

MODELISATION DE LA DYNAMIQUE DE FERMENTATION ALCOOLIQUE

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

Centre de Mathématiques et de Calcul Scientifique (CNRS - E.P. N° J0013) Faculté des
Sciences et Techniques - Campus Grossetti, Université de Corse, B.P. 52, 20250 Corte, France

(Reçu le 30 May 1994)

Abstract

The control of the alcoholic fermentation is necessary to obtain a wine having good organoleptic properties.

Our study consists in applying the overall dynamical and phenomenological modelling to this kind of reaction suggesting however hypothesis concerning kinetic laws (order zero and order one).

The first proposed models are not perfect but they allowed us to access certain chemical parameters such as the reaction enthalpy.

Our aim is to determine a model of simple state (for its application) to allow the conception of the alcoholic fermentation reaction of a real-time command.

Keywords: alcoholic fermentation, kinetics

Introduction

La maîtrise de la température au cours de la fermentation alcoolique est une des principales conditions d'une bonne vinification.

Une mauvaise conduite, un accident de fermentation entraînent des problèmes importants au niveau de la qualité d'un vin et par conséquent des pertes "financières" non négligeables.

La modélisation dynamique et phénoménologique utilisée pour l'étude des systèmes physiques est une méthode originale appliquée aux systèmes thermo-chimiques [1-4]. Notre objectif est donc d'employer cette méthode dans un but de contrôle et/ou de commande du système, de régulation thermique de la fermentation alcoolique.

Dans une première approche, nous avons étudié la fermentation alcoolique "libre" (c'est-à-dire sans intervention extérieure) d'un vin blanc au laboratoire.

Nous proposons trois premiers modèles simples basés sur des bilans thermiques et une loi cinétique relative à la teneur en sucre du moût.

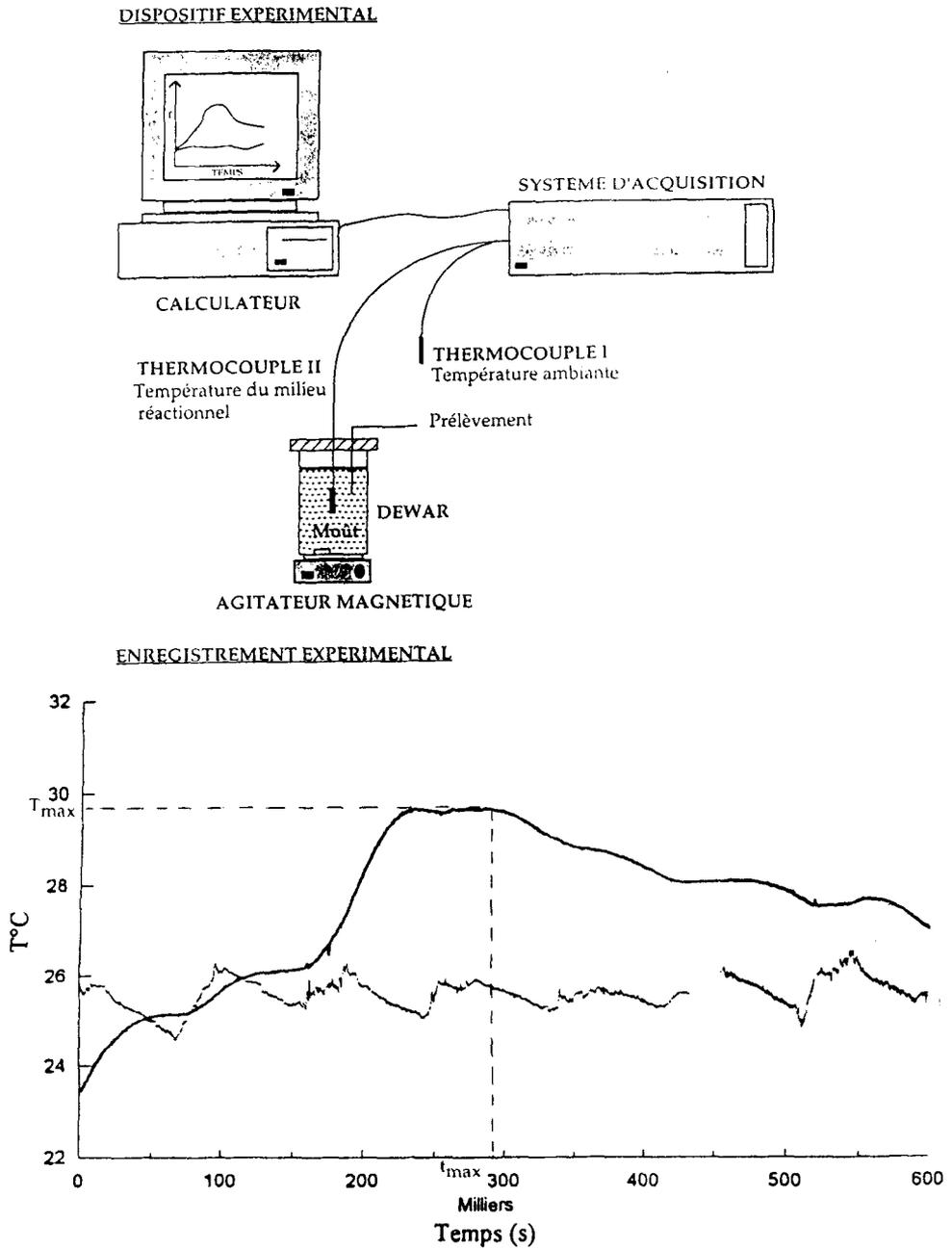


Fig. 1 La fermentation alcoolique du vin; dispositif et enregistrement expérimental:
 — expérience, — T_a

Expérimentation

La fermentation d'un moût naturel de raisin est réalisée dans les conditions de laboratoire. La cuve de fermentation est un dewar.

La volume de moût contenu est de 649 cm^3 . Le milieu est anaérobie et agité. La réaction évolue librement. La température du milieu réactionnel est mesurée par un thermocouple de type K, elle est transmise à un système d'enregistrement et d'acquisition de données (HP 75000 couplé à un ordinateur). Les acquisitions ont lieu toutes les minutes. Parallèlement, la teneur en sucre, autre paramètre très important au cours de la fermentation est mesurée.

La mesure initiale de la densité est $1079 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ à $24,5^\circ\text{C}$ ce qui correspond à une concentration en sucre du moût d'environ $190,8 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$.

Par la suite, l'évolution de la concentration en sucre a été suivie par un dosage chimique d'oxydo-réduction, il s'agit de la méthode de Fehling [5-6].

Le volume de moût dont nous disposons ne nous a pas permis de réaliser des prélèvements journaliers et ceci afin d'éviter des modifications de notre expérimentation.

Le vin obtenu est un vin sec ($[S] \leq 2 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$).

Modélisation

Nous appliquons la méthode de modélisation dynamique et phénoménologique au cas de la fermentation alcoolique. Une analyse globale de la courbe expérimentale de la température en fonction du temps met en évidence deux parties:

- 1) La phase réactionnelle qui se traduit par une élévation de la température
- 2) Une phase de relaxation

L'irrégularité de la courbe est due à l'isolation imparfaite du réceptacle et donc à l'influence de la température ambiante sur celle du milieu réactionnel.

Les modèles que nous proposons résultent d'une analyse macroscopique de la fermentation du vin, considérée comme une simple consommation de sucre, réaction chimique qui s'accompagne d'une libération de chaleur. Autrement dit, nous assimilons le processus réel fort complexe, à une seule réaction équivalente:



Le bilan thermique permet d'écrire:

$$\text{Phase (1): } MC \frac{dT}{dt} = -K(T(t) - T_a(t)) + \frac{dQ}{dt} \quad (1)$$

avec T : température du milieu réactionnel / K

T_a : température ambiante / K

Q : quantité de chaleur dégagée par la réaction / J

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

K : coefficient d'échange du système avec l'extérieur / $J \cdot s^{-1} \cdot K^{-1}$

1^{er} modèle

On fait l'hypothèse fondamentale que la quantité de chaleur libérée au cours de la réaction est indépendante de la concentration en sucre $[S]$. La loi cinétique est considéré d'ordre zéro.

$$\frac{d[S]}{dt} = -k \quad (2)$$

Le modèle:

$$\frac{dQ}{dt} = -V\Delta H \frac{d[S]}{dt} = +V\Delta Hk$$

D'où:

$$\frac{dT}{dt} = -\alpha T(t) + \alpha T_a(t) + \beta \quad (3)$$

avec

$$\alpha = \frac{K}{MC} \text{ et } \beta = \frac{V\Delta Hk}{MC}$$

avec t : temps / s

$[S]$: concentration en sucre / $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$

k : constante de vitesse / $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

ΔH : enthalpie de réaction / $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$, compté positivement

V : volume de vin contenu dans le dewar / l

α : valeur propre / s^{-1}

Ces relations sont valables tant que la réaction de fermentation a lieu, soit pour t inférieur au temps de réaction qui est approximé par le temps du maximum de température: t_{\max} (Fig. 1).

On résoud l'équation (3) par la méthode de variation de la constante:

$$T(t) = e^{-\alpha t} T(0) + e^{-\alpha t} \int_0^t e^{\alpha s} (\alpha T_a(s) + \beta) ds \quad (4)$$

* t t_{\max}

$$T(t) = e^{-\alpha t} T(0) + e^{-\alpha t} \left[\alpha \int_0^t T_a(s) ds + \int_0^t e^{\alpha s} \beta ds \right]$$

Une partie de l'intégrale peut être calculée analytiquement, l'autre le sera par une méthode numérique telle que la méthode des trapèzes [7]:

$$T(t) = e^{-\alpha t} T(0) + \frac{\beta}{\alpha} (1 - e^{-\alpha t}) + e^{-\alpha t} \alpha \int_0^t e^{\alpha s} T_a(s) ds$$

* t t_{\max}

Dans ce cas, on suppose que la réaction est terminée et par conséquent la quantité de chaleur dégagée est négligeable (β négligeable).

L'équation devient

$$\frac{dT}{dt} = -\alpha T(t) + \alpha T_a(t) \quad (3')$$

dont la solution, compte tenu du raccordement avec la précédente est

$$T(t) = e^{-\alpha t} \left(\alpha \int_{t_{\max}}^t e^{\alpha s} T_a(s) ds + T(t_{\max}) e^{-\alpha t_{\max}} \right) \quad (4')$$

Les deux expressions précédentes sont résolues par le même programme informatique dont les données d'entrée sont:

- le fichier $T_a(t)$ et les valeurs $T(0)$, t_{\max} , T_{\max}
- les paramètres α et β que l'on fait varier jusqu'à l'obtention d'une courbe réponse proche de la courbe expérimentale.

Une première estimation de la valeur propre α est réalisée par une linéarisation logarithmique de la phase de relaxation [1, 8].

Après calage, les paramètres qui semblent les plus corrects et qui permettent d'obtenir la courbe de la figure 2 sont les suivants:

$$\alpha = 4 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1} \text{ et } \beta = 2,7 \cdot 10^{-5} \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$$

Les résultats sont les suivants

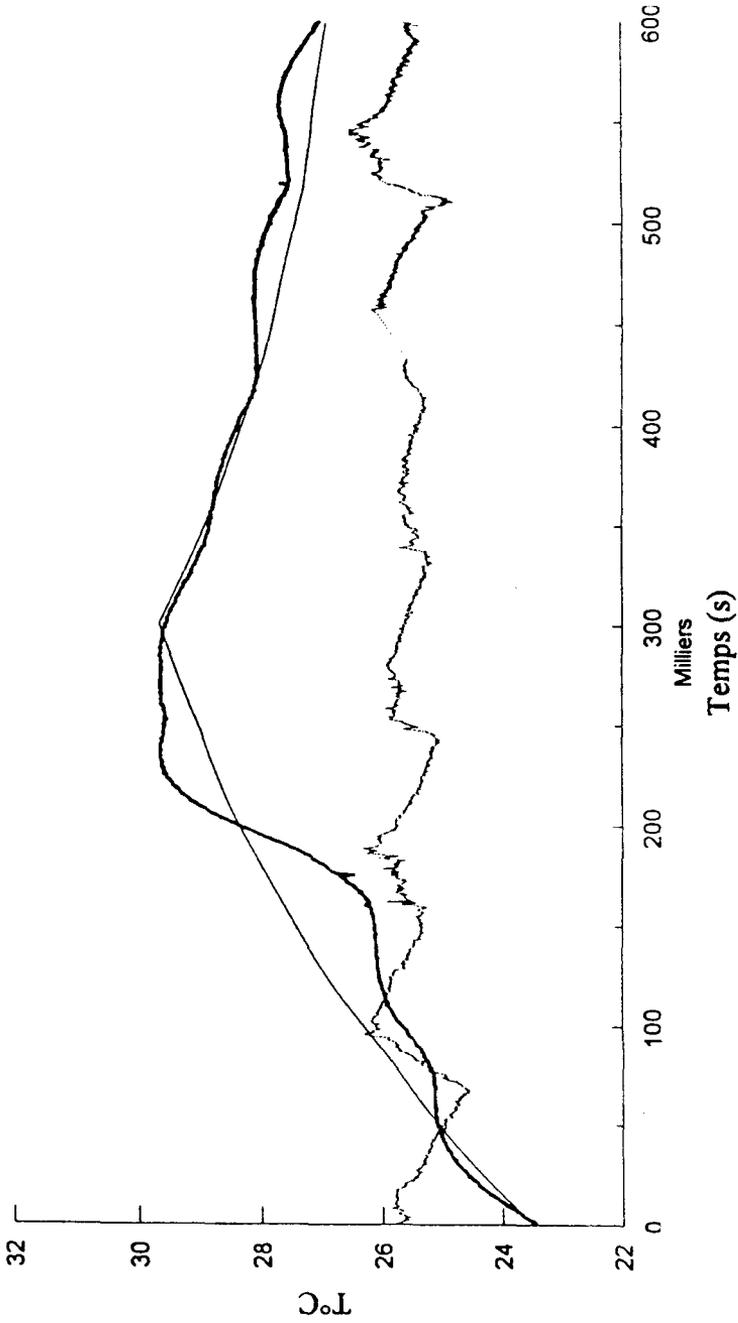


Fig. 2 La fermentation alcoolique du vin. 1^{er} modélisation (loi cinétique d'ordre zéro); — expérience, — $\beta=2.7 \times 10^{-5}$, — T_a

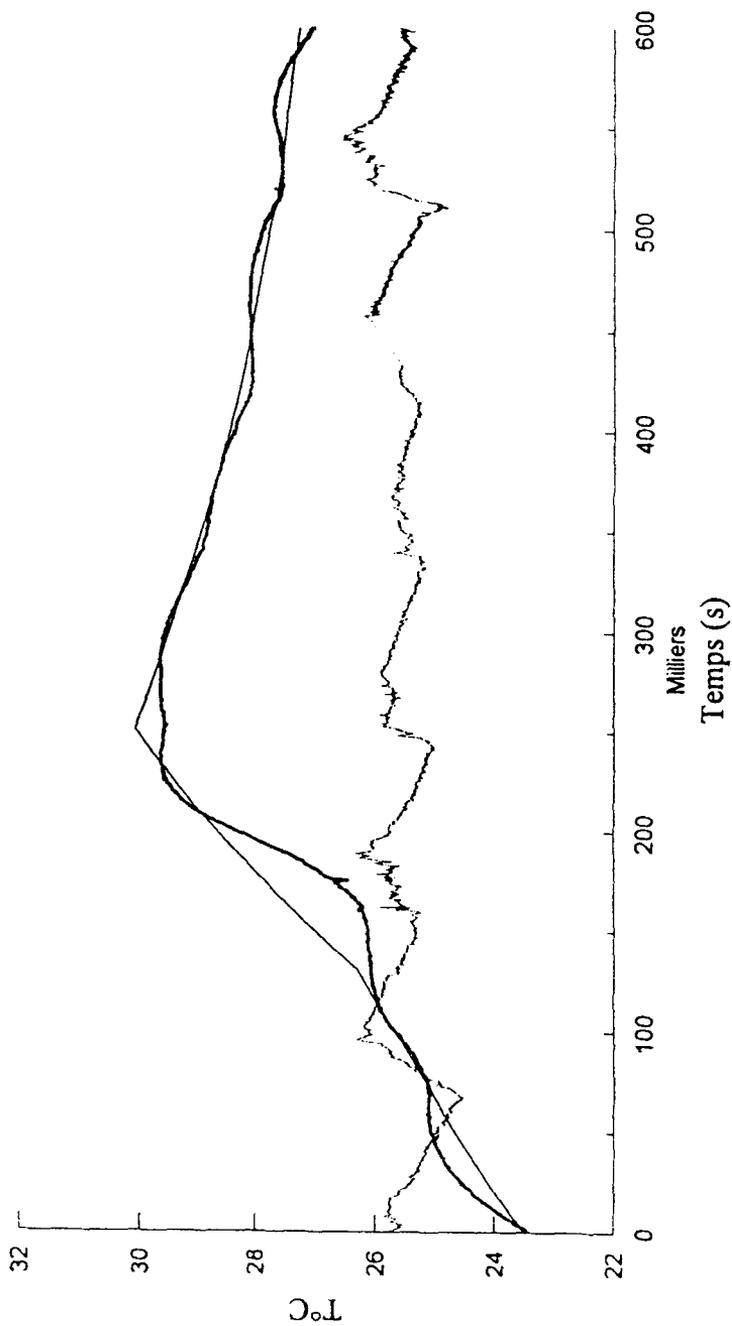


Fig. 3 La fermentation alcoolique du vin; 2^{ème} modélisation (loi cinétique d'ordre zéro); — expérience, — $\beta^1 = 2e-5$; $\beta^2 = 4e-5$, — T_a

La constante de vitesse k est déterminée par régression linéaire de la courbe $[S] = f(t)$ (Figure 4) tracée d'après le tableau (1). On a $k = 1,67 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

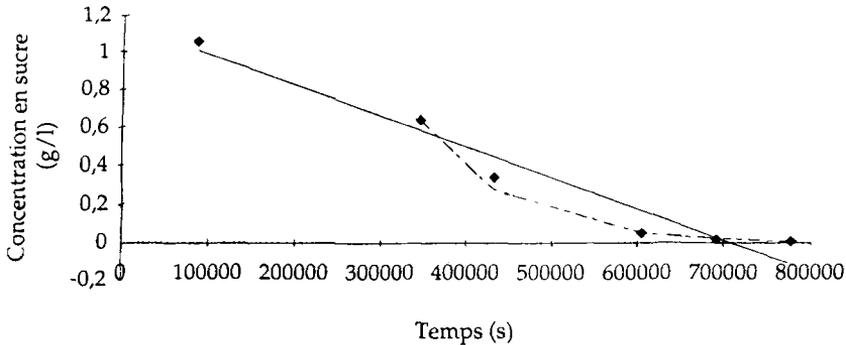


Fig. 4 Evolution de la teneur en sucre du moût durant la fermentation alcoolique; ♦ expérience, — modèle d'ordre 0, - - - modèle d'ordre 1

La capacité calorifique du vin est mesurée avec un calorimètre DSC 200 et NETZSCHE: $C_p = 5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

La masse équivalente en eau du système notée MC_s est obtenue par la méthode de linéarisation logarithmique de la phase de relaxation [1, 8], d'où

$$MC = MC_s + mC_p = 559,42 + (700 \times 5) = 4059,42 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

La masse du moût m est 700 g, son volume est de 0,649 l.

On a alors l'enthalpie de réaction

$$\Delta H = \frac{\beta MC}{Vk} = 104\,248 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Ce premier modèle, que nous avons choisi volontairement simple, ne permet pas de traduire de façon satisfaisante le comportement de notre système. Seule la phase de relaxation est convenablement simulée par la courbe représentée à la figure 2.

2^{ème} modèle

L'observation de la courbe expérimentale permet d'apporter certaines modifications à notre modèle sans changer pour autant l'hypothèse principale énoncée plus haut (loi cinétique d'ordre zéro). On remarque que la phase réactionnelle peut être découpée en deux zones, une phase de montée en température lente et ensuite une augmentation plus rapide.

Nous prenons en compte l'existence de ces deux phases, ceci se traduira dans le deuxième modèle par l'introduction de deux paramètres β_1 et β_2 correspondant à la quantité de chaleur dégagée lors de chaque phase.

Avec les paramètres suivants, on obtient la courbe de la figure 3:

$$t_1 = 130\,139,8 \text{ s}$$

$$\text{Pour } 0 < t < t_1 \quad \beta_1 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\text{Pour } t_1 < t < t_{\max} \quad \beta_2 = 4 \cdot 10^{-5} \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$$

Nous pouvons constater sur la figure 3 la nette amélioration apportée par le modèle ainsi modifié. Toutefois l'adéquation entre la courbe de cette figure et la courbe expérimentale n'est pas encore idéale.

3^{ème} modèle

Nous avons alors envisagé un troisième modèle dans lequel la réaction de fermentation alcoolique serait caractérisée par une loi cinétique d'ordre un.

$$\frac{d[S]}{dt} = -k[S]$$

d'où

$$[S] = [S_0]e^{-kt}$$

La loi thermique s'écrit ainsi:

$$\frac{dT}{dt} = -\alpha(T - T_a(t)) + \frac{\Delta HV}{MC} k[S_0]e^{-kt} \quad (5)$$

avec k : constante de vitesse / $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Les résultats des mesures de concentration en sucre sont regroupés dans le tableau 1.

Tableau 1 - Evolution de la concentration en sucre du moût

Fermentation	[SUCRE] / $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$
4 ^{ème} jour	115,42
5 ^{ème} jour	61,63
7 ^{ème} jour	10,00
8 ^{ème} jour	3,49
9 ^{ème} jour	2,00

On fait l'hypothèse suivante: T_a constante ($T_a(t) = T_a$)

$$T_m = e^{-\alpha t} T_o + \gamma e^{-\alpha t} \int_0^t e^{\alpha \tau} (e^{-k\tau} + \alpha T_a) d\tau$$

avec

$$\gamma = \frac{\Delta H V}{M C} k [S_o]$$

On considère donc la fonction T_a constante, on a alors

$$T(t) = T_a + e^{-\alpha t} \left(T_o - \frac{\gamma}{\alpha - k} - T_a \right) + \frac{\gamma}{\alpha - k} e^{-kt}$$

Les constantes T_o , T_a et α étant données par l'expérience, la fonction à approcher devient:

$$T(t) - T_a - e^{-\alpha t} (T_o - T_a) = \frac{\gamma}{\alpha - k} e^{-kt} - \frac{\gamma}{\alpha - k} e^{-\alpha t} = C_1 e^{-\alpha t} + C_2 e^{-kt}$$

La détermination des paramètres C_1 et C_2 s'effectue par la méthode numérique des moindres carrés [9]. On obtient l'équation:

$$T(t) = -25,18 e^{-(9,6 \cdot 10^{-6})t} + 24,42 e^{-(5 \cdot 10^{-6})t} + 25,77 + e^{-(5 \cdot 10^{-6})t} (23,5 - 25,77)$$

dont la représentation graphique est donnée sur la figure 5.

Les valeurs de C_1 et C_2 auraient dû être théoriquement égales et de signe opposé or nous constatons une faible différence entre les valeurs effectivement obtenues qui sont toutefois satisfaisantes.

Les résultats sont les suivants:

$$C_1 = -\frac{\gamma}{\alpha - k} = -\frac{\Delta H V [S_o]}{M C (\alpha - k)} = 24,42$$

$$C_2 = \frac{\gamma}{\alpha - k} = \frac{\Delta H V [S_o]}{M C (\alpha - k)} = -25,18$$

on-en déduit les valeurs des enthalpies réactionnelles obtenues respectivement à partir des deux constantes:

$$\Delta H_1 = 69\,047,14 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

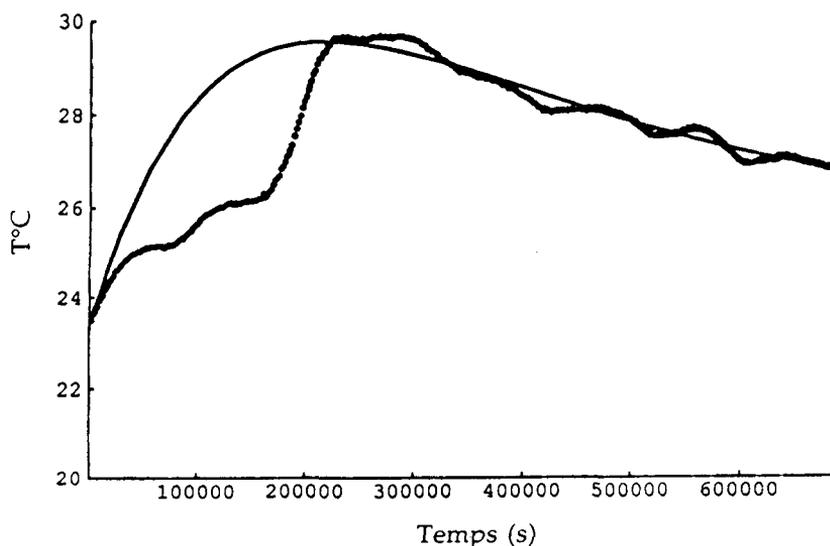


Fig. 5 La fermentation alcoolique du vin; modélisation (loi cinétique d'ordre un) ●●● expérience, ——— modèle

$$\Delta H_2 = 71\,196,02 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{moyen}} = 70\,122 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

avec $V = 0,649 \text{ / l}$

$$[S_0] = 1,06 \text{ / mol}\cdot\text{l}^{-1}$$

$$MC = 3579,42 \text{ / J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\alpha = 5 \cdot 10^{-6} \text{ / s}^{-1}$$

$$k = 9,6 \cdot 10^{-6} \text{ / l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$T_0 = 23,5^\circ\text{C}$$

$$T_a = 25,77^\circ\text{C}$$

Conclusion

Cette première étude est volontairement fondée sur une hypothèse très simple et le processus chimique réel assimilé à la réaction globale équivalente:



Si elle n'apporte pas une adéquation parfaite entre la courbe expérimentale et les courbes calculées (loi cinétique d'ordre zéro et loi cinétique d'ordre un) elle permet néanmoins d'accéder à l'enthalpie de réaction. La valeur trouvée en

utilisant la loi cinétique d'ordre zéro se rapproche de la valeur énoncée dans la littérature [10, 11].

Le modèle recherché doit être simple pour que son application industrielle soit facile, rapide et non contraignante, il doit permettre d'envisager une commande en temps réel (refroidir ou bien réchauffer la cuve de fermentation avant que ne surgissent certains problèmes). Un compromis entre la réalité et la souplesse du modèle est sans cesse recherché.

Nous envisageons cependant un travail plus approfondi où nous prendrions par exemple en compte les variations de la température ambiante dans le temps, toujours dans le but d'une commande en temps réel du procès de fermentation.

Bibliographie

- 1 N. Balbi, Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Corse, 1988.
- 2 N. Balbi, *J. Thermal Anal.*, 35 (1989) 933.
- 3 N. Balbi, *J. Chim. Phys.*, 86 (1989) 955.
- 4 N. Balbi et B. Khoumeri, *J. Thermal Anal.*, Article sous presse, à paraître, 1994.
- 5 Civam de la Région Corse - Guide d'analyses des vins, 1986.
- 6 D. Delanoe et C. Maillard, *Maisondieu - Le vin*, 1987, Ed. Lavoisier.
- 7 M. Sibony, et J. Cl. Mardon, *Approximations et équations différentielles, Analyse numérique II*, 1988, Ed. Hermann.
- 8 N. Balbi, *Bulletin de la Société Chimique de France*, 6 (1989) 753.
- 9 M. Sibony et J. Cl. Mardon, *Systèmes linéaires et non linéaires, Analyse numérique I*, 1988, Ed. Hermann.
- 10 *Bulletin de l'Union des Physiciens*, N° 746, Vol. 86, Juil.-Août-Sept. 1992.
- 11 J. Ribereau-Gayon, E. Peynaud, P. Ribereau-Gayon et P. Sudraud - *Sciences et Techniques du vin*, Tome 2, 1975, Ed. Dunod.

Zusammenfassung — Zur Herstellung eines Weines mit guten organoleptischen Eigenschaften ist die Überwachung der alkoholischen Fermentation unverzichtlich.

Im Rahmen unserer Untersuchung erfolgte eine Anwendung des dynamischen und phänomenologischen Gesamtmodells auf diese Art von Reaktion unter Hinweis auf Hypothesen bezüglich des Reaktionsgesetzes (nullter und erster Ordnung).

Die zuerst vorgeschlagenen Modelle sind nicht perfekt, erlaubten uns jedoch den Zugang zu gewissen chemischen Parametern, wie zum Beispiel der Reaktionsenthalpie.

Unsere Aufgabe besteht in der Findung eines (hinsichtlich der Anwendung) einfachen Modelles, um das Konzept einer alkoholischen Fermentation eines Echtzeitbefehles zuzulassen.