

Les fluides supercritiques

Une innovation au service du bouchon de liège !

Partie 2/2

Guy Lumia

Ingénieur Chercheur – CEA/DEN – Pierrelatte – France.

Jean-Marie Aracil

Consultant – AJM Conseil – Le Boulou – France.



Extrait de la Revue
des Œnologues n° 118
www.oeno.tm.fr

TECHNIQUE

Introduction

Nous avons précédemment développé les propriétés et les applications industrielles des Fluides SuperCritiques (FSC). Nous avons vu que dans la majorité des cas les applications concernaient principalement l'utilisation du dioxyde de carbone (CO₂). Les raisons pour lesquelles il est aussi répandu proviennent du fait qu'il est relativement peu onéreux, qu'il est abondant, qu'il est inerte vis-à-vis des produits ou substrats qui seront à son contact permettant son utilisation comme fluide alimentaire. Techniquement son point critique (73 bars et 31 °C) le rend facilement compressible pour atteindre le domaine supercritique qui nous intéresse. Ses propriétés font qu'il va se comporter à la fois comme un liquide, par une densité élevée et à la fois comme un gaz, par une viscosité très faible. En fonction des paramètres de pression et de température, la densité donc le pouvoir solvant va être ajustée en fonction de la matrice à traiter (préservation des propriétés mécaniques) et du soluté visé que l'on souhaite extraire (polarité et masse molaire du composé). Le dioxyde de carbone contribue à l'augmentation de l'effet de serre. Cependant le dioxyde de carbone utilisé dans les installations à FSC provient de gisement ou de captations de rejets de certaines industries chimiques (ammoniac, oxyde d'éthylène...). Ce CO₂,

capté puis conditionné par les industriels spécialisés dans la vente de gaz (Carboxyque, Messer...), alimente divers secteurs de l'industrie agroalimentaire, (inertage, sodas, brasserie...). L'usine DIAMANT™ dont le procédé est basé sur l'extraction du 2,4,6 Trichloroanisole (TCA) du liège par FSC assurera quant à elle un recyclage complet du CO₂ utilisé pour permettre de compenser les coûts élevés d'investissements tout en évitant les rejets atmosphériques. Les quantités émises sont dans ce cas sans commune mesure avec celles dégagées par l'utilisation de combustibles fossiles (gaz, pétrole, charbon pour l'énergie, le transport, etc.). Concernant les obturateurs, le cœur du métier est d'exploiter les caractéristiques fantastiques du liège, ce produit naturel présentant des propriétés particulièrement adaptées à la conservation du vin en bouteilles. De plus, à l'heure actuelle, où son utilisation commence à être contestée et substituée par des bouchons en matière plastique (polymères) ou métalliques (capsules à vis), le liège reste la solution qui adopte les principes du développement durable. Sa culture et son utilisation sont sans cesse renouvelables et n'épuisent pas les ressources. En effet, les subéraies, au même titre que toute forme d'agriculture, sont souhaitables afin de maintenir et/ou augmenter la biomasse végétale qui constitue les fameux puits de carbone

capables d'absorber les excès de CO₂ dégagés par l'exploitation des combustibles fossiles.

Certaines altérations occasionnelles de l'odeur et/ou du goût viennent compromettre la cohérence du couple naturel formé par le liège et le vin. Le liège n'est pas inerte vis-à-vis du vin car il apporte des composants qui peuvent interagir avec le vin, soit de manière positive, soit de manière négative. De très nombreux travaux ont été réalisés partout dans le monde pour rechercher l'origine et résoudre le problème des altérations provenant des bouchons. Ces goûts sont le plus souvent reliés à la présence de molécules organiques, dont les plus fréquemment citées sont les chloroanisoles (et tout particulièrement le 2,4,6-TCA (Trichloroanisole)) et leurs précurseurs les chlorophénols.

La problématique du goût de bouchon

Lorsqu'on examine la complexité d'une chaîne de production de bouchons de liège, on se rend compte que chacune des étapes est susceptible d'affecter la qualité organoleptique du produit fini. C'est pourquoi il est préférable de mettre en place une politique d'intégration de la filière liège en maîtrisant, la sélection et le contrôle des matières premières depuis les forêts jusqu'à la livraison chez le client. Généralement, les unités de production travaillent selon les règles définies par le Code international des pratiques bouchonnières. La conformité avec ce Code de bonnes pratiques de fabrication doit être vérifiée annuellement, par audit par tierce partie, dans le cadre de Systécodede.

Un grand nombre de contrôles tant par dégustations que par analyses chromatographiques sont mis en œuvre tout au long de la chaîne de production. L'application de ces différentes mesures a réduit la fréquence des problèmes de goûts de bouchon, mais elles ne les éliminent pas. On trouve dans des concentrations variables des chlorophénols et des chloroanisoles sur les bouchons. La nécessité d'extraire ces composés s'est rapidement imposée. Les contraintes devant être prises en compte ont conduit à l'élaboration du cahier des charges suivant :

- **un processus propre** de préparation et de nettoyage du liège cru, avec un impact minimal sur le matériau traité, sur la sécurité des opérateurs et respectueux de l'environnement ;
- **qui élimine** sélectivement et avec la meilleure efficacité d'extraction possible les composés organiques indésirables cibles : chlorophénols, chloroanisoles, etc. ;
- **qui n'affecte pas** les autres composés organiques qui confèrent au liège des propriétés indispensables à son utilisation sous forme de bouchons ou de matière première pour fabriquer des bouchons.

Cette approche a permis d'évaluer un très grand nombre de procédés, mais aucun ne répondait à la totalité des exigences. Cette évaluation a conduit à retenir une technique d'extraction de ces molécules par entraînement à la vapeur qui est appliquée aujourd'hui au traitement des granulés de liège utilisés pour fabriquer les bouchons technologiques standards. Mais il ne s'agissait que d'une solution partielle car les efficacités d'extraction ne sont pas maximales.

Le traitement de liège: du laboratoire à l'industrie

Les travaux débutés en 1996 ont consisté à observer d'une part l'efficacité de la technique sur l'extraction donc la mesure du taux résiduel de chlorophénols et de trichloroanisole, d'autre part vérifier que le procédé n'altérait pas les propriétés mécaniques du liège. Dans un premier temps, **au laboratoire**, l'étude a consisté à faire varier plusieurs paramètres :

- le couple pression/température (choix du pouvoir solvant) ;

■ Photo 1a: Chargement d'une planche de liège.



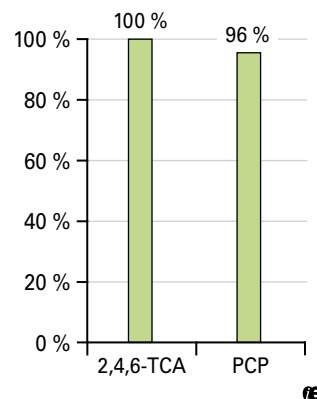
■ Photo 1b: Chargement de farine de liège.



- le taux de solvant (quantité de fluide supercritique par kilogramme de matériau traité) ;
- l'ajout d'un co-solvant (permettre une extraction sélective). Nous avons choisi un co-solvant spécifique pour augmenter la polarité du fluide supercritique et diminuer ainsi la solubilité de composants non-polaires comme les cires. Différents types de matériaux ont été testés au laboratoire (sur extracteurs de quelques litres) comme l'indiquent les **photos 1a et 1b**. Les résultats obtenus au laboratoire sur des échantillons dont les teneurs en PCP (PentaChloroPhénol) et TCA étaient connus, étaient très encourageants. On constate que sur le liège bouilli, l'efficacité est de 96 % sur le PCP et de 100 % sur le TCA, tel que l'indique la **figure 1**.

Nous avons également observé que nous avons un effet synergique, amené par le cosolvant choisi, sur la destruction de micro-organismes. Cet effet inattendu a été vérifié sur différentes populations de micro-organismes. Cet effet est très important car il minimise de façon drastique les risques de recontamination ultérieure, par le biais de ces micro-organismes, sur les matériaux traités. En parallèle, de très nombreux essais nous

■ Figure 1: Efficacité de traitement sur différents échantillons.



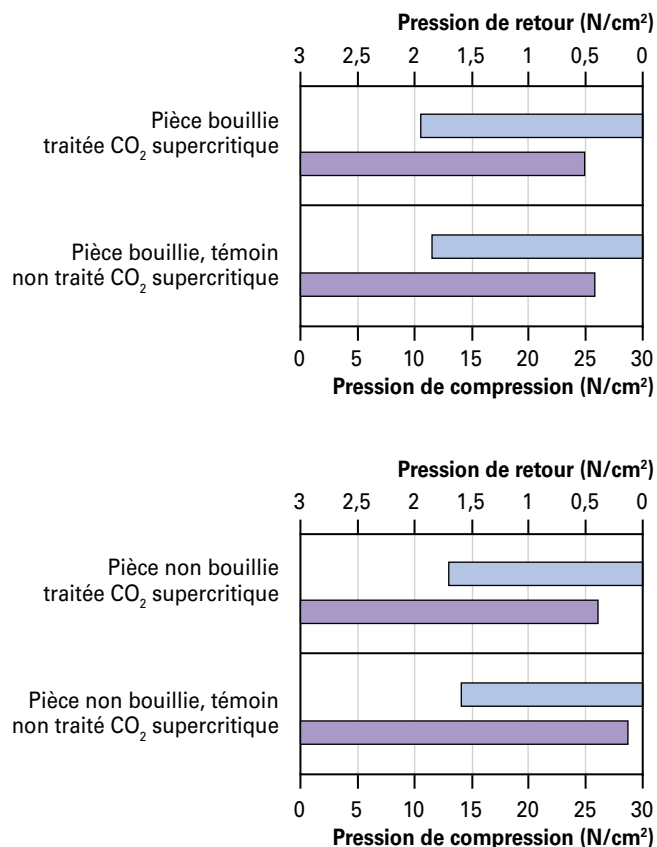
ont permis de confirmer que le procédé n'affectait pas de manière négative la structure interne du liège, qui conserve ses valeurs dimensionnelles et ses performances mécaniques, comme l'illustrent la **photo 2** et la **figure 2**.

L'ensemble de ces travaux a fait l'objet d'un dépôt de brevet international. Le laboratoire des fluides supercritiques & membranes du CEA de Pierrelatte (26) possède une unité semi-industrielle (600 litres) dédiée aux essais pour estimer l'efficacité des procédés développés au laboratoire lorsque l'on accroît la taille des lots traités. Ainsi, grâce à cet outil, nous avons pu opérer à un changement d'échelle d'un facteur 100 par

■ Photo 2: Mesures des variations dimensionnelles d'obturateurs.



■ **Figure 2: Mesures comparatives de caractéristiques mécaniques.**



■ **Photo 3: Unité pilote FSC (3x 200 l) du CEA.**



■ **Photo 4: Déchargement de farine de liège.**



rapport au laboratoire. Les **photos 3 et 4** montrent d'une part l'unité pilote, d'autre part les essais réalisés sur de la farine. Les résultats obtenus à partir de lots de liège naturellement contaminés ont confirmé l'efficacité, la bonne homogénéité et la répétabilité du processus d'extraction et nous ont permis d'affiner et de valider les paramètres du procédé. Les quantités produites ont permis la fabrication d'un nombre significatif de bouchons technologiques et de vérifier la conservation des performances.

Une démarche de validation externe a été réalisée sur des vins différents dans des pays différents. Les panels réunis ont choisi d'une part les vins à tester en fonction de leur sensibilité à ce type de déviation organoleptique et d'autre part les laboratoires en charge des contrôles chromatographiques. Au Royaume-Uni, le panel de dégustation était composé de professionnels respectés et de leaders d'opinion de la presse

spécialisée et de la distribution. Les cépages étaient du Colombard et du Cabernet/Merlot et le laboratoire d'analyses était Campden & Chorleywood Food Research Association (CCFRA). Aux États-Unis, le panel de dégustation était composé de dégustateurs professionnels et de producteurs de vin. Les cépages étaient du Semillon et du Dolcetto et le laboratoire d'analyses était ETS (Expertises, Technologies & Services). En Australie, le panel de dégustation a été composé par des dégustateurs professionnels de vin de l'AWRI (Australian Wine Research Institute), le cépage du Semillon et le laboratoire d'analyses celui de l'AWRI. Dans tous les cas, les résultats produits par ces 3 panels se sont révélés très positifs après plus de dix-huit mois d'embouteillage. L'analyse des vins a été effectuée par SPME (Solid Phase Micro Extraction), Chromatographie en phase Gazeuse (CG) et par Spectrométrie de Masse (SM).

Les résultats analytiques

Royaume-Uni

Sur un total de 1440 échantillons de vins dégustés puis analysés par CPG/SM (données CCFRA) :

- **97,8 %** ont révélé un taux en 2,4,6-TCA inférieur à la limite de détection de la méthode analytique (LDD: **0,2 ppt**) (ppt: partie par trillion: 10⁻⁹ g/g);
- **99,3 %** ont révélé un taux en 2,4,6-TCA inférieur à la limite de quantification de la méthode analytique (LDQ: **0,5 ppt**);
- **99,9 %** ont révélé un taux en 2,4,6-TCA < **1,0 ppt**.

USA/Australie

Sur un échantillon représentatif des 300 échantillons de vin embouteillés, dégustés puis analysés par CPG/SM :

- **100 %** ont révélé un taux en 2,4,6-TCA inférieur à la limite de détection de la méthode analytique (LDD: **1,0 ppt**) (données E.T.S.);
- **100 %** ont révélé un taux en 2,4,6-TCA inférieur à la limite de détection de la méthode analytique (LDD: **0,5 ppt**) (données AWRI).

Les analyses sensorielles

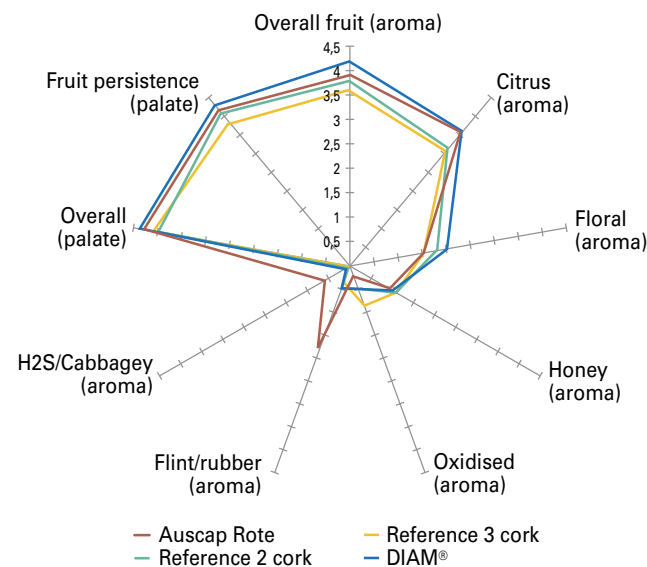
La **figure 3** présente les résultats de l'analyse sensorielle effectuée par l'AWRI à 18 mois. Les échantillons, incluant des bouchages par

des bouchons en liège naturel ainsi qu'une capsule à vis, ont été évalués dans des conditions de dégustation à l'aveugle, utilisant des procédures standardisées, dans un ordre aléatoire avec un volume constant de vin dans chaque verre. Les dégustateurs ont d'abord évalué chaque vin olfactivement puis gustativement. Les intervenants ont noté chaque attribut sur une échelle de 0-9; où 1 correspond à juste détectable, 5 à une intensité modérée et 9 à une intensité très forte.

Une analyse de variance a été réalisée pour évaluer l'effet bouchon, prenant en compte les replicates, en utilisant un modèle mixte traitant les juges comme un effet aléatoire.

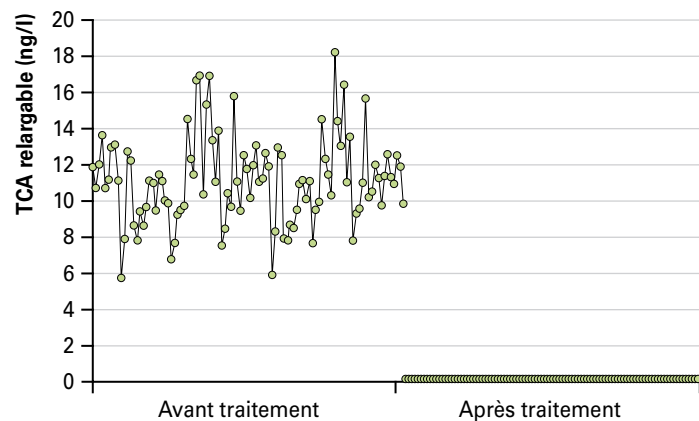
En raison d'un effet TCA fortement significatif, une nouvelle analyse de variance, prenant en compte les perceptions TCA, c'est-à-dire traitant les perceptions TCA comme co-variables, a été effectuée. Le bouchon technologique DIAM® se comporte très bien. Nous notons une différence significative sur les arômes de réduction entre DIAM® et la capsule à vis témoin. Le résultat obtenu sur le

■ **Figure 3: Résultats analyse sensorielle après 18 mois de bouchage (données AWRI).**



œ

■ **Figure 4: Résultats d'extraction à l'échelle industrielle.**



œ

descripteur oxydé nous confirme que la structure interne du matériau liège n'est pas affectée négativement par le processus d'extraction. Les analyses œnologiques réalisées sur le dioxyde de soufre libre et total dans le vin, paramètres critiques en ce qui concerne la stabilité du vin et la protection contre l'oxydation ont permis de mettre en évidence des pertes semblables entre DIAM® et la capsule à vis avec la même homogénéité de performances.

À l'échelle industrielle, un sous-contractant disposant d'une unité industrielle d'extraction par fluide supercritique de capacité de plusieurs dizaines de m3 (env. 20 m3), a été sélectionné. Le facteur d'échelle atteint est de 30 par rapport à l'unité pilote CEA. Les paramètres ont, une nouvelle fois, été optimisés et validés tels que le temps de contact et le taux de solvant... À cette échelle, en fonctionnement continu, l'efficacité d'extraction est alors appréciée grâce aux résultats des mesures de TCA relargable effectuées sur chacun des lots traités, comme présentés dans la **figure 4**. Les résultats de 2,4,6-TCA relargables résiduels sur des granules de liège sont systématiquement au-dessous de la limite de quantification de la méthode analytique (< 0,5 ng/l).

Conclusion

La décision d'investir (15 M€) a été prise par l'industriel à la fin de l'année 2003, pour une installation utilisant les FSC comme solution de traitement du liège. Elle est située à San Vicente de Alcantara (Extremadura, Espagne). Cette initiative très originale constitue une première

mondiale dans le métier de bouchonnier et cette installation comptera parmi les plus importantes du monde tous secteurs confondus. Afin de répondre à la demande actuelle, le traitement de la matière liège est assuré par un partenaire industriel, ce qui permet au bouchonnier de produire et de distribuer DIAM® à raison de dix millions d'unités par mois. Dès le second semestre 2005 le démarrage de l'unité de traitement (env. 2500 tonnes/an) portera cette capacité de production mensuelle à quarante millions de DIAM®. Comme il a été mis en évidence que des quantités de TCA même faibles entraînaient une perte de qualité de certains vins embouteillés en diminuant la netteté olfactive et l'intensité aromatique, l'utilisation de ces bouchons supprime ainsi ce facteur de risque très important pour les producteurs de vin. En effet dans ce cas le consommateur final a tendance à considérer ce défaut comme lié au vin et non pas au bouchon. De plus cette performance est homogène sur tous les bouchons. Enfin, cela concourt à proposer au consommateur des bouteilles avec un goût homogène ne variant pas d'une bouteille à l'autre et de proposer une solution dont le procédé est basé sur une chimie verte et dont le matériau, naturel, est en parfaite cohérence avec les principes du développement durable. Parmi les perspectives, des études sont en cours pour permettre de valider industriellement les résultats sur des bouchons naturels. ■

NDLR: La première partie de cette étude a été publiée dans le numéro 117 spécial de la Revue des Œnologues (novembre 2005).