'agitation n'agit pas sur les phénomènes microscopiques et ne change donc pas la probabilité de chocs entre les molécules, elle peut en revanche favoriser la nucléation hétérogène par inclusion de petites bulles d'air au sein de la solution et par la création de zones de remous turbulents au niveau de l'extrémité des pales de l'agitateur.

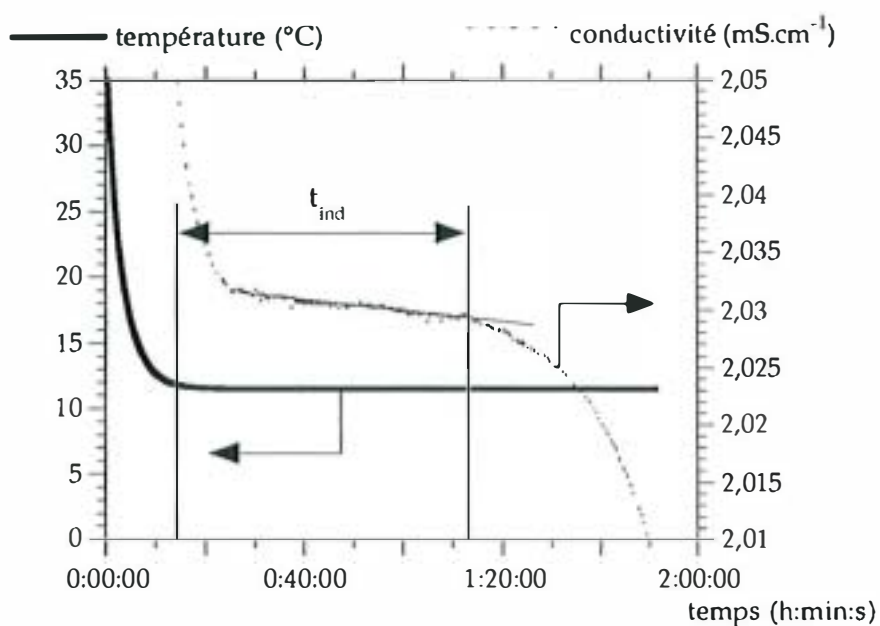


Figure 4.3. - Evolution de la conductivité et de la température d'une solution au cours d'une expérience type de nucléation.

III. Temps d'induction du bitartrate de potassium en l'absence de polysaccharide

Une série de 38 expériences dans des conditions opératoires identiques a permis d'évaluer l'écart type lié à la mesure du temps d'induction : le temps d'induction mesuré à 11,5°C pour une solution contenant 12%Vol d'éthanol, 2,42 g.l⁻¹ de KHT et 2 g.l⁻¹ de K₂SO₄ est égal à 1^h20' ± 15'.

Le rapport de sursaturation est calculé de deux manières différentes, selon que l'on prend en compte (S) ou non (S') l'équilibre de complexation du potassium avec l'ion bitartrate (voir Annexe B).

Au cours de la majeure partie de ces expériences, nous n'avons pas décelé de nuclei hétérogènes. Cependant, il est très probable que la nucléation induite soit de nature hétérogène à cause du grand nombre d'interfaces solides en contact avec la solution et de la présence de poussières en solution.

A. Dans les vins et leurs solutions modèles

Le Tableau 4.3 contient l'ensemble des conditions opératoires des expériences réalisées dans le grand réacteur, avec 750 ml de solution, à partir de vins et de solutions modèles de vins ainsi que les valeurs des temps d'induction obtenus. Une seule expérience a été effectuée avec chaque vin VR2, VR3 et BL2 car il s'agissait de vérifier les tendances obtenues avec VR1 et SMVR1.

En ce qui concerne les solutions modèles de vins, on peut remarquer que seul le pH de la solution SMLB2 a été ajusté au pH du vin BL2. Pour les autres vins dont le pH varie entre 3,46 et 3,74, le pH de la solution hydroalcoolique modèle (autour de 3,72) a été laissé inchangé car la répartition des espèces tartriques varie peu entre pH 3,45 et 3,75 (Figure 2.2).

On remarque dans le Tableau 4.3 que certains temps d'induction sont très importants, notamment pour les vins bruts VR1 et BL1 qui n'ont pas cristallisé après 15 jours d'agitation intense à 5°C. Ces vins seraient certainement considérés comme stables dans le commerce.

Les nuclei sont dits hétérogènes lorsqu'ils naissent par exemple sur le mobile d'agitation ou sur les parois du réacteur à l'interface liquide-air. C'est la croissance de ces cristaux, en nombre limité, qui est responsable de la chute de conductivité de la solution. Un éclairage intense a permis de détecter les nuclei hétérogènes. Dans les autres cas, on a observé directement la formation d'un nuage de nuclei, qui peuvent être des nuclei hétérogènes formés au sein de la solution sur des poussières.

B. Dans les solutions hydroalcooliques synthétiques

Le Tableau 4.4 présente les résultats des expériences de temps d'induction du KHT réalisées avec des solutions hydroalcooliques, dans le réacteur de 250 ml. Les



*Chapitre 4. Etude de la nucléation et de la croissance du bitartrate de potassium
à partir de vins et de solutions modèles de vins : effets des polysaccharides*

de ces solutions (concentration en potassium en excès par rapport à celle en acide tartrique, pH et titre alcoométrique égal à 12%Vol) sont proches de celles des vins rouges de la région de Bordeaux. La nature des nuclei est également mentionnée dans ce tableau.

vin	KHT ajouté (g/l)	pH	rapport de sursaturation		T (°C)	t _{ind}	nuclei hétérogènes visibles
			S ^a	S' ^b			
VR1	0	3,70	2,23	2,61	5,1	> 15 jours	non
	0,27		2,38	2,79	5,05	150 ^h 50'	non
	0,4		2,44	2,88	5,15	30 ^h 25'	non
	0,6		2,55	3,02	5,04	10 ^h 30'	non
	0,8		2,64	3,14	5,15	4 ^h 10'	non
	1,07		2,77	3,31	5,10	2 ^h 48'	non
	1,33		2,89	3,47	5,17	1 ^h 35'	non
	2,1		3,25	3,96	5,00	immédiat	non
SMVR1		3,72	1,63	1,77	13,1	0 ^h 20'	non
			1,51	1,62	15,1	0 ^h 47'	non
			1,39	1,47	17,5	1 ^h 47'	non
			1,26	1,33	20,0	4 ^h 45'	non
VR2	2,0	3,59	1,99	2,20	10,3	0 ^h 30'	non
	2,0		1,91	2,10	11,5	0 ^h 53'	non
SMVR2		3,73	1,36	1,42	21,1	1 ^h 00'	non
VR3	2,0	3,74	1,94	2,15	12,5	1 ^h 15'	non
SMVR3		3,71	1,36	1,44	22,0	0 ^h 40'	non
			1,24	1,31	24,5	1 ^h 18'	non
BL1	0	3,46	2,00	2,31	5,00	> 15 jours	non
	0,4		2,21	2,56	5,20	27 ^h 45'	non
	0,6		2,32	2,69	5,15	12 ^h 10'	non
	0,8		2,40	2,79	5,39	5 ^h 35'	non
	1,2		2,65	3,14	4,70	1 ^h 55'	non
	1,2		2,60	3,07	5,19	2 ^h 17'	non
	1,5		2,74	3,27	5,16	1 ^h 00'	non
BL2	1,5	3,13	1,51	1,57	12,5	2 ^h 23'	non
SMBL2		3,17	1,28	1,33	21,1	1 ^h 43'	non

^a prise en compte de l'équilibre de complexation du potassium avec l'ion bitartrate dans le calcul du rapport de sursaturation

^b non prise en compte de l'équilibre de complexation du potassium avec l'ion bitartrate dans le calcul du rapport de sursaturation

**Tableau 4.3.- Temps d'induction mesurés pour des vins rouges et des vins
liqueux de la région de Bordeaux en l'absence d'additif.**

solution modèle	n° essai	potassium K ⁺ (mmol.l ⁻¹)	ac. tartr. total (mmol.l ⁻¹)	pH	rapport de sursaturation		T (°C)	t _{ind}	nuclei hétérogènes visibles
					S	S'			
SM5	1	35,82	12,83	3,77	1,82	2,02	9,3	0 ^h 38'	non
	2				1,76	1,94	10,2	0 ^h 28'	oui
	3				1,75	1,92	10,4	0 ^h 43'	non
	4				1,69	1,84	11,4	1 ^h 20'	non
	5				1,64	1,78	12,1	1 ^h 40'	non
	6				1,64	1,77	12,2	1 ^h 05'	oui
	7				1,54	1,65	13,9	2 ^h 00'	non
SM6	8	37,46	13,46	3,76	1,74	1,92	11,5	1 ^h 08'	non
SM7	9	36,97	13,28	3,76	1,73	1,89	11,5	1 ^h 14'	non
SM8	10	36,48	13,11	3,77	1,71	1,88	11,5	1 ^h 11'	non
SM9	11	34,50	12,40	3,77	1,64	1,78	11,5	2 ^h 11'	non
SM10	12	33,52	12,04	3,77	1,60	1,74	11,5	3 ^h 27'	non
SM11	13	32,53	11,69	3,77	1,57	1,69	11,5	4 ^h 15'	oui
SM12	14	31,54	11,33	3,77	1,53	1,64	11,5	5 ^h 20'	oui

**Tableau 4.4.- Temps d'induction mesurés dans le réacteur de 250 ml
pour une solution hydroalcoolique en l'absence de
polysaccharide.**

Une première série d'essais a été effectuée exclusivement avec la solution SM5 (12%Vol, 2,42 g.l⁻¹ de KHT et 2 g.l⁻¹ de K₂SO₄) dans le but d'étudier l'effet de la sursaturation générée par la variation de la température. Une deuxième campagne d'expériences a été réalisée en maintenant constante la température : la sursaturation est changée en modifiant la composition de la solution tout en conservant le rapport entre les ions potassium et bitartrate (SM5 à SM12) afin de conserver une probabilité de choc identique pour chacun des ions.

C. Analyse des résultats de temps d'induction

1) Comparaison vins / solutions modèles

La Figure 4.4 représente en échelle logarithmique les temps d'induction du KHT mesurés dans les vins et dans leurs solutions hydroalcooliques modèles en fonction du rapport de sursaturation S.

Les expériences représentées sur la Figure 4.4 n'ont pas été réalisées à la même température, en particulier, nous avons été obligés de fixer des températures opératoires

entre 13 et 25°C avec les solutions modèles pour avoir des temps d'induction raisonnables. Pour cette même raison, nous avons ajouté du bitartrate de potassium dans les vins.

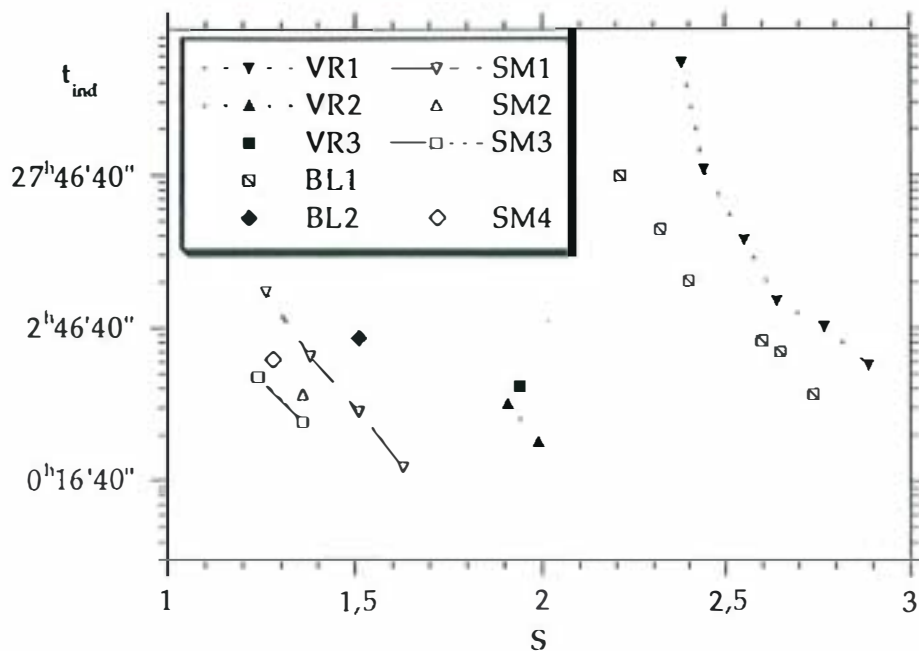


Figure 4.4. - Temps d'induction du KHT en fonction du rapport de sursaturation pour les vins et leurs solutions modèles.

Il y a des différences notables entre les vins : les vins qui ont la plus forte concentration en potassium (VR1 et BL1) cristallisent aux plus fortes sursaturations, tandis que BL2, qui a la plus faible teneur en potassium des vins testés cristallise à des sursaturations assez proches de celles de sa solution modèle.

De façon générale, on note que pour obtenir un temps d'induction donné, le vin nécessite une sursaturation plus importante et donc une température plus faible que sa solution modèle. Les différences de comportement constatées entre les vins rouges ne peuvent être imputées à leurs compositions chimiques différentes en K^+ et TH^- puisque que VR1, VR2 et VR3 ont des rapports de concentration $[K^+]/[TH^-]$ équivalents (Tableau 4.2). L'explication provient probablement d'une différence dans les compositions colloïdales, hélas non connues, mais assurément différentes lorsqu'on passe de VR1 à VR2 ou VR3. VR2 et VR3 et leurs solutions modèles ont des comportements semblables parce que les vins sont issus de raisins récoltés sur la même parcelle, VR3 ayant subi par rapport à VR2 un traitement supplémentaire (un éclaircissage de la vigne) qui n'a que peu d'incidence sur la composition en colloïdes.

L'écart vin-solution modèle semble plus important pour les vins rouges que pour le vin blanc. Ce résultat renforce les observations de MAUJEAN et coll. (1986) et des professionnels du vin selon lesquelles les vins rouges sont plus difficiles à stabiliser par un traitement par le froid que les vins blancs. L'explication avancée par MAUJEAN et coll. (1986) reste d'actualité: inhibition de la cristallisation du KHT dans les vins due à la présence d'espèces colloïdales, espèces absentes des solutions modèles et généralement en quantité plus importante dans les vins rouges que dans les vins blancs. La composition de la phase colloïdale, différente selon les vins, est sûrement un paramètre influant sur l'inhibition de cette cristallisation.

Ces premières expériences ont motivé notre étude de l'effet des polysaccharides sur la cristallisation du KHT, afin de comprendre quel rôle réel jouent les polysaccharides dans la cristallisation du KHT et d'isoler un ou plusieurs inhibiteur de la cristallisation du KHT pouvant donner lieu à une utilisation en œnologie.

2) Influence de la sursaturation

La Figure 4.5 présente l'évolution du temps d'induction du KHT en fonction de la sursaturation générée soit par variation de température de la solution (courbe en trait plein), soit par modification de la teneur en ions K^+ et TH^- , à rapport $[K^+]/[TH^-]$ constant (courbe en pointillé). Ces deux courbes mettent logiquement en évidence que le temps d'induction diminue lorsque la sursaturation augmente. Toutefois, on observe que la chute du temps d'induction est beaucoup plus brutale pour la courbe en pointillé que pour la courbe en trait plein. On passe de 2^h à 0^h40' en augmentant la sursaturation de 0,3 pour la courbe en trait plein tandis que pour la courbe en pointillé, on passe de 5^h à 1^h en augmentant la sursaturation de 0,25 environ.

La courbe de temps d'induction à température variable coupe un faisceau de courbes (dont celle en pointillé), chaque courbe reliant des points mesurés à température constante. A chaque point de la courbe en trait plein correspond un couple de valeurs de γ^s et de κ . Conformément à la théorie de la nucléation, ces valeurs diminuent lorsque la température augmente.

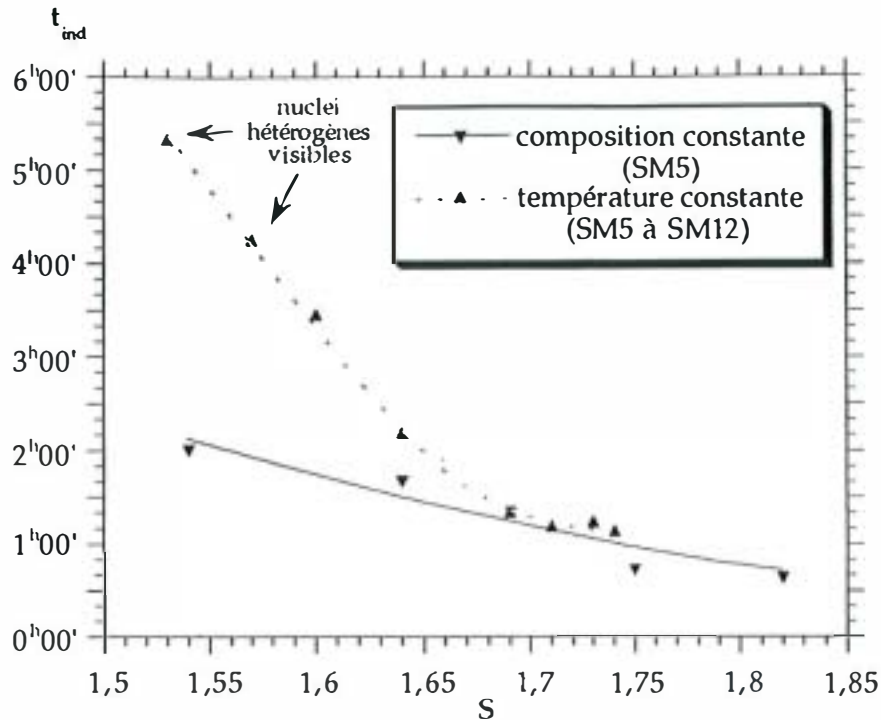


Figure 4.5. - Influence de la sursaturation sur le temps d'induction du KHT.

3) Calcul de l'énergie spécifique de surface et de l'énergie de lisière

L'analyse des résultats est faite à l'aide des modèles de temps d'induction présentés p.43, chapitre I :

1. Lorsque $t_n \gg t_g$, nous avons utilisé l'équation suivante :

$$\ln(t_{ind} S) = \ln(K'_J V) + \frac{B}{\ln^2 S} \quad (4.1)$$

où B équation (1.94) p.44

2. Lorsque $t_n \approx t_g$, nous avons utilisé l'équation suivante :

$$F_{ind}(S) = \ln((S-1)^{1/2} S^{1/2} t_{ind}) = \ln A_u + \frac{B_{2D}}{4 \ln S} + \frac{B}{4 \ln^2 S} \quad (4.2)$$

où A_u défini par l'équation (1.104) p.48

B_{2D} défini par l'équation (1.81) p.38.

3. Lorsque $t_n \ll t_g$, nous avons tracé la courbe $\ln(t_{ind})$ en fonction de $\ln(S-1)$, puis nous avons utilisé l'équation suivante :

$$F_{ind}(S) = \ln \left((S-1)^{2/3} S^{1/3} t_{ind} \right) = \ln A_s + \frac{B_{2D}}{3 \ln S} \quad (4.3)$$

où A_s constante indépendante de la sursaturation.

Les valeurs de B et de B_{2D} permettent de calculer respectivement les valeurs de l'énergie spécifique de surface, γ^s , et de l'énergie spécifique de lisière, κ (équations (1.94) p.44 et (1.81) p.38). La valeur de γ^s est liée à l'énergie d'activation du processus de nucléation (équations (1.58) p.23) tandis que celle de κ est associée à l'énergie d'activation du processus de nucléation bidimensionnelle.

Les équations (4.2) et (4.3) supposent que la croissance des cristaux de KHT s'effectue selon le mécanisme B+S (p.37). Nous appuyons notre choix sur les arguments suivants :

- Nous avons observé au microscope électronique des cristaux de KHT ayant grossi en solution hydroalcoolique à 12%Vol. (Figure 4.6). On distingue sur la Figure 4.6 les nuclei bidimensionnels et les macromarches qui résultent de leur étalement. Ces résultats confirment ceux de RODRIGUEZ-CLEMENTE et CORREA-GOROSPE (1988) qui ont suggéré un mécanisme de croissance B+S pour les cristaux de bitartrate de potassium en solution hydroalcoolique à la suite d'observations similaires.

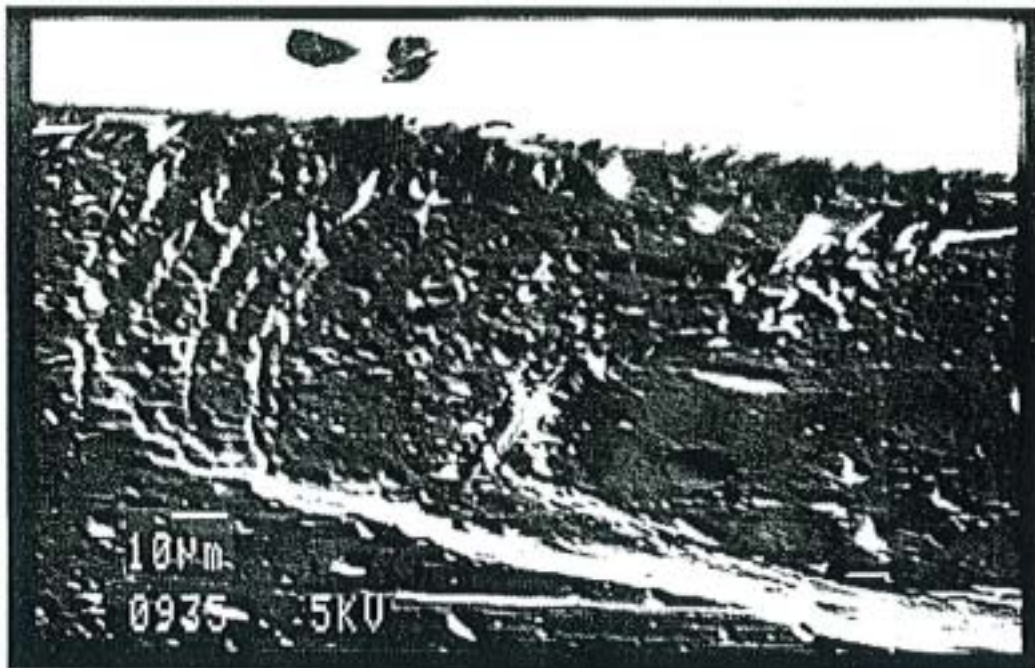


Figure 4.6. - Nuclei bidimensionnels et macromarches de croissance sur des cristaux de bitartrate de potassium en solution hydroalcoolique.

- La morphologie des cristaux de KHT est relativement isométrique (Figure 4.7), ce qui justifie le choix d'une valeur du paramètre p égale à 4 dans l'équation (1.98) p.46.



Figure 4.7. - Cristal de bitartrate de potassium grossi en solution hydroalcoolique à 12% Vol.

- De plus, si nous supposons dans un premier temps que le cas $t_n \ll t_g$ est applicable à nos expériences, la pente de la droite de la Figure 4.8 ($\ln t_{ind}$ en fonction de $\ln(S-1)$) est inférieure à -5, ce qui est une indication que la croissance n'est ni normale, ni contrôlée par la diffusion, ni régie par le modèle BCF mais bien par le modèle B+S.

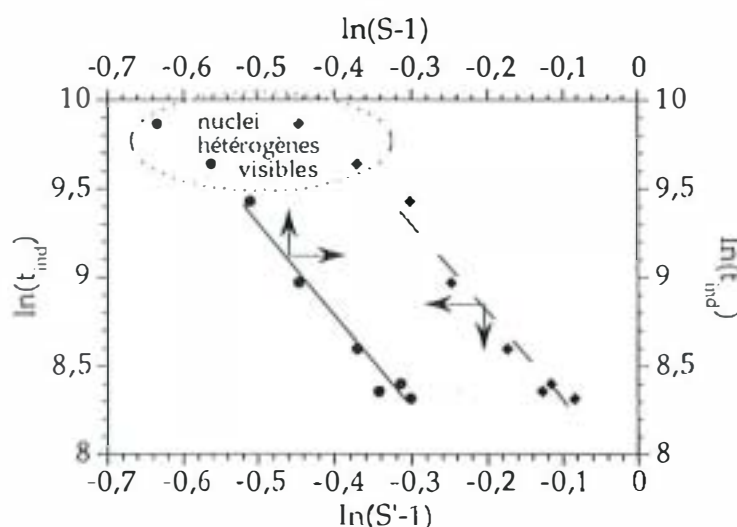


Figure 4.8. - Dépendance de $\ln(t_{ind})$ en fonction du logarithme de la sursaturation relative avec (S) ou sans (S') prise en compte du complexe TH:K°. Modèle $t_n \ll t_g$.

La Figure 4.9 représente a) $\ln(t_{ind}S)$, $\ln(t_{ind}S')$ en fonction de $1/\ln^2S$ et de $1/\ln^2S'$; b) $F_{ind}(S)$, $F_{ind}(S')$ en fonction de $1/\ln S$ et de $1/\ln S'$; $F'_{ind}(S)$, $F'_{ind}(S')$ en fonction de $1/\ln S$ et de $1/\ln S'$ pour les essais 4 et 8 à 14 réalisés à 11,5°C (Tableau 4.4). On remarque que les points correspondant aux expériences 4 et 8 à 12 peuvent se corrélérer selon les équations (4.1) à (4.2) : une droite lorsque $t_n \gg t_g$; une parabole lorsque $t_n \approx t_g$. En revanche, lorsque $t_n \ll t_g$, les points de $F_{ind}(S)$ ne peuvent pas être corrélés par une droite, comme l'indique l'équation (4.3), mais plutôt par une parabole. Nous pouvons affirmer que le modèle de temps d'induction dominé par la croissance des cristaux ($t_n \ll t_g$) n'est pas approprié pour notre système.

Le lissage des valeurs correspondant aux expériences sans nucleus hétérogène visible a permis de calculer les valeurs de l'énergie spécifique de surface γ^s (équation (1.94)), de l'énergie de lisière, κ (équation (1.81) p.38) et du nombre de molécules composant un nucleus de taille critique, i_{crit} (équation (1.95) p.44). Nous avons utilisé $\frac{4k_a^3}{27k_v^2} = 61,08$, $\frac{k_v^2}{4k_a} = \pi$ (cercle), $v = \frac{M_w}{\rho_s N_A} = 1,575 \cdot 10^{-28} \text{ m}^3 \cdot \text{molécule}^{-1}$, et $a = \pi \left(\sqrt[3]{\frac{3v}{4\pi}} \right)^2 = 3,526 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$ (RATSIMBA, 1990). Les résultats sont résumés dans le Tableau 4.5. L'écart type pour les valeurs de γ^s atteint la valeur de $\pm 0,3 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$. Pour κ en revanche, l'écart type est supérieur à la valeur elle-même à cause du lissage parabolique, comme cela avait été observé par les auteurs du modèle (VAN DER LEEDEN et coll., 1992). Cette constatation nous impose de nuancer les conclusions qui peuvent se rattacher à la valeur de κ . i_{crit} est calculé sur l'ensemble de la plage de rapport de sursaturation étudiée.

Sursaturation calculée :	$t_n \gg t_g$		$t_n \approx t_g$		
	$\gamma^s (\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2})$	i_{crit}	$\gamma^s (\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2})$	i_{crit}	$\kappa (\text{J} \cdot \text{m}^{-1})$
sans le complexe TH:K°	5,7	5 à 10	8,7	15 à 34	$2,8 \cdot 10^{-12}$
avec le complexe TH:K°	5,0	5 à 11	7,8	18 à 40	$3,0 \cdot 10^{-12}$

Tableau 4.5.- Energie spécifique de surface, γ^s , nombre de molécules d'un nucleus critique, i_{crit} , et énergie de lisière, κ pour le KHT en solution hydroalcoolique à 11,5°C.

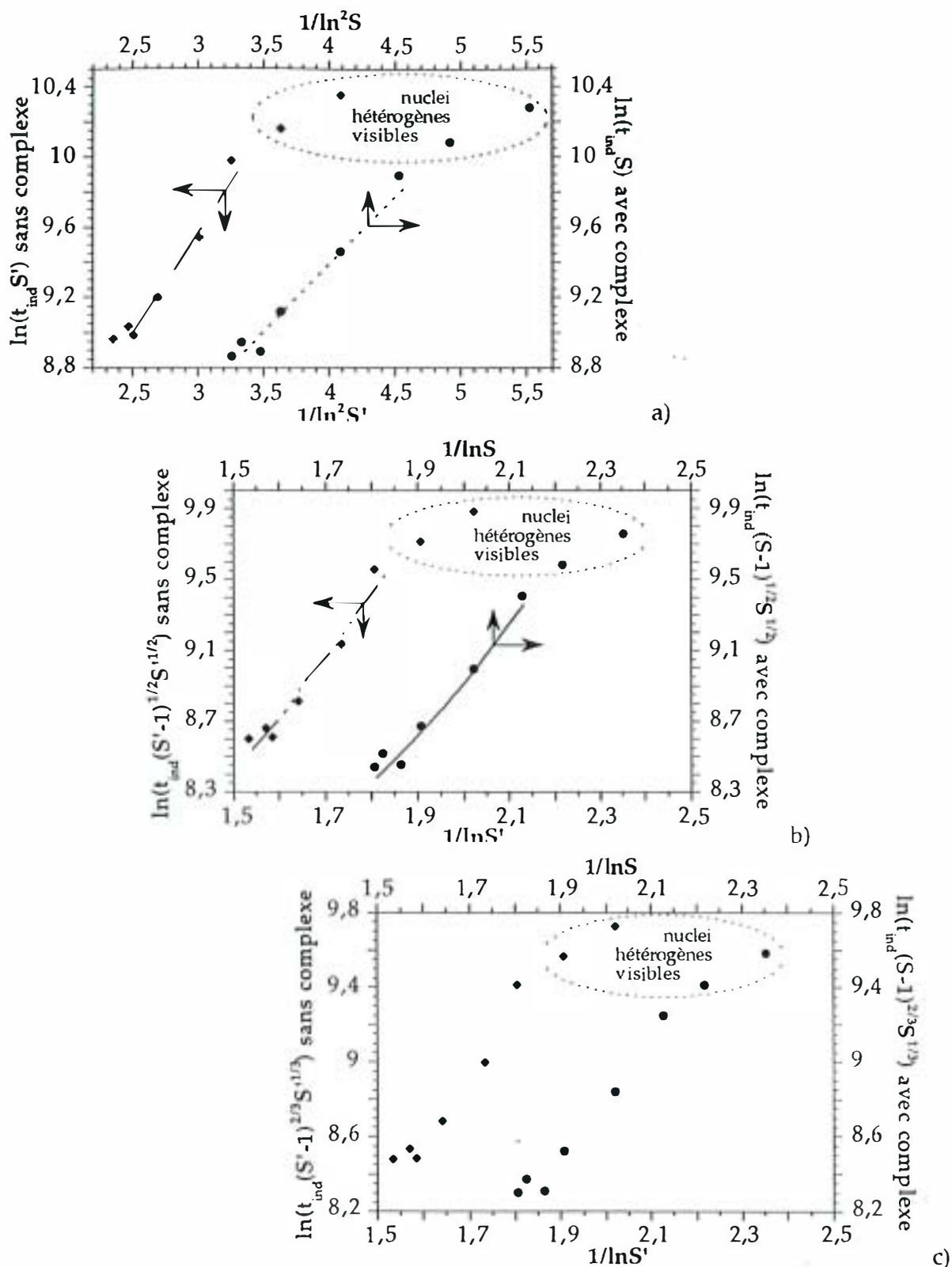


Figure 4.9. - Dépendance du temps d'induction en fonction du rapport de sursaturation avec (S) ou sans (S') prise en compte du complexe TH:K^o et pour plusieurs modèles. a) $t_n \gg t_g$, b) $t_n \approx t_g$, c) $t_n \ll t_g$.

Par ailleurs, l'ordonnée à l'origine des droites de la Figure 4.9 a est égale à $-\ln(K_j V)$. En prenant $V = 0,150 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$, on évalue la valeur de la constante du facteur pré-exponentiel dans l'expression de la vitesse de nucléation (équation (1.62) p.25) : K_j est égale à 9,3 et à $7,6 \text{ s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$ pour les calculs effectués respectivement avec S et S'. Cette valeur est ridiculement faible si on la compare à la valeur prédite pour la nucléation primaire homogène par la théorie classique ($10^{39} \text{ s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$). Nous pouvons donc écarter le modèle de temps d'induction correspondant à $t_n \gg t_g$.

L'ordonnée à l'origine des paraboles de la Figure 4.9 b est égale à $-\ln A_u$, A_u étant défini par l'équation (1.104). Prenons des valeurs raisonnables de $\beta = 5 \cdot 10^{-9}$, $a_p = 1$ et de $K_G = 1 \cdot 10^{-7}$ à $1 \cdot 10^{-12} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ (VAN DER LEEDEN et coll., 1992 ; SÖHNEL et GARSIDE, 1992). Nous pouvons alors calculer les valeurs de K_j qui sont comprises entre $1,6 \cdot 10^{20}$ et $3 \cdot 10^{35} \text{ s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$. Ces valeurs proches de la valeur issue de la théorie classique confortent l'hypothèse que nucléation et croissance sont à prendre en compte lors de nos expériences de temps d'induction.

Plusieurs expressions empiriques permettent d'évaluer la valeur de l'énergie spécifique de surface, γ^s , à partir de la solubilité du soluté. Pour les non-électrolytes, on a la relation de MERSMANN (1990) qui résulte d'une approche fondamentale de l'énergie spécifique de surface :

$$\gamma^s = 0.414 k_B T \left(\frac{\rho_s N_A}{M_w} \right)^{2/3} \ln \left(\frac{\rho_s}{M_w C^*} \right) \quad (4.4)$$

où C^* solubilité en $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$,

Pour les électrolytes, on a la corrélation de NIELSEN (1982) :

$$\gamma^s = \left(\frac{\nu \rho_s N_A}{M_w} \right)^{2/3} (11,6 - 1,12 \ln C^*) 10^{-21} \quad (4.5)$$

où C^* solubilité en $\text{mmol} \cdot \text{l}^{-1}$.

Sachant que la solubilité du KHT à $11,5^\circ\text{C}$ dans une solution hydroalcoolique à 12%Vol est égale à $0,0107 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, les deux équations (4.4) et (4.5) donnent γ^s respectivement égal à 38,4 et 48,7 $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$; valeurs que nous pouvons lier à la nucléation homogène. Les valeurs que nous avons déduites de nos expériences (autour de $8 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$) (Tableau 4.5) sont bien inférieures à ces valeurs calculées.

Cela suggère qu'il se produit toujours de la nucléation hétérogène lors de nos expériences ; ce que confortent les valeurs de K_j qui sont plus faibles que $10^{39} \text{ s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$, la

valeur théorique de la nucléation homogène. Il faut cependant distinguer la nucléation primaire hétérogène sur la paroi ou sur les pales de l'agitateur qui produit quelques cristaux hétérogènes bien visibles et la nucléation primaire hétérogène qui se produit sur les poussières en solution ou dans des zones de sursaturation locale élevée provoquées par les conditions hydrodynamiques turbulentes qui règnent dans le réacteur. Citons pour soutenir cette analyse une expérience en tout point similaire à celle réalisée avec la solution SM5-essai n°4 mais avec une eau bidistillée (conductivité résiduelle de $1,1 \mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$) : le temps d'induction obtenu est alors égal à 2^h40' contre 1^h20' avec de l'eau simplement distillée et donc plus riche en ions et en poussières que l'eau bidistillée.

Les valeurs expérimentales de γ^s se situent dans la plage de valeurs des autres sels de potassium (généralement plus solubles) : pour $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2.12\text{H}_2\text{O}$, γ^s est égale à $2,5 \text{ mJ}.\text{m}^{-2}$, pour KH_2PO_4 un sel d'acide faible comme le KHT, γ^s est compris entre 12 et $16 \text{ mJ}.\text{m}^{-2}$. Elles sont très proches des $8,9 \text{ mJ}.\text{m}^{-2}$ trouvés par CORREA-GOROSPE et RODRIGUEZ-CLEMENTE (1991) pour la nucléation hétérogène du KHT en solution hydroalcoolique à 11 %Vol.

Le mode de calcul du rapport de sursaturation a peu d'influence sur les valeurs présentées dans le Tableau 4.5. Connaissant la valeur du volume moléculaire v on calcule la taille moyenne d'une molécule sphérique de KHT : $3,3 \text{ \AA}$. Le nombre de molécules formant un nucleus de taille critique, i_{crit} , est inférieur à 40, ce qui donne une taille de nucleus critique inférieure à $0,014 \mu\text{m}$. Il est illusoire de vouloir détecter des entités aussi petites avec notre montage expérimental et il faut donc que les nuclei grossissent avant d'être détectés. Cela justifie l'emploi de la théorie de la nucléation en présence d'additif (VAN DER LEEDEN, 1992) qui repose sur cette hypothèse et sur celle d'une nucléation hétérogène.

IV. Temps d'induction en présence d'additif

Tous les additifs employés sont parfaitement solubles dans nos solutions.

A. Dans les solutions hydroalcooliques synthétiques

Le rapport de sursaturation a été calculé de deux façons différentes, selon qu'on prend en compte (S) ou non (S') l'équilibre de complexation des ions potassium et bitartrate (Annexe B).

1) Influence de la nature et de la concentration en additif

L'influence sur le temps d'induction du KHT des polysaccharides suivants : MP₀-a, MP₀-b, MP₀-c, MP₀, AGP₀, AGP₂, AGP₃, AGP₄, RG-I, RG-II₂, RG-II₃, MPlev et MPlev-A et de la CMC a été étudiée dans une solution hydroalcoolique modèle identique à celle de l'essai 4 (Tableau 4.4). Le choix de cette solution s'est imposé à cause de la durée raisonnable (1^h20' environ) du temps d'induction mesuré à 11,5°C sans polysaccharide. Nous avons fait varier la concentration d'additif entre 0 et 200 mg.l⁻¹ pour les AGP, RG, MP, MPlev ; entre 0 et 500 mg.l⁻¹ pour MPlev-A et entre 0 et 30 mg.l⁻¹ pour la CMC. La plupart des expériences a été réalisée à 11,5°C, seuls quelques essais avec CMC et MPlev-A ont été effectués à 2°C. Ces concentrations ont été choisies parce qu'elles correspondent aux valeurs que l'on trouve habituellement dans les vins (voir chapitre 2). La composition de ces substances est détaillée dans le Tableau 4.2.

Des expériences préliminaires nous ont permis de vérifier que les additifs utilisés ne modifient pas la solubilité du bitartrate de potassium dans les solutions étudiées.

Les valeurs des rapports des temps d'induction du KHT en présence d'additif, $t_{ind,a}$, et sans additif, t_{ind} , sont contenues dans les Tableau 4.6 et sont représentées en fonction de la concentration en additif sur la Figure 4.10.

Les expériences avec polysaccharide, qui ont abouti à des temps d'induction supérieurs à quelques heures, ont toutes révélé la présence de gros cristaux dans la solution ; fait caractéristique d'une nucléation primaire hétérogène. Comme pour les expériences sans additif, ces gros cristaux se sont développés à l'interface liquide-air et sur les pales de l'hélice d'agitation.

AGP ₀	C _a (mg.l ⁻¹)	4	14	50	102	118	184	186	200
	$\frac{t_{ind,a}}{t_{ind}}$	1,09	1,13	1,05	1,46	1,51	1,30	0,80	0,4
AGP ₂	C _a (mg.l ⁻¹)	20	42	88	122				
	$\frac{t_{ind,a}}{t_{ind}}$	1,21	1,24	1,21	1,28				
AGP ₃	C _a (mg.l ⁻¹)	100	200						
	$\frac{t_{ind,a}}{t_{ind}}$	0,92	1,00						
AGP ₄	C _a (mg.l ⁻¹)	100	200						
	$\frac{t_{ind,a}}{t_{ind}}$	0,71	1,15						

a : AGP (S = 1,69 ; S' = 1,84 ; T = 11,5°C)

RG-I	C _a (mg.l ⁻¹)	2	4	5	10	26	42	50	57	61	101	103	104	200
	$\frac{t_{ind,a}}{t_{ind}}$	0,94	0,90	1,08	1,23	1,20	1,31	1,49	1,53	1,54	2,14	2,45	2,54	2,98
RG-II ₂	C _a (mg.l ⁻¹)	11	15	26	30	34	36	55	106	115	200			
	$\frac{t_{ind,a}}{t_{ind}}$	0,79	0,64	0,66	0,75	0,74	0,80	0,79	1,25	1,00	1,23			
RG-II ₃	C _a (mg.l ⁻¹)	2	10	20	27	32	61	62	71	77	88	98	100	200
	$\frac{t_{ind,a}}{t_{ind}}$	0,84	0,94	0,63	0,82	0,94	1,17	1,26	1,28	1,19	1,58	1,56	1,35	1,40

b : RG (S = 1,69 ; S' = 1,84 ; T = 11,5°C)

MP _{0-a}	C _a (mg.l ⁻¹)	116	200								
	$\frac{t_{ind,a}}{t_{ind}}$	1,61	1,82								
MP _{0-b}	C _a (mg.l ⁻¹)	50	100	102							
	$\frac{t_{ind,a}}{t_{ind}}$	1,28	0,79	1,68							
MP _{0-c}	C _a (mg.l ⁻¹)	8	26	53	76	98	201				
	$\frac{t_{ind,a}}{t_{ind}}$	1,26	1,19	1,22	1,38	1,46	1,49				
MP ₀	C _a (mg.l ⁻¹)	19	34	40	77	135	190				
	$\frac{t_{ind,a}}{t_{ind}}$	1,05	1,05	1,06	1,17	1,24	1,59				
MP ₁	C _a (mg.l ⁻¹)	48	100	139	200						
	$\frac{t_{ind,a}}{t_{ind}}$	1,24	1,54	1,14	1,93						
MP ₂	C _a (mg.l ⁻¹)	8	29	35	42	47	76	101	108	200	209
	$\frac{t_{ind,a}}{t_{ind}}$	1,00	1,03	1,06	1,10	0,92	1,19	1,11	1,05	1,17	0,95

c : MP (S = 1,69 ; S' = 1,84 ; T = 11,5°C)

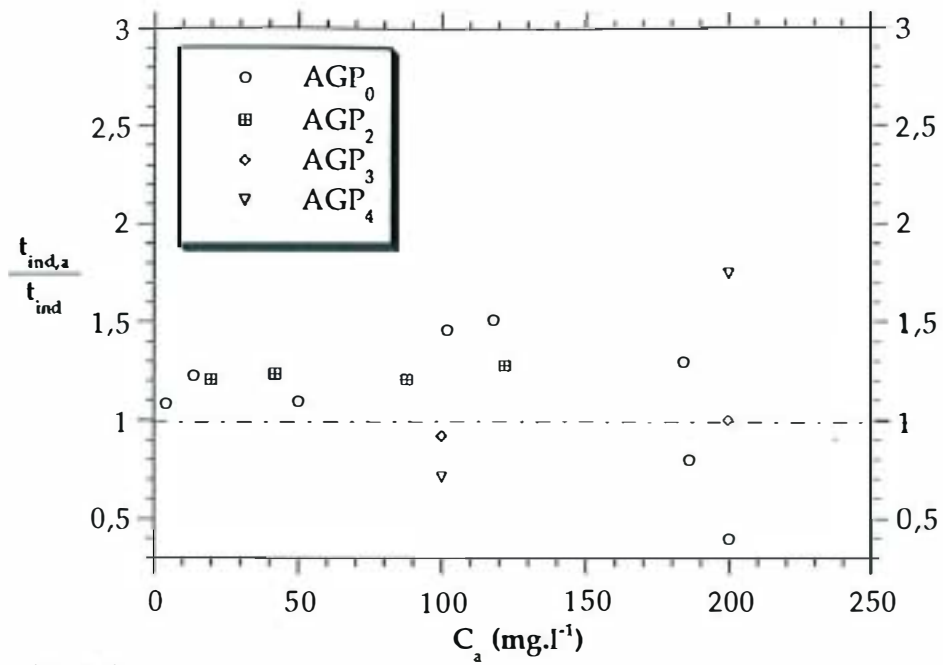
CMC	C_a (mg.l ⁻¹)	0,5	1	2	10				
	$\frac{t_{ind,a}}{t_{ind}}$	1,56	1,70	2,23	> 45				
MPlev	C_a (mg.l ⁻¹)	3	8	16	38	45	89	99	112
	$\frac{t_{ind,a}}{t_{ind}}$	1,38	1,79	1,00	2,07	3,61	8,38	10,02	23,05
MPlev-A	C_a (mg.l ⁻¹)	20	52	64	80	90	116	150	
	$\frac{t_{ind,a}}{t_{ind}}$	1,81	3,00	2,05	3,22	5,28	13,16	> 150	

d : CMC, MPlev et MPlev-A ($S = 1,69$; $S' = 1,84$; $T = 11,5^\circ\text{C}$)

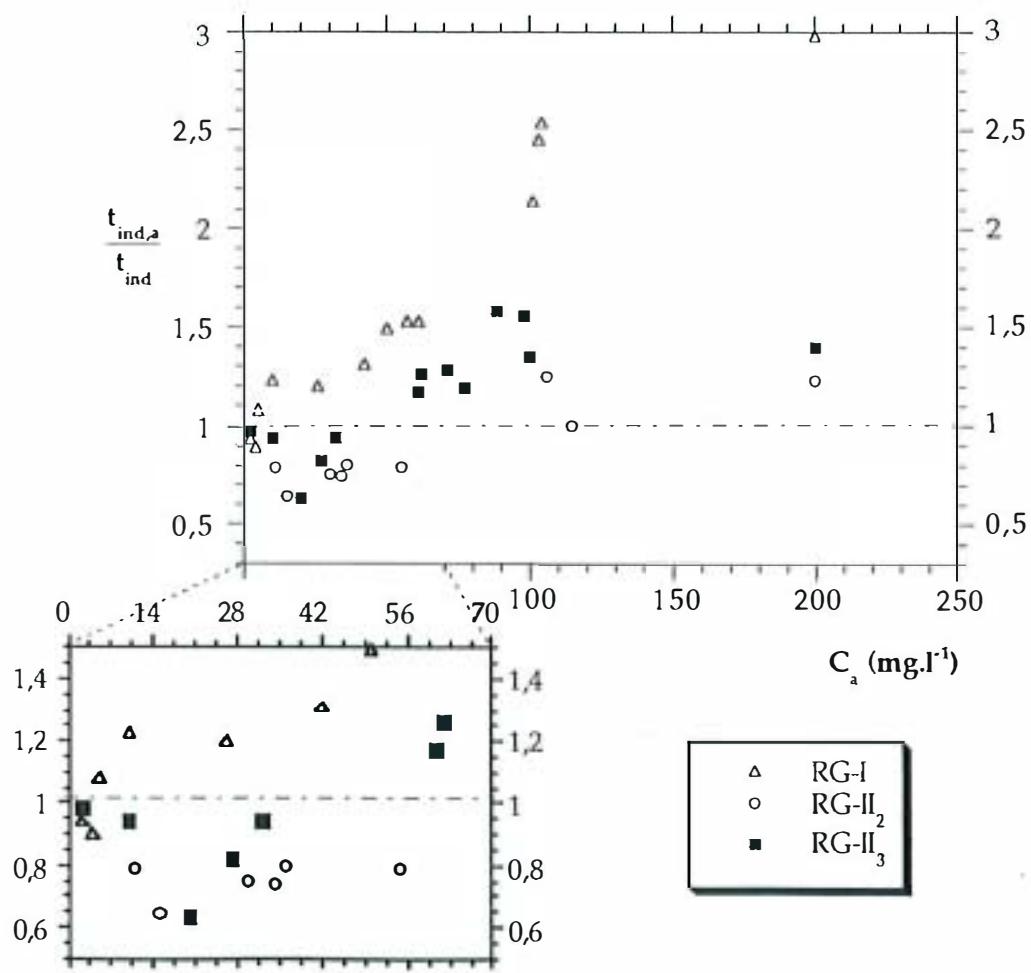
CMC	C_a (mg.l ⁻¹)	8	30		
	$\frac{t_{ind,a}}{t_{ind}}$	1,15	23,32		
MPlev-A	C_a (mg.l ⁻¹)	156	246	365	531
	$\frac{t_{ind,a}}{t_{ind}}$	1,00	3,13	5,34	30,27

e : CMC et MPlev-A ($S = 2,38$; $S' = 2,80$; $T = 2^\circ\text{C}$)

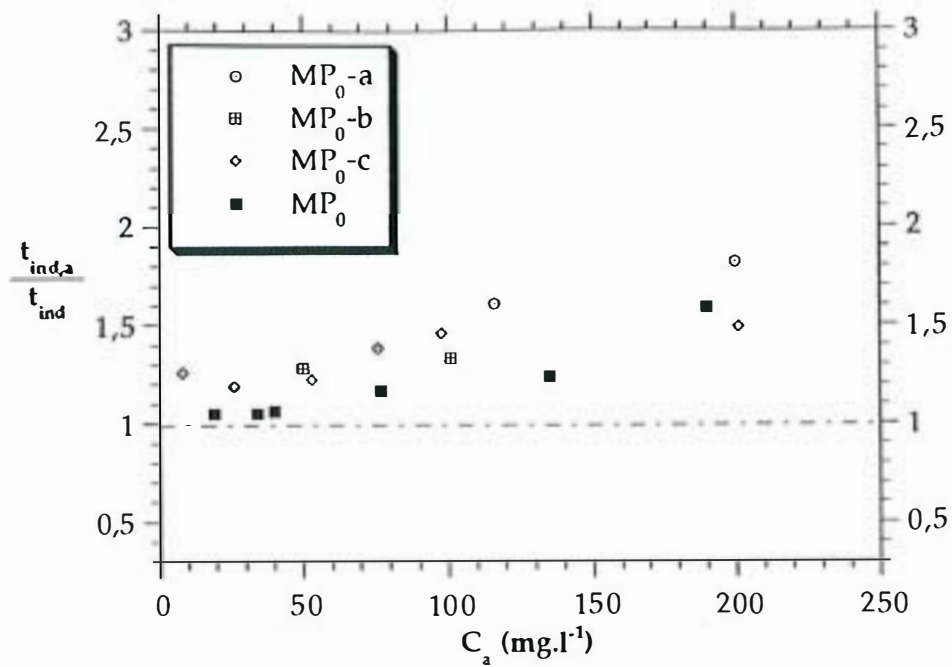
Tableau 4.6.- Rapport des temps d'induction du KHT en présence de polysaccharide, $t_{ind,a}$, et sans polysaccharide, t_{ind} , dans une solution hydroalcoolique modèle : 12%Vol d'éthanol,



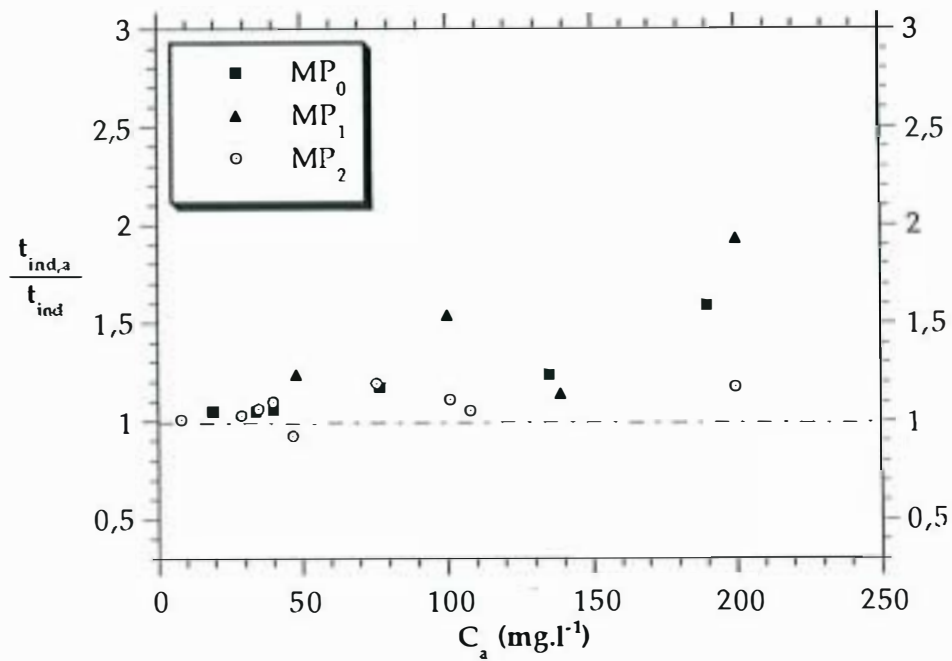
a : AGP (11,5°C)



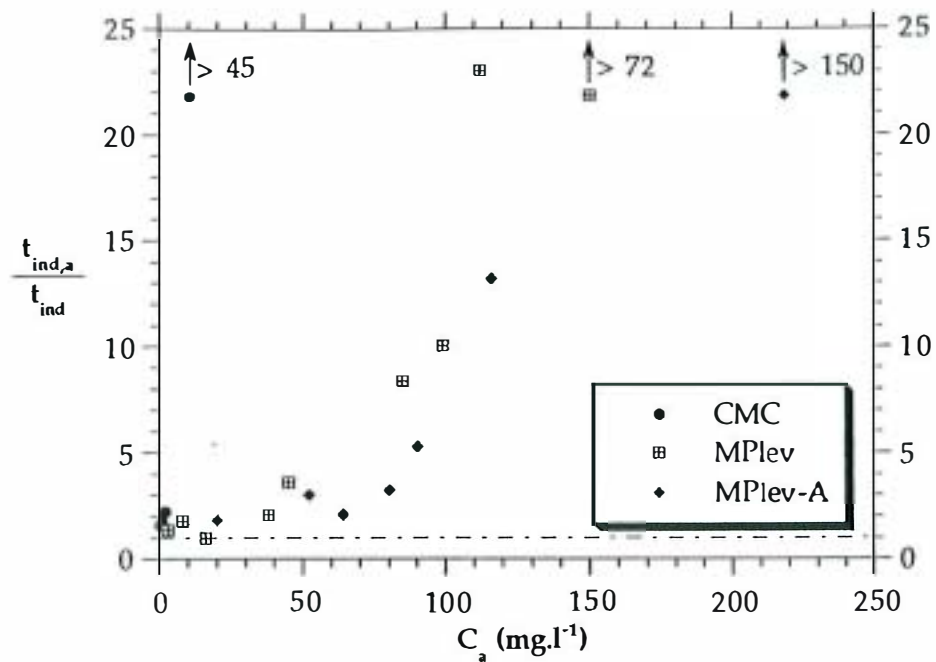
b : RG (11,5°C)



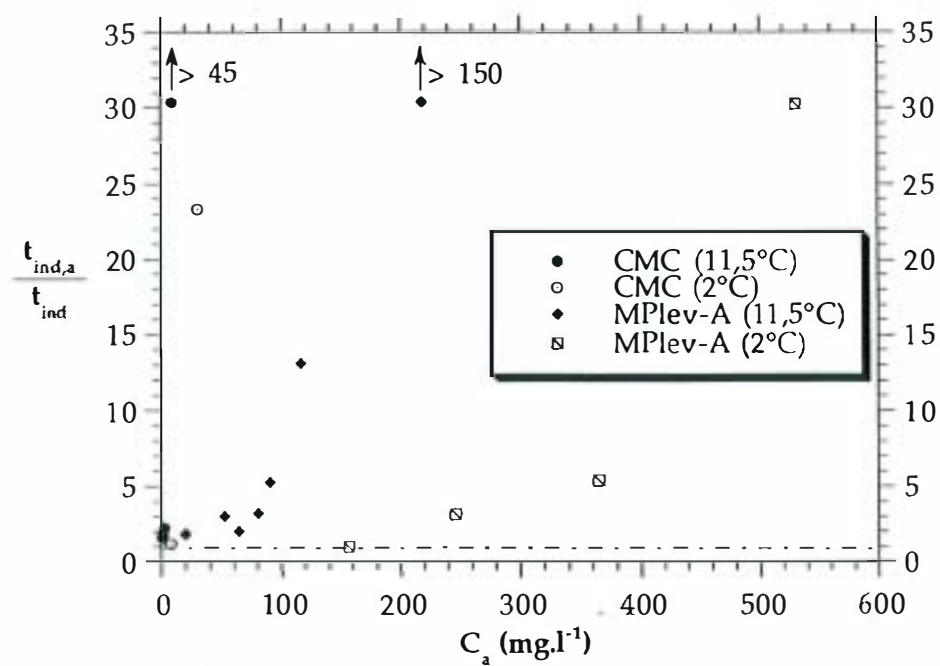
c : MP_0 (11,5°C)



d : MP (11,5°C)



e : CMC, MPlev et MPlev-A (11,5°C)



f : CMC et MPlev-A (2°C et 11,5°C)

Figure 4.10. - Rapport des temps d'induction du KHT en présence de polysaccharide, $t_{ind,a}$, et sans polysaccharide, t_{ind} , en solution hydroalcoolique modèle en fonction de la concentration en polysaccharide, C_a .

Lorsque le rapport $\frac{t_{ind,a}}{t_{ind}}$ est inférieur à 1, la présence de l'additif a pour effet de diminuer le temps d'induction du KHT. Lorsque $\frac{t_{ind,a}}{t_{ind}}$ est supérieur à 1, l'additif contribue à augmenter le temps d'induction. On remarque une grande diversité des résultats selon le type d'additif ajouté à la solution.

Les arabinogalactanes (Figure 4.10-a) n'ont pas d'effet sensible sur le temps d'induction du KHT dans la plage de concentration étudiée. Pourtant, un des mécanismes supposé des colloïdes sur la cristallisation du KHT décrit une adsorption des terminaisons chimiques chargées négativement sur la face (0 1 0), électropositive à cause des ions K^+ (LUBBERS et coll., 1993). Or les AGP ont des densités de charge négatives élevées qui varient dans un rapport 1 à 9 (2,7 à 20,4% d'acide uronique) et qui pourraient leur permettre de former des liaisons covalentes avec la face (0 1 0). Ce n'est pourtant pas le cas.

Les rhamnogalacturonanes (Figure 4.10-b) présentent l'effet particulier suivant : légère accélération de la cristallisation du KHT à faible concentration puis inhibition à plus forte concentration. Ce comportement a déjà été mis en évidence par VAN DER LEEDEN et coll. (1993) pour la cristallisation de $BaSO_4$ en présence de PMA-PVS. On remarque que RG-I présente l'effet inhibiteur le plus marqué parmi tous les polysaccharides naturels du vin ; cet effet croît en même temps que la concentration. Par contre l'effet accélérateur de RG-I à très faible concentration est à peine perceptible. Il est plus évident pour RG-II₂ et RG-II₃ et est surtout marqué pour C_a de l'ordre de 20 mg.l^{-1} . L'inhibition de la cristallisation aux fortes concentrations est plus marqué pour RG-II₃ que pour RG-II₂. RG-II₃ étant le dimère de RG-II₂, nous pouvons penser que la taille et le nombre de charges ont une influence sur le mécanisme d'action de ces deux polysaccharides.

Toutes les mannoprotéines sauf MP₂ (Figure 4.10-c et Figure 4.10-d) ont tendance à retarder légèrement l'apparition des cristaux de KHT lorsque leur concentration passe de 0 à 200 mg.l^{-1} . Cet effet inhibiteur est peu prononcé et contraste avec les observations de LUBBERS (1993), de LUBBERS et coll. (1993) et de MOINE et DUBOURDIEU (1995) sur des mannoprotéines de levures qui ont un effet inhibiteur notable sur la cristallisation du KHT. Le mécanisme d'interaction électrostatique entre la charge négative des mannoprotéines et les ions K^+ de la face (0 1 0), proposé par LUBBERS et coll. (1995), est remis en cause car MP₂ la mannoprotéine la plus chargée que nous avons testée n'a pas d'effet sur la cristallisation du KHT. D'autres mécanismes d'interaction existent donc. Selon MOINE et DUBOURDIEU (1995), les mannoprotéines de levures d'un poids moléculaire moyen de 30 KDa sont inhibitrices de la cristallisation. Cela correspond à la fraction MP_{0-c} que nous avons testée.

MP₀-c n'a qu'un faible effet inhibiteur et nos résultats ne confirment pas l'assertion de MOINE et DUBOURDIEU (1995).

Les résultats obtenus avec les polysaccharides constituent des éléments explicatifs de la différence de comportement des vins et des solutions modèles vis-à-vis de la cristallisation du KHT. Cette différence résulte d'un effet conjugué de plusieurs fractions de polysaccharide. La différence entre les vins blancs et les vins rouges trouve aussi un début d'explication lorsqu'on examine les résultats obtenus avec les fractions de RG-II : les vins blancs contiennent entre 30 et 50 mg.l⁻¹ de RG-II, concentration située dans la zone où la cristallisation est accélérée, tandis que la concentration moyenne dans les vins rouges, supérieure à 150 mg.l⁻¹, provoque une inhibition de la cristallisation. Lors d'un traitement au froid, les vins blancs vont cristalliser plus facilement que les vins rouges en partie à cause de leurs concentrations en RG-II₂ ; les concentrations en polysaccharides autres que RG-II étant similaires pour les vins blancs et rouges.

L'examen de la Figure 4.10-e confirme que la CMC est un très puissant inhibiteur de la cristallisation du KHT. Son effet croît avec la concentration. A 10 mg.l⁻¹ et à 11,5°C, nous avons une inhibition totale de la cristallisation du KHT, en particulier de la nucléation puisqu'aucun cristal n'est apparu. La concentration de 10 mg.l⁻¹ a été jugée suffisante par WÜCHERPFENNIG (1984) pour inhiber la croissance de 4 g.l⁻¹ de KHT à 6°C. Notons qu'un effet reconnu des inhibiteurs de croissance est d'agir sur la phase de nucléation en empêchant les essaims moléculaires de croître suffisamment pour atteindre la taille critique (NYVLT et ULRICH, 1995).

Les mannoprotéines extraites d'écorces de levures (MP_{lev} et MP_{lev}-A) ralentissent la cristallisation du KHT (Figure 4.10-e). Cette influence est surtout très sensible pour C_a supérieure à 50 mg.l⁻¹ à 11,5°C. La précipitation à l'alcool n'a pas d'impact significatif sur l'intensité de l'effet inhibiteur des mannoprotéines, contrairement à ce qu'avaient remarqué LUBBERS et coll. (1993) avec des MP_{lev} similaires.

La Figure 4.10-f met en évidence qu'à rapport $\frac{t_{ind,a}}{t_{ind}}$ égal, la quantité de CMC et de MP_{lev}-A à ajouter est d'autant plus importante que la température est plus basse (sursaturation plus élevée). Cet effet a déjà été observé indirectement par LUBBERS et coll. (1993) pour la CMC, l'acide métatartrique et les mannoprotéines de levures. Une plus forte sursaturation tend généralement à accroître la rugosité des faces cristallines et donc le nombre de sites de croissance : une plus grande quantité de CMC ou de MP_{lev}-A est alors nécessaire pour inhiber la cristallisation du KHT par blocage des sites de croissance. Une sursaturation plus élevée peut aussi signifier une compétition accrue entre le flux d'unités de croissance vers la surface et la diffusion des molécules d'inhibiteur vers les sites de

croissance. Enfin, une température faible peut avoir un effet sur la conformation dans la solution des macromolécules que sont les polysaccharides (BRUGIRARD, 1979), les rendant moins aptes à bloquer la croissance des faces cristallines.

Nous avons réalisé une étude plus approfondie avec les fractions RG-I et RG-II₂ qui présentent les résultats les plus intéressants parmi les polysaccharides naturels du vin mais qui n'ont qu'un faible pouvoir inhibiteur sur la cristallisation du KHT par rapport aux mannoprotéines de levures et à la CMC.

2) Influence de la sursaturation

L'influence de la sursaturation sur le temps d'induction du bitartrate de potassium a été étudiée en solution hydroalcoolique en présence de 30 mg.l⁻¹ de RG-I ou de 60 mg.l⁻¹ de RG-II₂. Les expériences ont été réalisées à 11,5°C avec 150 ml de solution modèle SM5 dans le petit réacteur. Les résultats sont présentés dans le Tableau 4.7. Ces concentrations ont été choisies car elles correspondent à des temps d'induction $t_{ind,a}$ raisonnables et assez proches du temps d'induction t_{ind} mesuré sans polysaccharide avec la solution SM5, essai n°4 (cf Tableau 4.4 p.126).

solution modèle	pH	rapport de sursaturation		t_{ind} RG-I (30 mg.l ⁻¹)	nuclei hétérogènes visibles	t_{ind} RG-II ₂ (60 mg.l ⁻¹)	nuclei hétérogènes visibles
		S ^a	S ^b				
SM13	3,76	1,78	1,96	0 ^h 47'	non	-	-
SM6	3,76	1,74	1,92	1 ^h 02'	non	-	-
SM7	3,76	1,73	1,89	1 ^h 30'	non	1 ^h 09'	non
SM5	3,77	1,69	1,84	2 ^h 29'	non	1 ^h 11'	non
SM9	3,77	1,64	1,78	3 ^h 37'	oui	2 ^h 00'	non
SM10	3,77	1,60	1,74	5 ^h 07'	oui	3 ^h 03'	non
SM11	3,77	1,57	1,69	7 ^h 02'	oui	3 ^h 30'	non
SM12	3,77	1,53	1,64	8 ^h 16'	oui	6 ^h 20'	non

^a prise en compte de l'équilibre de complexation du potassium avec l'ion bitartrate dans le calcul du rapport de sursaturation

^b non prise en compte de l'équilibre de complexation du potassium avec l'ion bitartrate dans le calcul du rapport de sursaturation

Tableau 4.7.- Temps d'induction du KHT mesurés en solutions hydroalcooliques en présence de RG-I ou de RG-II₂.

Comme cela est arrivé lors des expériences effectuées en l'absence de polysaccharide, plusieurs expériences réalisées avec RG-I ont révélé la présence de nuclei hétérogènes. Cela n'a pas été le cas avec RG-II₂. On peut donc dire que la présence de RG-II₂ empêche la formation d'hétéronuclei sur les solides étrangers à la solution, tout du moins dans la plage de sursaturation étudiée. Cela peut théoriquement se produire lorsqu'on augmente l'énergie

spécifique de surface ou lorsqu'on agit sur la structure de la solution et sur la mobilité des ions K^+ et TH^- (NYVLT et ULRICH,1995).

On constate dans le Tableau 4.7 que les temps d'induction mesurés sont plus longs que ceux obtenus en l'absence de polysaccharide pour des conditions opératoires identiques (Tableau 4.4). Cet effet est particulièrement sensible avec RG-I qui confirme son statut d'inhibiteur de la cristallisation du KHT plus efficace que RG-II₂.

B. Dans les vins

Afin de vérifier l'efficacité inhibitrice de la CMC et de MPlev-A vis-à-vis de la cristallisation du KHT dans les vins, des mesures du temps d'induction ont été réalisées à 11,5°C avec 150 ml de vin VR4 additionné de 1,5 g.l⁻¹ de KHT ($S = 2,02$; $S' = 2,26$). Ces deux types de polysaccharides ont été choisis parce qu'ils ont l'effet inhibiteur le plus important parmi ceux testés dans des solutions hydroalcooliques. Des expériences préliminaires réalisées avec le vin VR4 additionné de 1,5 g.l⁻¹ de KHT font état d'un temps d'induction moyen de 1^h15' en l'absence de polysaccharide. Les résultats sont présentés dans le Tableau 4.8 ainsi que sur la Figure 4.11.

La protection contre les cristallisations tartriques dans les vins est un des principaux objectifs de cette thèse et confère à ces expériences un grand intérêt.

CMC	C _a (mg.l ⁻¹)	2,5	10
	$\frac{t_{ind,a}}{t_{ind}}$	> 40	> 65

MPlevA	C _a (mg.l ⁻¹)	20	50	100	150	200	250
	$\frac{t_{ind,a}}{t_{ind}}$	3,46	2,40	3,20	4,53	6,66	8,13

Tableau 4.8.- Rapport des temps d'induction du KHT en présence de polysaccharide, $t_{ind,a}$, et sans polysaccharide, t_{ind} , dans le vin rouge VR4. ($S = 2,02$. $S' = 2,26$. $T = 11,5^\circ C$).

La CMC et MPlev-A ont un effet inhibiteur sur la cristallisation du KHT dans le vin (Figure 4.11), qui ressemble à celui constaté lors des expériences de temps d'induction en solution hydroalcoolique. La CMC est très efficace même à faible concentration tandis qu'avec MPlev-A, l'inhibition croît avec la concentration ($S = 2,02$; $S' = 2,26$), plus lentement d'ailleurs que dans la solution SM5 à 11,5°C ($S = 1,69$; $S' = 1,84$) et plus rapidement qu'avec la solution SM5 à 2°C ($S = 2,38$; $S' = 2,80$). Ces résultats confirment que l'inhibition

de la cristallisation en présence de CMC ou de MPlev-A est réduite lorsque la sursaturation augmente. Dans le vin, il n'y a pas de croissance exponentielle de l'effet inhibiteur de MPlev-A dans la plage de sursaturation étudiée, alors que c'est le cas en solution hydroalcoolique. Il faut cependant se rappeler que le vin contient déjà des polysaccharides dont nous avons montré l'effet inhibiteur et qui peuvent masquer l'effet spécifique de MPlev-A.

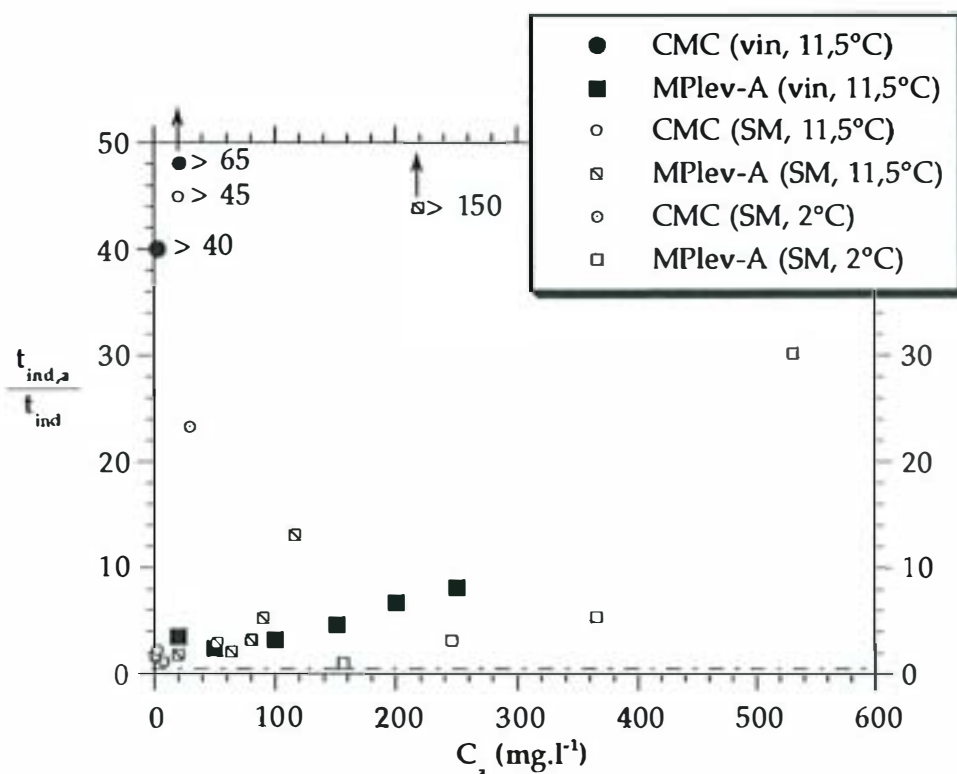


Figure 4.11. - Comparaison de l'effet des polysaccharides sur le temps d'induction dans un vin et dans une solution hydroalcoolique.

Sur l'ensemble des expériences réalisées en présence de CMC, de MPlev et de MPlev-A, nous pouvons conclure que l'importance de l'effet inhibiteur de la CMC, de MPlev et de MPlev-A est fonction de la sursaturation. Ces effets sont sans commune mesure avec celui du RG-I, le polysaccharide naturel du vin ayant l'effet le plus inhibiteur.

La faible inhibition constatée dans les vins résulte de la superposition des effets des rhamnogalacturonanes et des mannoprotéines. Les arabinogalacturonanes n'ont pas d'effet sur la cristallisation du KHT. Il n'y a pas dans les vins d'effet inhibiteur puissant dû à une fraction spécifique et qui aurait été compensé par les effets contraires d'autres fractions. Aucune utilisation des polysaccharides naturels du vin ne peut être envisagée pour stabiliser les vins vis-à-vis de la cristallisation du KHT.

L'utilisation industrielle d'un inhibiteur efficace de la cristallisation du KHT doit donc se faire avec un produit qui, comme la CMC, conserve une efficacité importante sur une

grande plage de sursaturation. MPlev-A ne correspond pas à cette description, car l'augmentation de la concentration limite jusqu'à 450 mg.l⁻¹ à 2°C proscrit une utilisation industrielle de ces mannoprotéines pour stabiliser les vins : la concentration à ajouter serait trop importante.

C. Calcul de l'énergie spécifique de surface et de l'énergie de lisière en présence de rhamnogalacturonane

L'analyse des résultats sur l'influence de la sursaturation sur le temps d'induction en présence de polysaccharide est réalisée en supposant que $t_n \approx t_g$. C'est le cas en absence de polysaccharide.

A l'aide des valeurs du Tableau 4.7, nous avons tracé sur la Figure 4.12 $F_{ind}(S)$ en fonction de $1/\ln S$. La sursaturation a été calculée en tenant compte (S) ou non (S') du complexe TH:K°. Pour les expériences réalisées avec RG-I (30 mg.l⁻¹), on remarque la présence de deux régions selon qu'il y a présence ou non de nuclei hétérogènes. Rien de tel n'est observé pour les expériences effectuées avec 60 mg.l⁻¹ de RG-II₂.

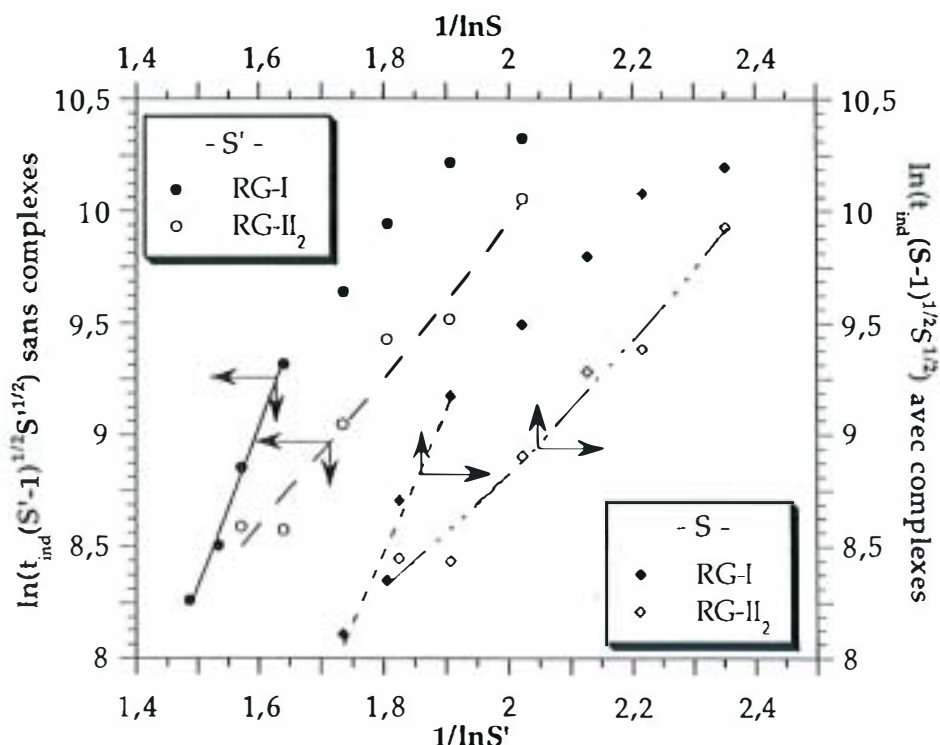


Figure 4.12. - Dépendance du temps d'induction du KHT en fonction du rapport de sursaturation avec (S) ou sans (S') prise en compte du complexe TH:K°. Solution hydroalcoolique (12% Vol) en présence de RG-I ou de RG-II₂.

Le lissage parabolique des valeurs correspondant aux expériences sans nucleus hétérogène permet, à l'aide des équations (1.81) p.38, (1.94) et (1.95) p.44, d'estimer les valeurs de l'énergie spécifique de surface, γ^s , du nombre de molécules d'un nucleus de taille critique, i_{crit} et de l'énergie de lisière, κ . Ces valeurs sont reportées dans le Tableau 4.9. Les valeurs de a , v et des facteurs de forme sont les mêmes que lors des expériences sans polysaccharide.

Sursaturation calculée :		γ^s (mJ.m ⁻²)	i_{crit}	κ (J.m ⁻¹)
RG-I (30 mg.l ⁻¹)	sans TH:K°	11,2	29 à 72	3,8 10 ⁻¹²
	avec TH:K°	10,0	39 à 89	6,6 10 ⁻¹²
RG-II ₂ (60 mg.l ⁻¹)	sans TH:K°	7,1	9 à 19	12,2 10 ⁻¹²
	avec TH:K°	7,0	14 à 31	5,7 10 ⁻¹²

Tableau 4.9.- Energie spécifique de surface, γ^s , nombre de molécules d'un nucleus critique, i_{crit} , et énergie de lisière, κ , pour le KHT en solution hydroalcoolique en présence de RG-I ou de RGII₂.

Comme lors des expériences sans polysaccharide, la méthode de calcul de la sursaturation influe peu sur les valeurs de γ^s et de i_{crit} à l'exception de la valeur de l'énergie de lisière, κ . Toutefois rappelons que la valeur κ est entachée d'une incertitude très importante.

La comparaison des valeurs de γ^s , de i_{crit} et de κ mesurées en présence de RG-I ou de RG-II₂ (Tableau 4.9) et sans polysaccharide (Tableau 4.5) met en évidence les conclusions suivantes.

Avec RG-II₂, les valeurs de γ^s et de i_{crit} sont légèrement inférieures à celles évaluées sans polysaccharide, alors qu'avec RG-I, γ^s et i_{crit} sont légèrement supérieurs aux valeurs sans polysaccharide. Les explications diffèrent suivant le modèle retenu pour appréhender le temps d'induction :

- Si l'on considère que les molécules d'additif peuvent s'adsorber sur les essaims moléculaires, la valeur de γ^s mesurée en présence d'additif indique une augmentation ou une diminution de l'énergie d'activation de la nucléation (équation (1.58) p.23) (NYVLT et ULRICH, 1995). Si ce modèle est retenu, les résultats que nous avons obtenus indiquent que la nucléation du KHT est thermodynamiquement favorisée par RG-II₂ et est défavorisée par RG-I.

- VAN DER LEEDEN et coll. (1993) ont proposé un modèle sur l'effet des additifs sur les vitesses de nucléation, de croissance et sur le temps d'induction. Les molécules d'additif ne s'adsorbent pas sur les essaims moléculaires parce qu'ils ont une surface trop petite et aussi parce qu'ils ont une durée de vie trop courte pour que les molécules d'additif puissent les atteindre par diffusion. Les molécules d'additif fournissent des sites de nucléation supplémentaires. Ces sites sont plus ou moins efficaces que les sites initiaux selon que la valeur de γ^s évaluée en présence d'additif est respectivement inférieure ou supérieure à celle évaluée sans additif. D'après ce modèle, il y a donc toujours accélération de la nucléation puisque des sites de nucléation supplémentaires sont disponibles dans la solution. D'après nos résultats, il semble donc que les molécules de RG-II₂ fournissent des sites de nucléation plus actifs que les sites initiaux et favorisent donc la nucléation du KHT. Avec RG-I, les molécules d'additif constituent des sites de nucléation peu efficaces de sorte que la nucléation du KHT n'est que très peu modifiée.

Le choix du modèle de VAN DER LEEDEN et coll. (1993) semble bien traduire les phénomènes microscopiques de la nucléation. De plus, il est à la base du développement de l'expression du temps d'induction en présence d'additif qui va nous permettre de modéliser les résultats obtenus avec les rhamnogalacturonanes.

Les valeurs de κ obtenues en présence de RG-I ou de RG-II₂ sont supérieures à celles calculées à partir des expériences sans polysaccharide. Il semblerait donc que les polysaccharides retardent la formation des nuclei bidimensionnels et donc le processus de croissance du KHT. Toujours selon la théorie de VAN DER LEEDEN et coll. (1993), les sites de nucléation bidimensionnels fournis par les molécules de polysaccharide adsorbées sur la surface sont moins actifs que les sites de nucléation bidimensionnelle originaux. Cette théorie prédit une accélération de la vitesse de croissance à faible concentration d'additif ; accélération qui s'estompe au fur et à mesure que la concentration augmente dans la solution. A forte concentration, on observe l'effet inverse. On conçoit qu'à faible concentration, les molécules de polysaccharide adsorbées sur la surface favorisent la croissance puisqu'elles fournissent des sites supplémentaires de nucléation bidimensionnelle ; toutefois moins actifs. A plus forte concentration, les molécules de polysaccharide adsorbées perturbent la croissance de la face en empêchant les nuclei bidimensionnels de s'étaler. Au plan macroscopique, l'action des polysaccharides sur le processus de croissance va pouvoir éventuellement entraîner une modification du faciès cristallin. Cet aspect morphologique des cristaux est présenté un peu plus loin.

D. Effet des rhamnogalacturonanes sur la cristallisation du bitartrate de potassium

La théorie de la nucléation en présence d'additif (VAN DER LEEDEN et coll., 1993) propose une loi de temps d'induction faisant intervenir la concentration en polysaccharide (équation 1.109) p.53. Cette loi a été appliquée aux expériences réalisées avec différentes concentrations de RG-I ou de RG-II₂. Les valeurs des divers paramètres à l'origine du meilleur lissage tracé sur la Figure 4.13 sont données dans le Tableau 4.10.

sursaturation calculée		k_0 (l.mg ⁻¹) ^a	k_s (l.mg ⁻¹) ^b	k_{2D} (l.mg ⁻¹) ^c	k_{3D} (l.mg ⁻¹) ^d
RG-I (30 mg.l ⁻¹)	sans TH:K°	0,008	27,1	4960	3,54 10 ⁻¹¹
	avec TH:K°	0,006	0,48	1,62	1,46 10 ⁻¹⁰
RG-II ₂ (60 mg.l ⁻¹)	sans TH:K°	0,008	0,085	1,78	0,00144
	avec TH:K°	0,004	0,11	2,36	0,000635
RG-I et RG-II ₂		N_{3D} (mg.l ⁻¹) ^e		N_{3D} (m ⁻³) ^f	N_a/N_{2D}
sans TH:K°		100000		4,37 10 ²⁴	900000
avec TH:K°		11000		4,82 10 ²³	3000

^a équation (1.106) ^b équation (1.107) ^c équation (1.108) ^d équation (1.104)

^e unité utilisée pour le tracé des courbes.

^f la conversion est faite en considérant que les nuclei sont des sphères de 0,014 µm (cf p. 135).

Tableau 4.10. - Paramètres de la loi de temps d'induction du KHT : théorie de la nucléation en présence d'additif.

Le rapport N_a/N_{2D} est très supérieur à 1 comme le requiert le modèle de nucléation en présence d'additif. Le mode de calcul de la sursaturation influe sur les valeurs des paramètres, surtout sur celles de k_s et k_{2D} qui sont liées à la valeur de l'énergie de lisière, κ .

Le modèle choisi semble correct dans la mesure où il prédit le comportement observé avec RG-I et RG-II₂ ; diminution puis augmentation du temps d'induction lorsque la concentration de polysaccharide augmente. La position du minimum de la courbe $t_{ind,a}/t_{ind}(C_a)$ calculée pour RG-II₂ (9,4 mg.l⁻¹ avec S', 7,8 mg.l⁻¹ avec S) est assez éloignée du minimum expérimental (autour de 20 mg.l⁻¹). Une constatation similaire a été faite par les auteurs du modèle lors d'une étude sur l'effet d'un copolymère, PMA-PVS, sur la cristallisation de BaSO₄. Pour RG-I, le minimum expérimental étant difficile à cerner, aucune

comparaison ne peut être effectuée, mais le modèle confirme l'existence d'un minimum (0,3 mg.l⁻¹ avec S', 1 mg.l⁻¹ avec S).

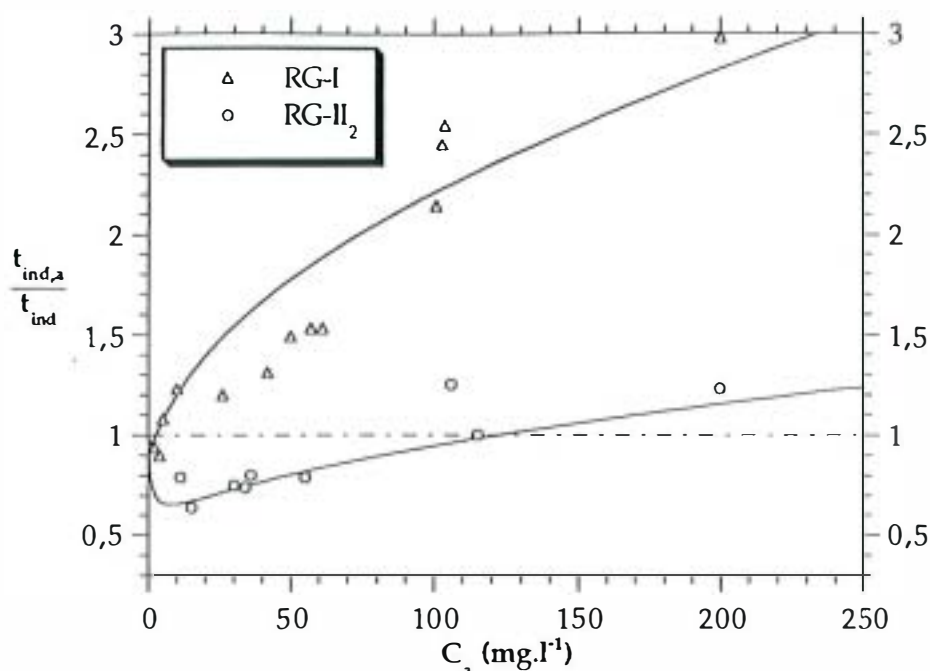


Figure 4.13. - Modélisation du rapport des temps d'induction du KHT en fonction de la concentration en RG-I et RG-II₂ dans une solution hydroalcoolique (12%Vol). (S = 1,69 ; S' = 1,84 ; T = 11,5°C).

D'après la théorie présentée dans le chapitre 1, nous avons pu tracer sur la Figure 4.14 les évolutions des rapports des vitesses de nucléation J_a/J (équation 1.109) p.53 et de croissance G_a/G (équation 1.111) p.53 dans le cas où S' est utilisé. Avec S, les courbes obtenues (Figure 4.15) diffèrent sensiblement puisque les paramètres changent. La très faible valeur de k_{3D} obtenue pour RG-I entraîne presque l'absence d'influence de la concentration sur la nucléation à S = 1,69 ; S' = 1,84, contrairement à RG-II₂ qui a un effet accélérateur prononcé lorsque sa concentration augmente. De telles conclusions ont été émises lors de l'analyse des valeurs de l'énergie interfaciale de surface.

L'influence de la concentration sur la croissance du KHT est similaire pour RG-I et pour RG-II₂, avec un effet plus marqué pour RG-I. L'accroissement de la concentration, C_a , favorise d'abord la croissance puis l'inhibe parce que les sites de croissances sont bloqués par les molécules de polysaccharide adsorbées. La courbe G_a/G présente un maximum pour RG-I (0,04 mg.l⁻¹ avec S', 0,8 mg.l⁻¹ avec S) et pour RG-II₂ (10 mg.l⁻¹ avec S', 8 mg.l⁻¹ avec S). Ces maxima sont bien sûr liés aux minima observés pour les courbes lissées de $t_{ind,a}/t_{ind}$ (Tableau 4.10).

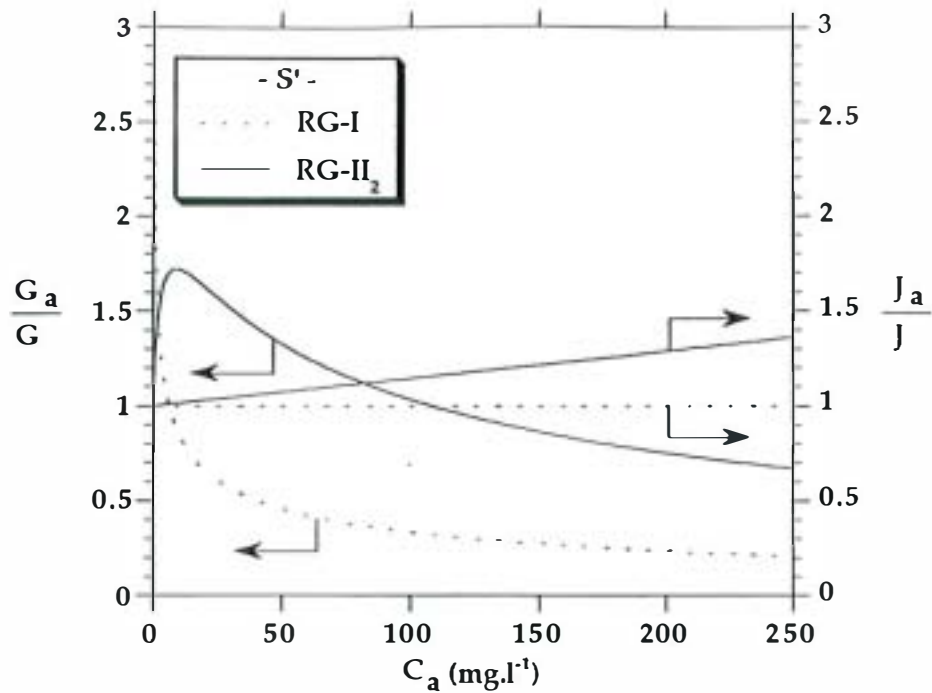


Figure 4.14. - Vitesses théoriques de nucléation et de croissance avec (J_a , G_a) et sans (J , G) RG-I ou RG-II₂. Courbes calculées avec les paramètres du Tableau 4.10 et en tenant compte du complexe TH:K⁺.

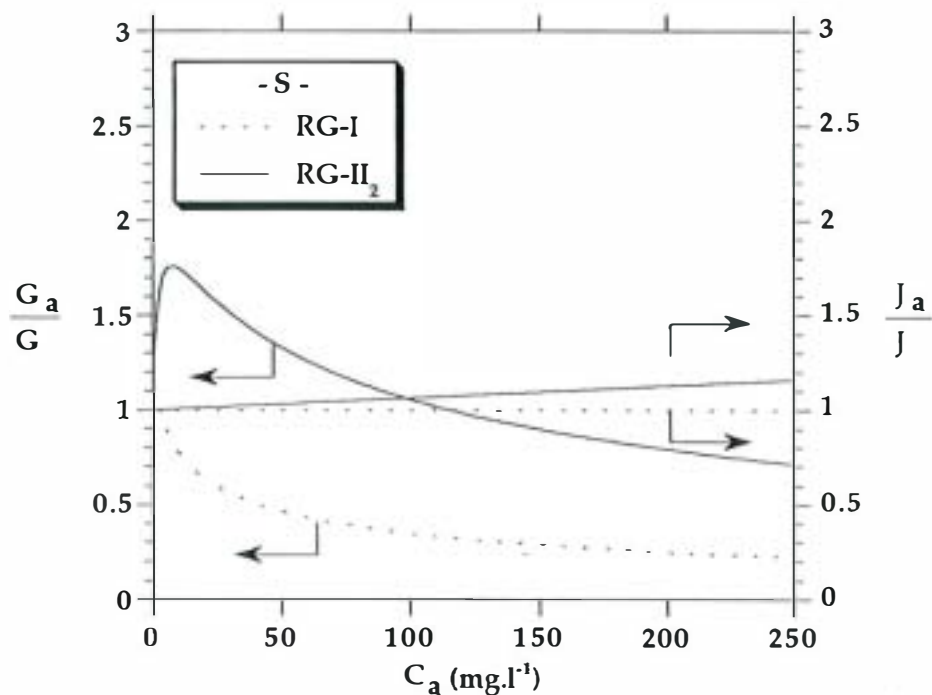


Figure 4.15. - Vitesses théoriques de nucléation et de croissance avec (J_a , G_a) et sans (J , G) RG-I ou RG-II₂. Courbes calculées avec les paramètres du Tableau 4.10 et sans tenir compte du complexe TH:K⁺.

Avec RG-II₂, la présence d'un minimum de la fonction $t_{ind,a}/t_{ind}(C_a)$ s'explique aisément : pour C_a inférieur à 25 mg.l⁻¹, la nucléation et la croissance sont accélérées tandis qu'au delà de 25 mg.l⁻¹, l'inhibition de la croissance entre en compétition avec l'accélération de la nucléation puis prend le dessus à partir de 50 mg.l⁻¹. Pour RG-I, l'allure générale de $t_{ind,a}/t_{ind}(C_a)$ s'explique par l'absence d'effet sur la nucléation et par l'inhibition de la croissance sur la majeure partie de la plage de concentration étudiée.

A l'aide des valeurs de k_0 et de k_s du Tableau 4.10, les taux de recouvrement de la surface, θ_0 , et des macromarches, θ_s , par les molécules de polysaccharides sont calculés grâce aux équations (1.112) et (1.113) p.53. Les valeurs de θ_0 et de θ_s sont contenues dans le Tableau 4.11. A 50 mg.l⁻¹, les valeurs de θ_0 sont assez faibles, indiquant une adsorption modérée de RG-I et de RG-II₂ sur la surface des cristaux. A 50 mg.l⁻¹, les valeurs de θ_s sont toujours supérieures à 80%. Cela signifie que les molécules de RG-I et de RG-II₂ s'adsorbent fortement sur les sites de croissance des macromarches formées par l'étalement des nuclei bidimensionnels. L'adsorption est logiquement plus importante sur les macromarches car les sites d'adsorption y sont énergétiquement plus favorables que ceux sur la surface. Les taux de recouvrement calculés sont plus importants pour RG-I que pour RG-II₂. Ce résultat est en accord avec l'inhibition plus marquée pour RG-I que pour RG-II₂. Pour les valeurs de la concentration correspondant aux minima du temps d'induction, on calcule les taux de recouvrements limites ($\theta_0 = 2$ à 3%, $\theta_s = 59$ à 99% pour RG-I ; $\theta_0 = 7$ à 14%, $\theta_s = 63$ à 69% pour RG-II₂) au delà desquels l'inhibition de la croissance prend le pas sur l'accélération de la nucléation.

		θ_0	θ_s	θ_0	θ_s
		(50 mg.l ⁻¹)		(3 mg.l ⁻¹)	
RG-I	sans TH:K°	29 %	> 99 %	3 %	99 %
	avec TH:K°	23 %	96 %	2 %	59 %
		(50 mg.l ⁻¹)		(20 mg.l ⁻¹)	
RG-II ₂	sans TH:K°	29 %	81 %	14 %	63 %
	avec TH:K°	17 %	85 %	7 %	69 %

Tableau 4.11. - Taux de recouvrement de la surface, θ_0 , et des macromarches, θ_s , par adsorption des molécules de RG-I ou de RG-II₂.

V. Morphologie des cristaux de bitartrate de potassium en présence d'additifs

Dans une première sous-section, nous décrivons le dispositif expérimental et les conditions opératoires de croissance des cristaux en solution hydroalcoolique sans additif et en présence de RG-I, de MPLev-A et de CMC. Ces additifs ont été choisis parce qu'ils sont les trois principaux inhibiteurs de la croissance du KHT. Dans une deuxième sous-section nous présentons les résultats obtenus : identification des faces cristallines et modélisation moléculaire des faces observées et nous comparons le faciès obtenu en présence d'additif avec le faciès observé sans additif dans le but d'éluder les mécanismes d'interaction des additifs avec les faces cristallines du KHT.

A. Obtention de cristaux de bitartrate de potassium

Nous avons préparé des cristaux de KHT de 1,5 mm. à partir d'une solution hydroalcoolique (12%Vol) saturée en KHT à 25°C.

La croissance des cristaux de semence ainsi obtenus est conduite selon la procédure suivante : chaque essai utilise une dizaine de cristaux que l'on colle au bout de tiges de tungstène (1 mm. de diamètre) fixées sur un couvercle en plexiglas. Ces cristaux plongent dans la solution SM5 (page 126) ($T = 21^{\circ}\text{C}$, $S = 1,18$; $S' = 1,23$) agitée et contenue dans le petit réacteur avec ou sans additif. La température opératoire a été choisie de façon à éviter le phénomène de nucléation.

Lorsque les cristaux ont atteint une taille estimée visuellement à 2 ou 3 mm., ils sont détachés et séchés. Les durées des expériences et les concentrations des additifs utilisés sont contenus dans le Tableau 4.12. On constate que le temps de croissance est multiplié par 2,5 environ lorsqu'on introduit RG-I (20 mg.l⁻¹), par 7 en présence de CMC (2 mg.l⁻¹) et par 9,5 environ avec MPLev-A (20 mg.l⁻¹). Ces résultats sont conformes aux conclusions de la section D.

polysaccharide	concentration (mg.l ⁻¹)	durée de l'expérience (h)
aucun	-	24
RG-I	20	64
CMC	2	170
MPLev-A	20	233

Tableau 4.12. - Temps de croissance des cristaux de KHT.

B. Morphologies expérimentales

1) Faciès cristallin du bitartrate de potassium

L'indexation des faces de cristaux de KHT a été faite au moyen d'un goniomètre optique à deux cercles de marque STOE. Dans l'Annexe E, nous rappelons la définition des indices de Miller et la procédure utilisée pour identifier les faces d'un cristal à partir de la mesure des angles dièdres. Les projections stéréographiques des différents cristaux sont contenues dans l'Annexe F. La Figure 4.16 présente les photographies de cristaux de KHT obtenus à partir de solutions hydroalcooliques avec et sans additif. On remarquera sur la photographie du cristal de KHT sans additif que la face (0 1 0) présente des macromarches parallèle à la direction [0 0 1].

A partir des données cristallographiques du bitartrate de potassium : maille orthorhombique, groupe d'espace $P 2_12_12_1$, $a = 7,749 \text{ \AA}$, $b = 10,582 \text{ \AA}$, $c = 7,604 \text{ \AA}$, $Z = 4$ (BUSCHMANN et LÜGER, 1985) et à partir des distances centrales des faces, h_{hkl} , rapportées dans le Tableau 4.13, nous avons dessiné la morphologie des cristaux de KHT représentée sur la Figure 4.17.

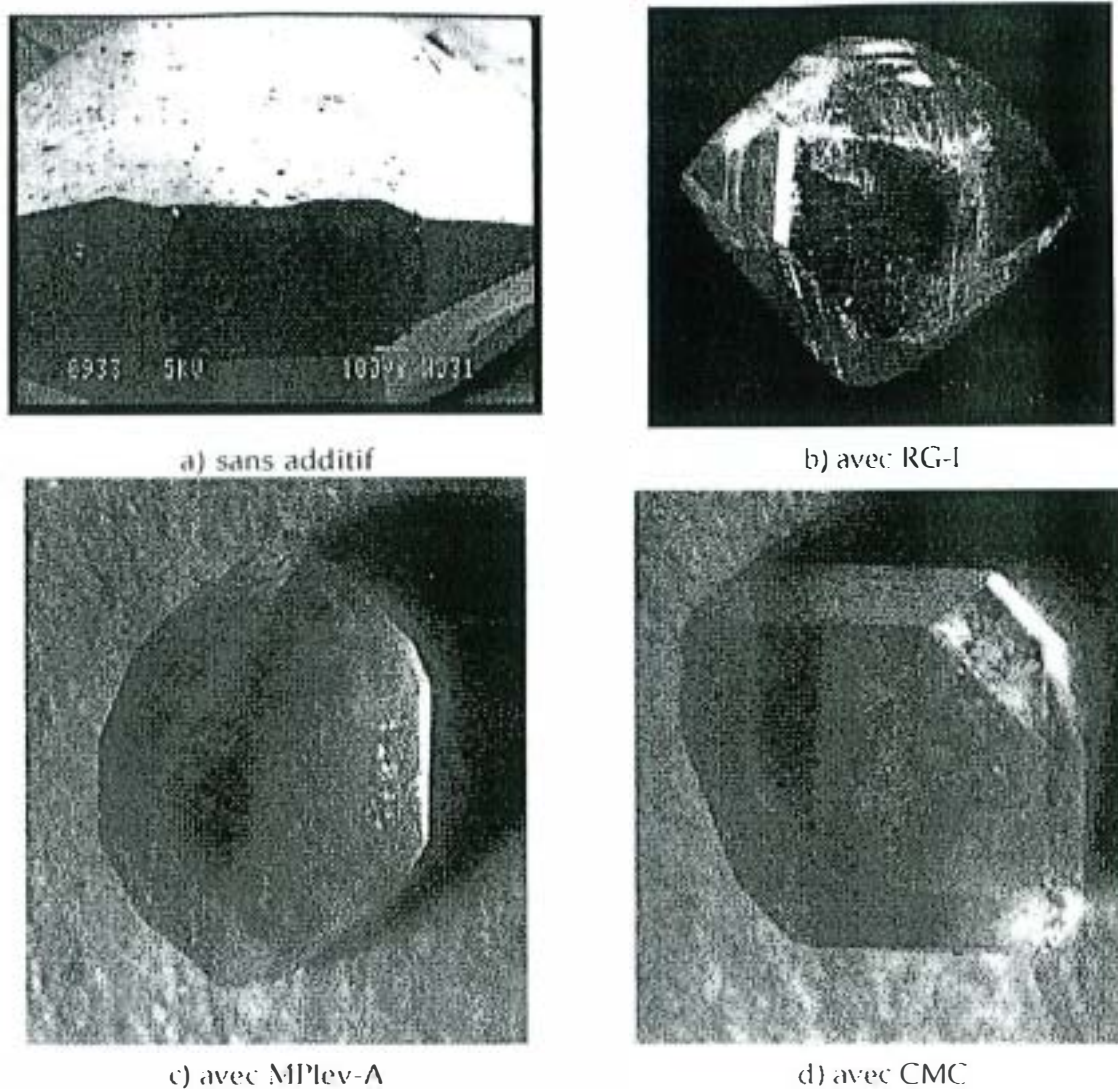


Figure 4.16. - Photographies de cristaux de KHT en solution hydroalcoolique
($T = 21^{\circ}\text{C}$, $S = 1,18$; $S' = 1,23$).

	sans polysaccharide		RG-I		MPlev-A		CMC	
	face	h_{hkl}^a	face	h_{hkl}^a	face	h_{hkl}^a	face	h_{hkl}^a
(0 1 0)	X	1	X	1	X	1	X	1
(0 1 1)	X	2,4	X	4,4	X	4,2	X	3,5
(1 0 1)	X	2,6						
(1 0 0)	X	3,4			X	5,2	X	4,7
(1 3 0)	X	1,6	X	2,6	X	2,2		
(1 1 1)	X	2,4	X	4,4	X	4,6	X	3,9
(1 1 1)	X	2,4	X	4	X	4,2	X	3,2

^a distance de la face (hkl) au centroïde du cristal.

Tableau 4.13. - Faces cristallines présentes en présence de divers polysaccharides.

La présence de polysaccharides modifie le faciès des cristaux de KHT mais aucune face supplémentaire n'est apparue par rapport au faciès du KHT sans polysaccharide. On retrouve toujours les faces $(0\ 1\ 0)$, $(0\ 1\ 1)$, $(1\ 1\ 1)$ et $(1\ 1\ \bar{1})$. Par contre certaines faces disparaissent lorsque les polysaccharides sont présents. Ainsi, la présence de RG-I entraîne la disparition des faces $(1\ 0\ 1)$ et $(1\ 0\ 0)$; la présence de MPlev-A contribue à supprimer uniquement la face $(1\ 0\ 1)$, alors que la CMC fait disparaître les faces $(1\ 0\ 1)$ et $(1\ 3\ 0)$.

En présence d'additifs, les h_{hkl} sont plus grands, signe d'un aplatissement des cristaux dû à une croissance plus lente de la face $(0\ 1\ 0)$. Les polysaccharides ralentissent la croissance de la face $(0\ 1\ 0)$. Cet aplatissement s'effectue au détriment des faces adjacentes.

2) Modélisation des faces cristallines du KHT en solution hydroalcoolique

Nous avons utilisé le code de calcul Cerius² (BIOSYM-Molecular Simulation Incorporated), un ensemble de logiciels de modélisation moléculaire permettant notamment de construire des cristaux à partir des paramètres cristallins et de visualiser les faces cristallines.

a) Principe

A partir des données cristallographiques du bitartrate de potassium, le logiciel génère un cristal. Il est alors possible de sectionner le cristal selon des plans d'épaisseur variable choisis par l'opérateur. Les motifs inclus dans cette coupe sont ensuite visualisés sur l'écran ; les atomes et les liaisons étant représentés par des boules de couleur et par des cylindres ou par des bâtonnets de couleur. Les atomes en surface sont représentés par des boules pour faciliter la visualisation. Les couleurs associées aux différents atomes sont les suivantes : vert pour le potassium, gris pour le carbone, rouge pour l'oxygène et rose pour l'hydrogène. Le plan de coupe est représenté par un quadrillage jaune en trait pointillé.

b) Structure superficielle des faces

Les Figures 4.18 à 4.24 représentent la structure superficielle des sept faces des cristaux de KHT.

La face (0 1 0) est la face morphologiquement la plus importante ; celle qui croît le plus lentement. La Figure 4.18 montre une alternance de couches de potassium et de chaîne bitartrate sur cette face : comme l'ont dit RODRIGUEZ-CLEMENTE et CORREA-GOROSPE (1988), la croissance de cette face va être limitée par l'attachement des ions bitartrate, plus gros que les ions potassium et donc moins aptes à désorber les molécules de solvant sur la surface pour pouvoir occuper des sites de croissance. En solution sursaturée, la face (0 1 0), principalement recouverte d'ions K^+ , est globalement électropositive, tandis que les ions bitartrate stationnent dans la couche d'adsorption, en attendant de pouvoir s'insérer dans le réseau cristallin.

Comme le montre la Figure 4.19, la face (0 1 1) est globalement neutre, avec une succession de rangées serrées de cation K^+ et d'anion TH^- .

La face (1 0 0) présente une charge globalement négative mais offre aussi la possibilité de former des liaisons hydrogène assez facilement. En effet, chaque atome de potassium est entouré d'atomes d'oxygène qui compensent son électropositivité. En surface, on trouve principalement des atomes d'oxygène, électronégatifs, et des atomes d'hydrogène, légèrement électropositifs et susceptibles de former des liaisons hydrogène. On peut supposer que la croissance de cette face est facile car elle se fait par attachement simultané d'ions K^+ et TH^- .

La face (1 0 1) offre toutes les possibilités de liaison. Sur la Figure 4.21, on retrouve en surface des atomes électropositifs, K^+ , des atomes électronégatifs, O et des atomes d'hydrogène pouvant former des liaisons hydrogène. Sa croissance en solution sera aisée car les ions TH^- s'insèrent dans la maille cristalline sur d'autres ions TH^- avec lesquels ils forment des liaisons hydrogène. Les ions K^+ se placent alors dans les sites électronégatifs formés par plusieurs atomes d'oxygène proches.

A l'échelle atomique, la face (1 1 1) présente une alternance de rangées d'ions K^+ et TH^- . La formation de liaisons hydrogène entre différentes couches d'ions TH^- est moins facile que pour la face (1 0 1) à cause des atomes de potassium qui parsèment la surface.

La face (1 1 $\bar{1}$) est globalement neutre à cause de la présence simultanée d'atomes d'oxygène électronégatifs et d'atomes de potassium électropositifs.

La face (1 3 0) est constituée d'une succession de rangées d'atomes électronégatifs formées par deux ions TH^- et de rangées d'atomes électropositifs formées de deux ions potassium. Comme pour la face (0 1 0), on peut suggérer un mécanisme de croissance limité par l'intégration des ions bitartrate vers la surface.

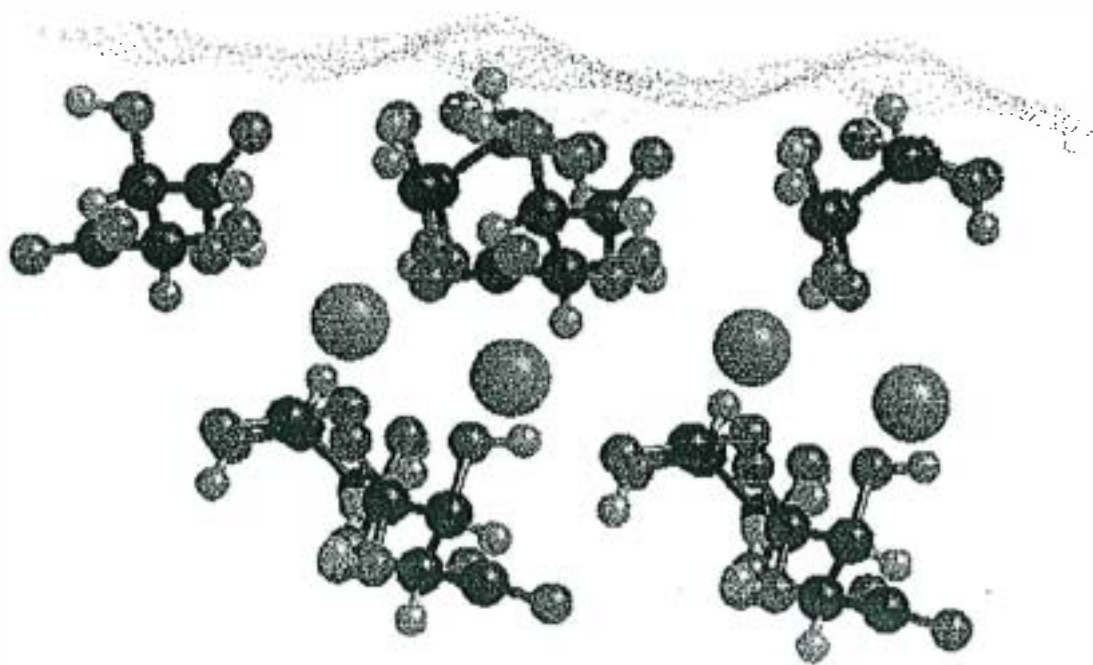


Figure 4.18. - Face (0 1 0) du KHT

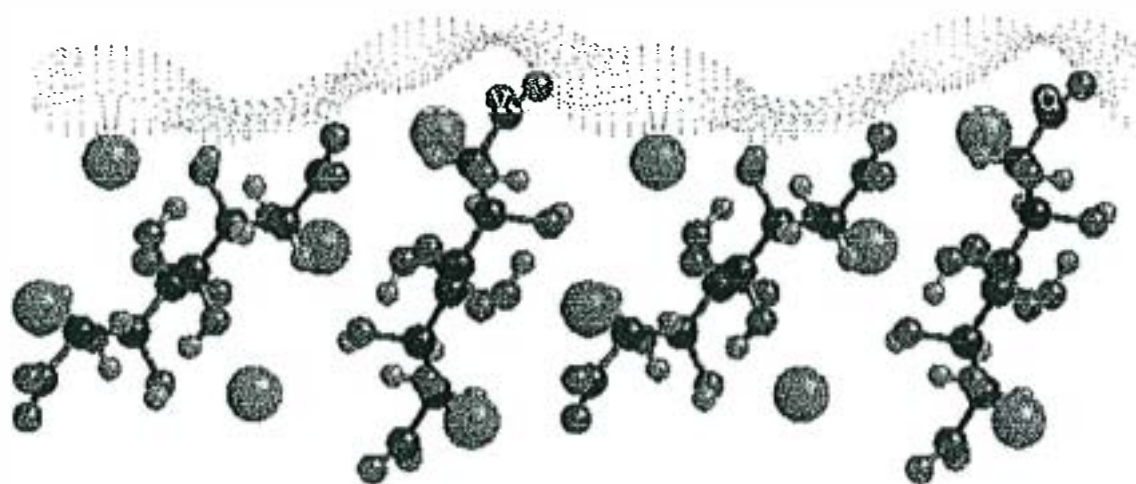


Figure 4.19. - Face (0 1 1) du KHT

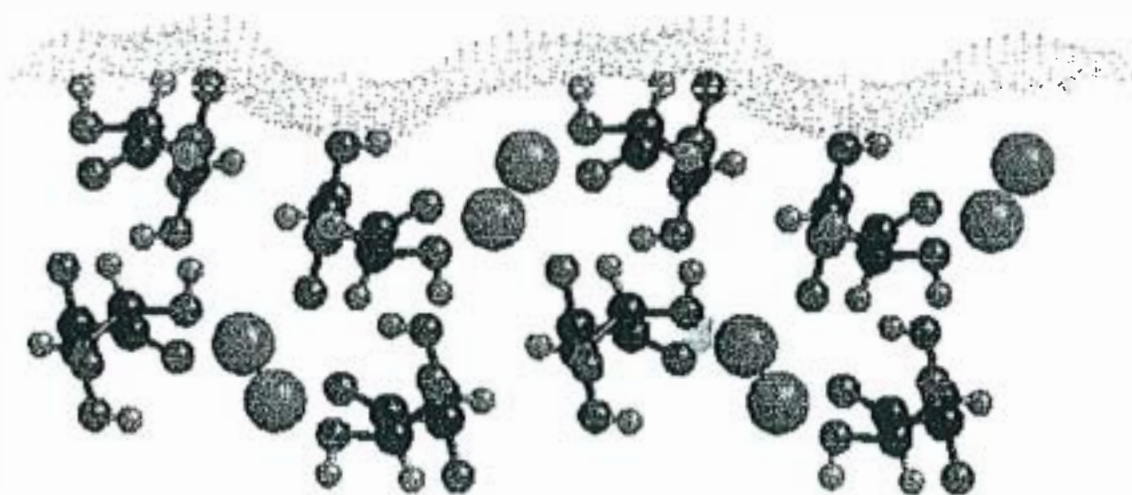


Figure 4.20. - Face (1 0 0) du KHT

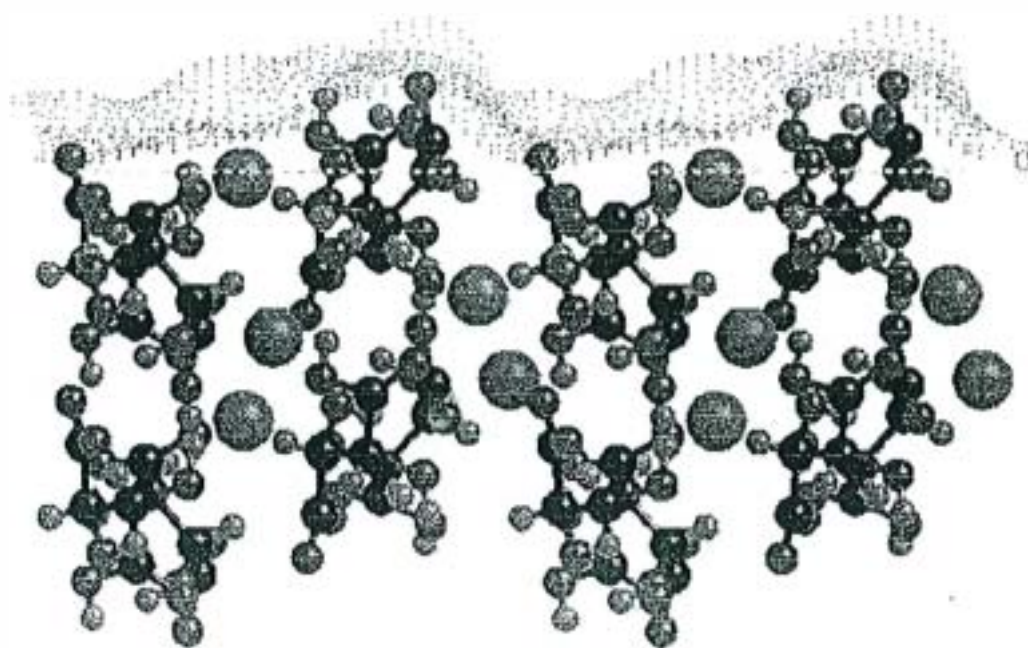


Figure 4.21. - Face (1 0 1) du KHT



Figure 4.22. - Face (1 1 1) du KHT



Figure 4.23. - Face $(1\ 1\ \bar{1})$ du KHT



Figure 4.24. - Face (1 3 0) du KHT

C. Interprétation de l'effet des additifs

La connaissance des mécanismes d'interaction des additifs avec les faces cristallines du KHT est rendue difficile par le manque d'information sur la conformation des molécules d'additifs en solution. Toutefois, nous tentons dans cette partie d'apporter des explications aux phénomènes observés.

Les faces (1 0 0) et (1 0 1), morphologiquement peu importantes en l'absence d'additif, disparaissent et donc croissent plus rapidement lorsque du RG-I, des MPlev-A ou de la CMC sont présents. Il n'y a donc probablement pas ou peu d'interaction entre les polysaccharides et les faces (1 0 0) et (1 0 1).

La face (0 1 0) est caractérisée par la succession de couches électropositives et électronégatives. Un mécanisme d'action probable des polysaccharides est la formation de liaisons attractives de type coulombienne entre des polysaccharides chargés négativement et la couche électropositive d'ions potassium. Les polysaccharides ainsi liés à la surface empêchent les ions bitartrate d'arriver à la surface et ralentissent donc sa croissance. Cela peut être le cas pour la CMC qui est considérablement chargée négativement dans les solutions de KHT (LUBBERS et coll., 1993). Les rhamnogalacturonanes et les arabinogalactanes sont fortement chargés à cause de leurs terminaisons acides. Cependant, les AGP n'ont pas d'effet sur la cristallisation du KHT, ce qui suggère que les interactions coulombiennes dépendent fortement de la conformation des molécules.

Pour les mannoprotéines, le mécanisme d'inhibition reste à déterminer. En effet, on ne peut suggérer une interaction de type électrostatique puisque les mannoprotéines MP₀, MP₁ et MP₂ ont toutes le même effet sur la cristallisation du KHT alors qu'elles ont des charges différentes.

L'inhibition constatée avec MPlev et avec MPlev-A est surprenante au vu des résultats obtenus avec les MP issues du vin. Nous n'avons pas testé une fraction de MP de très haut poids moléculaire qui avait démontré son efficacité sur la précipitation des protéines dans les vins (WATERS et coll., 1993). Or, MOINE et DUBOURDIEU (1995) ont annoncé que des mannoprotéines similaires à MPlev avaient un effet à la fois sur la cristallisation du KHT et sur la précipitation des protéines.

Pour la CMC, un autre mécanisme d'action est connu en cristallisation (NYVLT et ULRICH, 1995) : une modification de la viscosité de la solution et un ralentissement de l'étape de transport des unités de croissance vers la surface cristalline. Cet effet conjugué à

l'attraction électrostatique expliquerait pourquoi la CMC est le meilleur inhibiteur de la cristallisation du KHT.

VI. Conclusion

Dans un premier temps, nous avons effectué la mesure du temps d'induction du KHT dans des vins et dans des solutions modèles de ces vins ne contenant pas de polysaccharide. Les résultats ont fait apparaître des différences considérables de comportement entre un vin et sa solution modèle vis-à-vis de la cristallisation du bitartrate de potassium. En effet, on observe que pour obtenir un temps d'induction donné, le vin nécessite une sursaturation beaucoup plus importante que la solution modèle. Le vin contient donc des inhibiteurs naturels de la cristallisation du KHT susceptibles d'appartenir à la famille des colloïdes.

Nous avons ensuite étudié l'effet sur la cristallisation du bitartrate de potassium en solution hydroalcoolique de plusieurs fractions homogènes de polysaccharides naturels du vin. Les résultats du temps d'induction mettent en évidence que les arabinogalactanes n'ont pas d'effet notable. Par contre, les mannoprotéines contribuent à augmenter le temps d'induction ; ce phénomène s'accroît lorsque la concentration en polysaccharide augmente. Les rhamnogalacturonanes sont responsables d'une diminution du temps d'induction à faible concentration puis d'une augmentation à plus forte concentration. Ce double effet accélérateur-inhibiteur de la cristallisation existe à la fois pour RG-I et pour RG-II. Toutefois l'effet accélérateur est très marqué pour RG-II₂ et RG-II₃ alors que c'est l'effet inhibiteur qui domine pour RG-I. D'après la théorie de la nucléation en présence d'additif, ce double effet est dû :

- à faible concentration de polysaccharide, à une accélération de la nucléation et de la croissance ;
- à forte concentration de polysaccharide, à une accélération de la nucléation combinée à un ralentissement de la croissance.

Il en résulte une inhibition de la cristallisation du KHT à partir d'une certaine concentration en polysaccharide.

Ces résultats expliquent la stabilité plus grande des vins par rapport aux solutions hydroalcooliques modèles. Ils offrent également un début d'explication au comportement différent entre vins rouges et vins blancs vis-à-vis des traitements stabilisants au froid : les

faibles quantités de RG-II présentes dans les vins blancs favorisent l'apparition des cristaux tandis que les concentrations plus importantes de RG-II dans les vins rouges inhibent la cristallisation du KHT.

L'application de modèle de temps d'induction prenant en compte les phénomènes de nucléation et de croissance des nuclei jusqu'à une taille détectable a permis d'évaluer les valeurs de l'énergie spécifique de surface, γ^s , et de l'énergie de lisière, κ en l'absence de polysaccharide et en présence de RG-I et de RG-II₂. Un modèle récent de temps d'induction en présence d'additif a été utilisé pour modéliser avec succès les courbes de temps d'induction de RG-I et de RG-II₂ en fonction de la concentration. Il est basé sur l'hypothèse que les molécules d'additif se comportent comme des centres de nucléation supplémentaires. Il a permis de mieux comprendre les effets de ces deux polysaccharides sur la nucléation et la croissance. Ainsi, RG-I a un effet négligeable sur la nucléation du KHT à l'inverse de RG-II₂. Par contre, RG-I a un effet inhibiteur sur la croissance du KHT beaucoup plus marqué que RG-II₂. Ces résultats sont confirmés par la valeur des taux de recouvrement des cristaux de KHT par les molécules de RG-I et de RG-II₂.

Nous avons en outre testé l'effet de la carboxyméthylcellulose (CMC) et de mannoprotéines extraites d'écorces de levure (MP_{lev} et MP_{lev}-A). Ces polysaccharides ont un effet inhibiteur sur la cristallisation du KHT très supérieur à celui des polysaccharides naturels du vin. La CMC confirme sa "réputation" d'inhibiteur très puissant, tandis que les MP_{lev} se comportent comme des inhibiteurs moyennement intéressants et n'autorisent pas une utilisation industrielle: plus la sursaturation est importante, plus la concentration nécessaire à une inhibition efficace de la cristallisation du KHT augmente et devient rédhibitoire.

L'effet inhibiteur des mannoprotéines extraites d'écorces de levures est très supérieur à celui des mannoprotéines du vin. Nous manquons de connaissance sur la structure et conformation de ces polysaccharides pour expliquer ce phénomène.

Pour conclure, on peut dire que les polysaccharides naturels du vin ne sont pas assez efficaces pour donner lieu à une utilisation industrielle dans les traitements de stabilisation des vins. La CMC en revanche apparaît comme le produit miracle qui permettrait de prévenir la cristallisation tartrique dans les vins. Sa légalisation en œnologie semble envisageable puisque d'un point de vue toxicologique la CMC est employée dans l'industrie laitière à des doses pouvant aller jusqu'à 10 g.l⁻¹.

Nous avons étudié la morphologie de cristaux de bitartrate de potassium en solution hydroalcoolique, en l'absence de polysaccharide et en présence de CMC, de RG-I ou de MPlev-A.

Les cristaux ayant grossi en l'absence de polysaccharide montrent le plus grand nombre de faces. En particulier, nous avons mis en évidence avec certitude l'existence de la face (1 3 0) alors que la littérature faisait état d'une face (1 1 0) que nous n'avons pas observée.

La présence des polysaccharides modifie le faciès des cristaux de KHT, ne faisant apparaître aucune nouvelle face mais faisant disparaître certaines faces. L'effet est spécifique à chaque polysaccharide. L'effet global est l'applatissage des cristaux selon le plan xy qui se traduit par une prédominance de la face (0 1 0).

Les mécanismes d'interactions entre les polysaccharides et les faces cristallines du KHT sont délicats à mettre en évidence.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail avait pour ambition d'apporter de nouvelles connaissances sur la stabilité des vins vis-à-vis de la cristallisation du bitartrate de potassium et de rechercher un inhibiteur de cette cristallisation. Pour situer notre étude dans un contexte plus général, nous avons rappelé brièvement les lois thermodynamiques qui régissent les équilibres en solution, exposé les mécanismes et cinétiques de nucléation et de croissance, décrit deux techniques expérimentales d'études de la nucléation. Par ailleurs, nous avons donné un aperçu des influences possibles des additifs sur la cristallisation, en insistant sur les effets sur le temps d'induction et en présentant un modèle issu de la littérature. Nous avons aussi détaillé la composition du vin, en relatant en particulier l'état des connaissances sur les polysaccharides naturels du vin. Nous avons enfin rapporté les résultats des travaux sur la cristallisation du bitartrate de potassium et présenté les différents procédés permettant de stabiliser les vins vis-à-vis des sels tartriques ainsi que les tests utilisés pour évaluer la stabilité du vin. Il ressort de l'étude bibliographique sur le bitartrate de potassium que l'efficacité des traitements physiques ne fait l'unanimité que dans certains cas (traitement contact pour les vins blancs secs, électrodialyse lorsque la sursaturation n'est pas trop élevée) et que les tests de stabilité ne sont pas toujours fiables. Il nous a donc paru intéressant de développer des méthodes chimiques en recherchant des *additifs inhibiteurs* de la cristallisation du bitartrate de potassium. La piste naturelle de recherche consistait à étudier la phase colloïdale du vin que l'on soupçonne d'agir comme un inhibiteur de la cristallisation du bitartrate de potassium.

La présence de très nombreux constituants dans les vins rend très difficile l'étude de la cristallisation du bitartrate de potassium à cause des nombreux effets de ces constituants sur la nucléation et la croissance du KHT. Il nous est donc apparu nécessaire de mener des expériences dans des solutions hydroalcooliques modèles.

Dans un premier temps, nous avons montré à l'aide d'une électrode sélective aux ions potassium qu'un vin contient moins d'ions potassium libres qu'une solution hydroalcoolique de même titre alcoolique volumique et de même teneur en potassium que le vin. Des expériences réalisées à partir de solutions aqueuses de bitartrate de potassium ont montré l'existence d'une dissociation partielle du KHT. Il faut donc introduire un nouvel équilibre en solution entre les ions potassium et bitartrate et une espèce neutre notée TH:K° . La méthode d'estimation de la valeur de la constante du nouvel équilibre est basée sur la théorie des solutions électrolytiques. Rigoureuse et générale elle pourra être appliquée à la recherche de l'éventuelle complexation des ions potassium avec d'autres acides présents dans les vins. Les

résultats obtenus avec les solutions aqueuses sont applicables aux solutions hydroalcooliques puisque celles-ci ont la propriété de renforcer les phénomènes d'association. Le pK_d du nouvel équilibre est égal à 1,30. Il permet d'estimer plus justement la valeur du rapport de sursaturation dans les vins.

La prise en compte des complexes $TH:K^{\circ}$ et des coefficients d'activité dans le calcul du rapport de sursaturation permet de connaître l'état de stabilité d'un vin vis-à-vis de la cristallisation du KHT.

La deuxième partie de notre travail a concerné l'étude de l'effet des additifs sur la cristallisation du KHT en solution hydroalcoolique et dans les vins. Les additifs choisis appartiennent à la famille des polysaccharides qui constitue la fraction la plus importante de la phase colloïdale du vin. Ces polysaccharides ont deux origines : rhamnogalacturonanes de type I et de type II, mannoprotéines, et arabinogalactanes sont issus du vin tandis que MPlev et MPlev-A sont extraites de parois de levures. En outre, nous avons testé la carboxyméthylcellulose dont l'effet inhibiteur puissant sur la cristallisation du KHT avait déjà été montré.

Nous avons d'abord effectué la mesure du temps d'induction du KHT dans des vins et dans des solutions modèles de ces vins ne contenant pas de polysaccharide. Les résultats ont fait apparaître des différences considérables de comportement entre un vin et sa solution modèle vis-à-vis de la cristallisation du bitartrate de potassium. Le vin contient donc des inhibiteurs naturels de la cristallisation du KHT susceptibles d'appartenir à la famille des colloïdes.

Nous avons ensuite étudié l'effet sur la cristallisation du bitartrate de potassium en solution hydroalcoolique de plusieurs fractions homogènes de polysaccharides naturels du vin. Les résultats du temps d'induction mettent en évidence que les arabinogalactanes n'ont pas d'effet notable. Par contre, les mannoprotéines contribuent à augmenter le temps d'induction ; ce phénomène s'accroît lorsque la concentration en polysaccharide augmente. Les rhamnogalacturonanes sont responsables d'une diminution du temps d'induction à faible concentration puis d'une augmentation à plus forte concentration. Ce double effet accélérateur-inhibiteur de la cristallisation existe à la fois pour RG-I et pour RG-II. Toutefois l'effet accélérateur est très marqué pour RG-II₂ et RG-II₃ alors que c'est l'effet inhibiteur qui domine pour RG-I. D'après la théorie de la nucléation en présence d'additif, ce double effet est dû :

- à faible concentration de polysaccharide, à une accélération de la nucléation et de la croissance ;
- à forte concentration de polysaccharide, à une accélération de la nucléation combinée à un ralentissement de la croissance.

Il en résulte une inhibition de la cristallisation du KHT à partir d'une certaine concentration en polysaccharide. Il faut noter que c'est la deuxième fois qu'un tel effet accélérateur-inhibiteur est mis en évidence dans le domaine de la cristallisation et que c'est la première fois en œnologie.

Ces résultats expliquent la stabilité plus grande des vins par rapport aux solutions hydroalcooliques modèles. Ils expliquent également en partie le comportement différent entre vins rouges et vins blancs vis-à-vis des traitements stabilisants au froid : les faibles quantités de RG-II présentes dans les vins blancs favorisent l'apparition des cristaux tandis que les concentrations plus importantes de RG-II dans les vins rouges inhibent la cristallisation du KHT.

L'application de modèle de temps d'induction prenant en compte les phénomènes de nucléation et de croissance des nuclei jusqu'à une taille détectable a permis d'évaluer les valeurs de l'énergie spécifique de surface, γ^s , et de l'énergie de lisière, κ , en l'absence de polysaccharide et en présence de RG-I et de RG-II₂. Les faibles valeurs de γ^s et de la constante cinétique de la nucléation obtenues lors des expériences sans polysaccharide mettent en lumière le caractère hétérogène de la nucléation du KHT. Un modèle récent de temps d'induction en présence d'additif a été utilisé pour modéliser avec succès les courbes de temps d'induction en fonction de la concentration en RG-I ou en RG-II₂. Il est basé sur l'hypothèse que les molécules d'additif se comportent comme des centres de nucléation hétérogène supplémentaires. Il a permis de mieux comprendre les effets de ces deux polysaccharides sur la nucléation et la croissance. Ainsi, RG-I a un effet négligeable sur la nucléation du KHT à l'inverse de RG-II₂. Par contre, RG-I a un effet inhibiteur sur la croissance du KHT beaucoup plus marqué que RG-II₂. Ces résultats sont confirmés par les valeurs des taux de recouvrement des cristaux de KHT par les molécules de RG-I et RG-II₂.

Nous avons en outre testé l'effet de la carboxyméthylcellulose (CMC) et de mannoprotéines extraites d'écorces de levure (MPlev et MPlev-A). Ces polysaccharides ont un effet inhibiteur sur la cristallisation du KHT très supérieur à celui des polysaccharides naturels du vin. La CMC confirme sa "réputation" d'inhibiteur très puissant, tandis que les MPlev se comportent comme des inhibiteurs moyennement intéressants ne permettant pas une utilisation industrielle : plus la sursaturation est importante, plus la concentration nécessaire à une inhibition efficace de la cristallisation du KHT augmente et devient rédhibitoire.

Pour conclure, on peut dire que les polysaccharides naturels du vin ne sont pas assez efficaces pour donner lieu à une utilisation industrielle dans les traitements de stabilisation des vins. Une conclusion similaire est avancée pour les MPlev-A tandis que l'efficacité de la CMC mériterait que l'on s'intéresse à sa légalisation en œnologie.

La troisième partie de notre travail a consisté à étudier la morphologie de cristaux de bitartrate de potassium en solution hydroalcoolique, en l'absence de polysaccharide et en présence de CMC, de RG-I ou de MPlev-A. Les cristaux ayant grossi en l'absence de polysaccharide montrent le plus grand nombre de faces. En particulier, nous avons mis en évidence avec certitude l'existence de la face (1 3 0) alors que la littérature fait état d'une face (1 1 0) que nous n'avons pas observée. La présence des polysaccharides modifie le faciès des cristaux de KHT, ne faisant apparaître aucune nouvelle face mais faisant disparaître certaines faces. L'effet est spécifique à chaque polysaccharide. L'effet global est l'aplatissement des cristaux selon le plan xy qui se traduit par une prédominance de la face (0 1 0). Les mécanismes d'interaction entre les polysaccharides et les faces cristallines du KHT sont délicats à élucider.

Essayons pour finir de porter un regard critique sur cette étude et de dégager quelques perspectives pour un éventuel prolongement.

L'étude sur la complexation des ions potassium et bitartrate peut être poursuivie par des études sur la formation de complexes en solution hydroalcoolique entre le potassium et les anions d'autres acides présents dans les vins afin d'affiner le calcul de la sursaturation. Expérimentalement, il nous paraît nécessaire d'utiliser une électrode sélective au potassium en association avec une électrode sélective à l'anion considéré. Ce type d'électrode est hélas rarement disponible pour les anions des acides carboxyliques présents dans les vins. On obtiendrait alors des résultats de coefficients d'activité moyens qui sont beaucoup plus faciles à manipuler que le coefficient d'activité ionique du potassium que nous avons mesuré.

Le dispositif utilisé pour mesurer le temps d'induction est tout à fait satisfaisant. Il est aussi intéressant de rechercher d'autres additifs capables d'inhiber la cristallisation du KHT. La connaissance de la conformation des additifs en solution permettrait d'appréhender les mécanismes d'interaction des additifs avec les faces cristallines du KHT et de prédire les effets sur la croissance des cristaux. Ce travail nécessite l'utilisation d'un logiciel de modélisation moléculaire. On peut aussi envisager de rechercher un inhibiteur parmi les molécules chimiques dérivées de l'acide tartrique dont on peut supposer que le pouvoir inhibiteur et le mécanisme d'inhibition seraient semblables à ceux de l'acide métatartrique.

BIBLIOGRAPHIE

- ABGUEGUEN O. et R.B. BOULTON, "The crystallization kinetics of calcium tartrate from model solutions and wines", *Am. J. Enol. Vitic.*, **44** (1), 65-75, 1993
- ABOU-KHATER N., "Abaques de tenue au froid des vins de bourgogne par l'ISTmètre et le THKMETRE et influence des mannoprotéines pariétales de levures et de l'acide métatartrique sur la stabilité des vins", Mémoire de Diplôme National d'Œnologue, juin 1993, 1993
- ALBERSHEIM P., D.J. NEVINS, P.D. ENGLISH et A. KARR, "A method for the analysis of sugars in plant cell wall polysaccharides by gas-liquid chromatography", *Carbohydr. Res.*, **5**, 340-5, 1967
- BALAKIAN S. et H.W. BERG, "The role of polyphenols in the behavior of potassium bitartrate in red wines", *Am. J. Enol. Vitic.*, **19** (2), 91-100, 1968
- BALLOU C.E., "Yeast cell wall and cell surface", dans *The Molecular Biology of the Yeast Saccharomyces*, édité par J.N. STRATHERN, E.W. JONES et J.R. BROACH, Cold Spring Harbour, New York, 335-60, 1982
- BARD A.J. et L.R. FAULKNER, "*Electrochimie, Principes, Méthodes et Applications*", traduction de l'ouvrage *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications* J. Wiley & Sons Inc Publishers, éditions MASSON, Paris, 1980, 1983
- BATES R.G. et R.G. CANNAN, "Resolution of the dissociation constants of D-tartaric acid from 0° to 50°C", *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, **47** (5), 343-347, 1951
- BATES R.G., A.G. DICKSON, M. GRATZI, A. HRABECZY-PALL, E. LINDNER et E. PUNGOR, "Determination of mean activity coefficients with ion-selective electrodes", *Anal. Chem.*, **55**, 1275-1280, 1983
- BELLEVILLE M.P., J.M. BRILLOUET, B. TARODO DE LA FUENTE, L. SAULNIER et M. MOUTOUNET, "Differential roles of red wine colloids in the fouling of a cross-flow microfiltration alumina membrane", *Vitic. Enol. Sci.*, **46**, 100-7, 1991

- BELLEVILLE M.P., P. WILLIAMS et J.M. BRILLOUET, "A linear arabinan from a red wine", *Phytochemistry*, **33** (1), 227-229, 1993
- BERG H.W. et R.M. KEEFER, "Analytical determination of tartrate stability in wine. I. Potassium bitartrate", *Am. J. Enol. Vitic.*, **9** (4), 180-199, 1958
- BERG H.W. et R.M. KEEFER, "Analytical determination of tartrate stability in wine. II. Calcium tartrate", *Am. J. Enol. Vitic.*, **10**, 105-109, 1959
- BERG H.W. et M. AKIYOSHI, "The utility of potassium bitartrate concentration product values in wine processing", *Am. J. Enol. Vitic.*, **22** (3), 127-134, 1971
- BERGLUND K.A. et M.A. LARSON, "Growth of contact nuclei of citric acid monohydrate", *A.I.Ch.E. Symp. Ser.*, **215** (78), 9-13, 1982
- BERTRAND G.L., W.R. CAROLL et E.M. FOLTYN, "Tartrate stability of wines. I. Potassium complexes with pigments, sulfate and tartrate ions", *Am. J. Enol. Vitic.*, **29** (1), 25-29, 1978
- BLIZNAKOV G., "Sur le mécanisme de l'action des additifs adsorbants sur la croissance cristalline", dans *Adsorption et Croissance Cristalline*, Nancy 1965, Editions du CNRS, Paris, 291-299, 1965
- BLOUIN J., G. GUIMBERTEAU et P. AUDOUIT, "Prévention des précipitations tartriques dans les vins par le procédé contact", *Connaissance de la Vigne et du Vin*, **2**, 149-169, 1979
- BLUMENKRANTZ N. et G. ASBOE-HANSEN, "New method for quantitative determination of uronic acids", *Anal. Biochem.*, **54**, 484-9, 1973
- BOISTELLE R. et J.P. ASTIER, "Crystallization mechanisms in solution", *J. Cryst. Growth*, **90**, 14-30, 1988
- BOTSARIS G.D. et G. SUTWALA, "Nuclei breeding in the presence of impurity", dans *A.I.Ch.E. Symp. Ser.*, **153** (72), 7-14, 1976
- BOTSARIS G.D., "Effect of impurities in crystallization processes", dans *Industrial Crystallization, 8th Symposium in Budapest, 1981*, eds: JANCIC S.J. et E.J. DE JONG, Amsterdam : North Holland Publishing Company, 109-116, 1982
- BRILLOUET J.M., L. SAULNIER et M. MOUTOUNET, "Structure des polysaccharides du raisin et de la levure et de leur devenir dans le procédé de microfiltration tangentielle du vin", *Bulletin de l'O.I.V.*, **699-700**, 339-361, 1989

- BRILLOUET J.M., M. MOUNTOUNET et J.L. ESCUDIER, "Fate of yeast and grape pectic polysaccharides of a young red wine in the cross-flow microfiltration process", *Vitis*, **28**, 49-63, 1989
- BRUGIRARD A. et J. ROCHARD, "*Aspects Pratiques des Traitements Thermiques des Vins*", Collection Avenir Œnologie, Edition Bourgogne Publication SARL, Chaintré, 74-105, 1991
- BRUGIRARD A., "Filtration stérile et précipitations des sels tartriques", *Revue Française d'Œnologie*, **79** (1), 49-59, 1979
- BURTON J.J., "Nucleation theory", dans *Statistical Mechanics, part A: Equilibrium Techniques*, édité par B.J. BERNE, PLENUM PRESS, New York, 195-234, 1977
- BUSCHMANN J. et P. LUGER, "Structure of potassium hydrogen + tartrate", *Acta Cryst.*, **C41**, 206-208, 1985
- CANNAN R.K. et A. KIBRICK, "Formation of complexes between carboxylic anions and divalent cations", *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 2314-2320, 1938
- CARDWELL T.J., R.W. CATTRALL, R.I. MRZLJAK, T. SWEENEY, L.M. ROBINS et G.R. SCOLLARY, "Determination of ionized and total calcium in white wine using a calcium ion-selective electrode", *Electroanalysis*, **3**, 573-576, 1991
- CARLES P., "*Les Dérivés Tartriques du Vin*", Feret & Fils, Bordeaux, 60 p., 1892
- CHERNOV A.A., "Some aspects of the theory on crystal growth forms in the presence of impurities", dans *Adsorption et Croissance Crystalline, Nancy 1965*, Editions du CNRS, Paris, 265-281, 1965
- CHIANG P. et M.D. DONOHUE, "A kinetic approach to crystallization from ionic solution. I. Crystal growth", *Journal of Colloids and Interface Science*, **122** (1), 230-250, 1988
- CHIANG P., M.D. DONOHUE et J.L. KATZ, "A Kinetic approach to crystallization from ionic solution. II Crystal nucleation", *Journal of Colloids and Interface Science*, **122** (1), 251-265, 1988
- CLARK J.P., K.C. FUGELSANG et B.H. GUMP, "Factors affecting induced calcium tartrate precipitation from wine", *Am. J. Enol. Vitic.*, **39** (2), 155-161, 1988
- CLARKE A.E., R.L. ANDERSON et B.A. STONE, "Form and function of arabinogalactans and arabinogalactan-proteins", *Biochemistry*, **18**, 521-40, 1979

- CLONTZ N.A. et W.L. MCCABE, "Contact nucleation of magnesium sulfate heptahydrate", *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, **110** (67), 6-17, 1971
- CLUTTON D.W., "Tartrate in wines - A review", *Process Biochemistry*, 25-28, 1974
- COHEN M.D., R.C. FLAGA et J.H. SEINFELD, *J. Phys. Chem.*, **91**, 4583, 1987, cité dans la référence : POLAK et SANGWAL (1996)
- CORREA-GOROSPE I., M.C. POLO, E. RODRIGUEZ-BADIOLA et R. RODRIGUEZ-CLEMENTE, "Composition of tartrate precipitates in white wines used for making spanish sparkling wine", *Food chemistry*, **41**, 69-79, 1991
- CORREA-GOROSPE I., M.C. POLO et T. HERNANDEZ, "Characterization of the proteic and the phenolic fraction in tartaric sediments from wines", *Food chemistry*, **41**, 135-146, 1991
- CORREA-GOROSPE I et R RODRIGUEZ-CLEMENTE, "Estudio de la influencia de la sobresaturation en la precipitation del bitartrato potasico ($\text{KHT C}_4\text{H}_5\text{O}_6\text{K}$)" *Anales de quimica de la real Sociedad Española de Quimica*, **87** (4), 435-438, 1991
- DANIELE P.G., C. RIGANO et S. SAMMARTANO, "The formation of proton and alkali metal complexes with ligands of biological interest in aqueous solution. Thermodynamics of Li^+ , Na^+ and K^+ - Dicarboxylate complex formation", *Thermochimica Acta*, **62**, 101-112, 1983
- DAVEY R.J., "The effect of impurity adsorption on the kinetics of crystal growth from solution", *Journal of Crystal Growth*, **34**, 109-119, 1976
- DE JONG E.J., "Nucleation - a Review", dans *Industrial Crystallization, 7th Symposium in Warsaw, 1978*, eds: JANCIC S.J. et E.J. DE JONG, Amsterdam: North Holland Publishing Company, 3-17, 1979
- DECROOCQ D., "La constante diélectrique statique des mélanges liquides", *Bull. Soc. Chim.*, janvier, 127-136, 1964
- DEMO P. et Z. KOZISEK, "Analytical calculation of time lag of homogeneous nucleation", *Philosophical Magazine B*, **70** (1), 49-57 1994
- DEMO P. et Z. KOZISEK, "Homogeneous nucleation process: analytical approach", *Phys. Rev. B*, **48** (6), 3620-3625 1993

- DENBIGH K., "The Principles of Chemical Equilibrium, with Applications in Chemistry and Chemical Engineering", 4^{ème} Ed., Edition Cambridge University Press, Cambridge, 494 p., 1981
- DENK E.G. et G.D. BOTSARIS, "Fundamental studies in secondary nucleation from solution", *J. Cryst. Growth*, **13-14**, 493-499, 1972-a
- DENK E.G. et G.D. BOTSARIS, "Mechanism of contact nucleation", *J. Cryst. Growth*, **15**, 57-60, 1972-b
- DOCO T. et J.M. BRILLOUET, "Isolation and characterization of a rhamnogalacturonan II from red wine", *Carbohydrate Research*, **243**, 333-343, 1993
- DOCO T., M. LECAS, P. PELLERIN, J.M. BRILLOUET et M. MOUTOUNET, "Les polysaccharides pectiques de la pulpe et de la pellicule de raisin. Quel devenir pendant la phase pré-fermentaire ?", *Revue Française d'Œnologie*, **153**, 16-23, 1995
- DUNNING W.J., "General and theoretical introduction", dans *Nucleation*, édité par A.C. ZETTEMAYER, Editions M. DEKKER INC., New York, 1-67, 1969
- DUNSFORD P. et R.B. BOULTON, "The kinetics of potassium bitartrate crystallisation from table wines. I. Effect of particle size, particle surface area and agitation", *Am. J. Enol. Vitic.*, **32** (2), 100-105, 1981-a
- DUNSFORD P. et R.B. BOULTON, "The kinetics of potassium bitartrate crystallization from table wines. II. Effect of temperature and cultivar", *Am. J. Enol. Vitic.*, **32** (2), 106-110, 1981-b
- ESCUDIER J.L., M. MOUTOUNET et P. BERNARD, "Influence de l'ultrafiltration sur la cinétique de cristallisation du bitartrate de potassium des vins", *Revue Française d'Œnologie - cahier scientifique*, **108**, 52-57, 1987
- ESCUDIER J.L. et M. MOUTOUNET, "Filtration tangentielle et stabilisation tartrique des vins", *Revue Française d'Œnologie*, **109**, 44-50, 1987-
- FAVAREL J.L., "Mesure de la stabilité tartrique pour optimiser les traitements", *Viti*, **150**, 79-81, 1991
- FRANKS F. et D.J.G. IVES, "The structural properties of alcohol-water mixtures", *Quart. Rev. London*, **20** (1), 1-44, 1966

- GAILLARD M., B. RATSIMBA et J.L. FAVAREL, "Stabilité tartrique des vins. Comparaison de différents tests - Mesure de l'influence des polyphénols", *Revue Française d'Œnologie - cahier scientifique*, **123**, 7-13, 1990
- GARCIA-RUIZ J.M., R. ALCANTARA et J. MARTIN, "Evaluation of wine stability to potassium hydrogen tartrate precipitation", *Am. J. Enol. Vitic.*, **42** (4), 336-340, 1991
- GARSIDE J., "The concept of effectiveness factors in crystal growth", *Chemical Engineering Science*, **26**, 1425-1431, 1971
- GARSIDE J. et M.A. LARSON, "Direct observation of secondary nuclei production", *J. Cryst. Growth*, **43**, 694-704, 1978
- GARSIDE J. et S.J. JANCIC, "Measurements and scale-up of secondary nucleation kinetics for the potash alum-water system", *A.I.Ch.E. Journal*, **25** (6), 948-958, 1979
- GARSIDE J., I.T. RUSLI et M.A. LARSON, "Origin and size distribution of secondary nuclei", *A.I.Ch.E. Journal*, **25** (1), 57-64, 1979
- GARSIDE J. et N.S. TAVARE, "Non-isothermal effectiveness factors for crystal growth", *Chemical Engineering Science*, **36**, 863-866, 1981
- GRIGNARD V., G. DUPONT et R. LOCQUIN, "*Traité de Chimie Organique*", Tome XI, fascicule I, Edition Masson & Cie, Paris, 1945
- HARRIS P.J., R.J. HENRY, A.B. BLAKENEY et B.A. STONE, "An improved procedure for the methylation analysis of oligosaccharides and polysaccharides", *Carbohydr. Res.*, **127**, 59-73, 1984
- HARVIE C.E., N. MOLLER et J.H. WEARE, "The prediction of mineral solubilities in natural waters: the Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO₄-HCO₃-CO₃-CO₂-H₂O system to high ionic strength at 25°C", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **48**, 723-751, 1984
- HIQUILY N., N. GABAS et C. LAGUERIE, "On the interpretation of the metastable zone width in relation with crystallization kinetics", *Chem. Eng. Symp. Ser. of Japan*, **18**, 160-165, 1988
- KASHCHIEV D., D. VERDOES et G.M. VAN ROSMALEN, "Induction time and metastability in new phase formation", *J. Cryst. Growth*, **110**, 373-380, 1991

- KEREICHUK A.S. et N.V. MOKHNATOVA, "Investigation of complex formation by calcium ions with anions of dicarboxylic acids with the aid of a calcium specific film electrode", *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, **21** (5), 651-652, 1976 translated from *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, **21**, 1195-1198, 1976
- KIM H.T. et W.J. FREDERICK, Jr, "Evaluation of Pitzer ion interaction parameters of aqueous electrolytes at 25°C. 1. Single salts parameters", *J. Chem. Eng. Data*, **33**, 177-184, 1988
- KOH D.S.P., K.H. KHOO et C.Y. CHAN, "The application of the Pitzer equations to 1-1 electrolytes in mixed solvents", *J. Sol. Chem.*, **14** (9), 635-651, 1985
- LAGUERIE C., B. RATSIMBA et C. FRANCES, "Effect of impurity on crystal growth", dans *"Proceeding of the congress BIWIC"*, à Brême le 12 sept. 1990, édité par J. ULRICH, 10-17, 1990
- LARSON M.A. et L.L. BENDIG, "Nuclei generation from repetitive contacting", *A.I.Ch.E. Symp. Ser.*, **153** (72), 21-27, 1976
- LARSON M.A. et J. GARSIDE, "Solute clustering and interfacial tension", *J. Cryst. Growth*, **76**, 88-92, 1986-a
- LARSON M.A. et J. GARSIDE, "Solute clustering in supersaturated solutions", *Chem. Eng. Sci.*, **41** (5), 1285-1289, 1986-b
- LARSON M.A., "Solute clustering and secondary nucleation", dans *Advances in Industrial Crystallization 1990*, édité par J. GARSIDE, R.J. DAVEY et A.G. JONES, Edition Butterworth-Heinemann Ltd, Oxford, 20-30, 1991
- LEWIS G.N. et M. RANDALL, *"Thermodynamics"*, 2^{ème} Edition, revised by PITZER K.S. et L. BREWER, Edition McGRAW-HILL Book Company, New York, 1961
- LOBO V.M.M., *"Handbook of Electrolyte Solutions"*, Elsevier, Amsterdam, 1989
- LOTHE J et G.M. POUND, "Statistical mechanics of nucleation", dans *Nucleation*, édité par A.C. ZETTMAYER, Editions M. DEKKER INC., New York, 109-149, 1969
- LOWRY O.H., N.J. ROSEBROUGH, A.L. FARR et R.J. RANDALL, "Protein measurement with the folin-phenol reagent", *J. Biol. Chem.*, **193**, 265-75, 1951
- LUBBERS S., "Caractérisation de macromolécules d'origine levurienne du vin. Etude des interactions avec des substances d'arôme. Application à la stabilisation tartrique", thèse de doctorat de l'Université de Bourgogne, Dijon, 1993

- LUBBERS S., B. LEGER, C. CHARPENTIER et M. FEUILLAT, "Effet colloïdes protecteurs d'extraits de paroi de levures sur la stabilité tartrique d'une solution hydroalcoolique modèle", *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*, 27 (1), 13-22, 1993
- LUBBERS S., C. CHARPENTIER, M. FEUILLAT et A. VOILEY, "Influence of yeast walls on the behavior of aroma compounds in a model wine", *Am. J. Enol. Vitic.*, 45 (1), 29-33, 1994
- MARSH G.L. et M.A. JOSLYN, "Precipitation rate of cream of tartar from wines. Effect of temperature", *Ind. Eng. Chem.*, 27 (11), 1252-1257, 1935
- MAUJEAN A., L. SAUSY et D. VALLEE, "Détermination de la sursaturation en bitartrate de potassium d'un vin. Quantification des effets colloïdes protecteurs", *Revue Française d'Œnologie - cahier scientifique*, 100 (4), 39-49, 1985
- MAUJEAN A., D. VALLEE et L. SAUSY, "Influence de la granulométrie des cristaux de tartres de contact et des traitements et collages sur la cinétique de cristallisation du bitartrate de potassium dans les vins blancs", *Revue Française d'Œnologie - cahier scientifique*, 104 (3), 34-41, 1986
- MCKINNON A.J., G.R. SCOLLARY, D.H. SOLOMON et P.J. WILLIAMS, "The influence of wine components on calcium tartrate precipitation", 44th Annual Meeting of the American Society for Œnology and Viticulture, Sacramento, CA, 1993, "Factors Affecting Calcium Tartrate Precipitation", 1992
- MCKINNON A.J., G.R. SCOLLARY, D.H. SOLOMON et P.J. WILLIAMS, "The mechanism of precipitation of calcium L+-tartrate in a model wine solution", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 82, 225-235, 1994
- MCKINNON A.J., G.R. SCOLLARY, D.H. SOLOMON et P.J. WILLIAMS, "The influence of wine components on the spontaneous precipitation of calcium L(+) tartrate in a model solution" *Am. J. Enol. Vitic.*, 46 (4), 505-517, 1995
- MEKHULZA N., "Les colloïdes du vin", *Bull. O.I.V.*, 552, 120-127, 1977
- MERSMANN A., "Calculation of interfacial tension", *J. Cryst. Growth*, 102, 841-847, 1990
- MOINE V. et D. DUBOURDIEU, 1995, "Mise au point d'une préparation industrielle extraite de la levure, améliorant la stabilité protéique et inhibant les précipitations tartriques", *Proceeding du V^e Symposium International d'Œnologie "Actualités œnologiques 95"*,

- MOUTOUNET M., J.L. ESCUDIER et P. COTTEREAU, "L'électrodialyse, un nouveau procédé de stabilisation", *Viti*, **150**, 82-84, 1991
- MOUTOUNET M., J.L. ESCUDIER, B. SAINT PIERRE, "L'électrodialyse, Adaptation à la Stabilisation Tartrique des Vins", dans *Les Acquisitions Récentes dans les Traitements Physiques du Vin*, DONECHE B. ed., Lavoisier, Paris, 103-115, 1994
- MÜLLER-SPATH H., "Un nouveau procédé de prévention des précipitations de bitartrate de potassium: le procédé contact", *Ann. Technol. Agric.*, **27** (1), 333-334, 1977
- MULLIN J.W. et C.LECI, "Evidence of molecular cluster formation in supersaturated solutions of citric acid", *Phil. Mag.*, **19**, 1075-1077, 1969
- MULLIN J.W. et O. SÖHNEL, "Expression of supersaturation in crystallization studies", *Chemical Engineering Science*, **32** (7), pp.683-686, 1977
- MULLIN J.W., "Crystallisation", 3rd edition, Edition Butterworth-Heinemann Ltd, Oxford, 527 p., 1993
- MYERSON A.S. et P.Y. LO, "Diffusion and cluster formation in supersaturated solutions", *J. Cryst. Growth*, **99**, 1048-1052, 1990
- MUTAFTSCHIEV B., "Nucleation theory", dans *Handbook of Crystal Growth, Vol. 1*, édité par D.T.J. HURLE, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 188-247, 1993
- NIELSEN A.E., "Kinetics of precipitation", Pergamon Press, Oxford, 1964
- NIELSEN A.E., "Nucleation and growth of crystals at high supersaturation", *Kristall und Technik*, **4**, 17-38, 1969
- NIELSEN A.E., "Kinetics of crystal growth during precipitation of a binary electrolyte", dans *Industrial Crystallization, 7th Symposium in Warsaw, 1978*, eds: JANCIC S.J. et E.J. DE JONG, Amsterdam: North Holland Publishing Company, 159-168, 1979
- NIELSEN A.E., "Theory of electrolyte crystal growth", dans *Industrial Crystallization, 8th Symposium in Budapest, 1981*, eds: JANCIC S.J. et E.J. DE JONG, Amsterdam: North Holland Publishing Company, 35-44, 1982
- NYVLT J., "Likely grounds of the thermal history of solutions", dans *Industrial Crystallization, 9th Symposium in The Hague, 1984*, eds: JANCIC S.J. et E.J. DE JONG, Edition Elsevier, Amsterdam, 9-13, 1984

- NYVLT J., O. SÖHNEL, M. MATUCHOVA et M. BROUL, "The kinetics of industrial crystallization", Akademia, Prague, 1985
- NYVLT J. et J. ULRICH, "Admixures in Crystallization", VCH, Weinheim, 1995
- O'NEILL M., P. ALBERSHEIM et A. DARVILL, "The pectic polysaccharides of primary cell walls", *Methods in Plant Biochemistry*, **2**, 415-441, 1990
- PELLERIN P. et J.M. BRILLOUET, "Study of red wine polysaccharides fractionned by ion-exchange chromatography", *Vitic. Enol. Science*, **47**, 153-158, 1992
- PELLERIN P., E. WATERS et J.M. BRILLOUET, "Characterization of two arabinogalactan-proteins from red wine", *Carbohydrate Polymers*, **22**, 187-192, 1993
- PELLERIN P., S. VIDAL, P. WILLIAMS et J.M. BRILLOUET, "Characterization of five type II arabinogalactan-protein fractions from red wines of increasing uronic acid content", *Carbohydrate Research*, **277**, 135-143, 1995
- PELLERIN P., T. DOCO, S. VIDAL, P. WILLIAMS, J.M. BRILLOUET et M.A. O'NEIL, "Structural characterization of red wine rhamnogalacturonan II", *Carbohydrate Research*, à paraître, 1996
- PERRY R.C. et DON GREEN, "Perry's Chemical Engineers Handbook", 6^{ème} édition, MacGraw-Hill Company, 1990
- PEYNAUD E. et G. GUIMBERTEAU, "Recherches sur la constitution et l'efficacité anticristallisante de l'acide métatartrique", *Indus. Agric. Alim.*, **2**, 131-135 et 413-418, 1961
- PEYNAUD E., "Connaissance de la Vigne et du Vin", Collection DUNOD, Edition Bordas, Paris, 340 p., 1981
- PITZER K.S., "Activity Coefficients in Electrolyte Solutions", CRC Press, Boca Raton, 545 p., 1991
- PITZER K.S., R.N. ROY et L.F. SILVESTER, "Thermodynamics of electrolyte. 7. Sulfuric acid", *J. Am. Chem. SOC.*, **99**, 4930-4936, 1977
- POLAK W. et SANGWAL K., "Modelling the formation of solute clusters in aqueous solutions of ionic salts", *J. Cryst. Growth*, **152**, 182-190 1995

- POLAK W. et SANGWAL K., "Theoretical estimation of solvation parameters and interfacial tension of clusters of potassium halides in aqueous solutions", *J. Cryst. Growth*, **160**, 154-161 1996
- POSTEL W., "La solubilité et la cinétique de cristallisation du tartrate de calcium dans le vin", *La Journée Vinicole*, **16688**, 2-10, 1984
- PUVANESARAJAH V., A.G. DARVILL et P. ALBERSHEIM, "Structural characterization of two oligosaccharide fragments formed by selective cleavage of rhamnogalacturonan II: evidence for the anomeric configuration and attachment sites of apiose and 3-deoxy-2-heptulosaric acid", *Carbohydr. Res.*, **218**, 211-22, 1991
- RANDOLPH A.D. et M.A. LARSON, "*Theory of Particulate Processes*", 2nd édition, Academic Press Inc., San Diego, 367 p., 1988
- RATSIMBA B. et M. GAILLARD, "Détermination de la stabilité des vins par le repérage de leur température de saturation", *Revue Française d'Œnologie - cahier scientifique*, **114**, 43-48, 1988
- RATSIMBA B., "Cristallisation du bitartrate de potassium à partir de solutions hydroalcooliques - Extension des résultats à l'œnologie", thèse de doctorat de l'INP, Toulouse n°177, 1990
- REID R.C., J.M. PRAUZNITZ et D.E. POLING, "*The Properties of Gases and Liquids*", 4^{ème} édition, McGraw Hill, 1987
- RENON H., "Electrolyte solutions", *Fluid Phase Equilibria*, **30**, 181-195, 1986
- RHEIN O. et F. NERADT, "Tartrate stabilization by the contact process", *Am. J. Enol. Vitic.*, **30** (4), 265-271, 1979
- RHEIN O.H., "Weinstabilisierung auf natürlichen Wege der Umweg von der Kühlung bis zum Kontaktverfahren", *Die Weinwirtschaft*, **19**, 515-522, 1977
- RIBEREAU-GAYON J., E. PEYNAUD, P. SUDRAUD et P. RIBEREAU-GAYON "*Science et techniques du vin*", 4 tomes, Dunod éd., Paris, 1976-1977
- ROBINSON R.A. et STOKES R.H., "*Electrolyte Solution*", 2^{ème} édition, révisée en 1970, Butterworth & Co, London, 571 p., 1959

- RODRIGUEZ-CLEMENTE R. et I. CORREA-GOROSPE, "Structural, morphological and kinetic aspects of potassium hydrogen tartrate precipitation from wines and ethanolic solutions", *Am. J. Enol. Vitic.*, **39** (2), 169-178, 1988
- RODRIGUEZ-CLEMENTE R., I. CORREA-GOROSPE et J.J. DE CASTRO, "A new method for the stabilization of wines with respect to the potassium bitartrate precipitation", *Am. J. Enol. Vitic.*, **41** (1), 16-20, 1990
- RUSLI I.T., G.L. SCHRADER et M.A. LARSON, "Raman spectroscopic study of NaNO_3 solution system-solute clustering in supersaturated solutions", *J. Cryst. Growth*, **97**, 345, 1989
- SANGWAL K. et R. RODRIGUEZ-CLEMENTE, "*Surface Morphology of Crystalline Solids*", Trans Tech Publications Ltd, Switzerland, 405 p., 1991
- SANGWAL K. et S. VEINTEMILLAS-VERDAGUER, "Some observations of growth hillocks and growth layers on potassium hydrogen tartrate crystals", *Cryst. Res. Technol.*, **29** (5), 639-645, 1994
- SAULNIER L., T. MERCEREAU et F. VEZINHET, "Mannoproteins from flocculating and non-flocculating *Saccharomyces cerevisiae* yeasts", *J. Sci. Food Agric.*, **54** (2), 275-86, 1991
- SAULNIER L., J.M. BRILLOUET, M. MOUTOUNET, C. HERVE-du-PENHOAT et V. MICHON, "New investigations of the structure of grape arabinogalactan-protein", *Carbohydrate Research*, **224**, 219-235, 1992
- SCHUBERT J. et A. LINDENBAUM, "Stability of alkaline earth-organic acid complexes measured by ion-exchange", *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3529-3532, 1952
- SCOLLARY G.R., "Some aspects of calcium chemistry in wine", *The Australian Grapegrower and Winemaker*, 316, 30-33, 1990
- SÖHNEL O. et J.W. MULLIN, "Expression of supersaturation for systems containing hydrates, partially dissociated electrolytes and mixtures of electrolytes", *Chemical Engineering Science*, **32** (7), 683-686, 1977
- SÖHNEL O. et J.W. MULLIN, "Precipitation of calcium carbonate", *J. Cryst. Growth*, **60**, 239-250, 1982
- SÖHNEL O., "Metastable Zone of Solutions", *Chem. Eng. Res. Des.*, **61**, 186-190, mai 1983
- SÖHNEL O. et J.W. MULLIN, "Interpretation of crystallization induction periods", *Journal of Colloid and Interface Science*, **123** (1), 43-50, 1988

- SÖHNEL O. et J. GARSIDE, "Solute clustering and nucleation", *J. Cryst. Growth*, **89**, 202-208, 1988
- SÖHNEL O. et J. GARSIDE, "*Precipitation*", Edition Butterworth-Heinemann Ltd, Oxford, 391 p., 1992
- STOKES R.H. et ROBINSON R.A., "Ionic hydration and activity in electrolyte solutions", *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1870-1878, 1948
- TANAHASHI H., H NISHINO, K. TOJO et T. NAKAI, "Nucleation and crystal growth of potassium bitartrate in model solution, white wines and red wines", dans *Industrial Crystallization, 10th Symposium, Bechne, 1987*, eds: NYVLT J et S ZACEK, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 631-634, 1989
- TANAHASHI H., H NISHINO, K. TOJO et T. NAKAI, "Nucleation and growth of potassium bitartrate in wine", *J. Chem. Eng. Japan*, 342-344, 1992
- TIMMERMANS J., "*The Physico-Chemical Constants of Binary Systems in Concentrated Solutions*", Vol. 4, Interscience Publishers, INC, New-York, 1960
- TILLER W.A., "*The Science of Crystallization: Microscopic Interfacial Phenomena*", Cambridge University Press, Cambridge, 391 p., 1991
- TOSCHEV S., A. MILCHEV et S. STOYANOV, "On some probabilistic aspects of the nucleation process", *J. Cryst. Growth*, **13-14**, 123-127, 1972
- TURNBULL D. et J.C. FISCHER, "Rate of nucleation in condensed phase", *J. Chem. Phys.*, **17**, 71-73, 1949
- TUSSEAU D. et A FENEUIL, "Stabilité tartrique des vins. Comparaison de quelques appareils de mesure", *Le Vigneron Champenois*, **4**, 7-16, 1992
- USSEGLIO-TOMASSET L. et P.D. BOSIA, "Determinazione delle costanti di dissociazione dei principali acidi del vino in soluzioni idroalcoliche di interesse enologico", *Rivisto di Viticoltura e di Enologia di Conegliano*, **31**, 380-403, 1978
- USSEGLIO-TOMASSET L., "Osservazioni su sconcertanti calcoli per valutare la stabilità dei vini nei confronti del cremotartaro", *Vini d'Italia*, **21**, 231-235, 1979
- USSEGLIO-TOMASSET L., "*Chimie Oenologique*", Technique et documentation, Lavoisier, Paris, 1989

- USSEGLIO-TOMASSET L., M. UBIGLI et L. BARBERO, "L'état de sursaturation des vins en tartrate acide de potassium", *Bulletin de l'O.I.V.*, **739-740**, 703-719, 1992
- USSEGLIO-TOMASSET L., Exposé rapporté par M. MAUJEAN, *Bull. O.I.V.*, 74^{ème} Assemblée Générale, Paris, 6-10 juin 1994, 1-11, 1994
- VAN DER HEIJDEN A., "Secondary Nucleation and Crystallization Kinetics", thèse de doctorat, Université Catholique de Nijmegen, 1992
- VAN DER LEEDEN M.C., D. VERDOES, D. KASHCHIEV et G.M. VAN ROSMALEN, "Induction time in seeded and unseeded precipitation", dans *Advances in Industrial Crystallization 1990*, édité par J. GARSIDE, R.J. DAVEY et A.G. JONES, Edition Butterworth-Heinemann Ltd, Oxford, 31-46, 1991
- VAN DER LEEDEN M.C., D. KASHCHIEV et G.M. VAN ROSMALEN, "Precipitation of barium sulfate: induction time and the effect of an additive on nucleation and growth", *Journal of Colloid and Interface Science*, **152** 2, 338-350, 1992
- VAN DER LEEDEN M.C., D. KASHCHIEV et G.M. VAN ROSMALEN, "Effect of additives on nucleation rate, crystal growth rate and induction time in precipitation", *J. Cryst. Growth*, **130**, 221-232, 1993
- VAN DER LEEDEN M.C. et G.M. VAN ROSMALEN, "Adsorption behavior of polyelectrolytes on barium sulfate crystals", *Journal of Colloid and Interface Science*, **171**, 142-149, 1995
- VEINTEMILLAS-VERDAGUER S. et R. RODRIGUEZ-CLEMENTE, "Crystal growth of potassium hydrogen tartrate from aqueous solution", *J. Cryst. Growth*, **99**, 211-216, 1990
- VERNHET A., P. PELLERIN, C. PRIEUR, J. OSZMIANSKI et M. MOUTOUNET, "Charge properties of some grape and wine polysaccharidic and polyphenolic fractions", *Am. J. Enol. Vitic.*, **47** (1), 25-30, 1996
- VILLETAZ J.C., R. AMADO et H. NEUKOM, "Structural investigation of an Arabinan from grape juice", *Carbohydrate Polymer*, **1**, 101-105, 1981
- VIOLA M.S. et G.D. BOTSARIS, "Simulation of nucleation kinetics - an application to secondary nucleation", *Chem. Eng. Science*, **34**, 993-999, 1979
- VOLMER M., *Kinetic der Phasenbildung*, Steinkopff, Leipzig, 1939
- VONNEGUT B., "Variation with temperature of the nucleation rate of supercooled tin and water drops", *Journal of Colloid Science.*, **3**, 563-569, 1948

- WALTON A.G., "Nucleation in liquids and solutions", dans *Nucleation*, édité par A.C. ZETTMAYER, Editions M. DEKKER INC., New York, 225-307, 1969
- WATERS E.J., P. PELLERIN et J.M. BRILLOUET, "A *Saccharomyces* mannoprotein that protects wine from protein haze", *Carbohydr. Polym.*, **23**, 185-91, 1993
- WATERS E.J., P. PELLERIN et J.M. BRILLOUET, "A wine arabinogalactan-protein that reduces heat-induced wine protein haze", *Biosci. Biotech. Biochem.*, **58**, 43-8, 1994
- WEAST R.C., "Handbook of Chemistry and Physics", 70^{ème} édition, Boca Raton, CRC Press, 1990
- WISEMAN W.A., "Potassium and cream of tartar", *Chemistry and Industry*, 612-617, 1955
- WU CHIN-KUANG et HSU KWANG-HSIEN, "Ionization constants of D-tartaric acid and stability constants of tartrate complexes of the alkali metal ions", *Huas Hsueh Hsueh Pao*, **29** (3), 173-180, 1963, CA **59**, 9388 f, 1963
- WUCHERPFENNIG K., H. DIETRICH, W. GOTZ et S. ROTZ, "Influence des colloïdes sur la cristallisation du tartre compte tenu de la stabilisation du tartre à l'aide de cellulose carboxylique", *La Journée Vinicole*, 5-8, 20-21 avril 1984, 1984
- WÜRDIG G., TH. MÜLLER et G. FRIEDRICH, "Méthode pour caractériser la stabilité du vin vis-à-vis du tartre par détermination de la température de saturation", *Bulletin de l'O.I.V.*, **613**, 220-229, 1982
- YANG J., et K.S. PITZER, "The application of the ion-interaction model to multicomponent 1-1 type electrolytes in mixed solvents", *J. Sol. Chem.*, **18** (3), 201-210, 1989
- YORK W.S., A.G. DARVILL, M. MCNEIL, T.T. STEVENSON et P. ALBERSHEIM, *Methods Enzymol*, **118**, 3-40, 1986
- ZEMAITIS J.F., D.M. CLARK, R. MARSHALL et N.C. SCRIVNER, "Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics : Theory & Application", Editions DIPPR, 36-56, 1986



NOMENCLATURE

a	activité	(mol.kg ⁻¹ de solvant)
a	aire projetée de la molécule	(m ²)
a_p	facteur de forme (équation (1.97))	
A_{DH}	constante (équation (1.19) p.9)	
A_N	surface de l'essaim	(m ²)
A_s	constante (équation (1.105))	
A_u	constante (équation (1.104))	
b	constante (équation (1.88))	
$b(j)$	vitesse de désintégration d'un essaim de j molécules	
B	constante (équation (1.88))	
B	constante dans l'expression de t_{ind} (équation (1.94))	
B_{2D}	constante dans l'expression de la vitesse de nucléation bidimensionnelle (équation (1.81))	
B_{DH}	constante (équation (1.21) p.9)	
C	molarité	(mol.l ⁻¹)
C_a	concentration en additif	(mol.l ⁻¹)
CaT	tartrate de calcium	
C_{DH}	constante (équation (1.20) p.9)	
CP	produit de concentration (équation (2.22))	(mol ² .l ⁻²)
C^ϕ	paramètre de PITZER (équation (1.26) p.11)	
d	diamètre moléculaire	(m)
ΔC	sursaturation absolue	(mol.l ⁻¹)
ΔC_{lim}	sursaturation limite	(mol.l ⁻¹)
e	charge de l'électron	(C)
E	force électromotrice	(V)
E^0	potentiel standard	(V)
E_j	potentiel de jonction liquide	(V)
ΔErr	écart entre les valeurs mesurées et calculées (équation (3.4))	
F	constante de Faraday (équation (1.28) p.13)	(C)
$f(j)$	vitesse de formation d'un essaim de j molécules	
g	ordre global de la croissance	
G	vitesse linéaire de croissance	(m.s ⁻¹)

ΔG	enthalpie libre totale de formation d'un essaim moléculaire	(J)
ΔG_0	enthalpie libre de formation d'un essaim moléculaire	(J)
$\Delta G_{r,t,v}$	contribution à ΔG due aux mouvements de l'essaim	(J)
ΔG_s	contribution à ΔG due à l'isolement des molécules pour former l'essaim	(J)
ΔG_S	contribution à ΔG_0 due à la formation de la surface de l'essaim	(J)
ΔG_v	contribution à ΔG_0 due à l'énergie libérée lors de l'assemblage de l'essaim	(J)
I	force ionique	(mol.kg ⁻¹ de solvant)
i	nombre de molécules d'un essaim	
i_{crit}	nombre de molécule formant un nucleus	
J	vitesse de nucléation	(s ⁻¹ .m ⁻³)
k'	rapport du périmètre du nucleus bidimensionnel sur son rayon (équation (1.81))	
$K_{a,vin}$	produit des activités du potassium et de l'ion bitartrate dans le vin (équation (2.24))	(mol ² .kg ⁻²)
K, K_d, K_i	constantes de dissociation	
k_0	constante (équation (1.112))	
k_{2D}	constante (équation (1.114))	
k_{3D}	constante (équation (1.110))	
k_a	facteur de forme de surface	
k_B	constante de Boltzmann	(J.K ⁻¹)
K_{bj}	constante (équation (1.65) p.27)	
k_g	constante (équation (1.73) p.35)	
K_G	constante (équation (1.74) p.35)	
K_{HT}	hydrogénotartrate de potassium	
k_j	constante (équation (1.70) p.30)	
K_j	facteur cinétique pré-exponentiel de l'expression de la vitesse de nucléation primaire (équation (1.61) p.25)	(s ⁻¹ .m ⁻³)
K_j'	facteur cinétique pré-exponentiel de l'expression de la vitesse de nucléation primaire (équation (1.62) p.25)	(s ⁻¹ .m ⁻³)
$K_{j,2D}$	facteur cinétique pré-exponentiel de l'expression de la vitesse de nucléation bidimensionnelle (équation (1.80))	(s ⁻¹ .m ⁻²)

$K'_{J,2D}$	facteur cinétique pré-exponentiel de l'expression de la vitesse de nucléation bidimensionnelle (équation (1.82))	$(s^{-1}.m^{-2})$
k_s	constante (équation (1.113))	
K_{ST}	produit de solubilité thermodynamique	$(mol^2.kg^{-2})$
k_v	facteur de forme de volume	
L	dimension caractéristique du cristal ou de la face	(m)
m	molalité	$(mol.kg^{-1} \text{ de solvant})$
m	nombre de directions de croissance	
M_w	masse molaire	$(kg.mol^{-1})$
N	nombre total de particules après détection des cristaux	
n	ordre de la nucléation	
$n(i)$	concentration en essais de i molécules	
N_{2D}	nombre de centres de nucléation bidimensionnelle par unité de surface	(m^{-2})
N_{3D}	nombre de centres de nucléation au sein de la solution	
N_A	nombre d'Avogadro	(mol^{-1})
N_s	nombre de molécules en surface par unité de surface	(m^{-2})
p	constante. $p = m\zeta + 1$ (équation (1.97))	
P	pression	$(Pa.s^{-1})$
PMA-PVS polyméthylacrylate-polyvinylsulfonide		
R	constante des gaz parfaits	$(J.K^{-1}.mol^{-1})$
r	dimension caractéristique d'une particule	(m)
r_{crit}	rayon critique d'un nucleus	(m)
$r_{crit,2D}$	rayon critique d'un nucleus bidimensionnel	(m)
r_{vis}	rayon du cristal détectable	(m)
S	rapport de sursaturation	
S'	rapport de sursaturation calculé sans tenir compte des complexes TH:K°	
S_1	constante (équation (1.35))	
S_2	constante (équation (1.35))	
S_{lim}	rapport de sursaturation limite	
T	température	(K)
$\dot{T}$	vitesse de refroidissement	$(K.s^{-1})$
t	temps	(s)

t_g	temps nécessaire à un nucleus pour grossir jusqu'à une taille détectable	(s)
t_{ind}	temps d'induction	(s)
t_n	temps de formation d'un nucleus stable	(s)
T_{sat}	température de saturation	(K)
t_{tr}	temps nécessaire au système pour atteindre une vitesse de nucléation et une distribution des essaims stationnaires	(s)
ΔT_{lim}	sous-refroidissement limite	(K)
V	degré d'alcool volumique	(%Vol)
V	volume de la solution	(m ³)
v	volume moléculaire	(m ³)
$\dot{v}$	vitesse d'étalement des nuclei bidimensionnels	(m.s ⁻¹)
V_N	volume de l'essaim	(m ³)
x	fraction molaire	
Y	fraction volumique	
z	charge	
Z_T	critère d'évaluation de la température de saturation (équation (2.28))	

caractères grecs

α	distance minimale d'approche du cation central hydraté (équation (1.20) p.9)	(Å)
α	phase électrochimique	
β	rapport du volume occupé par la nouvelle phase sur le volume de la solution	
β	phase électrochimique	
β_0	paramètre de PITZER (équation (1.25) p.11)	
β_1	paramètre de PITZER (équation (1.25) p.11)	
β_2	paramètre de PITZER (équation (1.25) p.11)	
χ	conductivité	(mS.cm ⁻¹)
δ	demi épaisseur entre la région où les conditions thermodynamiques sont différentes de celles de la solution et l'interface physique solution-particule	(m)
ϵ	constante diélectrique du solvant	(F.m ⁻¹)
ϵ_0	permittivité du vide	(F.m ⁻¹)
ϵ_r	constante diélectrique relative du solvant	
Φ	potentiel local	(V)

Φ	force motrice de la cristallisation	(J)
γ'	constante (équation (2.28))	
γ_i	coefficient d'activité ionique	
$\gamma_{\pm}$	coefficient d'activité moyen d'un sel	
γ^s	énergie de surface liquide-solide, aussi appelée tension interfaciale	(J.m ⁻²)
γ_{∞}^s	énergie de surface pour une surface plane	(J.m ⁻²)
κ	énergie de lisière	(J.m ⁻¹)
μ	potentiel chimique	(J)
μ_1^A	potentiel chimique standard dans l'échelle des fractions molaires	(J)
μ_i^{∇}	potentiel chimique standard dans l'échelle des molalités	(J)
$\bar{\mu}$	potentiel électrochimique	(J)
ν	nombre de molécules	
θ	angle de contact	(rad)
ρ	masse volumique	(kg.m ⁻³)
σ	degré de sursaturation	
θ_0	taux de recouvrement de la surface par les molécules d'additif (équations (1.112))	
θ_s	taux de recouvrement des macromolécules par les molécules d'additif (équations (1.113))	
ζ	constante. = 0,5 ou 1 lorsque la croissance est limitée respectivement par la diffusion et par l'étape d'intégration	

indices

+	ion positif
-	ion négatif
0	solvant
G	vitesse de croissance
hété	nucléation primaire hétérogène
homo	nucléation primaire homogène
J	vitesse de nucléation
m	échelle des molalités
s	solide
x	échelle des fractions molaires

exposants

hété	nucléation primaire hétérogène
homo	nucléation primaire homogène
*	solution saturée

ANNEXE A. PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DES SOLUTIONS HYDROALCOOLIQUES

Nous présentons dans cette annexe les corrélations permettant de calculer analytiquement la constante diélectrique relative et la masse volumique des solutions hydroalcooliques en fonction de la température, T (°C), et du degré alcoolique, V , de la solution.

I. Constante diélectrique relative

Les données expérimentales de la constante diélectrique relative sont issues des livres de TIMMERMANS (1960) et d'USSEGLIO-TOMASSET (1991). Nous les avons corrélées par l'équation suivante :

$$\epsilon_r = a_1 + a_2 T + a_3 T^2 \quad (A.1)$$

avec

$$\begin{aligned} a_1 &= 87,607 - 0,389 V - 0,00245 V^2 \\ a_2 &= -0,3937 - 0,00229 V + 5,4 \cdot 10^{-5} V^2 \\ a_3 &= 8,65 \cdot 10^{-4} + 3,16 \cdot 10^{-5} V - 4,10 \cdot 10^{-7} V^2 \end{aligned}$$

L'écart type sur ϵ_r est de 0,436 dans la plage [0 - 40°C] et [8 - 100%Vol].

II. Masse volumique

Les données expérimentales de la masse volumique sont issues de la thèse de RATSIMBA (1990) et du Handbook of Chemical Engineers (PERRY et DON GREEN, 1990). Nous les avons corrélées par l'équation suivante :

$$\rho = a_1 + a_2 T + a_3 T^2 \quad (\text{g.cm}^{-3}) \quad (A.2)$$

avec $a_1 = 0,9987 - 0,0007255 V - 0,0000131 V^2$

$$a_2 = 5,0 \cdot 10^{-6} - 0,0000356 V + 1,1454 \cdot 10^{-6} V^2$$

$$a_3 = -5,8577 \cdot 10^{-5} + 7,41 \cdot 10^{-7} V - 2,953 \cdot 10^{-8} V^2$$

L'écart type est de $0,0007248 \text{ g.cm}^{-3}$ dans la plage $[0 - 40^\circ\text{C}]$ et $[0 - 40\%\text{Vol}]$ et de $0,0003467 \text{ g.cm}^{-3}$ dans la plage $[0 - 40^\circ\text{C}]$ et $[9 - 13\%\text{Vol}]$.

ANNEXE B. CALCUL DU RAPPORT DE SURSATURATION

Nous présentons dans cette annexe l'organigramme de calcul de la sursaturation et un exemple d'application sur un vin rouge.

I. Principe

Le rapport de sursaturation du bitartrate de potassium dans une solution est défini par l'équation suivante :

$$S = \left(\frac{a_{K^+} a_{TH^-}}{K_{ST}} \right)^{1/2} = \left(\frac{m_{K^+} m_{TH^-} \gamma_{\pm, KHT}^2}{K_{ST}} \right)^{1/2} \quad (1.42)$$

Le coefficient d'activité moyen du KHT, $\gamma_{\pm, KHT}$, peut être calculé avec la loi de DEBYE-HÜCKEL ou avec les équations de PITZER. Ces deux modèles donnent des résultats équivalents dans les solutions peu concentrées. Les deux méthodes sont tributaires de la valeur de la force ionique dans la solution que l'on calcule à partir des molalités de chacune des espèces en solution (équation (1.18) p.9). Il faut résoudre le système d'équations :

- ⇒ à chaque équilibre chimique correspond une équation qui est la définition de la constante d'équilibre thermodynamique.
- ⇒ l'équation d'électroneutralité.
- ⇒ les équations de conservation de la masse.

Dans les solutions hydroalcooliques modèles et dans les autres solutions aqueuses utilisées, la composition de tous les solutés ; sauf des ions H^+ et OH^- ; est connue. On peut alors résoudre le système d'équations en cherchant la valeur de la molalité en ions H^+ qui satisfait l'équation d'électroneutralité. En sortie, on calcule le pH de la solution ainsi que la valeur de S.

Dans les vins, en revanche, la composition est loin d'être exhaustive mais le pH est toujours mesuré. Le calcul de la sursaturation se fait alors en imposant la molalité en ions H^+

par la valeur du pH. A partir de m_{H^+} on déduit les répartitions des ions issus de la dissociation des acides. Puis, on calcule le coefficient d'activité moyen de KHT à l'aide de la force ionique pour enfin obtenir la valeur du rapport de sursaturation S.

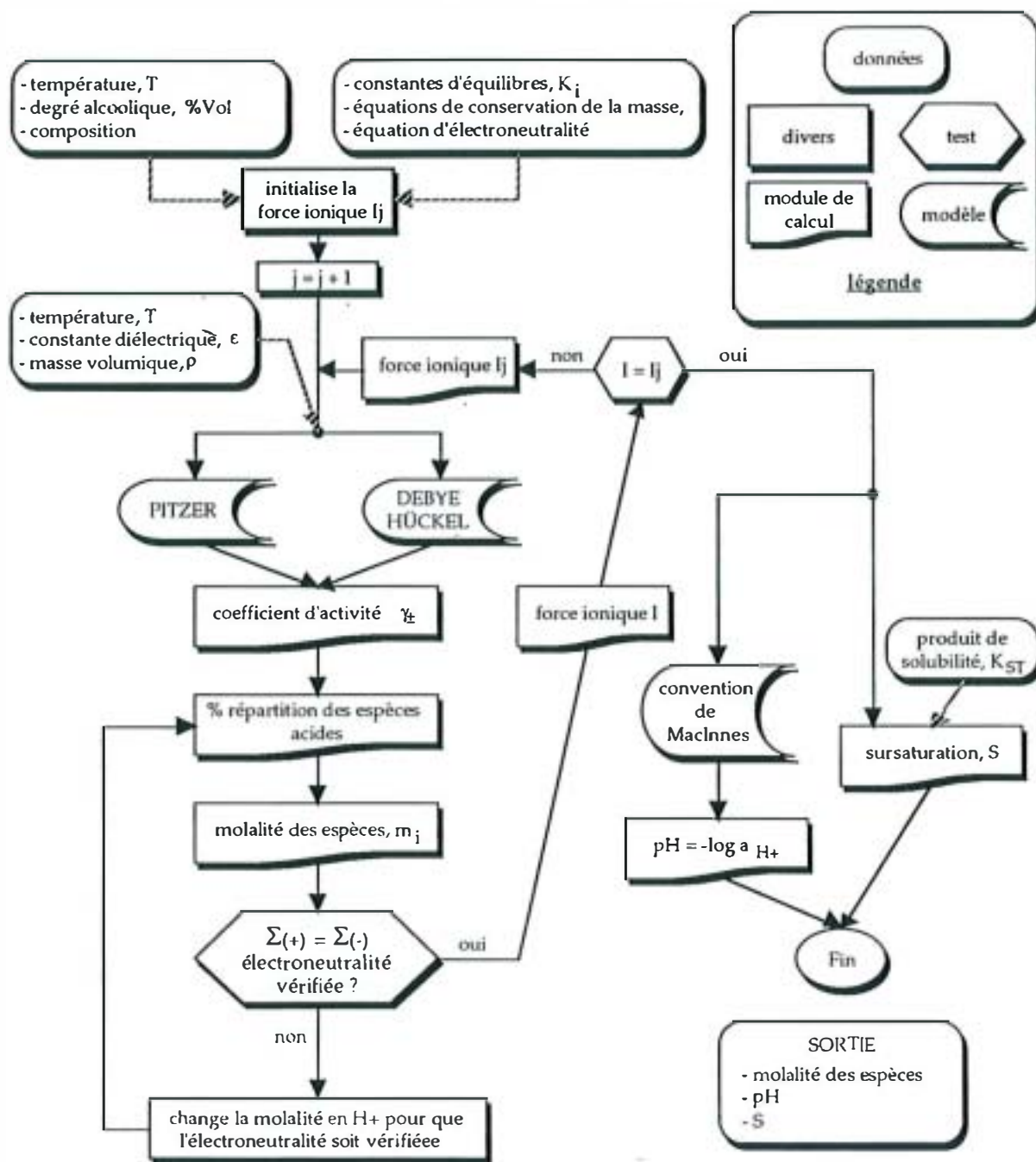


Figure B.1. - Organigramme de résolution des équilibres en solution pour calculer le pH et le rapport de sursaturation

Pour calculer S sans prendre en compte le complexe $TH:K^{\circ}$, on choisira K_{ST} donné par l'équation (2.13). Pour calculer S en tenant compte du complexe $TH:K^{\circ}$, on choisira K_{ST} donné par l'équation (3.5).

II. Exemple de calcul

Nous avons choisi un vin rouge BARBERA de 1975 (USSEGLIO-TOMASSET et BOSIA 1978) pour lequel un grand nombre d'analyses chimiques sont disponibles. Nous avons successivement calculé la sursaturation et le pH du vin avec et sans tenir compte du complexe TH:K°. Nous avons également calculé le CP_{vin} préconisé par BERG et KEEFER (1958) (équation (2.23) p.92).

données		calculs		
T = 20°C		sans tenir compte des		en tenant compte des
$\rho_{\text{vin}} = 990 \text{ kg.m}^{-3}$		complexes TH:K°		complexes TH:K°
pH = 3,15				
TAV = 10,94%Vol				
AT = 107,9 meq.l ⁻¹				
	(mg.l ⁻¹)			
ac. tartrique	3405	ρ_0	983,7 kg.m ⁻³	
ac. malique	354	ϵ_r	75,27	
ac. citrique	250	pH	3,24	3,22
ac. succinique	1190	CP_{vin} (mol ² .kg ⁻²)	2,77.10 ⁻⁴	2,09.10 ⁻⁴
ac. lactique	3035	AT (meq.l ⁻¹)	133,9	131,1
ac. gluconique	782	I (mol.kg ⁻¹)	0,048	0,045
ac.galacturonique	1217	K_{ST} (mol ² .kg ⁻²)	13,5.10 ⁻⁵	10,3.10 ⁻⁵
ac. acétique	333	S (à 20 °C)	1,16	1,15
potassium	853	S (à -4 °C)	3,23	2,81
calcium	77,3	TH:K° (mol.kg ⁻¹)	-	0,00278
magnésium	118,2	fraction d'acide		
sodium	8,7	tartrique complexé	-	12,0 %
sulfates	556,7 (comme K ₂ SO ₄)	fraction de K ⁺		
phosphates	485,8 (comme P ₂ O ₅)	complexé	-	12,5 %
chlorure	81,9			

AT = acidité totale

Ces résultats suggèrent quelques remarques :

- ρ_{vin} et ρ_0 s'utilisent respectivement pour calculer les molalités et pour calculer les coefficients d'activité.

- environ 12,5 % du potassium se trouve sous forme de molécules de TH:K°.
- la présence des complexes réduit le nombre d'ions en solution et donc modifie légèrement la force ionique.
- l'effet des complexes TH:K° sur la valeur du rapport de sursaturation est fonction du degré de sursaturation : à -4 °C, S avec et sans complexe ont des valeurs très différentes. A saturation S = 1, avec ou sans complexes, ce qui est normal puisque la saturation est repérée en réalisant des mesures de solubilités.
- la valeur du CP de Berg et Keefer est réduite de 25% lorsqu'on prend en compte le complexe TH:K°. Cela peut expliquer pourquoi la méthode consistant à comparer la valeur du CP à des valeurs établies peut donner des résultats erronés quant à la stabilité d'un vin. Le calcul de la sursaturation prédit l'instabilité d'un vin dans tous les cas.
- la valeur calculée du pH est proche de celle mesurée. L'analyse chimique est pourtant précise et presque complète (il manque le SO₂). Cela suggère l'existence d'autres complexes dans les vins, impliquant notamment des acides. Si une telle hypothèse se vérifiait, elle pourrait expliquer pourquoi l'acidité totale calculée est supérieure à celle mesurée.

ANNEXE C. PREPARATION DES POLYSACCHARIDES DES VINS

Les polysaccharides MP₀, MP₁, MP₂, AGP₀, AGP₂, AGP₃, AGP₄, RG-I, RG-II₂, RG-II₃, Mplev et Mplev-A ont été préparés par l'équipe du Professeur MOUTOUNET du Laboratoire des Polymères et des Techniques Physico-Chimiques de l'Institut des Produits de la Vigne de l'INRA de Montpellier. Des fractions homogènes de polysaccharides ont été obtenues après diverses étapes de purification d'un vin de base selon le schéma suivant.

Six cent litres de vin rouge issus de la fermentation de raisins de Carignan Noir, récoltés en 1991 à la station expérimentale INRA-Pech-Rouge, ont été concentrés par ultrafiltration (seuil de coupure de 20 kDa) en 25 litres. Les colloïdes totaux ont été précipités par addition au vin concentré de 5 volumes d'éthanol réfrigéré (4°C) (BELLEVILLE et coll., 1991). Le précipité est ensuite dissout et dialysé dans de l'eau. Le pH de la solution colloïdale exempte de sel a été ajusté à 3 unités pH avec une solution tampon d'acide citrique (concentration finale de $20 \cdot 10^{-3}$ mol.l⁻¹) puis chargé sur une colonne d'échange cationique S-Sepharose (Pharmacia, Suède). La fraction libre et presque entièrement dépigmentée représentait 97% des polysaccharides totaux du vin (sur une base d'acide sulfurique et de phénol) et a été utilisée comme source des polysaccharides du vin.

Le fractionnement complet des polysaccharides du vin a nécessité trois étapes successives de chromatographie (PELLERIN et coll., 1995) : les polysaccharides ont d'abord été fractionnés en fonction de leur densité de charge négative (VERNHET et coll., 1996) sur une colonne DEAE-Macroprep (Bio-Rad, USA) équilibrée à pH 4,6 (étape 1) puis 5,4 (étape 2), l'élution des molécules adsorbées se faisant par addition séquentielle de NaCl. Les polysaccharides ont été ensuite fractionnés en fonction de leur taille sur une colonne Sephacryl S-400-HR (Pharmacia, Suède) (étape 3). Pour finir, les mannoprotéines ont été adsorbées spécifiquement sur une colonne Concanavalin A Ultrogel (Sepracor, France) (étape 4).

Le taux de protéine a été mesuré selon la technique décrite par LOWRY et coll. (1951). Les acides uroniques ont été mesurés par la méthode du m-phénylphénol (BLUMENKRANTZ et ASBOE-HANSEN, 1973). La composition des monosaccharides neutres a été déterminée après hydrolyse acide (ALBERSHEIM et coll., 1967) par chromatographie en phase gazeuse (GC) des dérivés alditol-acétate (HARRIS et coll., 1984).

La composition des résidus glycosylés incluant les acides uroniques a été obtenue par GC-CIMS des glycosides per-O- méthyl-triméthylsilylaté (YORK et coll., 1986). Le taux de phosphore des mannoprotéines a été mesuré dans le Service Central d'Analyse du CNRS à Vernaison par Spectroscopie d'émission plasma.

Les mannoprotéines d'écorces de levures sont relarguées par les cellules au cours des différentes étapes d'élaboration du vin. On peut isoler ces composés, hors élevage du vin, à partir d'une solution d'écorces de levure. Après ébullition et centrifugation, le lyophilisat obtenu contient un ensemble de mannoprotéines sans caractéristique structurale définie (MPlev). Les mannoprotéines précipitées à l'alcool (MPlev-A) ont été fabriquées par ajout de 4 volumes d'éthanol à la solution aqueuse puis lyophilisation. Mplev est une poudre jaunâtre à l'odeur de levure prononcée tandis que MPlev-A est d'aspect blanchâtre et n'exhale presque pas d'odeur. Notons qu'il est impossible actuellement de caractériser les différences qui existent entre ces mannoprotéines et celles obtenues à partir du vin.

ANNEXE D. CHAÎNE D'ACQUISITION ET DE TRAITEMENT DES DONNÉES

Cette thèse a permis de développer un système d'acquisition original pour deux raisons : il fonctionne dans un environnement Macintosh et permet de réaliser une acquisition numérique. La majorité des systèmes d'acquisition travaille dans le domaine analogique et dans un environnement PC.

I. Schéma de montage

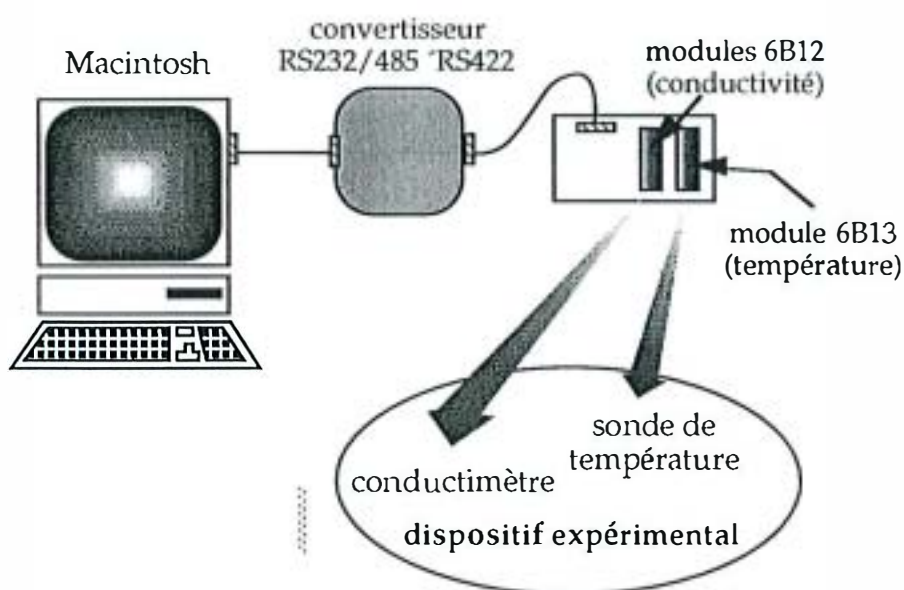


Figure D.1. - Schéma de montage du système d'acquisition numérique

L'acquisition numérique offre plusieurs avantages et quelques inconvénients. Le gain de précision est très appréciable par rapport à une acquisition analogique. Il s'explique par le codage des données : en analogique, les données sont codées sur 12 bits, soit $2^{12} = 4096$ et donc limitées à quatre chiffres; en numérique les données sont codées sur 16 bits, soit $2^{16} = 65536$ et donc limitées à cinq chiffres. L'erreur de codage se faisant sur le dernier bit, l'acquisition numérique amène une précision supplémentaire d'un chiffre significatif. Par exemple, une conductivité de $3,6453 \text{ mS.cm}^{-1}$ et une température de $23,451^{\circ}\text{C}$ seront précises à $\pm 0,001 \text{ mS.cm}^{-1}$ et $0,01^{\circ}\text{C}$; $\pm 0,0001 \text{ mS.cm}^{-1}$ et $0,001^{\circ}\text{C}$ respectivement pour une

acquisition analogique et numérique. Notons que les sondes de températures sont souvent moins précises que 0,001°C, et qu'elles demandent un réétalonnage régulier.

Le désavantage de l'acquisition numérique est dû à une certaine lenteur lors de l'échantillonnage : nous sommes limités à 10 acquisitions par seconde maximum, ce qui est néanmoins largement suffisant pour notre étude.

II. Programme d'acquisition

Le programme est écrit en langage Pascal avec un certain nombre de commandes propres au Macintosh. Il envoie des ordres au port série et récupère les données pour les stocker dans un fichier texte. Voici la version faisant une acquisition avec un nom de fichier automatique. Les mots de commandes propres au langage de programmation sont en caractères gras.

```
program RS232;

uses
  serial; {on veut communiquer avec un port série}

type
  vecte1 = array[1..4] of signedbyte;
  vectr1 = array[1..9] of signedbyte; {chaque valeur = 9 bit exemple : >+0.4223 et CR}
  vect2 = array[1..14000] of signedbyte;

var
  er: oserr;
  refnum, vrefnum: integer;
  i, j, k, l, m, n2: integer;
  Eserptr1, Rserptr1, Rserptr2: ptr;
  Ebuf1: vecte1; {vecteur contenant les commandes à envoyer aux modules}
  Rbuf1: vectr1; {vecteur recevant les données des modules}
  Rbuf2: vect2; {vecteur tampon stockant 100 acquisitions}
  theEvent: eventrecord;
  fin, wantseconds: boolean;
  c, car: char;
  nom, nomt, temps, result: str255;
  he, min, se: str255;
  n1, nb: longint;
  sec, secs, count, incr, tps, sec0: longint;

procedure lecture (c: char; n2: integer);
var
  i: integer;
  numticks, finalticks: longint;
begin
  ebuf1[1] := ord('#');
```



```

    ebuf1[2] := ord('0');
    ebuf1[3] := ord(c); {ebuf1 contient l'adresse du module}
    ebuf1[4] := 13; {13 = retour chariot}
    n1 := 4; {4 puisqu'on envoie #0c puis CR}
    {on réinitialise le buffer communication pour éviter overflow}
    er := sersetbuf(-7, Eserptr1, 19);
    er := sersetbuf(-6, Rserptr1, 19);
    {envoi des commandes au module}
    er := fswrite(-7, n1, Eserptr1); {on envoie n1 octets=4 du vecteur Ebuf1 pointé par Eserptr1}
    {boucle de temporisation pour que le module ait le temps de renvoyer quelque chose}
    numticks := 2;
    delay(numticks, finalticks);
    er := sergetbuf(-6, n1); {le module dit qu'il y a n1 octets de données}
    if n1 >= 1 then
    begin
        er := fsread(-6, n1, Rserptr1); {on lit la valeur de n1 octets, en l'occurrence 9 octets}
        for i := 2 to n1 - 1 do {on n'écrit ni le '>' ni le 'CR' que renvoient les modules}
        begin
            write(chr(Rbuf1[i]));
            Rbuf2[23 * (j - 1) + 8 * (n2 - 1) + 6 + i] := Rbuf1[i]; {on stocke les données dans Rbuf2}
        end;
    {on ajoute une tabulation ou un retour chariot après avoir écrit dans le buffer 2}
    if n2 = 1 then
        Rbuf2[23 * (j - 1) + 15] := 9;
    if n2 = 2 then
        Rbuf2[23 * (j - 1) + 23] := 13;
    end;
    write(' ');
    end;

begin
{initialisation des pointeurs}
new(Eserptr1);
new(Rserptr1);
new(Rserptr2);
showtext;
Eserptr1 := @Ebuf1;
Rserptr1 := @Rbuf1;
Rserptr2 := @Rbuf2;
fin := false;

{communication avec le port série A}
er := ramsdopen(sporta);
er := serreset(-6, baud9600 + noparity + stop10 + data8);
er := serreset(-7, baud9600 + noparity + stop10 + data8);
er := sersetbuf(-7, Eserptr1, 19);
er := sersetbuf(-6, Rserptr1, 19);

j := 0;
l := 0;
m := 0;

{nom imposé du fichier}
nomt := 'ACQCOUP';
GetDateTime(secs);
wantseconds := true;

```

```

IUTimeString(secs, wantseconds, result);
if result[2] = ':' then
  begin
    m := 1;
    he := copy(result, m, 1);
    min := copy(result, m + 2, 2);
    se := copy(result, m + 5, 2);
    nom := concat(nomt, he, '-', min, '-', se);
  end;
if result[3] = ':' then
  begin
    m := 1;
    he := copy(result, m, 2);
    min := copy(result, m + 3, 2);
    se := copy(result, m + 6, 2);
    nom := concat(nomt, he, '-', min, '-', se);
  end;
write(nom);

```

tps := 3; {on fera une acquisition toutes les tps secondes}

{repérage de l'heure de début, sec}

```

GetDateTime(secs);
sec := secs;
if nom <> " then
  begin
    er := getvol(nil, vrefnum);
    er := create(nom, vrefnum, '????', 'TEXT');
  repeat

```

{changement de la périodicité des acquisitions quand ^Z est enfoncé}

```

  if getnextevent(everyevent, theevent) then
    begin
      car := chr(BitAnd(charCodemask, theevent.message));
      if BitAnd(cmdkey, theevent.modifiers) <> 0 then
        begin
          if car in ['Z', 'z'] then
            begin
              read(tps);
              write('coucou');
            end;
          end;
        end;
      end;

```

{arrêt quand une touche est enfoncée}

```

  if getnextevent(everyevent, theevent) then
    begin
      car := chr(BitAnd(charCodemask, theevent.message));
      if BitAnd(cmdkey, theevent.modifiers) <> 0 then
        begin
          if car in ['$', '"'] then
            begin
              er := FSOpen(nom, vrefnum, refnum);
              count := j*23; {il y a 23 car.par ligne : tps(6)+tab+valeur(7)+tab+valeur(7)+CR=23}
              er := setFpos(refnum, fsFromLEOF, 0);
              er := FSWrite(refnum, count, Rserptr2);
              er := FlushVol(@nom, vrefnum);
            end;
          end;
        end;
      end;

```

```

    er := FSClose(refnum);
    fin := true;
end;
end;
end;
{mesure toutes les 1/60s * modulo)}
if tickcount mod (60 * tps) = 0 then
begin
  GetDateTime(secs);
  write(secs - sec, ' ');
  if l = 0 then
    sec0 := (secs - sec);
    l := 1;
    j := j + 1;
    write(j, ' ');
  {écriture du temps dans le buffer2 avec éventuellement k blancs pour avoir toujours six caractères}
  NumToString((secs - sec), temps);
  if (secs - sec) >= 100000 then k := 0;
  if ((secs - sec) >= 10000) and ((secs - sec) < 100000) then k := 1;
  if ((secs - sec) >= 1000) and ((secs - sec) < 10000) then k := 2;
  if ((secs - sec) >= 100) and ((secs - sec) < 1000) then k := 3;
  if ((secs - sec) >= 10) and ((secs - sec) < 100) then k := 4;
  if (secs - sec) < 10 then k := 5;
  if k <> 0 then
  begin
    for i := 1 to k do
      Rbuf2[23 * (j - 1) + i] := 32; {32 = espace}
    end;
    for i := 1 to length(temps) do
    begin
      Rbuf2[23 * (j - 1) + i + k] := ord(temps[i]);
    end;
    Rbuf2[23 * (j - 1) + 7] := 9;
  {lecture de l'acquisition. n2 donne quelle valeur on mesure}
  n2 := 1;
  lecture('0', n2);
  n2 := 2;
  lecture('1', n2);
  writeln;
  {écriture sur le fichier nom du buffer2 au bout de incr mesures}
  incr := 100;
  if j mod incr = 0 then
  begin
    er := FSOpen(nom, vrefnum, refnum);
    count := incr * 23; {il y a 23 car. par ligne : tps(6)+tab+valeur(7)+tab+valeur(7)+CR=23}
    er := setFpos(refnum, fsFromLEOF, 0);
    er := FSWrite(refnum, count, Rserptr2);
    j := 0; {on réinitialise le compteur de ligne d'acquisition}
    er := FlushVol(@nom, vrefnum);
    er := FSClose(refnum);
  end;
end;
until fin = true; {on vient de taper une touche qui arrête l'acquisition}
end;
end.

```


ANNEXE E. INDEXATION DES FACES CRISTALLINES

I. Indices de Miller

L'indexation des faces est donnée sous forme des indices de Miller h,k,l mis entre parenthèses : (hkl) . Cette notation est établie en considérant une face parallèle à un plan PQR passant par les nœuds P,Q et R situés respectivement sur les axes Ox , Oy et Oz issus de l'origine O de la maille (Figure E.1), positionnée arbitrairement sur l'un des nœuds du réseau cristallin. Les longueurs coupées par le plan sur les trois axes, OP , OQ et OR sont telles que :

$$OP = p \quad OA = p \quad a \quad (E.1)$$

$$OQ = q \quad OB = q \quad b \quad (E.2)$$

$$OR = r \quad OC = r \quad c \quad (E.3)$$

avec p, q, r entiers positifs et a, b, c paramètres de la maille.

Les entiers $h \ k \ l$ seront des entiers positifs, négatif ou nuls, premiers entre eux, tels que :

$$h \propto 1/p ; k \propto 1/q ; l \propto 1/r \quad (E.4)$$

exemple : pour le plan PQR représenté sur la Figure E.1, on a : $p = 3$, $q = 2$ et $r = 4$.
 $h \propto 1/3 ; k \propto 1/2 ; l \propto 1/4$. Par conséquent, $h = 4$, $k = 6$ et $l = 3$, soit le plan $(4 \ 6 \ 3)$

Lorsque l'un des indices de Miller est négatif, on le note avec une barre au dessus (exemple : $(1 \ \bar{2} \ 0)$ au lieu de $(1 \ -2 \ 0)$).

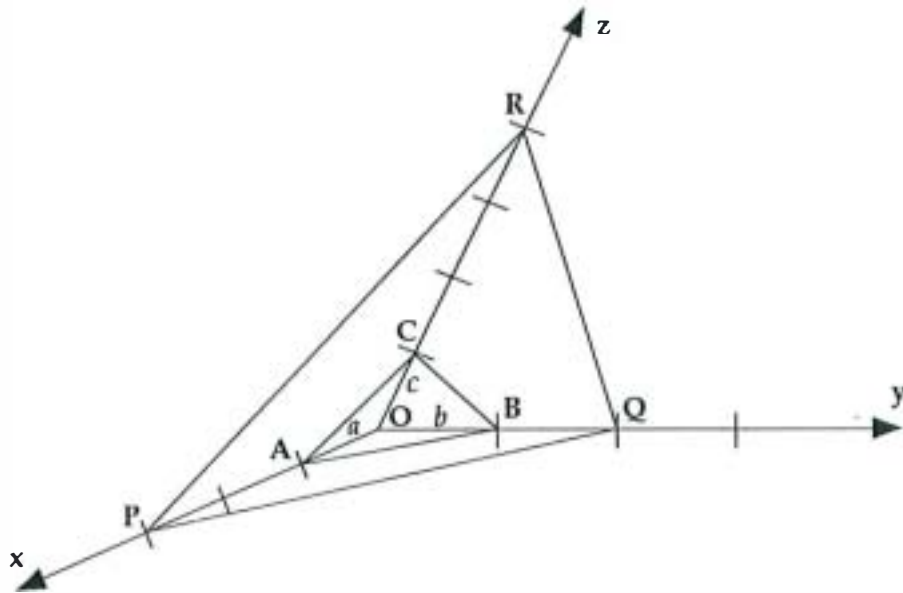


Figure E.1. - Indexation de Miller de plans quelconques

le plan ABC noté (111) est appelé le plan paramétrique. Lorsqu'un plan est parallèle à un ou deux axes cristallographiques, les indices de Miller correspondants sont nuls (les longueurs coupées par le plan sur les axes correspondants sont infinies).

II. Identification des faces d'un cristal

L'identification des faces d'un cristal se fait au moyen d'un goniomètre optique à deux cercles. La procédure consiste à fixer un monocristal sur une tête goniométrique de telle sorte que son centre de gravité tourne sur lui-même. Un faisceau lumineux est envoyé sur le cristal et on amène alors successivement en réflexion les faces que l'on souhaite identifier. Chacune des orientations privilégiées de ces faces est repérée par deux angles, φ et ρ .

Si l'on considère deux faces repérées par les symboles 1 et 2, l'angle α_{exp} entre les normales à ces faces est déduit de l'expression suivante :

$$\cos \alpha_{\text{exp}} = \cos \rho_1 \cos \rho_2 + \sin \rho_1 \sin \rho_2 \cos (\varphi_1 - \varphi_2) \quad (\text{E.5})$$

La projection stéréographique est une représentation du cristal à partir de la mesure de ρ et φ (Figure E.2).

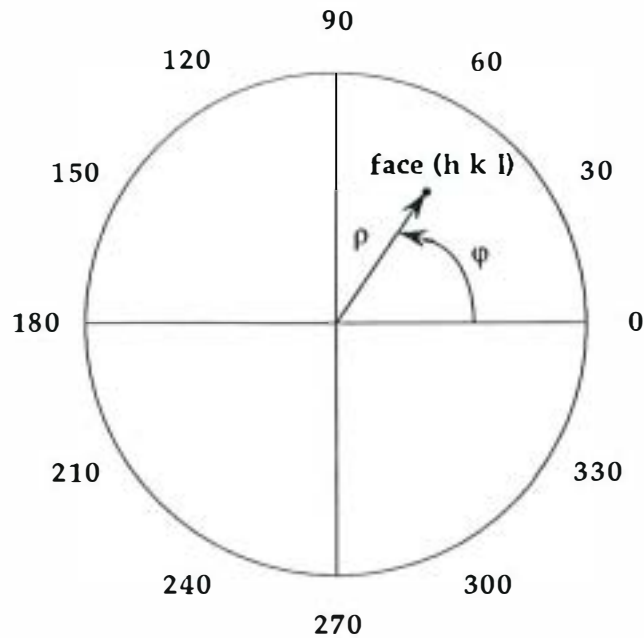


Figure E.2. - Projection stéréographique type

On calcule ensuite, à l'aide de relations connues qui dépendent de la nature du système cristallin et des paramètres de la maille les angles α_{calc} entre les normales de toutes les faces (hkl) susceptibles d'apparaître sur le cristal. L'étape finale consiste à comparer les angles mesurés, α_{exp} , et calculés, α_{calc} , de façon à déduire les indices de Miller ($h_1 k_1 l_1$) et ($h_2 k_2 l_2$) des faces 1 et 2.

A titre d'exemple, nous donnons la relation permettant d'évaluer l'angle dièdre, α_{calc} , entre les faces 1 et 2 dans le système orthorhombique. On a :

$$\cos \alpha_{\text{calc}} = \frac{\frac{h_1 h_2}{a^2} + \frac{k_1 k_2}{b^2} + \frac{l_1 l_2}{c^2}}{\sqrt{\frac{h_1^2}{a^2} + \frac{k_1^2}{b^2} + \frac{l_1^2}{c^2}} \sqrt{\frac{h_2^2}{a^2} + \frac{k_2^2}{b^2} + \frac{l_2^2}{c^2}}} \quad (\text{E.6})$$

où a, b et c sont les trois longueurs caractéristiques de la maille cristalline.

ANNEXE F. PROJECTION STEREOGRAPHIQUE DES CRISTAUX DE BITARTRATE DE POTASSIUM

Dans cette annexe, nous présentons les projections stéréographiques des cristaux de bitartrate de potassium obtenus en solution hydroalcoolique (12%Vol) sans additif (Figure F.1) et en présence de rhamnogalacturonane de type I (20 mg.l⁻¹) (RG-I), de mannoprotéine de levure extraite à l'alcool (20 mg.l⁻¹) (MPLev-A) et de carboxyméthylcellulose (2mg.l⁻¹) (CMC) (Figure F.2).

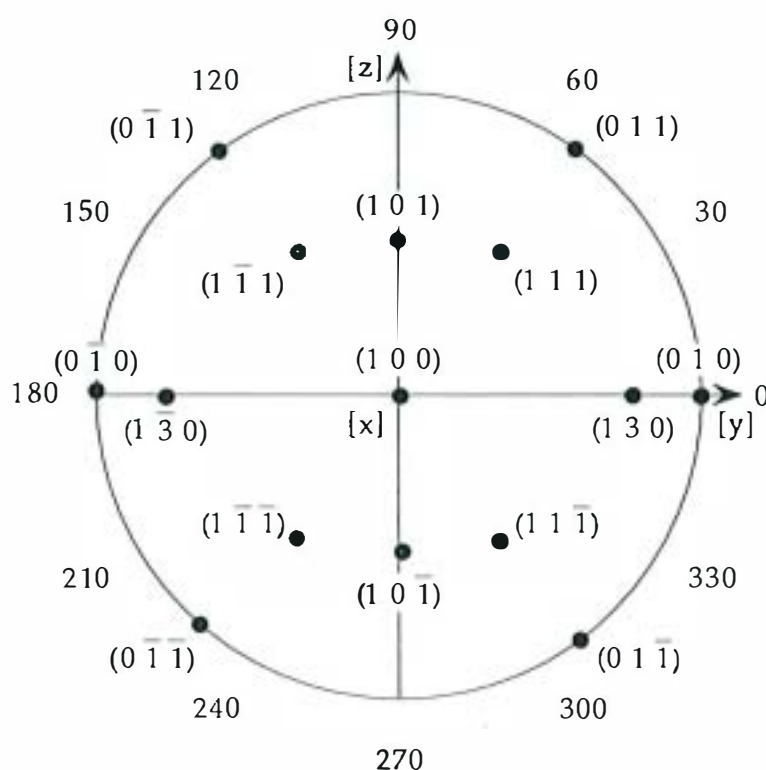


Figure F.1. - Projection stéréographique de la morphologie de cristaux de THK en solution hydroalcoolique.

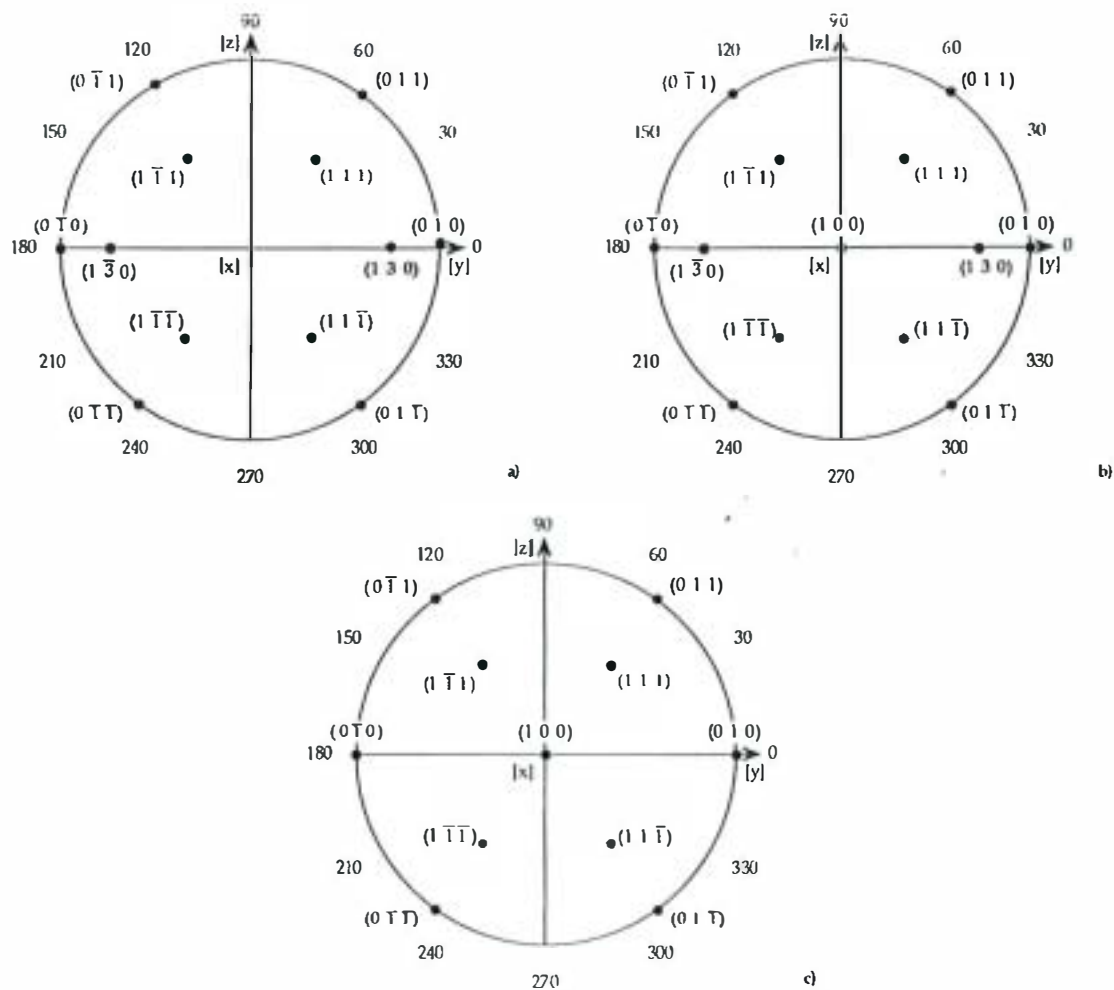


Figure F.2. - Projection stéréographique de la morphologie de cristaux de THK en solution hydroalcoolique en présence, a) de RG-I ; b) de MPlev-A ; c) de CMC.

