

# FERMENTATION ALCOOLIQUE

## Détermination des Grandeurs Thermocinétiques par Modélisation

*N. Chiaramonti, B. Khoumeri, N. Balbi et J. H. Balbi*

Centre de Mathématiques et de Calcul Scientifique, CNRS URA 2053, Faculté des Sciences et Techniques, Campus Grossetti, Université de Corse, BP 52, 20250 Corte, France

### Abstract

The control of alcoholic fermentation is necessary to obtain a quality wine.

The overall dynamic and phenomenological modelling already applied to the simulation of this type of reaction enables us to suggest, in this study, a simple model (of which two variants), are relatively satisfactory.

The first variant does not take into account the variation of the ambient temperature; the model translates exactly the first phase of the experimental curve or the moment when highest temperatures are measured. The relaxation phase is less well described because of influence of variation of the ambient temperature is relatively important.

The second one considers the system depending on the ambient temperature, the model is correct for the relaxation phase too (the reaction temperature decreases, it nears the ambient temperature).

The advantage of this model: It permits one to determine the reaction enthalpy and the kinetic parameters.

**Keywords:** alcoholic fermentation, kinetics

### Introduction

Le suivi de la fermentation alcoolique d'un moût rouge reconstitué est réalisé dans les conditions de laboratoire afin de modéliser le processus fermentaire.

Une modélisation dynamique est utilisée dans un objectif de reproduction du comportement du système pour une commande en temps réel de la réaction. Cette méthode a été déjà employée au cours de travaux précédents, concernant la fermentation alcoolique mais également pour décrire d'autres systèmes thermochimiques [1-4].

Dans cette étude, nous proposons un modèle simple construit à partir d'un bilan thermique et d'une loi cinétique supposée d'ordre un.

### Expérimentation

Les conditions expérimentales sont identiques à celles décrites par Balbi *et al.* en 1995 [3]. La fermentation alcoolique se déroule au laboratoire dans un dewar (milieu anaérobie et agité). On mesure toutes les heures la température réaction-

nelle à l'aide d'un thermocouple de type K, relié à un système d'enregistrement et d'acquisition de données (HP 75000).

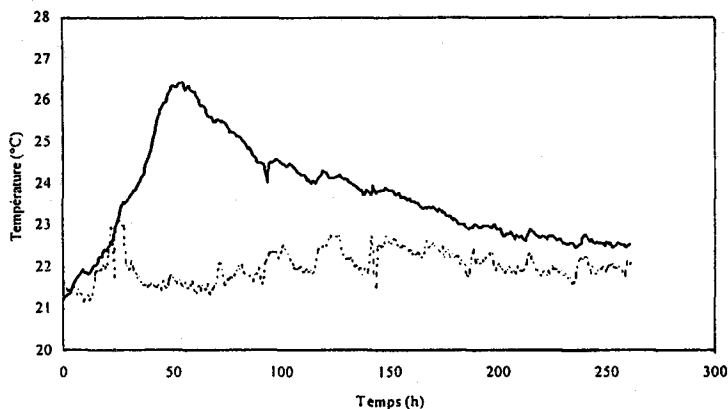


Fig. 1 Courbe expérimentale de température en fonction de temps de la fermentation alcoolique (Expérience 2); ..... Température ambiante ( $T_a$ ); — Expérience

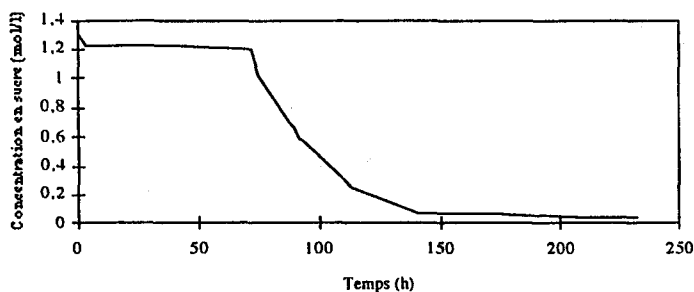


Fig. 2 Evolution de la teneur en sucre du moût durant la fermentation alcoolique (Expérience 1)

Nous avons réalisé des fermentations alcooliques en utilisant le même moût rouge reconstitué volontairement à diverses concentrations initiales en sucre. Les conditions expérimentales sont notées dans le tableau 1.

Le suivi de la teneur en sucre est effectué en mesurant la densité à l'aide d'un densimètre électronique (DMA 35, PAAR). Nous employons une équation de corrélation [5], pour calculer la concentration en sucre correspondant à la valeur de la densité relevée.

Tableau 1 Conditions expérimentales

Expérience	1	2	3	4	5
Volume initial/cm <sup>3</sup>	618,51	636,76	569,78	558,34	648,48
Concentration initiale en sucre/g l <sup>-1</sup>	234,36	220,32	213,48	205,56	181,98
Concentration initiale en sucre/mol l <sup>-1</sup>	1,302	1,224	1,186	1,142	1,011

Un exemple de courbe de teneur en sucre est représenté à la figure 2.

Un exemple de courbe expérimentale de température en fonction de temps est reporté ci-dessous (figure 1).

## Premières modélisations

Elles sont basées sur les hypothèses suivantes:

Hypothèse 1: l'ensemble dewar-liquide est homogène en température:  $T$ .

Hypothèse 2: l'ensemble des mécanismes biochimiques peut être représenté par une réaction chimique équivalente:



Nous avons ainsi deux variables d'état, la température et la concentration en sucre; il faut donc écrire deux équations pour constituer le modèle.

La première est obtenue en faisant le bilan thermique du dewar:

Variation d'énergie interne =  
Energie créée par la réaction - Energie dissipée à l'extérieur

$$\frac{dT}{dt} = -\alpha(T - T_a) - A \frac{dS}{dt} \quad (1)$$

où

$$\alpha = \frac{K}{MC}$$

$1/\alpha$ : temps de réponse/s

$MC$ : masse équivalente en eau du système/ $J K^{-1}$

$K$ : coefficient d'échange/ $J s^{-1} K^{-1}$

$$A = \frac{\Delta H V}{MC}$$

$\Delta H$ : enthalpie de la réaction/ $J mol^{-1}$

$V$ : volume de liquide/l

$T$ : température du système/ $K$

$T_a$ : température ambiante/ $K$

$S$ : concentration en sucre/ $mol l^{-1}$

Le paramètre  $\alpha$ , valeur propre du système ( $1/\alpha$  est son temps de réponse), est déterminé à partir de la courbe expérimentale de la température en fonction de temps, dans la phase de relaxation, après la réaction (figure 1).

La deuxième équation traduit la cinétique de la fermentation alcoolique, et c'est là que réside le point délicat.

La variation de la concentration en sucre en fonction du temps est en général une courbe dont l'allure est représentée à la figure 2.

Elle présente un méplat au démarrage, puis une descente de type exponentiel.

Dans un précédent travail, nous avons essayé trois modélisations, à partir d'autres expériences relatives dans [3]:

1- La courbe  $S(t)$  était approximée par une droite, donc par une loi cinétique d'ordre zéro:

$$\frac{dS}{dt} = -C$$

2- Le second essai prenait en compte deux zones avec pour chacune une constante  $C$  différente.

3-  $S(t)$  a été approchée par une exponentielle, c'est-à-dire une cinétique d'ordre un:

$$\frac{dS}{dt} = -kS \quad (2)$$

Dans les trois cas, l'approximation de la courbe expérimentale de la température en fonction de temps par le modèle n'était pas tout à fait satisfaisante, pas plus que le  $\Delta H$  dont les valeurs (70 à 100 kJ mol<sup>-1</sup>) étaient inférieures aux résultats de la littérature [6-8].

Pour améliorer ces résultats, nous avons exploré les pistes suivantes dont le détail des expériences et des calculs est donné dans la référence [2].

## Nouveaux essais

### Cinétique d'ordre un et loi d'Arrhénius

Nous reprenons la loi (2) en considérant  $k$  variable avec la température suivant la loi d'Arrhénius:

$$k = k_0 e^{-E_a/RT} \quad (3)$$

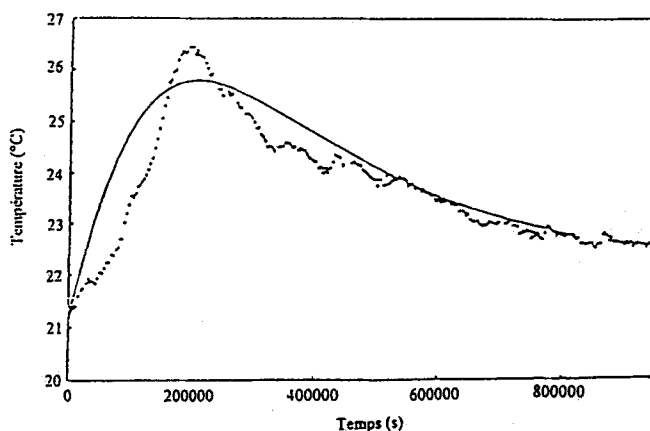


Fig. 3 Modélisation de  $T(t)$  (Cinétique d'ordre un et loi d'Arrhénius); ..... Expérience; — Modèle

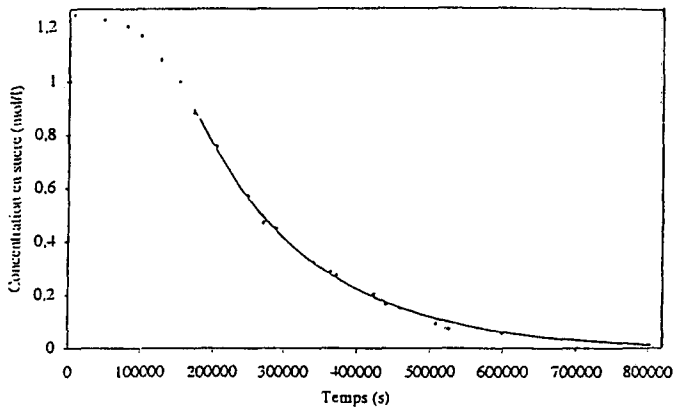


Fig. 4 Modélisation de  $S(t)$  (Cinétique d'ordre un et loi d'Arrhénius); ..... Expérience; — Modèle

Le modèle obtenu ((1), (2), (3)) est alors non linéaire. La résolution ne pourra être que numérique; la difficulté réside dans la détermination des trois paramètres inconnus:  $\Delta H$ ,  $k_0$ ,  $E_a$ .

Un code d'optimisation conduit aux estimations:

$$\Delta H = 70 \text{ kJ mol}^{-1}; k_0 = 12 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}; E_a = 52 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La courbe  $T(t)$  (figure 3), montre une adéquation modèle/expérience plus satisfaisante que dans les essais précédents, par contre l'adéquation de  $S(t)$  n'est valable qu'après un certain temps (figure 4), la valeur de  $\Delta H$  est encore trop faible.

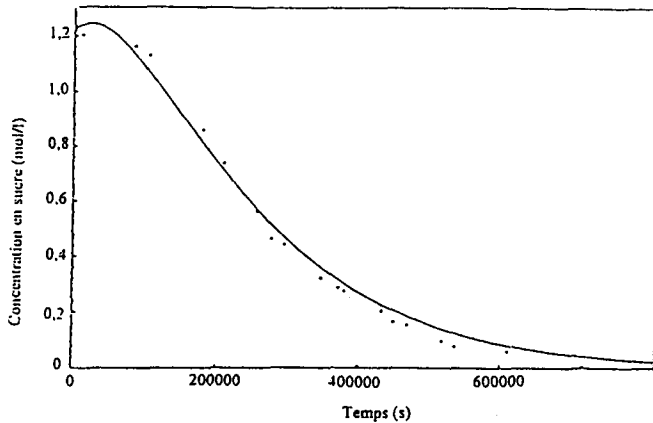


Fig. 5 Modélisation de  $S(t)$  (la courbe  $S(t)$  est une somme de deux exponentielles); ..... Expérience; — Modèle

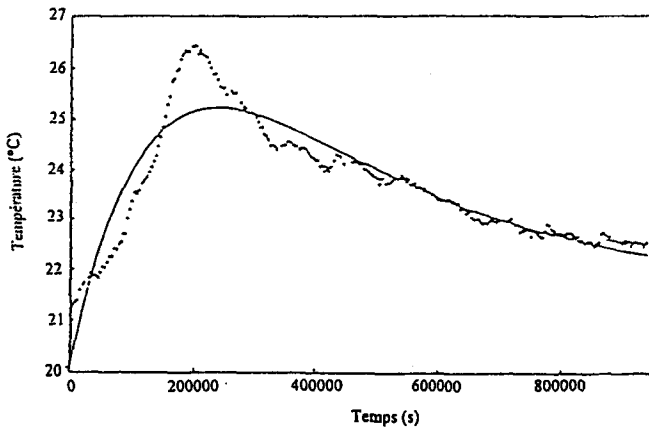


Fig. 6 Modélisation de  $T(t)$  (la courbe  $S(t)$  est une somme de deux exponentielles); ..... Expérience; — Modèle

### Essai sur la courbe $S(t)$

Nous avons alors essayé de mieux traduire la courbe  $S(t)$  et pour cela, nous l'avons approximée par une somme de deux exponentielles:

$$S(t) = C_1 e^{-k_1 t} + C_2 e^{-k_2 t}$$

bien que cette représentation ne corresponde pas à une loi cinétique simple. Dans ce cas, le système est linéaire et peut donc se résoudre analytiquement.

Les résultats sont les suivants:

l'approximation de  $S$  (figure 5) est bonne, celle de  $T$  l'est moins (figure 6), enfin l'enthalpie réactionnelle obtenue est bien trop faible.

### Influence de la concentration en alcool

Dans une troisième tentative, la loi cinétique considérée a été du type:

$$\frac{dS}{dt} = -kS^\alpha P^\beta; \quad P = \frac{S_0 - S}{\eta}$$

où  $P$  est la concentration en alcool,  $\eta$  coefficient stoechiométrique,  $\alpha$  et  $\beta$  les exposants à déterminer.

Nous donnerons ici un seul essai (les autres étant comparables) correspondant à  $\alpha = \beta = 1$

Les résultats sont les suivants:

- \*la courbe  $S(t)$  est très correctement représentée (figure 7)
- \*la courbe  $T(t)$  n'est pas complètement satisfaisante (figure 8)
- \*l'enthalpie réactionnelle est trop faible  $\Delta H = 50 \text{ kJ mol}^{-1}$

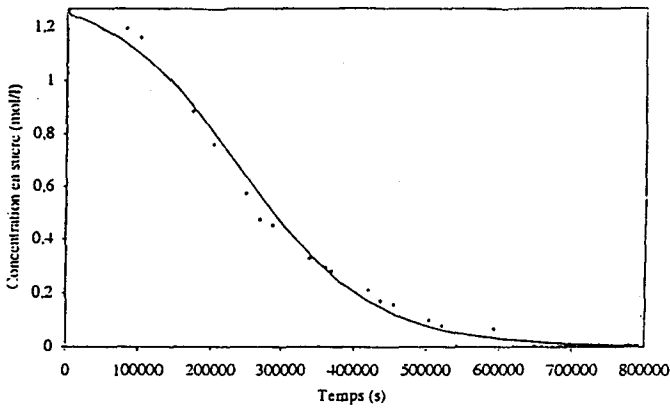


Fig. 7 Modélisation de  $S(t)$  (la courbe  $S(t)$  est représentée par une courbe en S); ..... Expérience; — Modèle

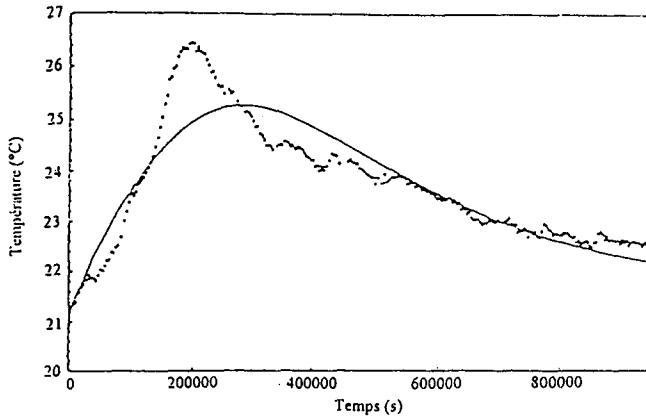


Fig. 8 Modélisation de  $T(t)$  (la courbe  $S(t)$  est représentée par une courbe en S); ..... Expérience; — Modèle

## Modélisation "in fine"

Ces nombreux essais nous ont conduit en définitive à la position suivante:

Il n'est pas judicieux d'élaborer un modèle trop complexe car les sources de dérive sont très multiples; par ailleurs c'est la phase initiale de la fermentation qui pose problème car il s'y développe d'autres processus (croissance de la biomasse...). Nous avons donc "in fine" tenté de représenter seulement la fermentation c'est-à-dire après le temps de latence observé. En d'autres termes, la représentation de  $S(t)$  retenue se compose d'un palier initial, suivi d'une décroissance exponentielle (figure 2). Le tableau 2 contient les nouvelles conditions de modélisation.

Tableau 2 Conditions de modélisation

Expérience	1	2	3	4	5
$t_0$ (temps)/s	258 360	106 260	145 560	84 960	168 000
$[S_0]$ (concentration en sucre)/mol l <sup>-1</sup>	1,202	1,129	1,006	1,058	0,880
$k$ (constante de vitesse)/l mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	1·10 <sup>-5</sup>	5,3·10 <sup>-6</sup>	7,6·10 <sup>-6</sup>	8,9·10 <sup>-6</sup>	7,9·10 <sup>-6</sup>

Pour  $t < t_0$ , nous supposons  $S = S_0$  et donc pas de réaction;

$t > t_0$ , nous prenons la loi cinétique d'ordre un:

$$\frac{dS}{dt} = -kS$$

dont la solution est

$$S = S_0 e^{-k(t-t_0)}$$

Le modèle final est donc:

$$\frac{dT}{dt} = -\alpha T + \alpha T_a + AkS_0 e^{-k(t-t_0)} \quad (4)$$

A partir de ce modèle, nous posons deux variantes:

$T_a = \text{constante}$ , puis  $T_a = T_a(t)$

#### Variante $T_a$ constante

Dans le premier cas, la solution de (4) est donnée analytiquement:

$$T = e^{-\alpha t} \left[ T_0 - T_a - \frac{AkS_0}{\alpha - k} \right] + e^{-kt} \left[ \frac{AkS_0}{\alpha - k} \right] + T_a \quad (5)$$

$\alpha$ , la valeur propre du système est déterminée à partir du calcul de la masse équivalente en eau [1, 9]. On a

$$\alpha_{\text{eau}} = \frac{K_e}{M_s C_p + M_e C_p} \quad (6)$$

avec

$K_e$ : coefficient d'échange entre l'extérieur et le système contenant de l'eau /J s<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>

$M_s$ : masse équivalente en eau du système/g

$M_e$ : masse en eau du système/g

$M_s C_p$ : masse calorifique équivalente en eau du système/J K<sup>-1</sup>

On obtient  $\alpha_{\text{eau}} \text{ moyen} = 2,77 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$



Tableau 3 Résultats

Expérience	1	2	3	4	5
$\alpha/s^{-1}$	$2,54 \cdot 10^{-5}$	$2,49 \cdot 10^{-5}$	$2,74 \cdot 10^{-5}$	$2,79 \cdot 10^{-5}$	$2,49 \cdot 10^{-5}$
$\Delta H/kJ mol^{-1}$	108,4	169	155,1	157	171

Cette équation (6) nous a permis de calculer les valeurs propres des systèmes des courbes de fermentations alcooliques (tableau 3).

Les valeurs de  $S_0$ ,  $k$ ,  $\alpha$ ,  $T_0$ ,  $T_a$ ,  $V$  et  $MC$  étant connues, on calcule  $T$  en modifiant la valeur de l'enthalpie réactionnelle ( $\Delta H$ ) jusqu'à ce que la courbe du modèle se rapproche au mieux de la courbe expérimentale.

Les enthalpies réactionnelles sont notées dans le tableau 3.

L'enthalpie réactionnelle moyenne est  $\Delta H_{moy} = 152,1 kJ mol^{-1}$

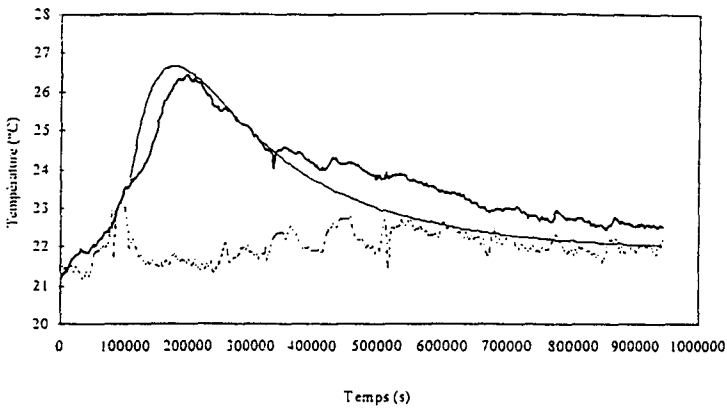


Fig. 9 Modélisation, variante  $T_a = \text{constante}$  (Expérience 2); ..... Température ambiante ( $T_a$ ); — Expérience; - - - Modèle

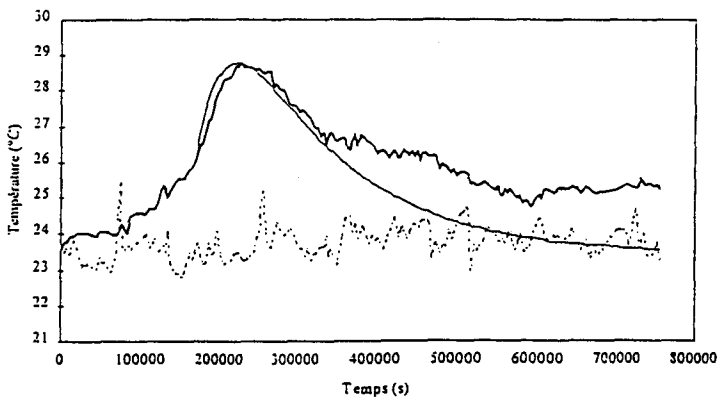


Fig. 10 Modélisation, variante  $T_a = \text{constante}$  (Expérience 5); ..... Température ambiante ( $T_a$ ); — Expérience; - - - Modèle

Ce modèle simple permet d'obtenir des courbes qui simulent une seule phase de notre système, à savoir la phase réactionnelle (figures 9 et 10).

Variante:  $T_a = T_a(t)$

L'observation des enregistrements expérimentaux et des courbes obtenues en appliquant la première variante, nous incitent à introduire une condition supplémentaire pour notre modèle: la température ambiante varie au cours du temps, elle influence la température du milieu réactionnel. On essaye d'améliorer la phase de relaxation de la courbe c'est-à-dire la partie où l'influence de la température ambiante est la plus manifeste.

La loi thermique s'écrit alors:

$$\frac{dT}{dt} = -\alpha T + \alpha T_a(t) + AkS_0 e^{-kt}$$

dont la solution est:

$$T = e^{-\alpha t} C + e^{-kt} D + \alpha e^{-\alpha t} \int_0^t T_a(\tau) e^{\alpha \tau} d\tau$$

avec

$$D = \frac{AS_0 k}{\alpha - k} \text{ et } C = T_0 - T_a - D$$

L'intégrale est calculée par un programme informatique utilisant une méthode numérique, la méthode des trapèzes [10].

Le modèle obtenu est relativement satisfaisant, ainsi que le montrent les figures 11 à 15. Il traduit le comportement du système. Les deux phases réactionnelle et de relaxation sont mieux approchées.

Les  $\Delta H$  sont les mêmes que ceux cités au tableau 3 pour la première variante.

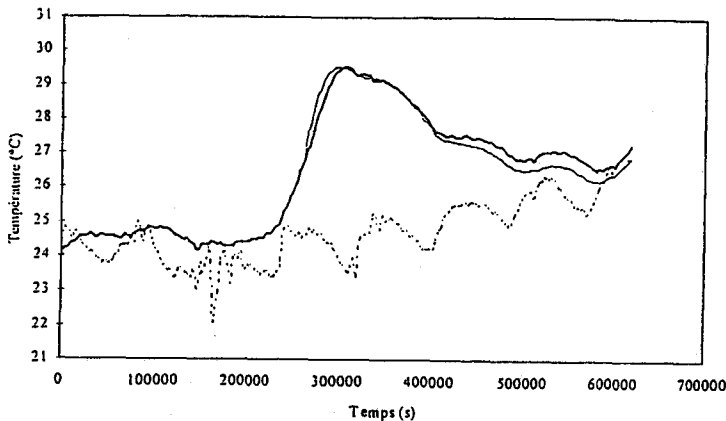


Fig. 11 Modélisation, variante  $T_a = T_a(t)$ ; (Expérience 1); ..... Température ambiante ( $T_a$ ); — Expérience; — Modèle

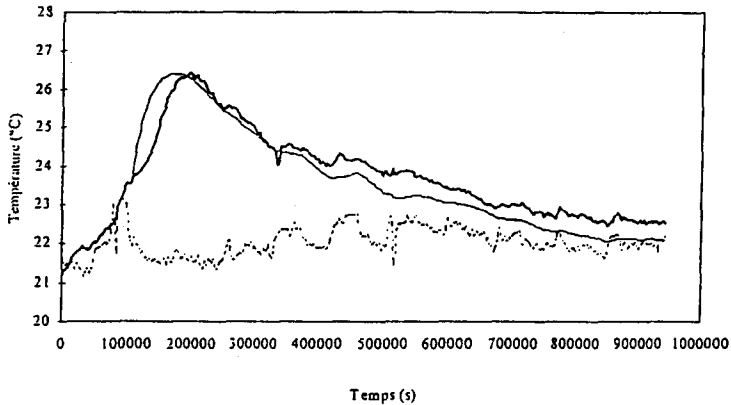


Fig. 12 Modélisation, variante  $T_a = T_a(t)$ ; (Expérience 2); ..... Température ambiante ( $T_a$ ); — Expérience; - - - Modèle

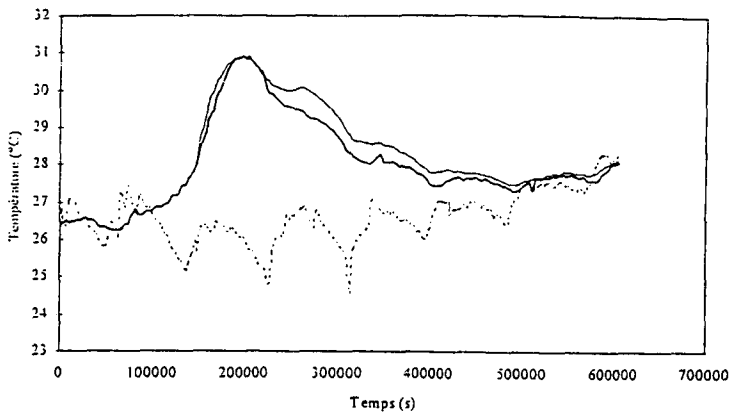


Fig. 13 Modélisation, variante  $T_a = T_a(t)$ ; (Expérience 3); ..... Température ambiante ( $T_a$ ); — Expérience; - - - Modèle

## Commentaire

Ce modèle simple permet d'obtenir l'enthalpie réactionnelle. On constate cependant des différences de valeurs entre les diverses expériences, et notamment pour l'expérience 1.

L'enthalpie réactionnelle moyenne (avec les cinq essais) est de  $152,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

La courbe de la première fermentation alcoolique ( $T(t)$ ) présente un palier plus important au début. En effet, la température n'augmente qu'après un temps relativement long et la concentration en sucre demeure pratiquement inchangée. Les conditions fermentaires ne sont donc pas favorables à la multiplication des levures (la teneur en sucre élevée peut avoir un effet inhibiteur sur la croissance levurienne;

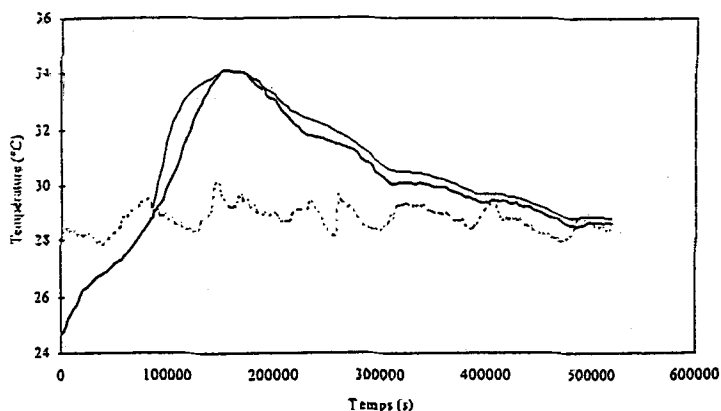


Fig. 14 Modélisation, variante  $T_a = T_a(t)$ ; (Expérience 4); ..... Température ambiante ( $T_a$ ); — Expérience; — Modèle

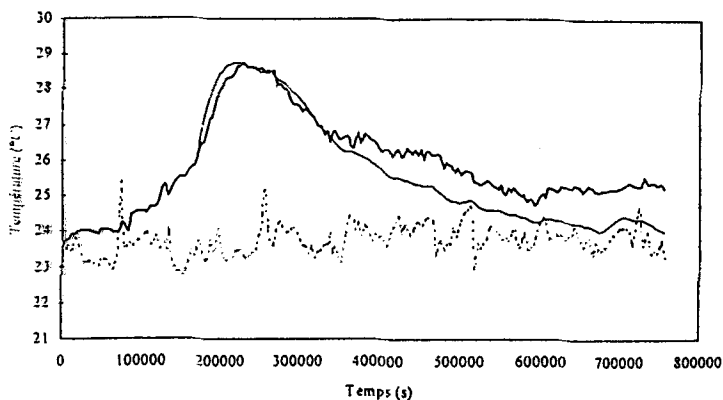


Fig. 15 Modélisation, variante  $T_a = T_a(t)$ ; (Expérience 5); ..... Température ambiante ( $T_a$ ); — Expérience; — Modèle

les teneurs en éléments nutritifs ne sont-elles pas déficientes?... Les levures semblent consommer davantage d'énergie pour leur besoin propre.

Si on élimine ce premier essai, la valeur de l'enthalpie réactionnelle moyenne est alors de  $163 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Ce résultat paraît convenable.

Il est cependant utile de préciser que la fermentation alcoolique est une réaction très difficile à maîtriser. Les agents fermentaires sont sensibles à de nombreux facteurs tels que la concentration en sucre, la température, l'oxygène, la nutrition minérale et azotée, l'acidité...

## Conclusion

La fermentation alcoolique d'un moût rouge reconstitué se déroule au laboratoire. La température et la concentration en sucre sont les deux paramètres mesurés au cours de l'expérience.

Un modèle de représentation de la réaction est proposé.

Notre méthode nous permet donc à partir d'un modèle simple, sans moyens expérimentaux lourds, in situ c'est-à-dire dans une cuve industrielle d'obtenir l'enthalpie réactionnelle:

$$\Delta H_{\text{moy}} = 163 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ à moins de 5\% près}$$

Cette valeur est acceptable par rapport à la littérature, de plus la précision est satisfaisante.

Le modèle détermine également la cinétique de la réaction et l'influence de la température extérieure. Il autorise donc une gestion en temps réel de la cuve de fermentation permettant d'éviter les températures extrêmes (15 et 35°C).

## Bibliographie

- 1 N. Balbi, Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Corse, 1988.
- 2 B. Khoumeri, Thèse de 3ème cycle, Université de Montpellier II, 1994.
- 3 N. Balbi, J. H. Balbi, N. Chiaramonti et B. Khoumeri, *J. Thermal Anal.*, 44 (1995) 571.
- 4 N. Balbi, *J. Thermal Anal.*, 35 (1989) 933.
- 5 "Cahier de Travaux Pratiques", Institut d'oenologie, Université de Bordeaux II, 1989.
- 6 J. Ribereau-Gayon, E. Peynaud, P. Ribereau-Gayon et P. Sudraud, *Traité d'oenologie, Sciences et techniques du vin*, Tome II, 1975, Ed. Dunod Bordas.
- 7 L. Usseglio-Tomasset, *Chimie oenologique*, 1989, Ed. Lavoisier.
- 8 *Bulletin de l'Union des Physiciens*, N° 746, Vol. 86, Juil-Août-Sept. 1992.
- 9 N. Balbi, *Bulletin de la Société Chimique de France*, 6 (1989) 753.
- 10 M. Sibony et J. Cl. Mardon, *Approximations et équations différentielles, Analyse numérique II*, 1988, Ed. Hermann.