

*Récents Progrès en Génie des Procédés, Numéro 92 - 2005
ISBN 2-910239-66-7, Ed. SFGP, Paris, France*

APPLICATION D'UN CHAMP ÉLECTRIQUE DE FAIBLE AMPLITUDE POUR L'AMÉLIORATION DE LA CRISTALLISATION ET DE LA FILTRATION SUR SUPPORTS MÉTALLIQUES EN ŒNOLOGIE

HUERTA ORTEGA Benjamin^a, COMTAT Maurice^a, GABAS Nadine^a, FAVAREL Jean-Luc^b

^aLaboratoire de Génie Chimique, ENSIACET-INPT/UPS, BP 1301, 5 rue Paulin Talabot, 31106 Toulouse Cedex 1, France

Benjamin.HuertaOrtega@ensiacet.fr ; Comtat@chimie.ups-tlse.fr ; Nadine.Gabas@ensiacet.fr

^bInstitut Technique de la Vigne et du Vin, station Midi-Pyrénées, BP 22, 81310 Peyrole, France

Résumé

En œnologie, on assiste à l'apparition de matériaux métalliques, utilisés comme support de cristallisation ou média filtrant, qui ont permis la mise en œuvre de méthodes électrochimiques. Des dispositifs expérimentaux ont permis à la fois de moduler le potentiel électrique relatif métal-solution et d'atteindre diverses grandeurs étroitement liées à la physico-chimie de l'interface. Le premier montage permet la mesure de l'angle de contact entre une goutte de solution électrolytique et une plaque métallique polie ou rugueuse. Le deuxième dispositif permet de déduire l'ascension capillaire de la mesure de la masse de solution incorporée dans un matériau métallique poreux. Le dernier est une cellule, où le média filtrant est enchâssé entre deux électrodes métalliques, dans laquelle le débit de filtration peut être aisément mesuré. Les résultats concernent la variation de l'énergie interfaciale avec le potentiel électrique appliqué d'où l'on déduit le point de charge nulle et la capacité différentielle de la double couche électrochimique. Pour la cristallisation, on a constaté une dépendance entre la masse de cristaux de bitartrate de potassium déposée sur le support métallique et le potentiel électrique. Pour la filtration, le champ électrique a fait apparaître simultanément une série de phénomènes qui augmente le flux de filtration des vins.

Mots clés : Agroalimentaire, Cristallisation, Electrochimie, Filtration.

1. Introduction

L'apparence d'un vin revêt une grande importance commerciale, car les consommateurs sont de plus en plus exigeants sur l'aspect visuel des vins. La présence de cristaux de tartrate ou de troubles dans les vins fait que les opérations unitaires telles que la cristallisation et la filtration sont des étapes importantes avant la mise en bouteille.

Avec l'introduction des matériaux métalliques (notamment en acier inoxydable 316L) en œnologie, des nouvelles techniques de stabilisation tartrique et de clarification des moûts et des vins ont été mises en œuvre. Adaptée des techniques de purification de l'industrie nucléaire, la stabilisation tartrique dans le procédé dit du « piège froid » permet de cristalliser le KHT sur la surface d'un support métallique et d'appliquer un potentiel constant, repéré par rapport à une électrode de référence, au support métallique pendant la cristallisation. L'application de ce potentiel à la structure métallique améliore les rendements et augmente les vitesses de cristallisation (Guillet V. 1999). Dans le cas de la filtration, de nouveaux matériaux métalliques poreux sont utilisés comme média filtrants dans la clarification des vins par filtration tangentielle. Cependant, la bibliographie montre que, lorsque la filtration est réalisée en présence d'un champ électrique, le flux de filtration est amélioré et une meilleure déshydratation du gâteau de filtration est atteinte (Hofmann R. et C. Posten, 2003 ; Weber K. et W. Stahl, 2003^a, 2002^b ; Zhang S. et al., 2000 ; Weigert T. et al., 1999). A partir de cette analyse, il paraît évident que les performances de ces opérations unitaires peuvent être optimisées en approfondissant les bases physico-chimiques de l'interface métal-solution. Pour cela, l'accès à diverses grandeurs liées à la physico-chimie de l'interface permettra d'établir

une corrélation à l'adhésion de cristaux de KHT au support métallique et de comprendre les phénomènes électrocinétiques lors la filtration.

Le but de ce travail est l'acquisition de données physico-chimiques relatifs à l'interface métal-solution permettant d'observer les influences d'une part du potentiel sur la cristallisation du KHT et d'autre part d'un champ électrique de faible amplitude sur le débit de filtration.

2. Matériel et méthodes

2.1. Matériel

Les solutions électrolytiques utilisées sont une solution hydroalcoolique constituée d'un mélange de KHT et de K_2SO_4 , une solution aqueuse renfermant du KHT et une solution aqueuse renfermant du NaF. Les compositions des ces solutions préparées à partir de réactifs de pureté analytique (99%) sont rassemblées dans le tableau 1. Leur pH est ajusté à une valeur de 3,8. L'eau est distillée et a une conductivité comprise entre 2 et 4 $\mu S\ cm^{-1}$. L'éthanol de degré absolu est ajouté après la dissolution des sels de potassium et une fois que la solution est à température ambiante.

La tension superficielle des solutions est déterminée par la méthode de l'arrachement d'un anneau métallique en platine avec une balance de Wilhelmy en utilisant un tensiomètre de type Krüss (Allemagne). La valeur moyenne de cinq déterminations est consignée dans le tableau 1.

Tableau 1. Composition chimique et tension superficielle expérimentale des solutions.

Solution	KHT (mol l ⁻¹)	NaF (mol l ⁻¹)	K ₂ SO ₄ (mol l ⁻¹)	% éthanol	γ (mN m ⁻¹) à 25°C
Hydroalcoolique (SH)	12,8.10 ⁻³	---	1,15.10 ⁻³	12	51 ± 1,1
Aqueuse de KHT (SK)	12,8.10 ⁻³	---	1,15.10 ⁻³	---	69 ± 1
Aqueuse de NaF (SN)	---	10 ⁻³	---	---	71 ± 1,5

Les vins utilisés pour les essais de filtration, fournis par l'Institut Technique de la Vigne et du Vin - station Midi-Pyrénées, ont différents degrés de trouble. Les caractéristiques des trois vins bruts avant filtration sont rassemblées dans le tableau 2.

Tableau 2. Vins utilisés pour l'étude de filtration.

Vin	Vin blanc (VB)	Vin rouge (VRI)	Vin rouge (VRII)
Turbidité (NTU)	> 7	> 58	> 1000
Degré alcoolique (%)	12,81	11,88	14,5
Acidité Totale (g l ⁻¹)	3,36	3,55	2,01
pH	3,49	3,76	4,35

Le matériau métallique employé comme support de cristallisation ou média filtrant est en acier inoxydable de type 316L. Divers échantillons d'acier inoxydable 316L, sous forme de tissages, de plaques à surface rugueuse ou à surface plane obtenue par polissage électrochimique, de fils de faibles diamètres, ont été utilisés pour déterminer les propriétés physiques à l'interface métal-solution. Le tableau 3 donne les différents médias filtrants utilisés.

Tableau 3. Médias filtrants en acier inoxydable 316L.

Média filtrant	Diamètre des pores	Epaisseur
Plaques (NPF)	5 μ m	50 μ m
Membrane (GA8)	2 μ m	250 μ m
Membrane (5A13)	2 μ m	50 μ m

2.2. Essais électrochimiques

Les premières manipulations sont destinées à identifier les différentes réactions électrochimiques entre la solution électrolytique et divers métaux. La gamme de potentiels imposés est toujours inférieure aux valeurs du potentiel correspondant à la réduction ou à l'oxydation du solvant. Ces mesures ont été réalisées à température constante dans un réacteur de 180 cm³.

Le montage potentiostatique utilisé (VoltaLab PGZ100, Radiometer Analytical) est relié à un ordinateur qui permet d'enregistrer les courbes potentiel-temps ou intensité-potentiel. La chaîne électrochimique reliée au potentiostat est constituée d'une contre-électrode en acier inoxydable, d'une électrode de travail (Pt, Au, C vitreux et acier inoxydable) et d'une électrode de référence du type Ag/AgCl/KCl saturé, par rapport à laquelle seront exprimés tous les potentiels dans la suite.

2.3. Détermination des propriétés physico-chimiques

Pour connaître l'influence du potentiel électrique d'électrode sur la cristallisation du KHT sur un support métallique, il est nécessaire d'avoir un accès direct ou indirect aux interactions moléculaires au niveau de l'interface métal-solution. Deux dispositifs ont été conçus pour appréhender l'électromouillage de l'acier inoxydable. Le premier dispositif permet la mesure de l'angle de contact entre une goutte de liquide et une surface plane en acier inoxydable et le deuxième, l'estimation de l'ascension capillaire du liquide dans un matériau poreux constitué d'un grand nombre de fils de petit diamètre en acier inoxydable. Les schémas de principe sont représentés sur la figure 1.

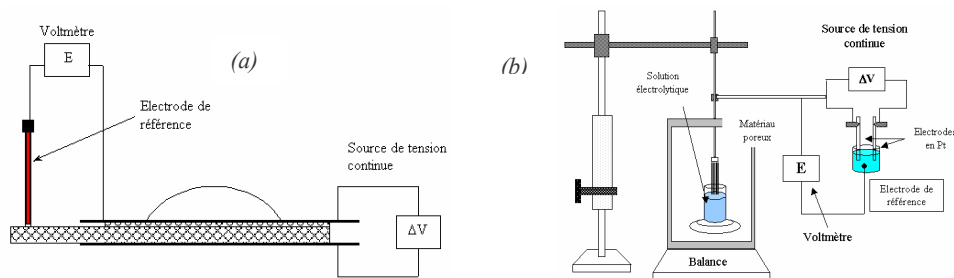


Figure 1. Schémas des dispositifs expérimentaux. a) Montage électrique pour l'étude de l'électromouillage.
b) Dispositif expérimental pour l'étude de l'ascension capillaire sous l'influence du potentiel électrique

Le premier appareillage emploie un Digidrop GBX qui permet de réaliser des mesures de l'angle de contact à l'interface solide-liquide-vapeur grâce à une caméra CCD munie d'une optique de haute qualité Nikon. Cet appareil permet d'obtenir et d'enregistrer jusqu'à 240 images par seconde. Les images sont traitées, amplifiées et transmises à un ordinateur au moyen du logiciel WinDrop⁺⁺ qui commande également l'appareillage. Ce dispositif utilise un couple de plaques en acier inoxydable séparées par deux feuilles de papier filtre imbibées d'une solution de sulfate de cuivre (5mM). Pour une différence de potentiel constante appliquée entre les deux électrodes, on a mesuré la différence de potentiel à courant nul entre la plaque d'étude et une électrode de référence en contact avec une fraction du papier filtre imbibé qui dépasse légèrement de la cellule d'électrolyse. La mesure de l'angle de contact se fait de manière optique à partir des déterminations des dimensions de la goutte déposée sur la surface plane de la plaque en acier inoxydable. Certaines déterminations ont été effectuées sur une plaque plane rincée avec de l'eau distillée, d'autres sur une plaque préalablement polie par voie électrochimique. Cependant, un certain nombre de précautions doivent être prises afin d'obtenir des mesures de qualité. Il faut notamment une surface parfaitement sèche, plane et dépourvue de particules solides. Notons que la mesure n'est exploitable pour déduire la tension interfaciale que si la géométrie de la goutte est indépendante des forces de gravité.

Le deuxième montage permet de déduire la masse du liquide absorbée à l'intérieur des pores du matériau poreux par capillarité. Il est constitué d'une balance de précision et d'une potence munie d'une vis micrométrique. Initialement, la solution électrolytique est contenue dans un bêcher posé sur le plateau de la balance et le solide poreux est solidaire d'une potence, puis le solide poreux est mis en contact avec la

surface de la solution électrolytique et la variation de masse est déterminée au cours du temps. La solution électrolytique et le solide sont disposés à l'intérieur d'un récipient fermé dans lequel la pression partielle correspond à la tension de vapeur saturante de la solution à la température de l'expérience.

2.3. Essais de filtration

Les expériences de filtration des vins sont réalisées dans l'installation schématisée sur la figure 2. Le média filtrant métallique utilisé est placé entre deux grilles en acier inoxydable séparées par des joints en caoutchouc. Le suivi de la masse (ou du volume) du vin filtré en fonction du temps est réalisé de façon automatisée à l'aide d'une balance de haute précision (Kern 572) reliée à un ordinateur qui permet d'enregistrer les données.

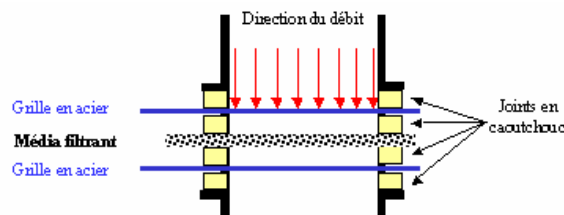


Figure 2. Montage du média filtrant.

Les essais de filtration sont réalisés sous pression d'azote et sont couplés à des mesures électrochimiques. Cette installation permet : la mesure du potentiel à courant nul du média filtrant par rapport à une électrode de référence, l'emploi du média filtrant comme électrode de travail dans la mise en œuvre de la voltampérométrie à balayage, l'application d'une différence de potentiel entre les deux grilles en acier (la source de tension continue est du type Sefram 0-18V, 1,2A).

3. Résultats et discussions

3.1. Physico-chimie de l'interface

La première étape de la recherche est la détermination de la zone de potentiel électrique dans laquelle il n'y a pas réaction électrochimique à l'interface support métallique-solution électrolyte. La méthode est la voltampérométrie à balayage. Avec cette technique électrochimique, il a été possible d'identifier la réduction du proton provenant de la dissociation de l'ion bitartrate, TH^- , sur des électrodes de différentes natures (Pt, Au, C vitreux et acier inoxydable). Cette réaction de réduction a lieu à des potentiels inférieurs à $-0,75\text{V}$. Sur l'électrode de Pt, certaines étapes du mécanisme d'oxydation de l'éthanol en solutions acides ont été déduites et proposées par analogie avec la bibliographie (Lamy C. et al., 2001). Pour l'interface acier inoxydable-solution hydroalcoolique, cette oxydation a lieu à des potentiels élevés ($E > 1\text{V}$) et est contrôlée par l'adsorption d'ions OH^- .

Les mesures d'angle de contact et d'ascension capillaire pour déduire la tension interfaciale pour les différentes interfaces solides sont réalisées lorsque le potentiel appliqué au support métallique est compris dans la gamme de $-1,75$ à 1V , où aucun transfert électronique n'a lieu.

Sur la figure 3, les angles de contact déterminés avec les trois solutions étudiées (SN, SK et SH) et leur évolution en fonction du potentiel appliqué à la plaque métallique sont présentés. On peut tout d'abord remarquer dans le cas de la solution de NaF (SN), une bonne corrélation entre les données expérimentales et théoriques obtenues avec l'équation d'électromouillage (équation de Lippmann – Young) :

$$\cos \theta_E = \cos \theta_0 - \frac{\epsilon_0 \epsilon (E_0 + E_E)^2}{2\gamma_{sl} \delta} \quad (1)$$

où θ est l'angle de contact, E est le potentiel électrique, γ l'énergie superficielle de la solution, δ l'épaisseur de la double couche électrochimique, ϵ_0 la perméabilité du vide, ϵ la constante diélectrique de la double couche et les indices 0 et E correspondent à l'absence et la présence du potentiel électrique. Pour la surface

non polie, le maximum de la courbe obtenu à 0,03V peut être confondu avec le potentiel de charge nulle. En revanche, la surface polie conduit à des variations moins importantes et l'allure parabolique est moins évidente. Pour la solution aqueuse de KHT (SK), les angles de contact sont nettement différents et inférieurs aux précédents. Ces résultats ne sont pas conformes à l'équation (1) de l'électromouillage. Mais on observe que lorsque le potentiel appliqué augmente l'angle de contact diminue, ce qui laisse supposer une augmentation de la tension interfaciale avec le potentiel. Dans le cas de la solution hydroalcoolique (SH), on note le peu d'influence de la nature de la surface puisque les points obtenus avec les deux surfaces polie et non polie peuvent être confondus. La variation de l'angle de contact en fonction du potentiel est cependant plus importante pour les valeurs négatives que pour les valeurs positives du potentiel.

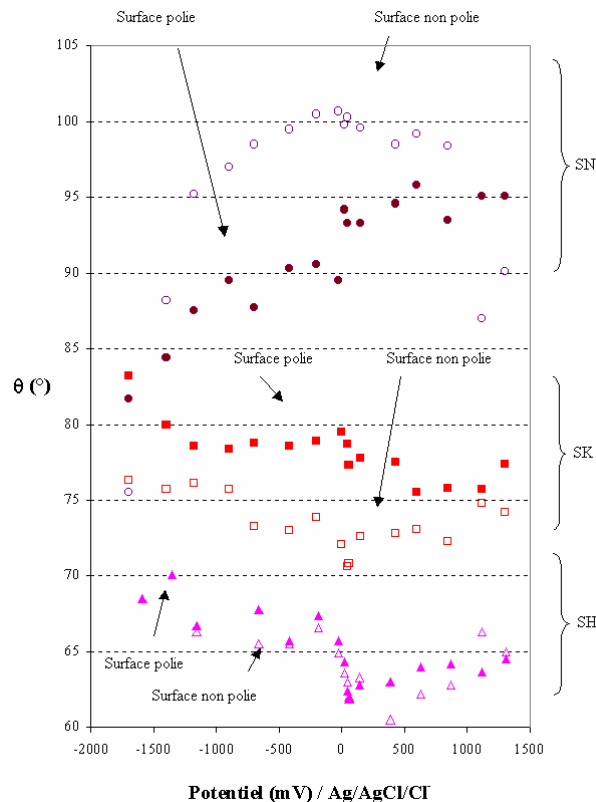


Figure 3. Angles de contact obtenus en fonction du potentiel entre les deux types de surface et les trois solutions électrolytiques.

La différence de comportement entre les plaques polies et rugueuses peut être expliquée par le modèle de rugosité classique proposé par (Extrand C.W., 2002 ; Seveno D. et al., 2002), où il apparaît plus facile d'étaler le liquide sur une surface poreuse que sur une surface plane et lisse. Suivant la dimension des creux séparant deux pics, il est possible que le liquide mouille pratiquement la surface du métal sans pénétrer à l'intérieur des creux. L'angle de contact observé est donc plus faible que dans le cas d'une surface lisse. Le phénomène inverse est observé en absence de potentiel appliqué, où le liquide mouille plus facilement la plaque polie que la plaque rugueuse.

Dans la mesure où l'on peut considérer que les tensions superficielles du liquide et du solide sont indépendantes du potentiel électrique appliqué, il existe une relation simple entre le cosinus de l'angle de contact et la tension interfaciale. Dès lors, la dérivée seconde du cosinus de l'angle de contact conduit à la capacité différentielle de la double couche. Le calcul effectué, par exemple, dans le cas de l'interface acier inoxydable-solution NaF montre un minimum à $-0,03V$ dans le cas d'une surface non polie et de $0,02V$

dans le cas d'une surface polie ; ces minimums correspondent au potentiel de charge nulle pour les deux interfaces.

Les résultats obtenus par ascension capillaire relient la masse W de liquide absorbée à l'équilibre par le matériau poreux à l'angle de contact par l'équation de Jurin modifiée en connaissant le rayon r du capillaire :

$$W = \frac{4\pi r \gamma_l}{g} \cos \theta \quad (2)$$

où g est l'accélération de la pesanteur. La dynamique de mouillage peut aussi être prévue par la loi de Washburn :

$$h \frac{dh}{dt} = \frac{r\gamma}{2\mu} \cos \theta \quad (3)$$

Dans cette équation, h indique la hauteur du liquide, t le temps, r le rayon du capillaire (assimilé à l'ensemble de fils d'acier inoxydable) et μ la viscosité du liquide. Les résultats de la masse de liquide absorbée en fonction du potentiel électrique relatif du matériau sont montrés sur la figure 4. On peut observer une allure parabolique en accord avec l'équation (1) entre les potentiels $-0,21$ à $0,65$ V. L'électromouillage présente un maximum pour la valeur de $-0,21$ V. Par contre, pour des potentiels plus négatifs, la baisse de la masse du liquide absorbée est sans doute liée à des réactions d'électrode de réduction de l'oxygène ou du proton. Par ailleurs, il est possible d'estimer la capacité différentielle de la double couche. Un minimum très marqué au potentiel $-0,2$ V correspond au potentiel de charge nulle pour l'interface acier-solution hydroalcoolique. Il diffère seulement de $0,029$ V par rapport à celui déterminé dans les manipulations d'électromouillage sur une surface rugueuse. Les deux maximums situés à $0,25$ et à $-0,7$ V sont associés à la désorption d'espèces non électroactives fixées sur la surface.

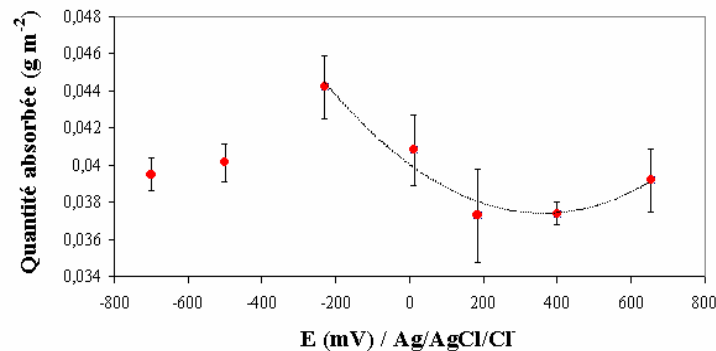


Figure 4. Quantité de liquide absorbée dans le matériau poreux en fonction du potentiel électrique appliqué. Les cercles représentent les points expérimentaux et la ligne discontinue la modélisation de ce comportement.

3.2. Adhésion de cristaux de KHT

L'application du potentiel électrique conduit à des cristaux de petites tailles très adhérents au support métallique. D'un point de vue théorique, l'effet du champ électrique augmente la vitesse de nucléation comme si la sursaturation était augmentée (Kashchiev D., 1972 ; Saban K. V. et al., 2002). Cependant, la plupart des travaux expérimentaux portant sur l'effet d'un champ électrique sur la nucléation emploient des valeurs du champ électrique très élevées.

Les résultats des essais de cristallisation en présence d'un champ électrique de faible amplitude (pour les potentiels $-0,25$ à $0,35$ V) sont représentés sur la figure 5. La masse de cristaux de KHT augmente légèrement lorsque le potentiel augmente. L'écart type est nettement plus grand lorsque le potentiel appliqué est égal à $-0,25$ V ou à $-0,1$ V.

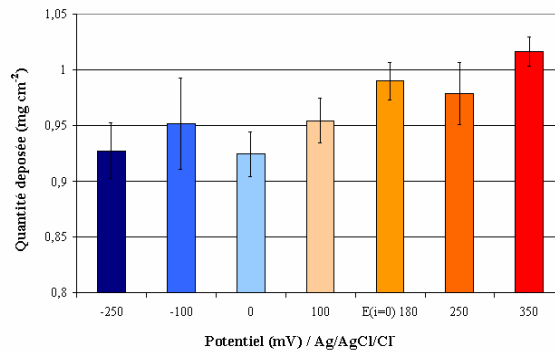


Figure 5. Influence du potentiel sur la masse de cristaux de KHT déposée sur le support en acier inoxydable de type 316L.

Pour expliquer les phénomènes observés, on a tenté de corréler la masse de solution absorbée par capillarité, les angles de contact déduit des mesures précédentes et la masse des cristaux de KHT recueillis. Au potentiel de $-0,25V$, la tension interfaciale solide-liquide est la plus faible ; en conséquence, l'angle de contact est également le plus faible et la solution mouille correctement le solide. Si l'on admet que la cristallisation s'effectue à partir de gouttes de liquide, on obtiendra à ce potentiel des tailles de cristaux de KHT élevées au centre de la goutte et le dépôt sera non uniforme. Les petits cristaux de KHT se formeront préférentiellement dans les zones où l'épaisseur du liquide est la plus faible. Cette dispersion dans la taille des cristaux de KHT est à l'origine de l'écart type important calculé à ce potentiel.

3.3. Cinétique de filtration

La stratégie expérimentale adoptée pour l'étude de la filtration des vins sur des médias filtrants en acier inoxydable a pour but de mettre en évidence l'effet des phénomènes électrocinétiques sur le flux de filtration et le décolmatage du média filtrant.

Une première série d'expériences a été consacrée à analyser la cinétique de filtration des vins en absence et en présence d'un champ électrique. Le champ électrique a été appliqué entre les deux grilles en acier placées au-dessus et au-dessous du média filtrant. Les configurations adoptées lors de cette étude sont anode-membrane-cathode (a-m-c) et cathode-membrane-anode (c-m-a). La figure 6 donne un exemple de résultats de filtration d'un vin blanc. On peut noter que la cinétique de filtration de vin est améliorée lorsque la filtration est réalisée en présence d'un champ électrique. Au bout de 15 minutes, le flux filtration est 4 fois supérieur lorsqu'on utilise une configuration a-m-c. Dans ce cas, l'effet du phénomène d'électro-osmose (mouvement du solvant sous l'effet d'un champ électrique) intervient comme une pression additionnelle à la pression hydraulique et l'effet d'électrophorèse (déplacement des anions et des cations sous l'effet d'un champ électrique) réduit la vitesse de filtration des particules. Dans le cas des vins rouges, la filtration en présence du champ électrique montre aussi des effets favorables. Dans ce cas, le flux de filtration peut être multiplié par 3 dans la configuration c-m-a. Par ailleurs, sur des médias filtrants colmatés l'effet d'une différence de potentiel électrique entre les deux électrodes situées de part et d'autre du média permet une meilleure déshydratation du gâteau de filtration lorsqu'on applique des impulsions de potentiel. Dans ce cas, le champ électrique fait que les vitesses de filtration et d'électrophorèse deviennent égales, les particules flottent et donc aucun gâteau de filtration n'est formé.

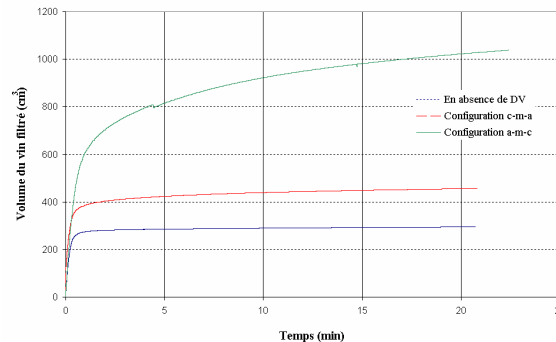


Figure 6. Influence d'un champ électrique de faible amplitude sur la filtration d'un vin blanc sur un média filtrant en acier inoxydable du type NPF.

4. Conclusions

Les dispositifs expérimentaux adoptés dans ce travail ont rendu possible, d'une part, l'étude d'électromouillage de l'acier inoxydable 316L (par la variation de l'angle de contact à l'interface air-solution-acier et de la masse de solution absorbée par capillarité dans un milieu poreux en fonction du potentiel électrique appliqué) et, d'autre part, la mise en œuvre de méthodes électrochimiques sur les essais de filtration des vins.

Les résultats concernant l'influence du potentiel électrique sur l'angle de contact et l'ascension capillaire conduisent à la détermination de l'énergie interfaciale et à sa variation avec le potentiel appliqué. Ces expériences fournissent l'équivalent des courbes électrocapillaires en permettant d'estimer le point de charge nulle et la capacité différentielle de la double couche électrochimique. D'autre part, les essais de cristallisation du KHT sur le support métallique en acier inoxydable 316L ont permis, malgré la difficulté d'établir une corrélation nette avec la modification de l'angle de contact sous l'effet du potentiel, d'observer une dépendance marquée entre la masse des cristaux déposés sur la surface poreuse et le potentiel électrique appliqué.

La stratégie expérimentale mise en place pour la filtration des vins sous l'effet d'un champ électrique a permis de mettre en avant une série de phénomènes qui font augmenter le flux de filtration et une meilleure déshydratation du gâteau de filtration sous l'effet d'impulsions de potentiel.

5. Références

- Extrand C. W., 2002, Langmuir, 18, 7991.
- Guillet V., 1999, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Toulouse.
- Hofmann R. et C. Posten, 2003, Chem. Eng. Sci., 58, 3847.
- Kashchiev D., 1972, Phil. Mag., 25, 459.
- Lamy C., E. M. Belgsier et J. M. Léger, 2001, J. Appl. Electrochem., 31, 799.
- Saban K. V., J. Thomas, P. A. Varughese et G. Varghese, 2002, Cryst. Res. Technol., 37, 1188.
- Seveno D., V. Ledauphin, G. Martic, M. Voué et J. De Coninck, 2002, Langmuir, 18, 7496.
- Weber K. et W. Stahl, 2003^a, Chem. Eng. Technol., 26, 44.
- Weber K. et W. Stahl, 2002^b, Sep. Purif. Technol., 26, 69.
- Weigert T., J. Altmann et S. Ripperger, 1999, J. Membrane Sci., 159, 253.
- Zhang S., R. B. H. Tan, K. G. Neoh et C. Tien, 2000, J. Colloid Interface Sci., 228, 393.