

Les colloïdes et le vin



Plan

□ Phénomènes colloïdaux dans les vins

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

Patrice BACCHIN

*Professor
Colloids and Membranes Processes*

Université Paul Sabatier

Laboratoire de génie Chimique

31 062 TOULOUSE Cedex 9

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

Email : bacchin@chimie.ups-tlse.fr

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

Les colloïdes et le vin



Problématique :

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

Objectifs :

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

Les colloïdes et le vin



L'état colloïdal

Les colloïdes et le vin

L'état colloïdal

Les colloïdes : entre solution et suspension

Solutions

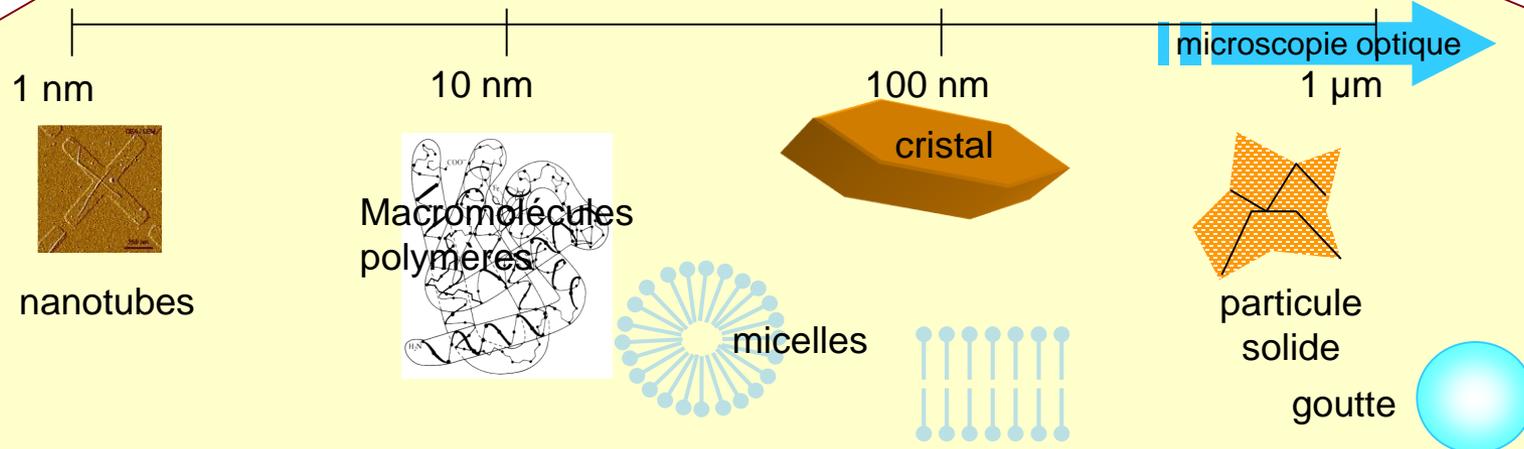
- *Mvt Brownien*
- *Etat solubilisé stable*

Dispersions colloïdales

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

Suspensions

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



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

Les colloïdes et le vin

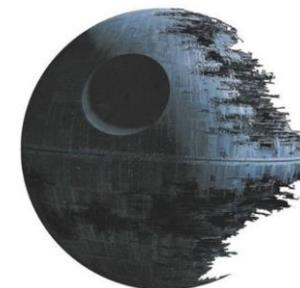


Un univers de taille et de forme !

L'échelle des colloïdes ...



... à l'échelle humaine



Une grande variété de taille et de volume

Il y a 1 milliards de nm^3 dans $1 \mu\text{m}^3$

Les colloïdes et le vin



L'état colloïdal

Les différents types de colloïdes

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

Les colloïdes et le vin

L'état colloïdal

Vin = solution + dispersion colloïdale

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

Ex: colloïdes glucinidiques amenés par la remise en suspension des lies (technique du bâtonnage) et qui fixent des molécules aromatiques

Présents naturellement

tanins
polysaccharide
glucane
mannoprotéines
protéines

Gomme arabique
Bentonite
Gélatine

Ajout

La spécificité des colloïdes

- Un petit volume avec une grande interface

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

sphères



d_p	surface
1 μm	300 m^2
100 nm	3000 m^2
10 nm	3 10^4 m^2
1 nm	3 10^5 m^2

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

Les colloïdes et le vin



Perpetuellement en mouvement

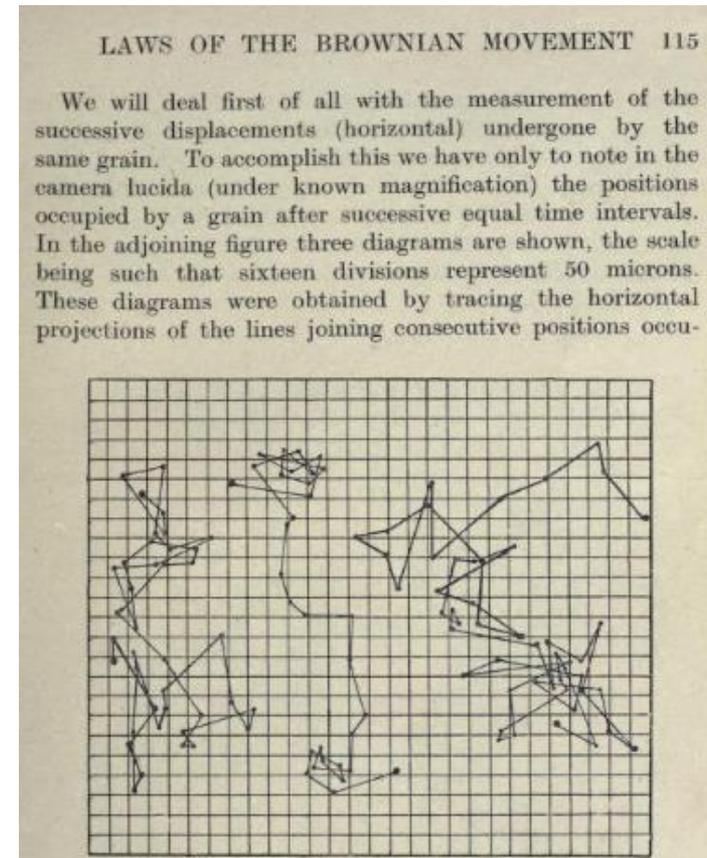
Un colloïde : ça diffuse

$$D = \frac{kT}{6\pi\mu R}$$

2R *distance moyenne
parcourue en 1 min*

1 μm	5 μm
100 nm	16 μm
10 nm	50 μm
1 nm	0.16 mm

$$d = \sqrt{Dt}$$



Mouvement de colloïdes de 0.53 μm de rayon observé sous microscope à intervalle de 30 seconds (taille d'un carré 3.2 μm)
Jean Baptiste Perrin, Atoms, 1914

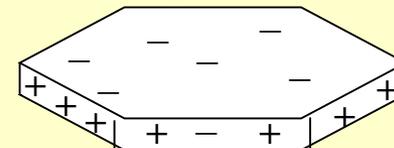
Des interfaces chargées

La grande majorité des macromolécules et particules sont chargées :

Origine structurale

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

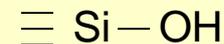
Charge négative de l'argile



Groupement ionisable en surface

Présence de groupe amphotères

Silice
Protéine
Oxyde

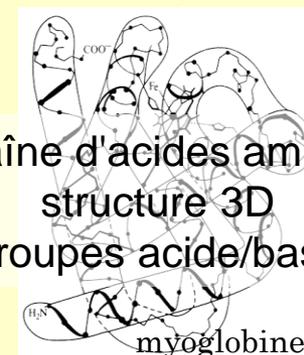


Adsorption ionique sélective

Adsorption anions (moins hydratés)

AgI

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

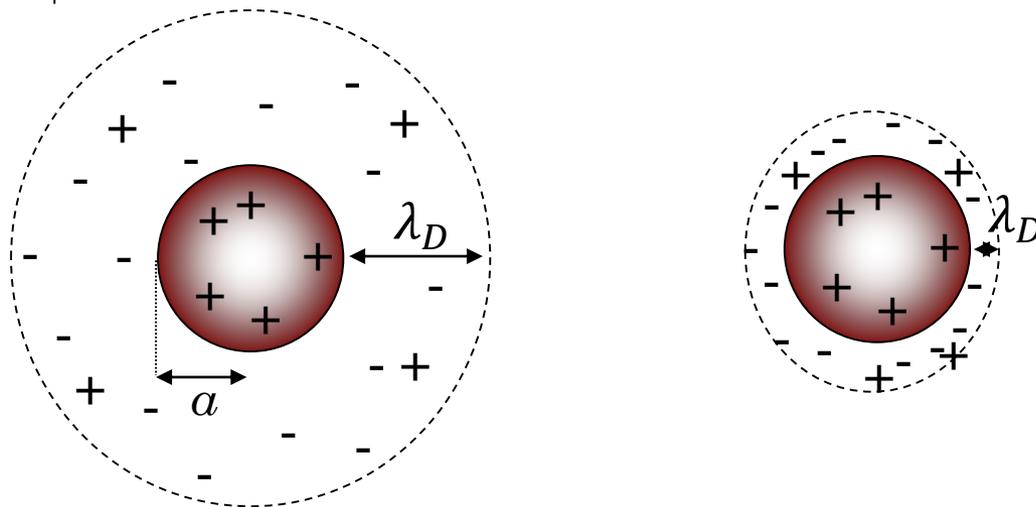


Les colloïdes et le vin



Effet de la force ionique sur la longueur de Debye

I (M)	10^{-5}	10^{-3}	10^{-3}
	Eau ultrapure	Eau douce	Eau douce
λ_D (nm)	100	10	1



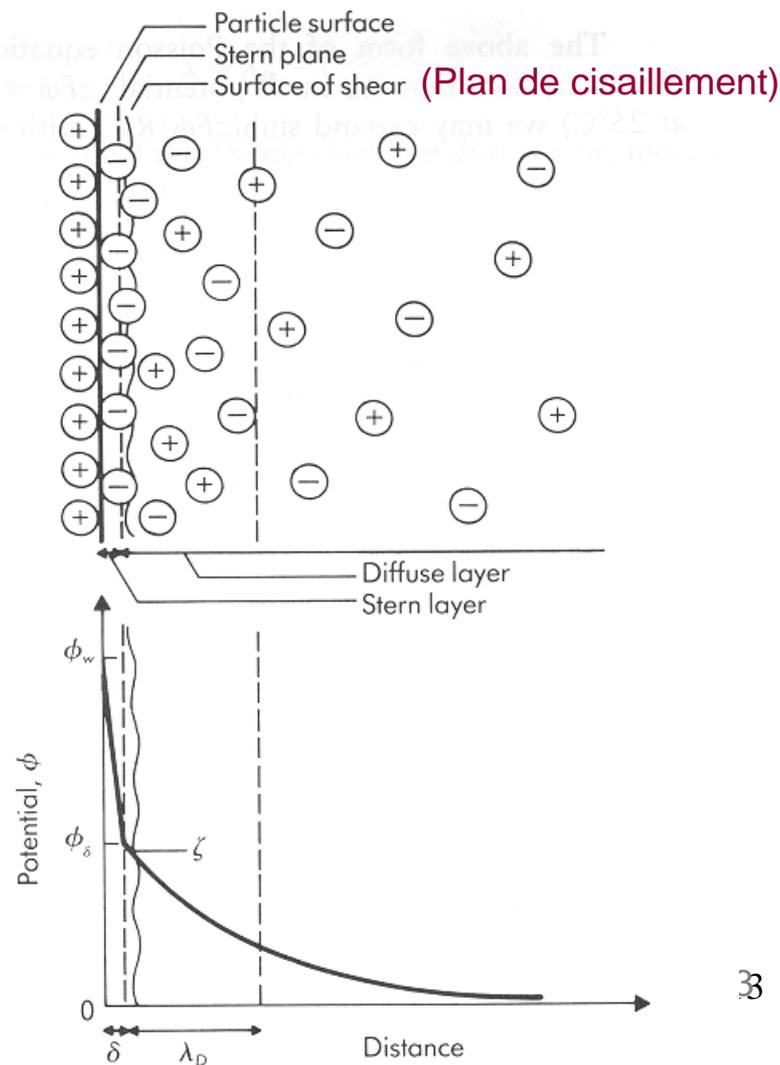
Lorsque la force ionique (concentration en sels) augmente
L'épaisseur de la double couche, λ_D , diminue

➔ La présence de sels écrante (ou compense) l'excès de charge

Les colloïdes et le vin



La mesure expérimentale du **potentiel zéta** (au plan de cisaillement) permet d'appréhender la charge d'un colloïde



Techniques expérimentales d'analyse des colloïdes

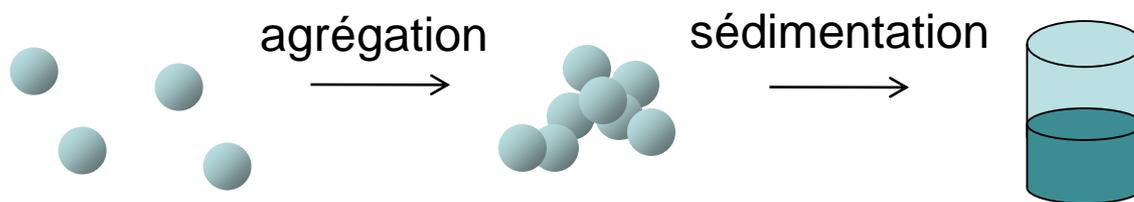
- Zétamétrie (vitesse de migration électrophorétique)*
- Electrophorèse sur gel
- Granulométrie sub-micronique (10 nm - 1 μ m) par PCS (photon correlation spectroscopy) -> coefficient de diffusion -> taille (loi de Stokes Einstein)*
- Turbidité (NTU)

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



La « métastabilité » des colloïdes

L'instabilité



Stabilité, instabilité et métastabilité

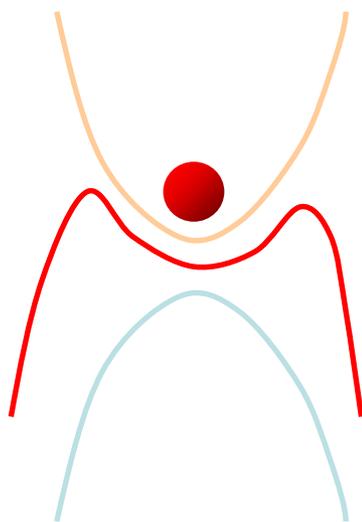
Etats stables (système à l'équilibre)

liquides purs

solutions de molécules hydrophiles et solutions ioniques

solutions de molécules hydrophobes

solutions et associations de molécules amphiphiles



Etats métastables

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

dispersions colloïdales

émulsions

gels

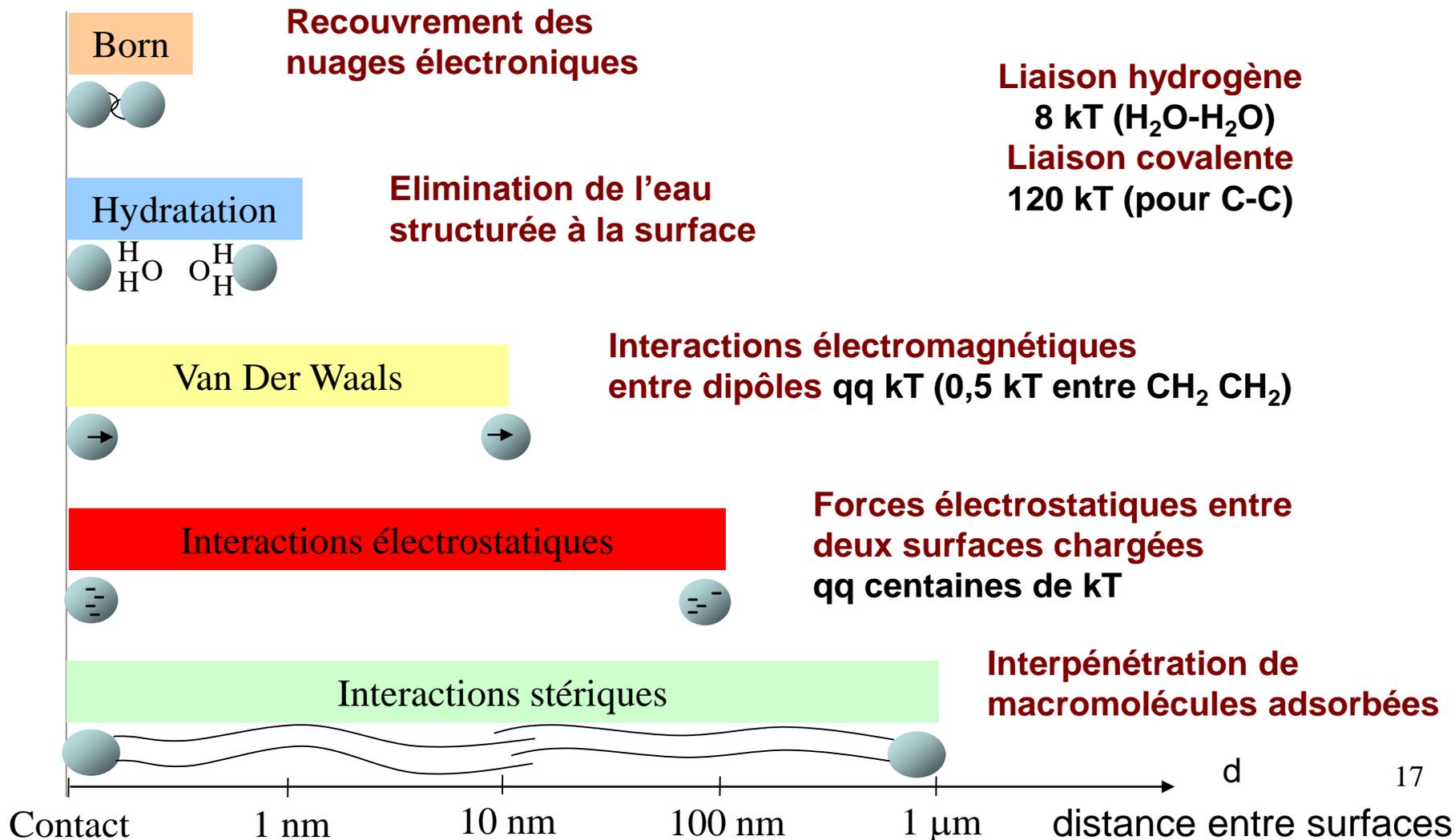
Etats instables

Mélange de solvant immiscibles

Les colloïdes et le vin



En cause : les interactions de surface

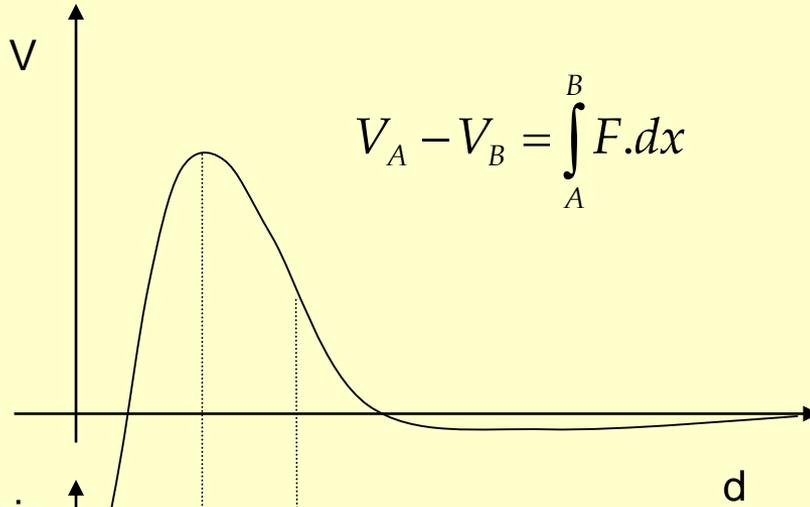


Les colloïdes et le vin

La « stabilité »

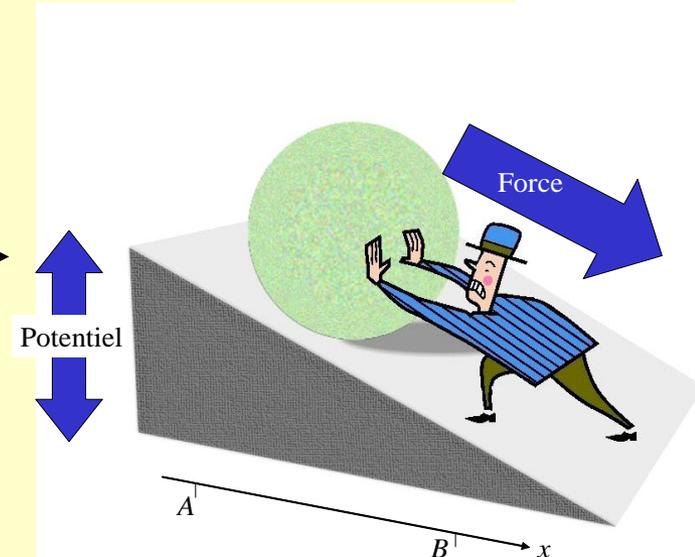
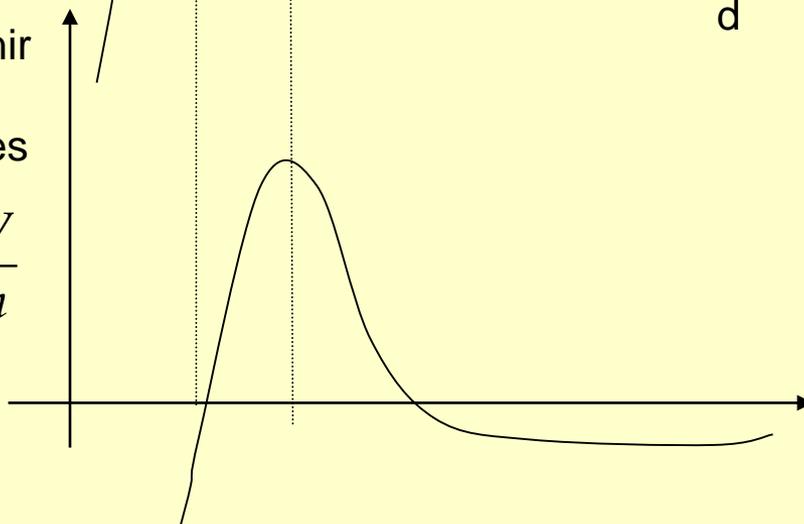
Un outil : l'énergie potentielle d'interaction

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



Force, F , à fournir pour rapprocher les deux surfaces

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



Les colloïdes et le vin



La « stabilité »

La théorie DLVO

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

Energie potentielle d'interaction, V :

Répulsion électrostatique

Attraction *van der Waals*

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

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

Entre deux sphères :

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

Les facteurs de la stabilité :

- Le potentiel zéta, ζ (lié à la charge de la particule)
- La force ionique (contrôle la valeur de κ_D)

Les colloïdes et le vin

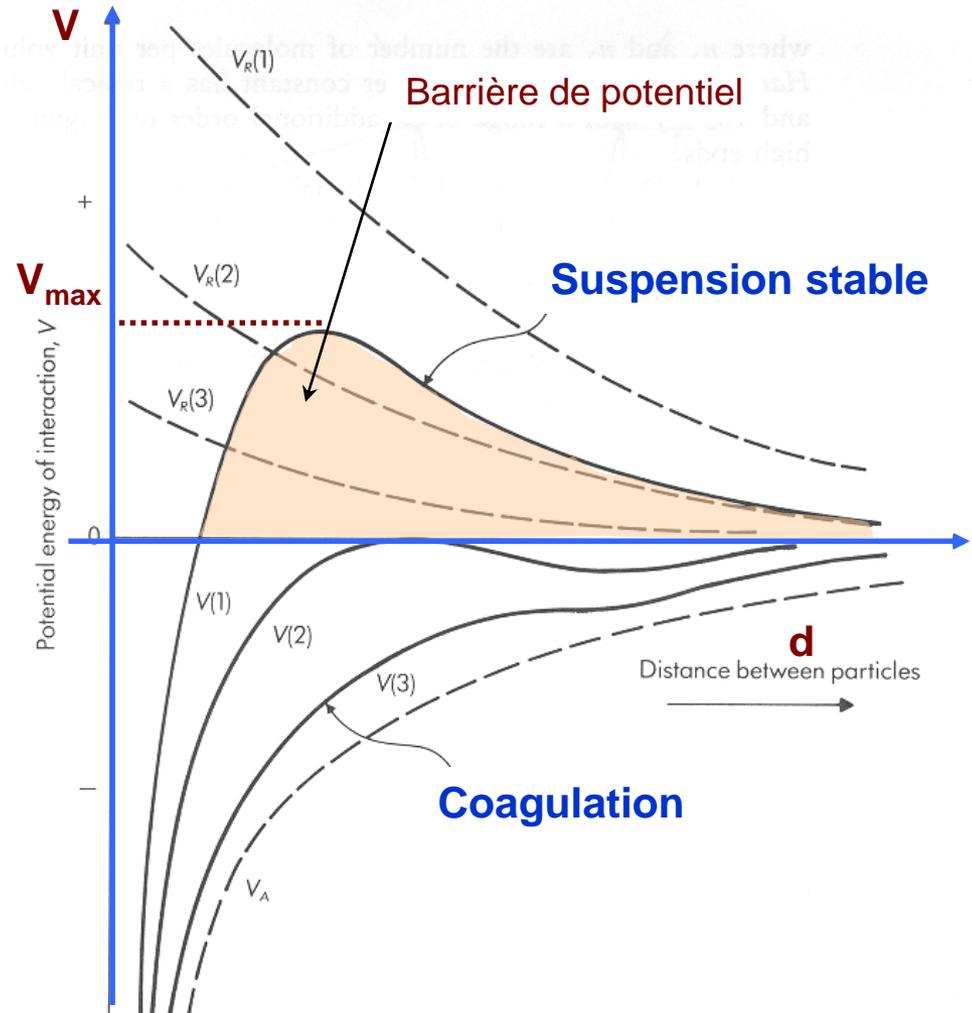


La « stabilité »

Théorie DLVO et stabilité

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

Si $V_{\max} < kT$
coagulation



Les colloïdes et le vin

La « stabilité »

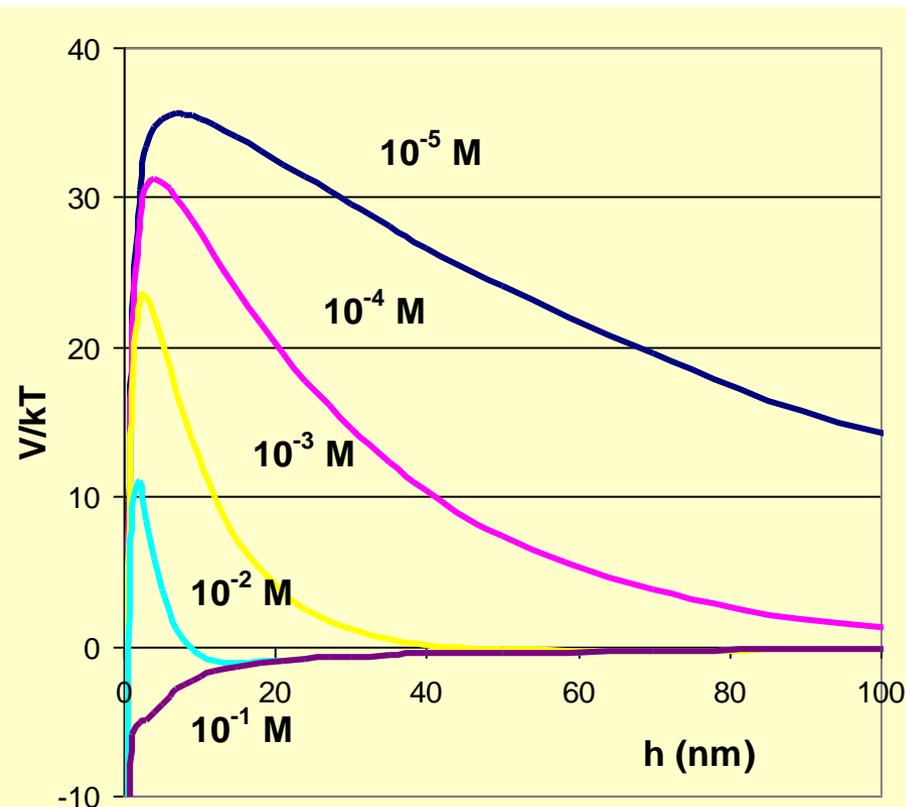
Concentration critique en électrolyte de coagulation (c.c.c.)

Règle de Schulze-Hardy

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

Proportionnalité de la c.c.c. à la valence⁶

Na ⁺	Ca ²⁺	Al ³⁺
100	1,56	0,137



Energie potentielle d'interaction en fonction de la distance pour deux sphères de 100 nm de rayon avec un potentiel de surface de 20 mV ($A=1 \cdot 10^{-20}$ J)

Les colloïdes et le vin

Floculation

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

Collisions entre particules -> formation d'agrégats

- Cinétique d'ordre 2

$$\frac{dn}{dt} = -k_a n^2$$

$$n = \frac{n_0}{1 + k_a n_0 t}$$

n : nombre de particules /m³

- Constante de réaction fonction de la barrière de potentiel

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

constante d'agrégation par diffusion

efficacité des collisions

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

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

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

k_a: constante d'agrégation

lente (RLA) si W >> 1

(Verwey et Overbeek 1948)

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

Agrégation : quelques siècles ou quelques secondes ?

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

AN : Calcul du temps de «demi-vie »

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

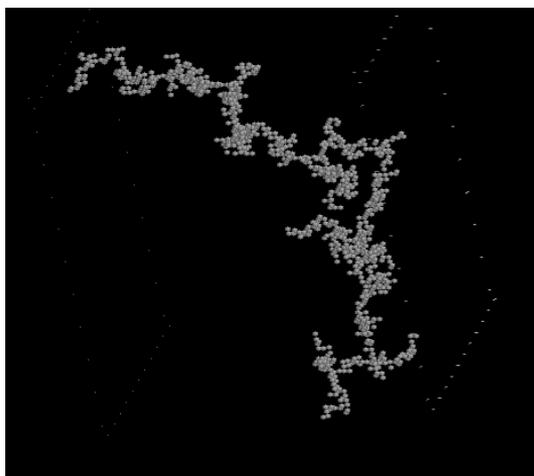
I (M)	10^{-3}	10^{-2}	0.05
K_d (nm)	9.7	3.1	1.4
V_{\max}	23	10	0
W	$5 \cdot 10^{+8}$	300	1
$t_{1/2}$ (s)	$4 \cdot 10^{+9}$	$2.6 \cdot 10^{+3}$	7.6
	1.1 siècle	43 min	7.6 s

« méta » stable lente rapide

Les colloïdes et le vin



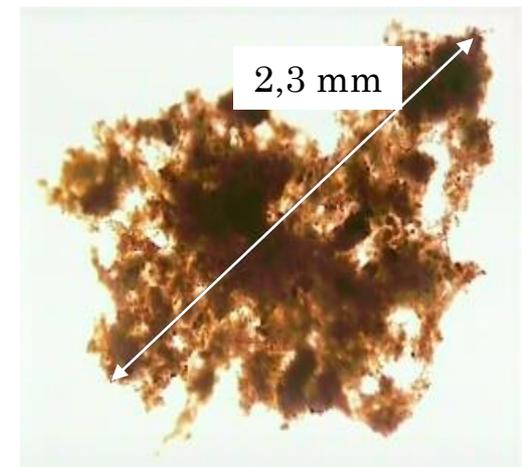
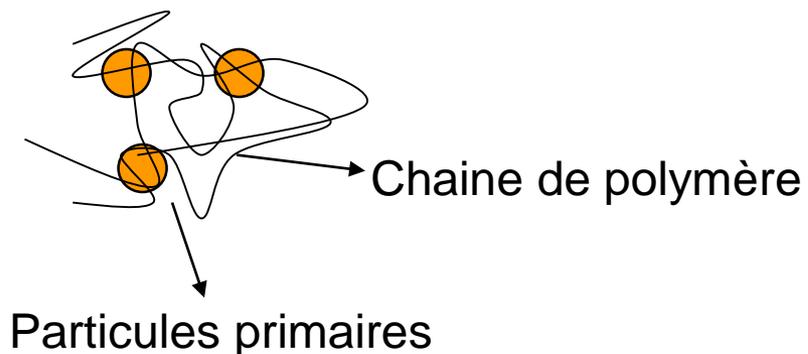
Agrégation Floculation Adsorption (collage)



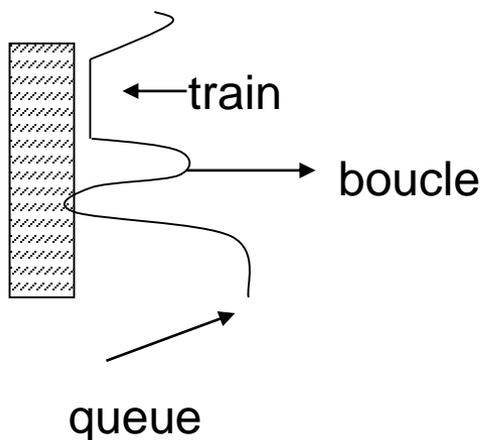


La floculation par pontage (collage)

Formation de floccs



1^{ère} étape : l'adsorption



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

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

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

Les colloïdes et le vin



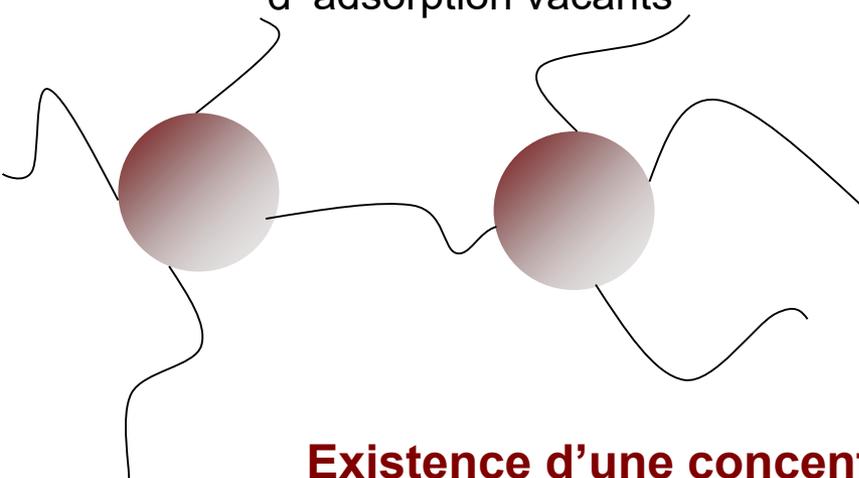
La floculation par pontage (collage)

2^{ème} étape : le pontage interparticulaire



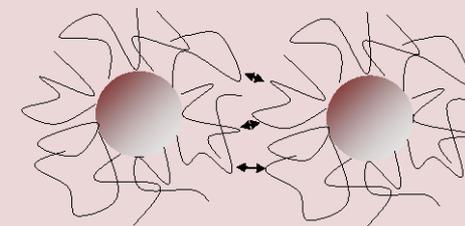
surcollage !

En présence de sites d'adsorption vacants



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

« pare-chocs »
Voir diapo 18



Existence d'une concentration optimale de floculation

Déstabilisation par pontage

< C_f (opt)

< Restabilisation par protection stérique

Influence de la masse moléculaire des macromolécules

C_f (opt)

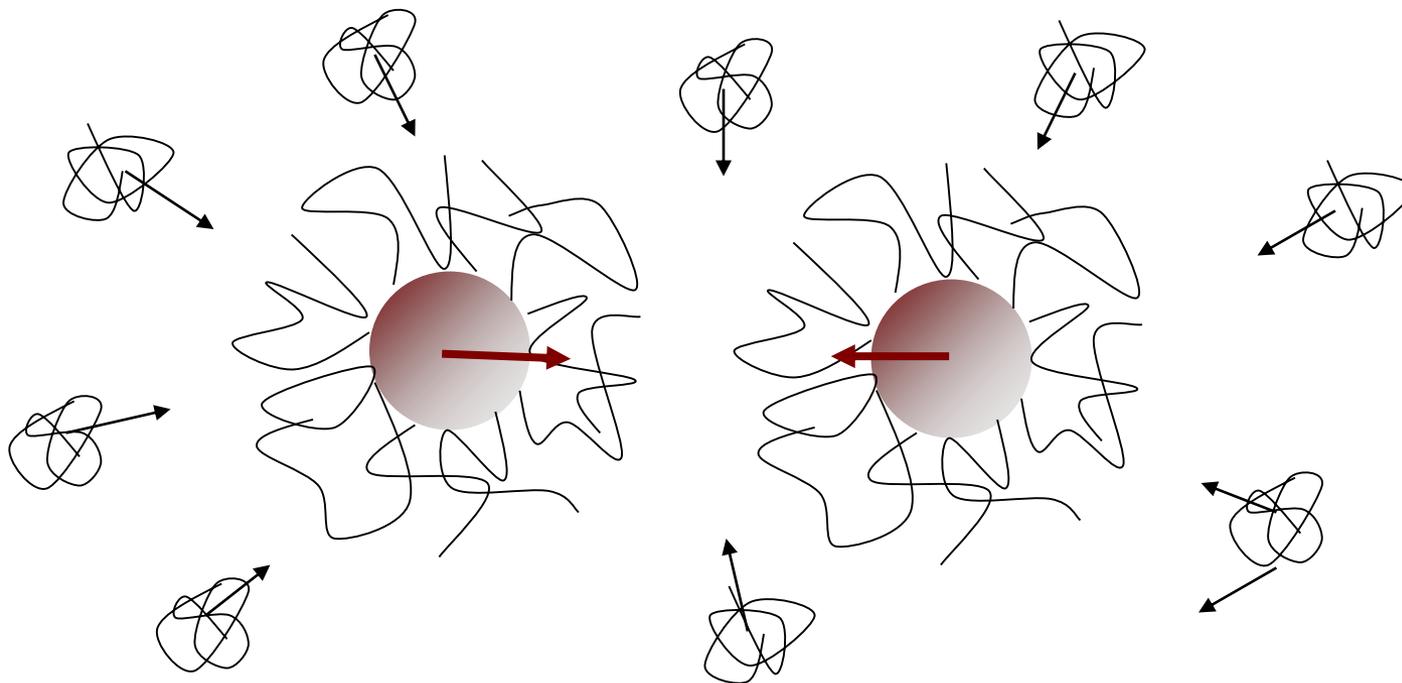


PM



Floculation par déplétion

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



Initiation de la floculation

Les mécanismes de floculation peuvent débuter par des mécanismes chimiques comme :

- l'oxydation du fer,
- la réduction du cuivre
- la modification des protéines par le tanin ou
- une température élevée.

Les corps formés métastables s'agrègent et floculent.

Les colloïdes et le vin



Collage à la bentonite **adsorption de colloïdes macromoléculaires peu stables**

- ❑ La bentonite : argile (Fort Benton, aux Etats-Unis) sous forme de plaquettes charges négatives.
 - attire les charges positives des protéines (responsables du trouble) -> grosses particules neutralisées qui finissent par flocculer
 - aide à éliminer la matière colorante insoluble et instable que l'on retrouve dans le vin rouge avant sa mise en bouteille (traitement peu fréquent).

- ❑ Dans le vin fini, la bentonite risque d'attaquer les anthocyanes (molécules de couleur) : respecter la dose à utiliser.
Recommandation moins importante pour le traitement des jus et des moûts.

Collage à la gélatine floculation par pontage des colloïdes peu stables

- ❑ Fibres de collagène coupées (à l'état naturel chez les mammifères, plus particulièrement au niveau des os, des muscles et de la peau) qui :
 - clarifie le vin en engendrant une floculation qui élimine les colloïdes peu stables -> accroît la stabilité (couleur, brillance ...) (la gélatine requiert la participation des tanins pour flocculer, ce qui limite son action aux vins rouges)
 - fournit des protéines qui se fixeront aux tanins et aux molécules tanins-anthocyanes (couleur) vin fini plus souple en bouche.



La dose de gélatine doit être mesurée avec soin, sinon on risque un surcollage -> stabilisation des colloïdes -> trouble



Le procédé de fabrication conduit à des protéines de différentes qualités (en termes de masses et de charges électriques)

- ❑ Question récurrente : à quel type de vin (notamment composition phénolique) associer tel type de gélatine ?

Les colloïdes et le vin



Les colles végétales : protéines de pois

- ❑ Trois sources de protéines d'origine végétale : le blé, le pois et la pomme de terre.
- ❑ **Protéines de pois** sur les vins blancs et rosés :
 - effet de limitation de l'évolution oxydative de la couleur grâce à la diminution des polyphénols oxydables (comparable à la PVPP et à la caséine)
 - correction de l'astringence avec l'obtention de vins plus harmonieux.
 - pouvoir clarifiant très intéressant avec un bon tassement des bourbes.
- ❑ Moins d'action sur les vins rouges trop astringents et certains utilisateurs observent une augmentation des notes végétales.
- ❑ Les doses d'emploi de 10 à 40 g/hL sur moût et de 2 à 30 g/hL sur vins, selon le type de vin et les objectifs de collage.

Les colloïdes et le vin



Les colles végétales (2/3)

❑ Protéines de pomme de terre

- Avantage : utilisation à faible dose de 5 à 10 g/hL ou de 20 à 50 g/hL en curatif pour l'oxydation. non allergène, d'origine végétale et très polyvalent.
- Produit difficilement soluble et à tendance à mousser : mise en œuvre assez technique.
- peut s'utiliser en flottation, au débourbage statique ou en fermentation des vins blancs, rosés ou rouges.

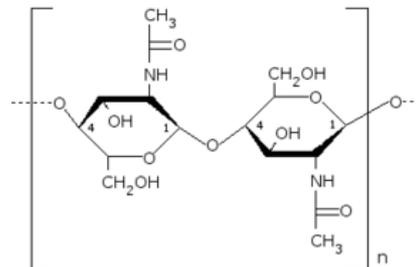
❑ Les Extraits Protéiques de Levures (EPL)

- riches en protéines qui proviennent du cytoplasme de la levure *Saccharomyces*
- bien adaptés au collage des vins rouges structurés et concentrés.
 - diminution des tanins les plus agressifs et donc de l'astringence et de l'amertume des vins.
 - diminution de turbidité et permettent une sédimentation rapide.
- Utilisation récente et limitée par la réglementation européenne à 60g/hL sur vin rouge et 30g/hL sur moût, vins blanc ou rosé. Evaluation dans le cadre de l'autorisation en Bio en cours.

Les colloïdes et le vin



Les colles végétales (3/3)



- ❑ En 2010, produits dérivés de la chitine autorisés en œnologie par l'Union Européenne : le **chitosane** et le **chitine-glucane** d'origine fongique.
 - Chitine : polymère (polysaccharide) présent notamment dans la carapace des crustacés, les algues et les champignons. En œnologie, sont autorisés les produits dérivés de la chitine d'origine fongique (*Aspergillus niger*), biodégradables et non allergènes.
- ❑ Activités très différentes selon la granulométrie du produit, le degré d'acétylation et le poids moléculaire du polymère :
 - activité antimicrobienne (notamment réduction des *Brettanomyces*),
 - élimination de l'ochratoxine A et de la géosmine entre autre
 - pour le collage, dans les conditions du vin, les dérivés de chitine ont des charges positives -> capacité d'interactions avec les composés du vin très forte.
- ❑ Doses préconisées : de 4 à 10 g/hL de chitosane pur pour l'application antimicrobienne et de 20 à 50 g/hL pour les applications de collage

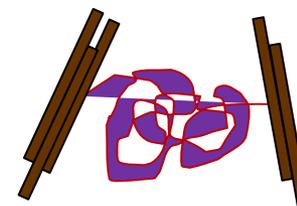
Les colloïdes et le vin



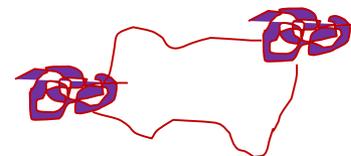
Le collage : des mécanismes différents

❑ Elimination des colloïdes peu stables

- par adsorption (avec bentonite )



- par floculation par pontage (avec gélatine )



- ❑ L'association bentonite et gélatine améliore leur efficacité respective. Suggérer de traiter à la bentonite avant le collage à la gélatine, plutôt que d'employer les deux ingrédients simultanément (la gélatine s'adsorberait sur l'argile ce qui empêcherait le collage).

- ❑ Pour les pratiques sur les différentes colles :

<http://www.vignevin.com/pratiques-oen>



Stabilisation physico-chimique



Lame de colloïdes d'or utilisée par Faraday dans un cours en 1858.

[Image © the Whipple Museum.](#)



or
or +
sel

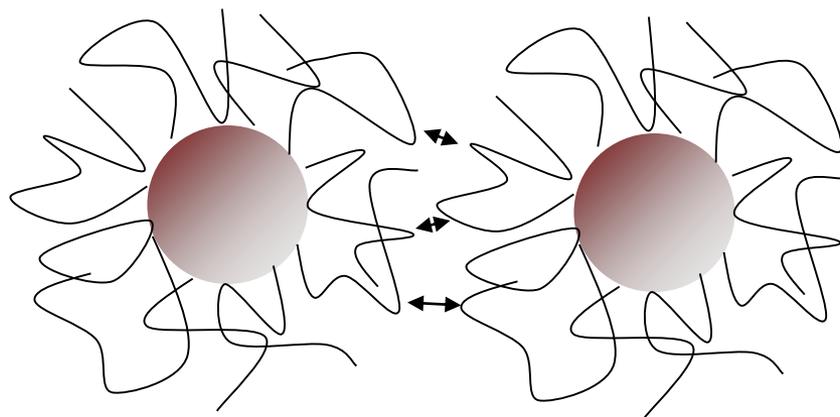
or
+ gelatine
or + gelatine
+ sel

M. Faraday, 'The Bakerian lecture: experimental relations of gold (and other metals) to light', *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, Vol. 147 (1847), 145-181, p. 159.



Stabilisation par colloïdes protecteurs

□ Mécanisme de stabilisation électro-stérique



Répulsion
Électro-stérique entre
macromolécules

Macromolécules jouent un
rôle de parachoc

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

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



Colloïdes protecteurs naturels

□ Les mannoprotéines

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

□ β -glucane de *Botrytis cinera* (-> difficulté de clarification)

* Riou V., Vernhet A., Doco T. & Moutounet M., 2000. Colloïdal behaviour of grape seed tannins in model solution - Effect of wine polysaccharides. XXVe Congrès Mondial de la Vigne et du Vin. OIV, Paris.

Les colloïdes et le vin

La « stabilité »



Ajout de colloïdes protecteurs

❑ Les gommés arabiques

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

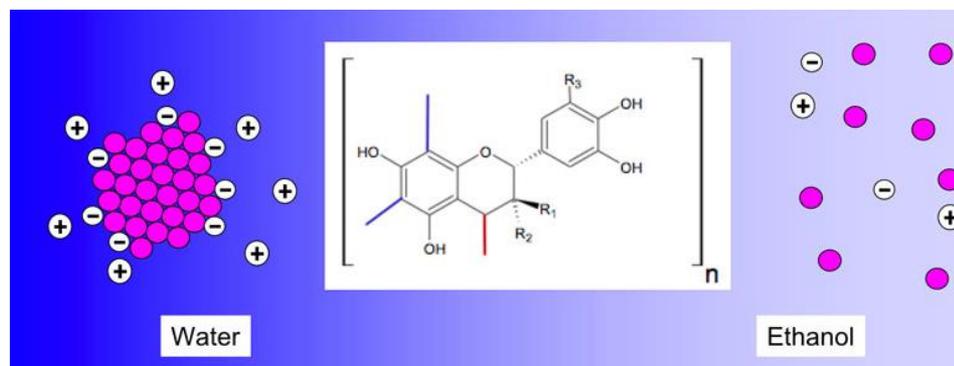
- ### ❑ Attention : en concentration trop importante (100 g.hL⁻¹) engendre une floculation par déplétion

Les colloïdes et le vin



Les tanins

- ❑ Les tanins sont des composés phénoliques (solubles) qui peuvent faire précipiter les protéines.
- ❑ Les composés phénoliques sont extraits de la peau du raisin lors de la production du vin rouge
 - ❑ Anthocyanes -> couleur rouge
 - ❑ Proanthocyanidines (tanins) > forme condensée (forte affinité avec les protéines) de flavan-3-ol monomère

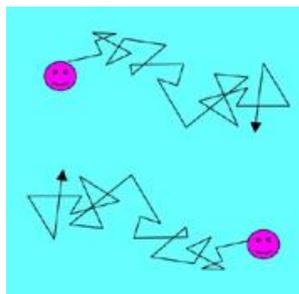


Les colloïdes et le vin

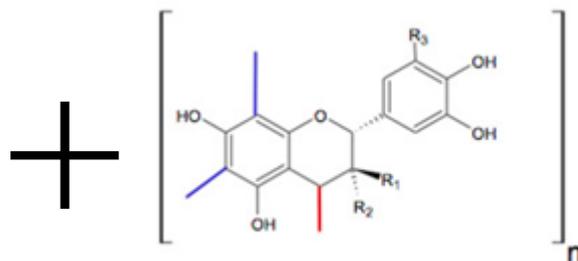


Ambivalence des tanins : poison ou effet bénéfique ?

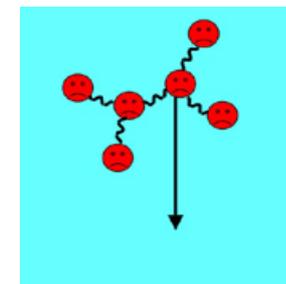
- Produit par les plantes comme défense contre les bactéries, virus et les herbivores !
 - Ingérés, ils induisent des liaisons protéines-tanins :
 - dans la bouche : précipitation par les protéines salivaires :
 - réduction des tanins libres dans l'estomac
 - perte de lubrification -> astringence -> signal de danger
 - dans l'estomac avec les enzymes digestives : réduction de la digestibilité de l'aliment.



Enzymes libres



Flavan-3-ol monomere



Enzymes liées inactives

Les colloïdes et le vin



Ambivalence des tanins : colloïdes instables ou colloïdes protecteurs ?

- ❑ Responsable du trouble et de précipitation
- ❑ La présence de tanins dans les vins rouges élimine tous risques de précipitation ultérieure en bouteille.
- ❑ Composés extrêmement importants pour la stabilité colloïdale du vin -> essentielle pour la limpidité, la couleur et la saveur des vins.
- ❑ L'élimination partielle ou totale de ces colloïdes dit «protecteurs» par les différentes pratiques œnologiques entraîne une modification de la structure colloïdale des vins et peut conduire à une diminution de la stabilité tartrique.



Colloïdes et pratiques oenologiques

Vin et métastabilité

- ❑ Le vin : une matière « vivante » en évolution et métastable (à la recherche d'un équilibre moléculaire).
- ❑ La fermentation alcoolique -> remaniement moléculaire qui provoque une instabilité et peut occasionner, éventuellement, l'apparition d'un trouble.
- ❑ La pratique œnologique en deux étapes :
 - Le collage
 - **Élimine** les colloïdes peu stables (présents surtout dans les vins rouge) et susceptibles d'engendrer la précipitation de matières colorantes -> meilleure stabilité.
 - **Clarifie** en fixant les molécules responsables du trouble et provoque leur précipitation.
 - Les colloïdes protecteurs
 - **Stabilise** le vin en protégeant les surfaces « actives » vis-à-vis de l'agrégation et de la floculation par pontage

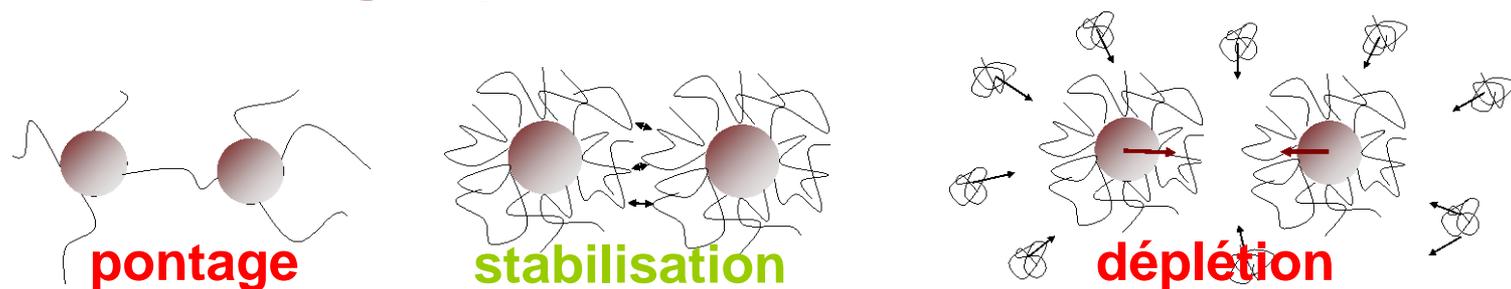


Phénomènes sensibles (vin = matière molle « soft matter »)

Les colloïdes et le vin



Collage, surcollage, protection



stabilité

Protection

Surcollage

dose ajoutée

floculation

Collage

Déplétion

Techniques expérimentales de séparation

La présence de colloïdes induit également des comportements spécifiques dans les procédés utilisés dans la vinification :

- Ultrafiltration, microfiltration [1]
- Dialyse, électrodialyse
- Chromatographie
- Centrifugation et ultracentrifugation
- Adsorption sur charbon actif

[1] Rayess, Y. E., Albasi, C., Bacchin, P., Taillandier, P., Mietton-Peuchot, M., & Devatine, A. (2011). Cross-flow microfiltration of wine: Effect of colloids on critical fouling conditions. *Journal of Membrane Science*, 385, 177-186.



Colloïdes et propriétés organoleptiques

Colloïdes et propriétés organoleptiques

- ❑ Les colloïdes ont une capacité à fixer certaines molécules aromatiques. L'élimination de colloïdes en trop forte proportion entraîne :
 - altération de l'arôme du vin
 - Modification de la couleur

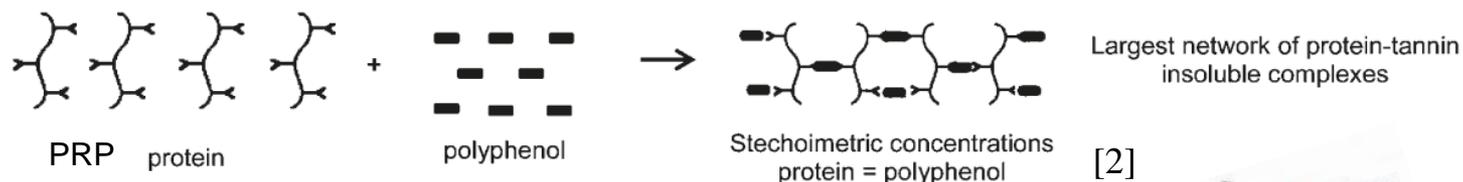
- ❑ L'astringence (sensation de sécheresse et de rugosité dans la bouche : “complex of sensations due to shrinking, drawing or puckering of epithelium as result of exposure to substances such as alums or tannins »*) : une propriétés organoleptiques majeures des vins rouges (enjeu majeur de la filière vitivinicole).

- ❑ *La compréhension et la maîtrise des propriétés organoleptiques nécessitent de caractériser les complexes formés et les mécanismes d'interaction, depuis l'échelle moléculaire, jusqu'à l'échelle macroscopique.*

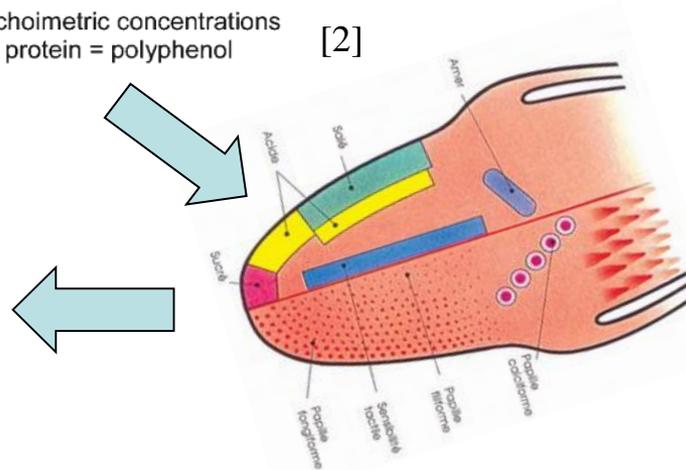
[1] ASTM Standard definitions of terms relating to sensory evaluation of materials and products. In *Annual Book of ASTM Standards*; American Society of Testing and Materials: Philadelphia, PA, 1989; p 2.

Colloïdes et astringence

- La sensation d'astringence est due aux interactions entre les protéines et glycoprotéines salivaires riches en proline (Proline-Rich Proteins – PRPs) et les tanins du vin. La salive a un pH de 6,8 bien supérieure à celui du vin (3,4) ce qui induit un changement de milieu et une déstabilisation des protéines sous l'action des polyphénols.



[3] As stated before, astringency is attributed to a precipitation of PRPs by tannins. This precipitation may reduce the lubricative properties of saliva, either through a reduction of saliva viscosity, or possibly the aggregates themselves can produce friction between oral tissues (7–12, 49). Glycosylated



[2] Soares, S. I., Gonçalves, R. M., Fernandes, I., Mateus, N., & de Freitas, V. (2009). Mechanistic approach by which polysaccharides inhibit α -amylase/procyanidin aggregation. *Journal of agricultural and food chemistry*, 57(10), 4352-4358.

[3] Pascal, C., Poncet-Legrand, C., Cabane, B., & Vernhet, A. (2008). Aggregation of a proline-rich protein induced by epigallocatechin gallate and condensed tannins: effect of protein glycosylation. *Journal of agricultural and food chemistry*, 56(15), 6724-6732.



Autres conséquences

Les colloïdes et le vin

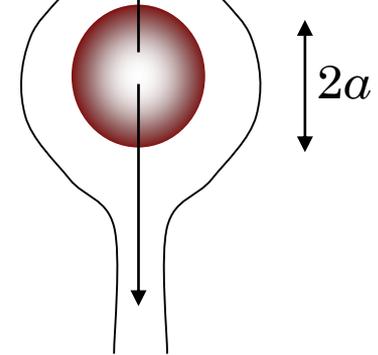
Conséquences

Sédimentation

poussée d'Archimède

friction

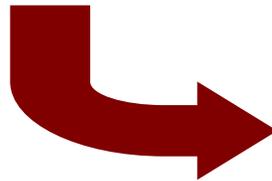
$$V_p (\rho_p - \rho_w) g = f v$$



Suspension diluée de sphères:

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

Equation de Stokes



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

Ajouter le nombre de g en centrifugation

Vitesse de sédimentation

Temps de sédimentation en régime laminaire (Stokes) nécessaire à la décantation d'une particule (2000 kg/m³) sur 1 m d'eau à 20°C :

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



Le trouble colloïdal

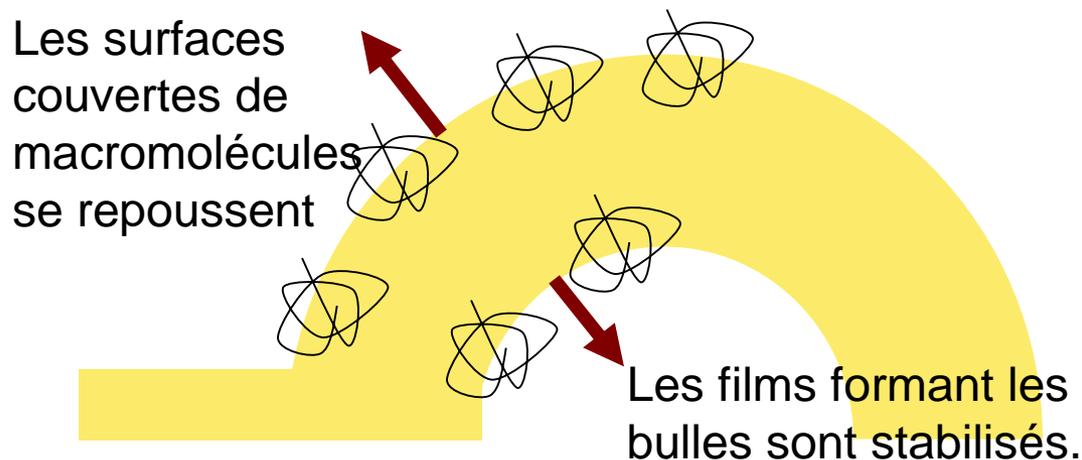
- ❑ Le trouble est lié à la présence de colloïdes dispersés dans le vin. Ces particules arrêtent le rayonnement lumineux et diffusent une partie de la lumière : le vin apparaît plus opaque (moins brillant).
- ❑ Trouble intense : observation par transparence (lumière transmise)
- ❑ Trouble peu intense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

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

Colloïdes et mousse

□ Stabilisation de la mousse

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



Les colloïdes et le vin



Conclusions

□ Les colloïdes et le vin

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

Pour en savoir plus ...

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



Annexes

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

<http://www.patricebacchin.fr>

Les colloïdes et le vin

Conséquences

Que faut-il rajouter sur une tâche de vin ?



sels : non car peu d'effet si le vin a été stabilisé physico-chimiquement !

argile : oui car action décolorante importante mais peu disponible à table

vin blanc : pourquoi ?

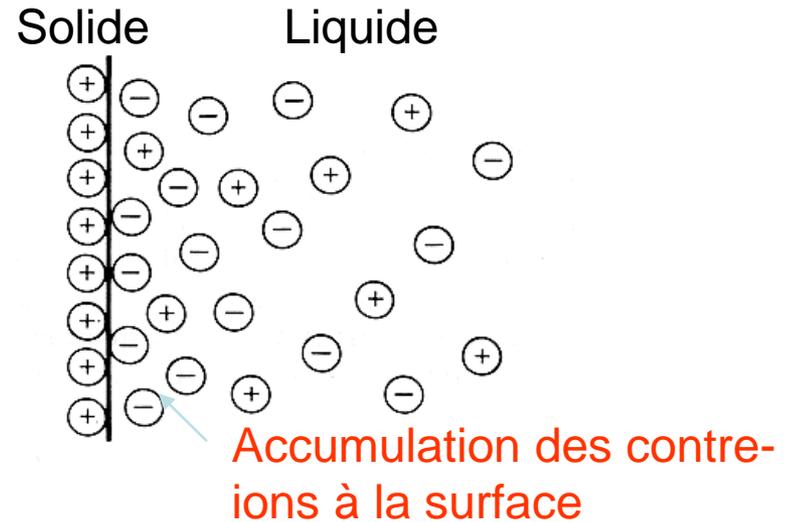
vinaigre blanc : pourquoi ?

Les colloïdes et le vin



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

La double couche électronique diffuse



Distribution du potentiel électrostatique :

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

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

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

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

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

Les colloïdes et le vin



Distribution du potentiel électrostatique (Théorie de Gouy-Chapman)

Hypothèse : - surface plane

- approx. de Debye-Hückel : $z_i e \psi \ll k_B T$ $\psi < 25,7 \text{ mV}$

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

Solution exacte :

$$\tanh(z\hat{\psi} / 4) = \tanh(z\hat{\psi}_0 / 4) \exp(-\kappa_D x)$$

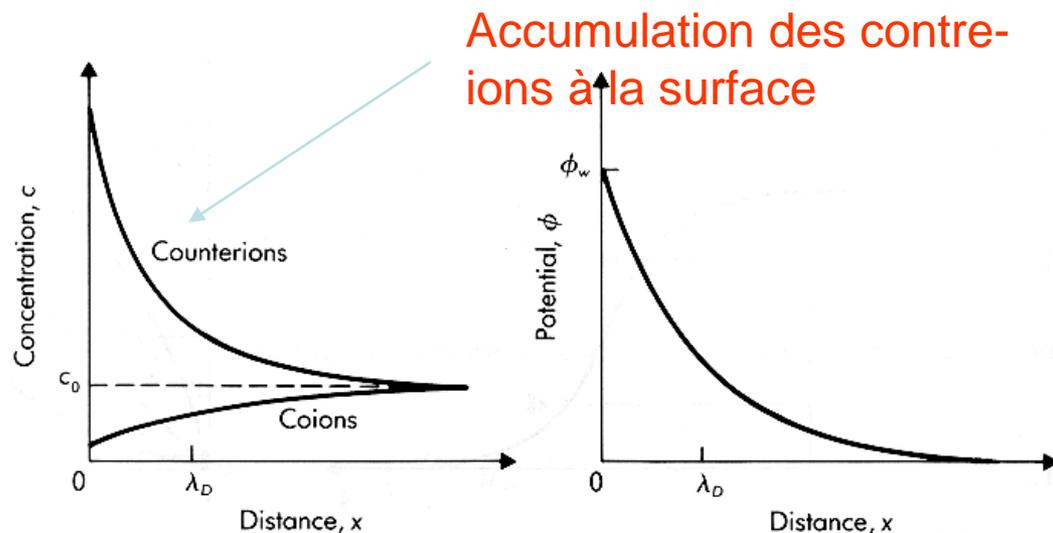
avec $\hat{\psi} = e\psi / kT$

Avec la longueur de Debye

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\varepsilon RT}{2F^2 \sum z_i^2 c_i}} = \frac{3.07 \cdot 10^{-10}}{\sqrt{I}} \quad \begin{matrix} \text{m} \\ \text{mol/l} \end{matrix}$$

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

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



Les colloïdes et le vin



Double couche électrostatique et plan interne de Stern

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

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

s'applique avec

$$\psi_w = \zeta$$

