



## THESE DE DOCTORAT

Spécialité : Physico-chimie des interfaces

(Sections CNU : 28, 30 et 31)

### « Caractérisation de la collerette du champagne : Relations entre les propriétés optiques de la couche d'adsorption, la stabilité des bulles et l'étendue de la collerette »

Préparée par

**M. Khalil ABOU SALEH**

Soutenue le 17 septembre 2007 à 14h devant le **Jury** composé de :

<b>Mme. Aude Vernhet</b> , Professeur • SupAgro, Montpellier	Rapporteur
<b>M. Pierre Saguet</b> , Professeur • INPG, Grenoble	Rapporteur
<b>M. Daniel Courtois</b> , Professeur • URCA, Reims	Examineur
<b>M. Jean François Thibault</b> , Directeur de Recherche • INRA, Nantes	Président
<b>M. Jacques Meunier</b> , Directeur de Recherche • ENS, Paris	Examineur
<b>M. Michel Valade</b> , Directeur des Services Œnologiques • CIVC, Epernay	Examineur
<b>Mme. Véronique Aguié-Béghin</b> , Ingénieur de Recherche • INRA, Reims	Co-encadrante
<b>M. Roger Douillard</b> , Directeur de Recherche • INRA, Reims	Directeur de Thèse



*« J'aime à boire du champagne après une victoire, pour la célébrer...mais aussi  
après une défaite, pour me consoler »*

**Napoléon Bonaparte**

A l'âme de mon père,  
A mon pays Le Liban.



## Remerciements

Ce travail de thèse financé par le conseil général de la Marne et le Comité Interprofessionnel du Vin de Champagne (CIVC), a été effectué au sein de l'UMR entre l'Institut National de la Recherche Agronomique (INRA) et l'Université de Reims champagne Ardenne (URCA) : Fractionnement des Agro-Ressources et Emballage (FARE).

Je souhaite remercier ici un certain nombre de personnes qui ont contribué à l'aboutissement de ce travail de thèse.

En premier lieu, je tiens à remercier MM. Roger Douillard et Jean Tayeb, directeurs du laboratoire où ce travail a été réalisé.

Je tiens également ici à remercier l'ensemble du jury. Mes plus sincères remerciements vont à Monsieur Jean François Thibault qui a bien voulu le présider. J'ai été également très sensible à l'honneur que m'ont fait Madame Aude Vernhet et Monsieur Pierre Saguet qui ont courageusement accepté la rude tâche de juger un travail de thèse en plein été. Merci encore pour ceux qui ont accepté de « travailler » pendant les vacances d'été, merci à Jacques Meunier, Daniel Courtois et Michel Valade d'avoir accepté le rôle d'examineurs.

Roger Douillard et Véronique Aguié-Béghin méritent toute ma reconnaissance. Ils n'ont ménagé ni leur temps ni leurs efforts pour me permettre d'effectuer mes travaux de thèse dans les meilleures conditions. Roger, mon directeur de thèse, a su piloter ce travail avec excellence, l'a parfaitement suivi et surveillé jusqu'à terme. Véronique qui a encadré ce travail, a pu l'alimenter avec ses idées judicieuses, sans lesquelles tout simplement mon travail n'aurait pas eu la même valeur.

Le CIVC était mon fournisseur de champagnes expérimentaux et commerciaux. Un grand merci pour Michel Valade, Directeur des services oenologiques, pour tous ses précieux conseils, et à Monique Laurent pour le comptage des particules, ainsi qu'à Sandrine Lapie et Gérard Pienne pour leur aide essentielle dans la préparation des échantillons.

Je voudrais remercier Christophe Bliard et Zouleikha Abdallah de la FRE 2715 de l'URCA, de nous avoir fourni des fractions de macromolécules extraites du champagne, obtenues au cours de leurs travaux.

Au Laboratoire de Physique Statistique de L'ENS à Paris, où j'ai fabriqué des micropipettes (capillaires très fins) avec la microforge, je remercie bien évidemment Christine Gourier.

Je remercie Bertrand Robillard pour la cartographie et l'analyse par le SEM - EDS, des membranes de filtration du champagne. Merci aussi à Denis Renard de l'INRA de Nantes, pour m'avoir fourni les AGP I et II bien caractérisées. Merci enfin à David Crônier de l'UMR FARE pour le dosage des macromolécules commerciales.

Enfin, je voudrais souligner le travail de Renaud Lépine, qui a fait son stage de DUT avec moi, alors que j'étais en pleine période de rédaction. Un fameux challenge! Je le remercie pour ses très bons et très loyaux services : il a fait beaucoup de mesures, de façon consciencieuse et toujours dans la bonne humeur. Et encore merci à Benoît Barre qui a fait son stage de licence professionnel sur le traitement d'image BAM (Annexe).

Et puis il y a ceux qui rendent le quotidien plus heureux, avec eux j'ai pu partager d'intéressants moments de discussion pluridisciplinaire. Laurence Foulon ma colocataire de bureau pendant 2 ans et demi (les six mois restant était consacrés à la rédaction). De plus, à l'UMR FARE nous sommes gâtés : il y a un trinôme de secrétaires formidables, je pense à Delphine Le Pierres, Françoise Liégeois et Frédéric Dorémus (notre fournisseur officiel de croissant, d'OVNI et de l'Union), merci aussi à Brigitte Chabbert, Annouck Habrant et Arayik Hambarzumyan pour toutes nos conversations fascinantes.

Un grand merci à tous mes amis, thésards, post-docs, et assimilés que j'ai pu rencontrer au laboratoire au cours de ces trois années. Nos discussions, drôles et animées lors de déjeuners, de pauses café ou thé, dans un couloir ou un bureau, et même à des barbecues et des matchs des foot, participent grandement au délicieux souvenir que je conserve de cette période.

J'en viens maintenant à ceux qui font un travail de fond, tellement important : mes proches. Merci à tous les membres de ma famille (ma mère Majida, mes sœurs : Rania, Raghida, Rola, Racha, Rima et mon frère Ahmad) pour leur soutien sans faille. Leur contribution secrète n'en a pas moins été essentielle depuis toujours, surtout pendant la période fastidieuse de la rédaction. Penser à eux et leur parler m'a offert des pauses à intervalles réguliers pour lever le nez du guidon !

Je pense aussi chaque jour à mon père « Ibrahim », qui nous a quittés le 21 Janvier 2003. L'aboutissement de cette thèse est une forme d'hommage que je lui rends.

Enfin, ...Merci à vous tous.

---

## Liste des abréviations

Ch : Champagne

VDB : Vin De Base

UF : Ultrafiltrat

STD : Standard

UC : UltraConcentrat

BAM : Brewster Angle Microscopy

PTFE : Poly Tétra Fluoro Ethylène

MEB-EDS : Microscopie Electronique à Balayage couplée à un détecteur de rayons X à dispersion d'énergie.

CH : CHardonnay

PN : Pinot Noir

PM : Pinot Meunier

LVMH : Louis Vuitton Moët Hennessy

AG : Arabino Galactane

AGP : ArabinoGalactoprotéine

RG : Rhamnogalacturonane

M : Mannane

G : Galactane

$D_v$  : Durée de vie

$r_c$  : rapport collerette

RCF : Relative Concentration Factor

GL : Niveau de Gris (Gray Level)

FA : Fermentation alcoolique

FML : Fermentation malolactique

FPr : Fraction riche en Protéine

FPS : Fraction riche en Polysaccharide

FAG : Fraction riche en Arabinose et Glucose

FMG : Fraction riche en Mannose et Galactose

EG : Extrait Global

VAO : Vision Assistée par Ordinateur

---



# INTRODUCTION

## **Caractérisation de la collerette du champagne : Relations entre les propriétés optiques de la couche d'adsorption, la stabilité des bulles et l'étendue de la collerette**

La collerette est l'image de marque du champagne. Sa stabilité et ses caractéristiques résultent des technologies mises en œuvre. Les professionnels n'ont cependant aucun moyen d'évaluer avant l'étape finale, l'aptitude des raisins et du vin tranquille à donner une collerette « conforme ». L'objectif général de ce travail est de contribuer à fournir des méthodes instrumentales permettant de juger de l'aptitude du vin de base et du champagne à fournir une collerette conforme. Ces outils devraient permettre aux professionnels de maîtriser cet aspect organoleptique de leur produit prestigieux.

Nous présenterons dans ce rapport :

- l'état de l'art et les objectifs de ce travail (Chap I),
- les matériels et les méthodes utilisés, et en particulier les nouvelles approches expérimentales (Chap II),
- les résultats portant sur des vins commerciaux et des produits modèles (Chap III)
- et le bilan des avancées et les perspectives de ce travail (Chap IV).



# TABLE DES MATIERES

<b>I.</b>	<b>ETAT DE L'ART ET OBJECTIFS.....</b>	<b>9</b>
<b>I.1.</b>	<b>Le champagne.....</b>	<b>9</b>
I.1.1.	Définition officielle du champagne.....	9
I.1.2.	Elaboration .....	10
I.1.3.	Composition chimique .....	11
I.1.4.	Problématique de la collerette.....	12
<b>I.2.</b>	<b>Effervescence, bulle, mousse et collerette du champagne : bases physiques .....</b>	<b>13</b>
I.2.1.	Définitions.....	14
I.2.2.	Effervescence .....	15
I.2.2.1.	Etat du CO <sub>2</sub> dans le champagne .....	15
I.2.2.1.1.	Saturation .....	15
I.2.2.1.2.	Sursaturation.....	15
I.2.2.2.	Nucléation dans le champagne .....	16
I.2.2.2.1.	Définition .....	16
I.2.2.2.2.	Nucléation homogène.....	17
I.2.2.2.3.	Nucléation hétérogène.....	18
I.2.2.3.	Détachement.....	18
I.2.2.4.	Transfert à la surface .....	19
I.2.3.	Bulle isolée à la surface.....	20
I.2.4.	Mousses .....	22
I.2.4.1.	Stabilité thermodynamique .....	22
I.2.4.2.	Caractéristiques générales des mousses .....	22
I.2.4.3.	La collerette du champagne.....	22
I.2.5.	Stabilité et instabilité des bulles et mousses.....	23
I.2.5.1.	Drainage .....	24
I.2.5.2.	Pression de disjonction.....	25
I.2.5.3.	Rupture de film.....	27
I.2.5.4.	Coalescence .....	29
I.2.5.5.	Disproportionnement.....	29
I.2.5.6.	Résorption .....	30
<b>I.3.</b>	<b>Méthodes de mesure aux différentes échelles .....</b>	<b>30</b>
I.3.1.	Méthodes globales (mousse) .....	31
I.3.2.	Méthodes semi-globales (film liquide) .....	34
I.3.3.	Méthodes locales (couche d'adsorption).....	34
I.3.3.1.	Tensiométrie.....	35
I.3.3.2.	Ellipsométrie .....	35
I.3.3.3.	Microscopie à l'Angle de Brewster (BAM).....	35
I.3.4.	Méthodes à l'échelle moléculaire.....	36
<b>I.4.</b>	<b>Questions abordées et approches de ce travail.....</b>	<b>36</b>

<b>II.</b>	<b>MATERIELS ET METHODES.....</b>	<b>39</b>
<b>II.1.</b>	<b>Systèmes expérimentaux.....</b>	<b>39</b>
II.1.1.	Vins commerciaux.....	39
II.1.2.	Systèmes modèles .....	40
II.1.2.1.	Vins expérimentaux.....	40
II.1.2.1.1.	Ultrafiltration tangentielle .....	40
II.1.2.1.2.	Champagnisation.....	41
II.1.2.1.3.	Obtention de la matrice : Ultrafiltration frontale .....	42
II.1.2.1.4.	Préparations complémentaires.....	43
II.1.2.1.5.	Particules .....	44
II.1.2.2.	Systèmes synthétiques.....	45
II.1.2.2.1.	Protéines et polysaccharides.....	45
II.1.2.2.2.	Macromolécules extraites du champagne .....	46
<b>II.2.</b>	<b>Caractérisation optique de la couche d'adsorption ....</b>	<b>47</b>
II.2.1.	Cellule de confinement.....	47
II.2.2.	Ellipsométrie .....	48
II.2.2.1.	Principe.....	48
II.2.2.2.	Paramètres déterminés.....	49
II.2.2.3.	Signification de $\Psi$ et $\Delta$ .....	50
II.2.2.4.	Interprétation des mesures.....	51
II.2.2.4.1.	Interface de Fresnel .....	51
II.2.2.4.2.	Interface réelle.....	52
II.2.2.4.3.	Conditions de Brewster .....	53
II.2.3.	Ellipsométrie à annulation (Null ellipsometry).....	54
II.2.3.1.	Intensité mesurée.....	55
II.2.3.2.	Sensibilité des mesures.....	56
II.2.4.	Microscopie à l'Angle de Brewster .....	56
II.2.4.1.	Niveau de Gris.....	57
II.2.4.2.	Relation globale ellipticité / niveau de gris.....	58
II.2.4.3.	Phénomènes optiques parasites .....	58
<b>II.3.</b>	<b>Durée de vie d'une bulle isolée.....</b>	<b>59</b>
II.3.1.	Nature de gaz.....	59
II.3.2.	Taille des bulles.....	62
II.3.3.	Bulles accolées ou non à la paroi du verre .....	63
II.3.4.	Hétérogénéité .....	64
<b>II.4.</b>	<b>Étendue de la collerette.....</b>	<b>64</b>
II.4.1.	Formation et observation de la collerette .....	64
II.4.2.	Définition de la fonction $r_c(t)$ : rapport collerette.....	65
II.4.3.	Protocole de mesure, traitement d'image, cas possibles .....	66
<b>II.5.</b>	<b>Mesures analytiques diverses .....</b>	<b>69</b>

<b>III.</b>	<b>RESULTATS ET DISCUSSIONS .....</b>	<b>71</b>
<b>III.1.</b>	<b>Relations entre la structure de la couche d'adsorption, la durée de vie des bulles et la stabilité de la collerette de champagnes commerciaux .....</b>	<b>71</b>
III.1.1.	Propriétés de surface de champagnes commerciaux .....	71
III.1.1.1.	Formation de la couche d'adsorption .....	71
III.1.1.2.	Structure 2-D de la couche d'adsorption .....	75
III.1.2.	Durée de vie des bulles .....	79
III.1.2.1.	Classement des échantillons .....	79
III.1.2.2.	Hétérogénéité .....	79
III.1.3.	Etendue de la collerette .....	80
III.1.3.1.	Conditions de mesure .....	81
III.1.3.2.	Premier versement .....	81
III.1.3.3.	Deuxième versement .....	81
III.1.3.4.	Analyse des cinétiques de la collerette .....	84
III.1.4.	Corrélations entre échelles de mesure, pour les champagnes commerciaux ...	85
III.1.4.1.	Relation entre ellipticité et niveau de gris .....	85
III.1.4.2.	Relation entre ellipticité et durée de vie des bulles .....	86
III.1.4.3.	Relation entre images BAM et durée de vie des bulles .....	87
III.1.4.4.	Relations entre étendue de la collerette et couches d'adsorption .....	88
III.1.4.5.	Relation entre durée de vie des bulles et étendue de la collerette .....	89
III.1.5.	Discussion sur les relations entre échelles dans les champagnes commerciaux ..	90
<b>III.2.</b>	<b>Effets de la teneur en macromolécules sur les propriétés de surface et de mousse de champagnes expérimentaux .....</b>	<b>92</b>
III.2.1.	Structure et propriétés de la couche d'adsorption de champagnes expérimentaux en fonction de la teneur en macromolécules .....	92
III.2.1.1.	Reproductibilité des mesures de propriétés de surface en fonction de la teneur en macromolécules .....	93
III.2.1.2.	Adsorption sur le verre des bouteilles .....	94
III.2.1.2.1.	Effet du bercement .....	94
III.2.1.2.2.	Effets d'une agitation forte .....	96
III.2.1.2.3.	Effet des particules .....	96
III.2.1.2.4.	Désorption de molécules amphiphiles du verre des bouteilles .....	99
III.2.1.2.5.	Discussion et conclusions sur la reproductibilité des propriétés de surface des champagnes expérimentaux .....	101
III.2.1.3.	Effets du cépage .....	102
III.2.1.4.	Effets de la prise de mousse .....	104
III.2.1.5.	Effets des sucres sur la structure de la couche d'adsorption .....	108
III.2.1.6.	Effet du vieillissement sur la structure de la couche d'adsorption .....	108
III.2.1.7.	Conclusions sur la structure de la couche d'adsorption des vins expérimentaux	109
III.2.2.	Durée de vie de bulles isolées à l'interface .....	110
III.2.2.1.	Effet de la concentration en macromolécules .....	110
III.2.2.2.	Effet de l'éthanol .....	111

III.2.2.3.	Effets de sucres.....	113
III.2.2.4.	Effet des particules .....	113
III.2.2.5.	Effets de la prise de mousse .....	114
III.2.2.6.	Conclusions .....	115
III.2.3.	Étendue de la collerette du champagne ( $r_c$ ).....	116
III.2.3.1.	Effet de la concentration en macromolécules sur le rapport collerette .....	116
III.2.3.2.	Effet du cépage sur le rapport collerette.....	117
III.2.4.	Relations à l'interface des champagnes expérimentaux entre la couche d'adsorption ( $\rho_B$ ), la durée de vie d'une bulle ( $D_v$ ) et la stabilité de la collerette ( $r_c$ ) .....	118
III.2.4.1.	Relations entre ellipsométrie et microscopie à l'angle de Brewster .....	118
III.2.4.2.	Relation entre couches d'adsorption et durée de vie des bulles.....	119
III.2.4.3.	Relations entre étendue de la collerette et ellipticité de la couche d'adsorption	120
III.2.4.4.	Relation entre durée de vie des bulles et étendue de la collerette .....	120
III.2.5.	Conclusions sur les corrélations entre échelles dans les champagnes .....	121
<b>III.3.</b>	<b>Modélisation des couches d'adsorption.....</b>	<b>124</b>
III.3.1.	Caractérisation des propriétés de surface des macromolécules extraites du champagne.....	124
III.3.1.1.	Extraits globaux de macromolécules (EG).....	124
III.3.1.2.	Les fractions .....	128
III.3.1.2.1.	Fraction riche en protéine (FPr) .....	128
III.3.1.2.2.	Fraction riche en polysaccharides (FPs).....	129
III.3.1.2.3.	Fractions polysaccharidiques (FAG, FMG).....	130
III.3.1.3.	Fractions polysaccharidiques (FAG, FMG) en mélange.....	131
III.3.2.	Adsorption de macromolécules modèles en milieu hydroéthanolique.....	132
III.3.2.1.	Effet de l'éthanol et de la teneur en macromolécules .....	133
III.3.2.2.	Effets de la nature des macromolécules sur leur adsorption .....	136
III.3.2.2.1.	Protéines .....	136
III.3.2.2.2.	Polysaccharides .....	137
III.3.2.2.3.	Polysaccharides associés à des chaînes protéiques : les AGP.....	141
III.3.2.2.4.	Conclusion sur les macromolécules modèles.....	142
III.3.3.	Conclusions sur la modélisation des couches d'adsorption .....	144
<b>IV.</b>	<b>DISCUSSION GENERALE ET CONCLUSIONS ...</b>	<b>145</b>
<b>IV.1.</b>	<b>Contexte général de ce travail.....</b>	<b>145</b>
<b>IV.2.</b>	<b>Principaux résultats .....</b>	<b>146</b>
IV.2.1.	Pertinence des échelles d'analyse retenues .....	146
IV.2.2.	Méthodologies expérimentales.....	148
IV.2.2.1.	Caractérisation des macromolécules du champagne.....	148
IV.2.2.2.	Caractérisation de la couche d'adsorption du champagne .....	148
IV.2.2.3.	Durée de vie des bulles.....	149
IV.2.2.4.	Etendue de la collerette .....	150
IV.2.3.	Comparaison entre champagnes expérimentaux et commerciaux. ....	151
IV.2.4.	Effets de facteurs viti-vinicoles.....	152
IV.2.5.	Modélisation de la couche d'adsorption du champagne .....	152

<b>IV.3. Perspectives et conclusions .....</b>	<b>153</b>
<b>IV.3.1. Mécanismes de stabilisation de la collerette .....</b>	<b>153</b>
IV.3.1.1. Bases physiques.....	153
IV.3.1.2. Facteurs viti-vinicoles .....	154
IV.3.1.3. Approches instrumentales .....	155
IV.3.2. Maîtrise de la stabilité de la collerette.....	156
<b>V. ANNEXE.....</b>	<b>157</b>
<b>VI. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>159</b>



## **I ETAT DE L'ART ET OBJECTIFS**



# I. ETAT DE L'ART ET OBJECTIFS

Dans ce chapitre, nous rappellerons quelques caractéristiques essentielles du champagne, la problématique de la collerette, les bases physiques de l'effervescence et de la mousse du champagne puis les méthodes de mesures utilisées pour l'appréhension des différentes échelles de la mousse du champagne. Pour terminer, nous présenterons les questions abordées et les approches expérimentales de ce travail.

## I.1. Le champagne

Le champagne est un vin à part, unique inimitable. Depuis trois siècles, il est le compagnon des instants importants de la vie, des moments d'intimité à deux comme des fêtes les plus folles. En France et dans le monde entier, il est un symbole, un mythe, une référence. Produit des moments festifs, ambassadeur de l'art de vivre et du goût français, il sait aussi et surtout se faire convivial, rapprocher les êtres, faire pétiller la vie...

Pour aborder ce travail, nous présentons quelques définitions, les éléments essentiels de la technologie et les principaux éléments de sa composition.

### I.1.1. Définition officielle du champagne

Le champagne est un vin élaboré exclusivement à partir de raisins produits dans l'aire délimitée *champagne* par la loi de **1927**.

L'élaboration du champagne est régie par un certain nombre de réglementations inspirées par la recherche d'une qualité toujours améliorée. Chronologiquement les principales sont :

**1935** : Rendement à la vendange, degré alcoolique minimum, fractionnement et rendement au pressurage, durée minimale de vieillissement en bouteilles de 12 mois.

**1938** : Réglementation de la taille de la vigne.

**1952** : Réglementation de l'utilisation du millésime (100 % de raisins de l'année et 3 ans de vieillissement minimum en bouteilles à partir de la vendange).

**1978** : Hauteur, espacements et densité des plantations (densité importante de 8 à 9000 pieds / ha entraînant une faible charge de raisins par pied, garantie d'une qualité optimale), mode de conduite et système de taille.

**1984** : Interdiction de tirer les vins en bouteilles avant le 1er janvier suivant la récolte.

**1991** : Agrément obligatoire des centres de pressurage.

**1993** : Rendement au pressurage de 102 litres pour 160 kilos (au lieu de 150 kilos auparavant).

**1997** : Durée minimale de vieillissement en bouteilles allongée de 12 à 15 mois pour les vins non millésimés et 3 ans pour les millésimes, à partir du tirage.

**2006** : Rendement maximum de 13 000 kg / ha, rendement de base 10 400 kg / ha avec un plafond limite de classement (PLC) de 2600 kg.

Le rendement maximum au pressurage est de 1 hectolitre de vin pour 160 kg.

### **I.1.2. Elaboration**

Le moût obtenu par pressurage conduit après la première fermentation alcoolique au vin de base ou vin tranquille qui est un vin blanc non effervescent titrant environ 11°. Après un assemblage facultatif entre lots de parcelles et d'années différentes, du saccharose, des levures et un adjuvant facilitant le remuage sont ajoutés au vin de base embouteillé au tirage pour permettre la deuxième fermentation alcoolique ou prise de mousse. **Au cours de la prise de mousse (6 à 8 semaines), il apparaît du gaz carbonique qui élève la pression dans la bouteille à environ de 6~7 bars et la teneur en éthanol augmente d'environ 1.3 % [Flanzy, 1998].** Le CO<sub>2</sub>, moteur de l'effervescence est produit en accord avec le bilan de Pasteur :



Selon la loi de Henry, à une température donnée et à saturation, la quantité de gaz CO<sub>2</sub> dissous dans un liquide est proportionnelle à la pression partielle qu'exerce ce gaz sur le liquide. Un équilibre s'établit entre le CO<sub>2</sub> dissous dans le vin et le CO<sub>2</sub> gazeux dans le col de la bouteille [Agabalianz, 1962, Wilt, 1986]. **Cette phase active de fermentation est suivie d'une longue période de conservation en cave, deux ans en moyenne, indispensable à la qualité et à la finesse du champagne [Gilbert et Gaillard, 1994, Flanzy, 1998].** Lorsque le saccharose est consommé, les levures meurent **et contribuent à former les lies qui sédimentent lentement dans la bouteille. Au cours du vieillissement sur lies, des protéines, des lipides, des polysaccharides et des composées aromatiques, sont libérés contribuant à l'élaboration des propriétés organoleptiques du champagne [Doco, et al., 1995].** A la fin de ce vieillissement, les lies **sont rassemblées dans le goulot grâce au « remuage ».** **Au moment du « dégorgement » le col de la bouteille où se sont concentrées les lies, est congelé afin que ce dépôt soit facilement éjecté.** Enfin, le dosage est l'ajout d'une liqueur

d'expédition qui compense la perte de volume du dégorgement. Cette liqueur est composée de vieux champagnes, d'antioxydants et de saccharose, dans des proportions dépendant de la qualité de champagne qu'on souhaite obtenir (Tableau 1).

Tableau 1. Quelques catégories de champagne.

Catégorie	Brut Nature	Brut	Demi-sec
Teneur en sucre (g / L)	3	10 - 15	30 - 50

Le champagne prêt, les bouteilles sont bouchées et muselées. Elles séjournent encore de un à trois mois en cave avant d'être commercialisées. De plus amples détails sur cette élaboration peuvent être trouvés dans Flanzy (1998) [Flanzy, 1998].

### I.1.3. Composition chimique

Le champagne est acide (pH~3.4). Sa composition précise varie suivant les terroirs et les années. Le tableau 2 donne la composition typique d'un vin de Champagne [Tusseau et Van Laer, 1993, Flanzy, 1998, Abdallah, 2007].

Nous mentionnerons particulièrement les constituants qui peuvent avoir une influence sur la tension de surface, la stabilité et le comportement des bulles. On note en particulier l'éthanol, environ 11° dans le vin de base, 12.5° dans le champagne. Il abaisse la tension de surface du champagne à une valeur  $\sigma \approx 47mN.m^{-1}$  au lieu de  $72mN.m^{-1}$  pour l'eau [Dussaud, 1993]. On remarque également la faible teneur en protéines qui ont souvent été impliquées dans le comportement de la mousse des vins de Champagne [Ahmed et Dickinson, 1991, Malvy, *et al.*, 1994, Maujean et Robillard, 1994, Dambrouck, *et al.*, 2005]. (Voir aussi Chapitre III.3). Les polysaccharides sont également des macromolécules amphiphiles dont les propriétés d'adsorption aux interfaces ont été moins étudiées que celles des protéines. Leur rôle dans la stabilité de la collerette reste à préciser. Une caractéristique remarquable du champagne reste cependant sa forte concentration en dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), qui est acquise au cours de la prise de mousse ; elle est responsable de son effervescence qui le distingue des autres vins.

**Tableau 2. Elements de composition chimique du vin de Champagne. D'après Tusseau (1993), Flanzly, (1998), et Abdallah, (2007).**

<b>Fortes concentrations</b>		
Ethanol		≈ 12.5%
Glycérol		≈ 5 g.l <sup>-1</sup>
Acide tartrique		≈ 2.5 - 4 g.l <sup>-1</sup>
Acide lactique		≈ 4 g.l <sup>-1</sup>
Dioxyde de carbone (CO <sub>2</sub> )		≈ 10 - 15 g.l <sup>-1</sup>
Sucres		≈ 10 - 50 g.l <sup>-1</sup>
<b>Faible concentrations</b>		
Macromolécules :		
	Protéines	5 - 10 mg.l <sup>-1</sup>
	Polysaccharides	200 - 500 mg.l <sup>-1</sup>
Polyphénols		≈ 200 mg.l <sup>-1</sup>
Acides aminés		≈ 0.8 - 2 mg.l <sup>-1</sup>
Volatils		≈ 700 mg.l <sup>-1</sup>
Lipides		≈ 10 mg.l <sup>-1</sup>
Ions minéraux :		
	K <sup>+</sup>	200 - 450 mg.l <sup>-1</sup>
	Ca <sup>2+</sup>	60 - 120 mg.l <sup>-1</sup>
	Mg <sup>2+</sup>	50 - 90 mg.l <sup>-1</sup>
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	≈ 200 mg.l <sup>-1</sup>
	Cl <sup>-</sup>	≈ 10 mg.l <sup>-1</sup>

La concentration en composés polyphénoliques dans le champagne n'est pas très élevée et les études qui leur sont consacrées sont peu nombreuses [Vernhet et Moutounet, 2002, Chamkha, *et al.*, 2003]. En revanche parmi les molécules en faible concentration figurent significativement les composés volatiles qui jouent un rôle important dans le vieillissement du champagne [Loyaux et J, 1981, Tominaga, *et al.*, 2003].

### **I.1.4. Problématique de la collerette**

Les professionnels et les consommateurs attendent une collerette ne couvrant pas tout le verre et perceptible jusqu'à la fin de la consommation. Un cordon de bulles de quelques mm de large pendant cinq à dix minutes est habituellement considéré comme satisfaisant.

La collerette d'un champagne est un objet thermodynamiquement instable [Brissonnet, *et al.*, 1995] résultant de deux événements : la formation et la disparition de bulles ; elle entre dans la catégorie des critères de qualité œnologiques dont la maîtrise est souhaitable.

Les études préalablement effectuées pour prévoir la stabilité de la collerette du champagne, se sont appuyées, le plus souvent, sur les propriétés moussantes du vin de base [Maujean, *et al.*, 1990, Robillard, *et al.*, 1995, Marchal, *et al.*, 1998, Cilindre, *et al.*, 2007].

L'ensemble des résultats ainsi obtenus a mis en évidence l'absence d'une méthode fiable de prédiction de la stabilité de la collerette du champagne à partir des propriétés du vin de base, ou même à partir des propriétés du champagne (hors effervescence et mousse).

La stabilité de la collerette résulte donc aujourd'hui d'un effet heureux des technologies mises en œuvre pour élaborer le champagne. Une méthode prédictive sur le comportement moussant qu'un champagne aura dans le verre pourrait être utile pour des professionnels, si elle est applicable avant l'assemblage des vins de base, et par conséquent avant l'étape de la prise de mousse. Les observations courantes des professionnels [Flanzy, 1998] et des études antérieures [Maujean, *et al.*, 1990] tendent précisément à indiquer que le comportement moussant d'un champagne serait prédéterminé, au moins partiellement, par l'état du vin de base.

Les attentes plus ou moins explicites des professionnels sont donc de pouvoir :

- 1) évaluer au cours des étapes d'élaboration du champagne si les caractéristiques du produit permettront d'atteindre le résultat souhaité ;
- 2) ajuster, si nécessaire, les technologies pour atteindre une collerette conforme aux attentes.

La problématique scientifique est donc de pouvoir relier la stabilité de la collerette aux caractéristiques du vin de base (ou moût) : composition chimique ou propriétés physico-chimiques et aux effets des technologies.

## **I.2. Effervescence, bulle, mousse et collerette du champagne : bases physiques**

La maîtrise de la stabilité de la collerette implique de comprendre les phénomènes-clé se déroulant de l'échelle de la molécule à l'échelle macroscopique (Fig. 1). Cette approche multi échelle concerne les molécules, leurs couches d'adsorption, les films fluides, les bulles et les mousses.

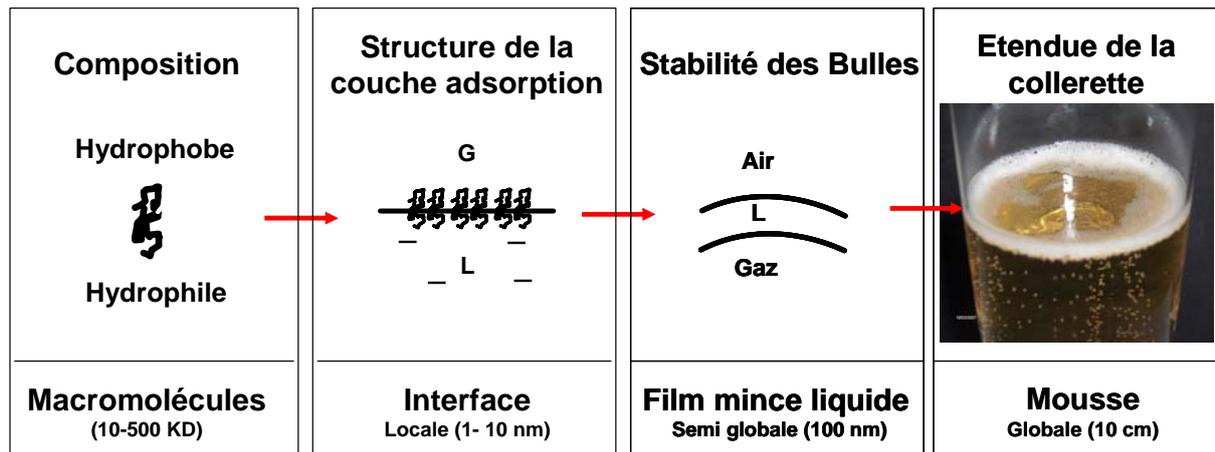


Figure 1. Schéma des différentes échelles où le phénomène « collerette » peut être abordé.

Avant de donner les principales bases physiques permettant de relier les grandeurs et les phénomènes concernant l'effervescence dans le champagne puis les bulles et la mousse à sa surface, il est nécessaire de préciser les vocabulaires.

### I.2.1. Définitions

- **Interface.** Une interface est une zone qui sépare deux milieux d'indice de réfraction différents. Le plus souvent dans le cas du champagne les interfaces sont les zones séparant deux milieux : gaz / liquide.
- **Couche d'adsorption (ou de désorption).** Les couches d'adsorption (ou de désorption) sont des couches ultra minces dues à l'accumulation (ou à l'appauvrissement) en certaines molécules au voisinage des interfaces. Leur épaisseur est de l'ordre de celle d'une à quelques molécules.
- **Molécules amphiphiles.** Les molécules amphiphiles ont de l'affinité pour les deux milieux séparés par une interface. Elles ont tendance à s'y accumuler et peuvent former des micelles dans les phases liquides homogènes.
- **Film.** Les films liquides, ou fluides, apparaissent dans les systèmes gaz / liquide dispersés. Leur extension est surtout bidimensionnelle. Ils sont constitués par une fine couche de liquide délimitée de part et d'autre par deux couches d'adsorption. Ils contribuent à la stabilisation des bulles.
- **Bulle.** Les bulles sont des cellules gazeuses présentes dans différents environnements. Elles peuvent être sensiblement sphérique et limitées par une interface gaz / liquide ; c'est le cas des bulles des trains de bulle. Elles peuvent être partiellement délimitées par un solide de forme plus ou moins régulière et par une calotte approximativement sphérique du côté du

champagne ; c'est le cas des sites de nucléation. Elles peuvent aussi être limitées par un ou plusieurs films liquides et par du champagne lorsqu'elles sont à la surface du vin. Elles peuvent enfin être délimitées uniquement par des films liquides dans la mousse tridimensionnelle du premier versement ou d'une collerette abondante.

- **Mousse.** Une mousse est un continuum à trois dimensions ou à deux dimensions (une seule couche de bulles) de bulles mitoyennes séparées par des films.

- **Collerette.** La collerette est un cas particulier de mousse, s'appuyant sur la ligne triple champagne - air - verre pouvant aller d'une ligne discontinue de bulles à un volume occupant une certaine hauteur du verre (mousse tri-dimensionnelle).

## I.2.2. Effervescence

Nous présenterons successivement les phénomènes relatifs à la formation des bulles puis à leur transfert à la surface du vin.

### I.2.2.1. Etat du CO<sub>2</sub> dans le champagne

#### I.2.2.1.1. Saturation

Toute fermentation alcoolique produit de l'éthanol et un dégagement de CO<sub>2</sub>. La particularité de la prise de mousse est qu'elle a lieu en bouteille fermée. La capsule empêche le CO<sub>2</sub> de se dissiper dans l'atmosphère et un équilibre s'établit, selon la loi de Henry, entre sa concentration dans le liquide et sa pression de vapeur dans l'espace de tête, c'est à dire dans le col de la bouteille bouchée. La loi de Henry traduit l'équilibre énergétique d'une substance de part et d'autre d'une interface liquide-gaz, c'est-à-dire l'égalité des potentiels chimiques de la substance dans les deux phases [Prigogine et Kundepudi, 1999] :

$$p_i = x_i^L \cdot H_i \quad (I.2)$$

où  $p_i$  est la pression partielle du gaz,  $x_i^L$  sa fraction molaire dans le liquide et  $H_i$  la constante de Henri.

Compte tenu de la quantité de CO<sub>2</sub> créée par les levures, la concentration d'équilibre dans une bouteille fermée est d'environ 12 g.L<sup>-1</sup> pour une pression de 6 atmosphères dans le col. Lorsque l'équilibre est atteint, le champagne est dit saturé en CO<sub>2</sub> (ou bien équilibré).

#### I.2.2.1.2. Sursaturation

Cet équilibre est rompu lorsque la bouteille est débouchée. La pression partielle du CO<sub>2</sub> redevient instantanément quasiment nulle (le CO<sub>2</sub> est presque absent de l'atmosphère) et

réclame donc, toujours au nom de la loi de Henry, une concentration presque nulle du CO<sub>2</sub> dans le liquide. Avec ses 12 g.L<sup>-1</sup>, le champagne contient donc un fort excès de CO<sub>2</sub> qu'il doit perdre pour retrouver l'équilibre. Il est alors dit sursaturé en CO<sub>2</sub>.

Le champagne, désormais en situation hors équilibre, a deux moyens pour éliminer le CO<sub>2</sub> : les échanges avec la surface et l'effervescence. Il a été montré que l'essentiel du dégazage se fait par la surface. Le bullage ne représente qu'entre 15 et 30% du dégazage total [Liger-Belair, 2002b, 2002a, Liger-Belair, *et al.*, 2002, Liger-Belair, 2003].

Pour quantifier la situation thermodynamique du champagne, le paramètre de sursaturation  $s$  est défini comme l'excès relatif de concentration en CO<sub>2</sub> par rapport à une concentration de référence  $c_0$  choisie comme la concentration d'équilibre du CO<sub>2</sub> pour une pression égale à celle du liquide  $P_L$ , le long d'une interface plane [Wilt, 1986].

$$c_0 = \frac{P_L}{H_e} \quad (I.3)$$

où  $H_e$  est la constante de Henry. La pression du liquide à sa surface est la pression atmosphérique :  $P_L = P_a = 1\text{atm}$ .  $c_0$  est de l'ordre de 2 g.L<sup>-1</sup> (elle varie entre 1.5 et 2 g.L<sup>-1</sup> quand la température varie entre 20 et 10°C). Le paramètre de sursaturation s'écrit donc : [Wilt, 1986]

$$s = \frac{c_l}{c_0} \quad (I.4)$$

où  $c_l$  est la concentration du CO<sub>2</sub> dans le liquide à un instant donné.

Il faut noter que le paramètre de sursaturation décroît au fur et à mesure du dégazage [Liger-Belair, 2005].

## I.2.2.2. Nucléation dans le champagne

### I.2.2.2.1. Définition

En 1878, Gibbs, fut le premier à étudier de façon théorique la nucléation. Par définition, la nucléation est la création d'une bulle de gaz dans une phase liquide. Cela implique la séparation des molécules du liquide et donc un apport d'énergie.

Habituellement on classe la nucléation dans 2 catégories : [Wilt 1986]

- Nucléation homogène : formation de bulles dans un liquide homogène sans cavité gazeuse préexistante.

- Nucléation hétérogène : formation de bulles à partir d'une hétérogénéité solide ou gazeuse présente dans le liquide. Dans le cas du champagne, pratiquement seules les hétérogénéités gazeuses sont des sources de nucléation. (Fig. 2)

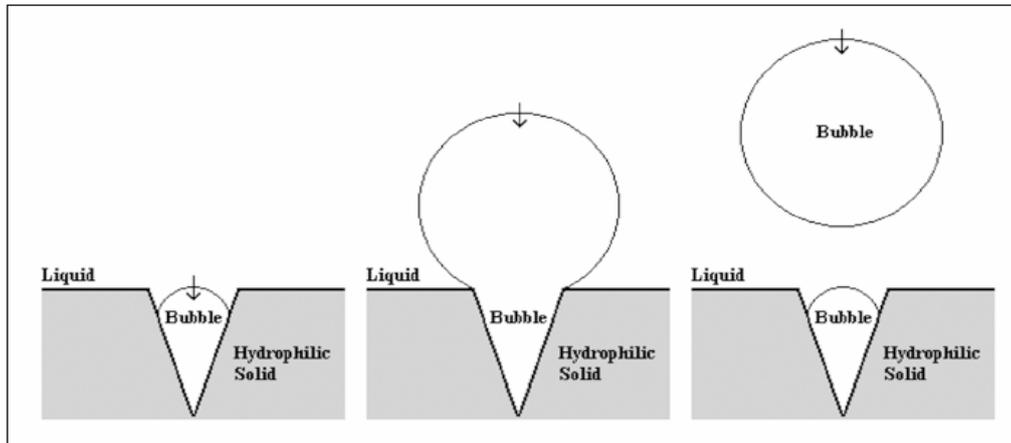


Figure 2. Nucléation induite hétérogène [ Prins et Van Marle, 1999].

#### I.2.2.2.2. Nucléation homogène

**Loi de Laplace-Young.** A l'équilibre, la condition minimisant le travail ( $dW = \sigma dA - \Delta P dV$ ) requis pour déplacer une interface courbe ( $\Delta P$  est la différence de pression de part et d'autre de l'interface,  $dA$  et  $dV$  sont les variations de surface et de volume, et  $\sigma$  est la tension de surface) s'appelle la loi de Laplace – Young et s'écrit : [Landau et Lifchitz, 1989]

$$\Delta P = \sigma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (I.5)$$

$R_1$  et  $R_2$  sont les rayons de courbure principaux (minimum et maximum) de l'interface. Pour une interface sphérique de rayon  $R$ , la loi devient :

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{R} \quad (I.6)$$

A titre indicatif, la création d'une cavité ayant un rayon d'un nm dans du champagne avec une tension de surface de 50 mN/m ne pourrait se produire que pour une pression de gaz de :

$$\Delta P \approx \frac{2 \times 0,05}{10^{-9}} \approx 10^8 \text{ Pa} = 10^3 \text{ Atm}$$

ce qui est très supérieur aux 6 Atm de  $\text{CO}_2$  présentes dans les bouteilles.

De même, pour qu'une bulle ne se résorbe pas dans une solution, il faut que cette dernière ait un rayon supérieur à un rayon critique ( $R_c$ ) donné par : [Pauling, 1988, Voisin, 2005, Voisin, *et al.*, 2005]

$$R_c = \frac{2\sigma}{P_G - P_L} \quad (I.7)$$

où  $P_G$  est la pression de gaz et  $P_L$  est la pression du vin sur la bulle. Dans le cas du champagne où  $s \approx 5$ , la taille du rayon critique vaut :

$$R_c \approx \frac{2\sigma}{P_a s} \approx \frac{2 \times 0.05}{10^5 \times 5} = 0.2 \mu m \quad (I.8)$$

L'énergie nécessaire pour créer une telle bulle est :

$$W_{\text{homogène}} = \frac{4}{3} \pi \sigma R_c^2 \approx 10^{-14} J \quad (I.9)$$

Ces valeurs relativement élevées de  $R_c$  et  $W_{\text{homogène}}$  expliquent pourquoi la nucléation homogène est impossible dans le cas du champagne.

### I.2.2.2.3. Nucléation hétérogène

Il existe trois types de nucléations hétérogènes :

**Classique** : Lorsque la bulle est créée *ex nihilo* sur un corps solide dont la tension de surface est plus faible que celle du liquide.

**Pseudo classique** : lorsque préexiste une poche de gaz d'énergie inférieure à l'énergie nécessaire pour créer une bulle de rayon critique  $R_c$ . La barrière énergétique à franchir s'en trouve réduite et la nucléation facilitée.

**Non classique** : lorsqu'une poche de gaz d'énergie supérieure à l'énergie de création de la bulle préexiste, le système évolue spontanément vers le grossissement de la bulle (la barrière énergétique est déjà franchie). On parle alors de nucléation hétérogène non classique.

Dans le cas du champagne, les sites de nucléation ne sont que du type pseudo classique ou non classique [Wilt, 1986, Liger-Belair, 2002b].

### I.2.2.3. Détachement

Lorsqu'une bulle grossit, elle est soumise à la poussée d'Archimède (Eq. I.10) (proportionnelle au volume de la bulle) qui tend à la faire monter, et à des forces capillaires (Eq. I.11) (proportionnelles au périmètre de la cavité). Elles tendent à « coller » la bulle sur la paroi à laquelle elle est encore accrochée. La bulle se détache lorsque ces deux forces deviennent égales :

$$F_A \cong \frac{4}{3} \pi R_b^3 \Delta \rho g \quad (I.10)$$

$$F_C \cong 2\pi R_c \sigma \quad (I.11)$$

avec  $R_b$  rayon de la bulle,  $\Delta \rho$  est la différence de masse volumique entre l'extérieur et l'intérieur de la bulle,  $g$  est l'accélération de la pesanteur,  $R_c$  est le rayon de la cavité et  $\sigma$  est

la tension de surface s'exerçant sur la partie verticale de la zone de jonction. (Le signe  $\cong$  signifie que l'on néglige certains coefficients de proportionnalité).

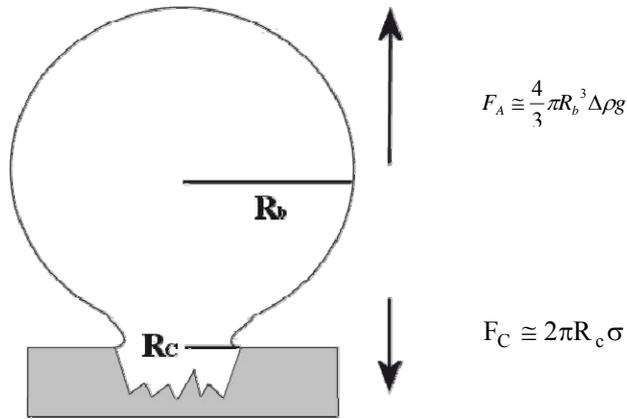


Figure 3. Forces agissant sur une bulle de champagne avant son détachement à partir d'une microcavité de rayon  $R_c$ .

Dans ces conditions, le volume de la bulle au moment de son détachement est proportionnel au rayon de la cavité (Fig. 3). Le rayon de la bulle est : [Bamforth, 2004]

$$R_b \cong \frac{3R_c \sigma}{2\Delta \rho g} \quad (I.12)$$

#### I.2.2.4. Transfert à la surface

La création des bulles se poursuit d'une façon régulière sur chaque site de nucléation aussi longtemps que la pression en  $\text{CO}_2$  dans le champagne permet à la bulle captive de dépasser le rayon critique  $R_c$ . La fréquence de bullage d'un site de nucléation peut être calculée à partir du coefficient de diffusion du  $\text{CO}_2$  et de la géométrie du site. Dans le cas d'une fibre de cellulose standard décrite par Liger-Belair, la fréquence est donnée par l'équation : [Liger-Belair, *et al.*, 2005, Liger-Belair, *et al.*, 2006]

$$f \approx 5.2 \times 10^{-8} \frac{\theta^2 [c_L - k_H (P + 0.2)]}{\eta (P + 0.2)} \quad (I.13)$$

Où  $\theta$  est la température exprimée en K,  $C_L$  est la concentration du  $\text{CO}_2$  dissout dans le liquide,  $k_H$  est la constante d'Henry,  $P$  est la pression atmosphérique en Pa,  $\eta$  est la viscosité dynamique du champagne.

Cette dernière équation (Eq. I.13) montre que la fréquence de bullage est une fonction des paramètres du milieu et non des caractéristiques des sites de nucléation.

En première approximation, le nombre des bulles restant dans la collerette (N) dépend de la fréquence de bullage (f): [Tufaile, *et al.*, 2007]

$$N = \bar{T}.n.f \quad (\text{I.14})$$

où  $\bar{T}$  est la durée de vie moyenne des bulles à l'interface, n et le nombre des trains des bulles.

### I.2.3. Bulle isolée à la surface

La bulle a maintenant atteint la surface. Du côté « air », elle est délimitée par un film (lame) liquide à deux interfaces et du côté vin par une seule interface (CO<sub>2</sub> / vin) (Fig. 4). Le film liquide est soumis au drainage du fait de la pression capillaire résultant de la courbure du film [Weaire et Hutzler, 1999] (Fig.4), ce qui ramène le vin vers le bas et a pour conséquence de l'amincir. Dans le cas du champagne, il existe des molécules amphiphiles (Fig. 5) qui s'adsorbent aux interfaces entre le gaz et le vin, formant une couche d'adsorption [Péron *et al.* 2001].

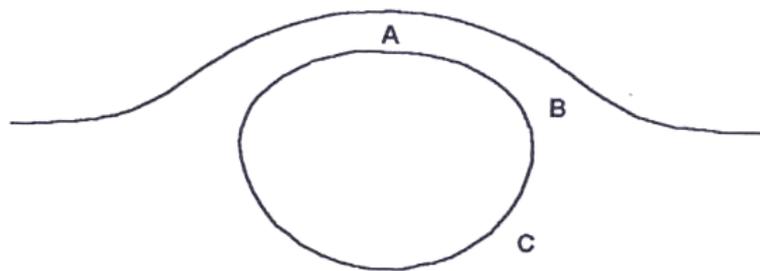


Figure 4. Géométrie d'une bulle à la surface tenant compte de l'application de la loi de Laplace entre le vin et la bulle et entre la bulle et l'air.

Ces couches d'adsorption jouent un rôle important dans la stabilisation du film liquide [Lucassen et Van Den Tempel, 1971, Lucassen, 1981, Mann, *et al.*, 1992, Péron, 2001, Cohen Stuart, 2003, Aksenenko, *et al.*, 2006, Yampolskaya et Platikanov, 2006]. Elles s'opposent au drainage (amincissement du film) et à la rupture du film liquide en créant la pression de disjonction (§ I.2.5.2) qui est due aux répulsions entre les interfaces et en particulier entre les couches d'adsorption (Fig. 6).

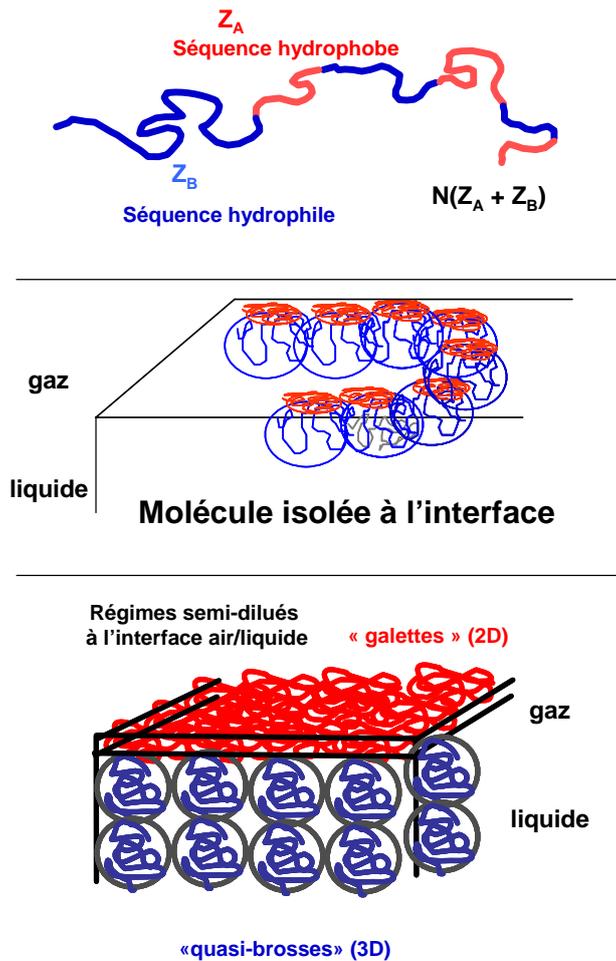


Figure 5. Molécule amphiphile multibloc. Structure de principe (en haut). Adsorption d'une macromolécule amphiphile multibloc à l'interface gaz / liquide (au milieu) avec des boucles hydrophiles bleues gonflées par le solvant et des boucles hydrophobes rouges formant des galettes 2D à l'interface. Régime semi-dilué d'occupation de l'interface gaz / liquide par des macromolécules amphiphiles multibloc (en bas) : les galettes sont en régime semi-dilué à 2D et les boucles hydrophiles formes des quasi-brosses gonflées par le solvant [Aguié-Béghin, *et al.*, 1999].

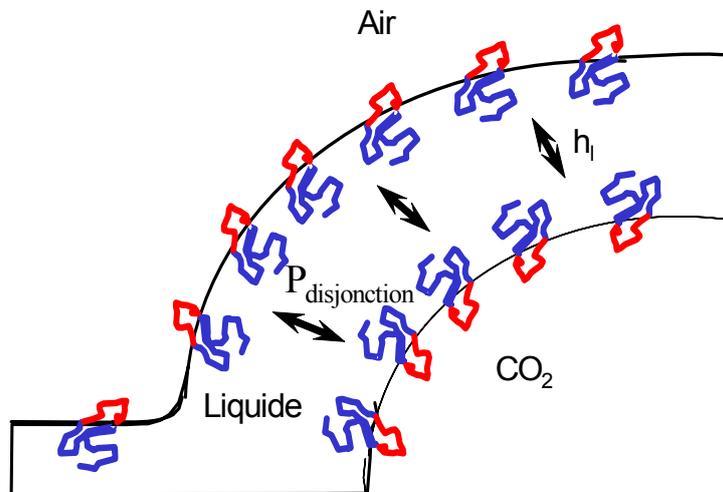


Figure 6. Schéma de principe d'un film liquide délimitant une bulle à l'interface air / champagne.  $h_1$  est l'épaisseur limite, imposée par la pression de disjonction résultant des répulsions entre les deux couches d'adsorption de part et d'autre du film liquide.

## **I.2.4. Mousses**

### **I.2.4.1. Stabilité thermodynamique**

En raison de leur énergie de surface élevée (rapport surface / volume important), les mousses fluides ne représentent pas un minimum énergétique de la matière qui les constitue ; elles sont intrinsèquement instables, et aucune expérience n'est nécessaire à la démonstration de cette propriété. Ces systèmes peuvent cependant avoir des cinétiques de disparition très différentes en fonction de leurs constituants. On parle alors de mousses transitoires lorsque leurs durées de vie sont courtes par rapport à l'échelle d'observation, ou de mousses métastables lorsque leurs durées de vie atteignent ou dépassent l'échelle d'observation.

### **I.2.4.2. Caractéristiques générales des mousses**

Le rapport d'expansion de la mousse (volume total / volume de liquide) ou sa valeur réciproque, la fraction volumique du liquide contenu dans la mousse, ou encore la densité volumique de la mousse (masse / volume), sont employés comme paramètres de base caractérisant la fraction de liquide impliquée dans la constitution de la mousse. La fraction volumique est la somme des fractions volumiques des films liquides, des bordures de Plateau et des sommets de la mousse (Fig. 10) [Exerowa, *et al.*, 1997]. Les caractéristiques physico-chimiques du milieu dans lequel une mousse se forme et sa fraction volumique jouent un rôle décisif sur l'organisation structurale de la mousse [Exerowa, *et al.*, 1997] (Fig. 7).

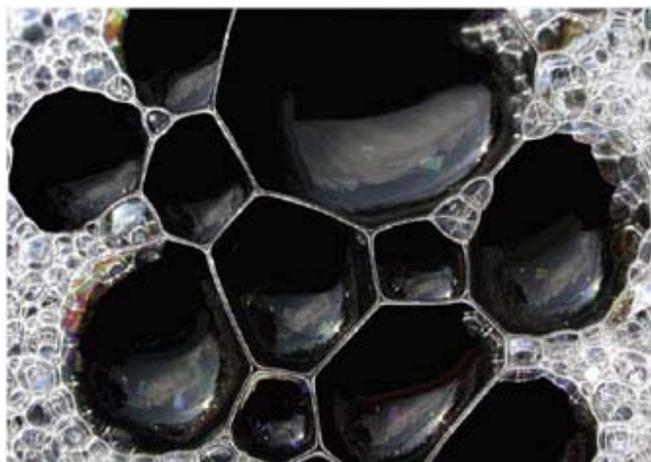


Figure 7. Exemple de géométrie d'une mousse de structure polyédrique [Demirdzic et Muzafeija, 1995].

### **I.2.4.3. La collerette du champagne**

Après la fin du versement, la mousse s'effondre généralement en quelques secondes. Elle laisse la place à la collerette alimentée par les bulles provenant de l'effervescence (Fig.

8). La partie centrale de la surface du liquide se découvre alors plus ou moins. La collerette du champagne a souvent une structure de mousse à deux dimensions formée de bulles contiguës dans le plan de l'interface air / champagne.



Figure 8. Collerette typique d'un champagne standard expérimental. La photo a été prise 5 min après versement. Cépage Pinot noir. Tirage 1999.

### I.2.5. Stabilité et instabilité des bulles et mousses

Une caractéristique importante des bulles et des mousses est leur instabilité, puisqu'elles ne correspondent pas à un minimum thermodynamique. Les mécanismes de déstabilisation aboutissent souvent à la disparition de bulles élémentaires. Nous présentons ici les principaux phénomènes en cause (Fig. 9).

Les mécanismes de déstabilisation des bulles et mousses sont pour beaucoup communs et ne seront pas distingués ici. Le **drainage** concerne les films liquides et permet souvent aux autres mécanismes de devenir opérants. Les interactions entre les couches d'adsorption des films se traduisent entre autre par l'apparition d'une **pression de disjonction** qui peut être déterminante sur l'état de quasi-équilibre des films. La **rupture des films** résulte souvent de fluctuations thermiques mais les molécules et particules du film y ont aussi des rôles prépondérants. Ces ruptures peuvent provoquer des disparitions et **coalescence** de cellules. La perméabilité des films peut aussi dans certains cas favoriser le **disproportionnement** et la **résorption**. Nous allons préciser les mécanismes de ces différents phénomènes.

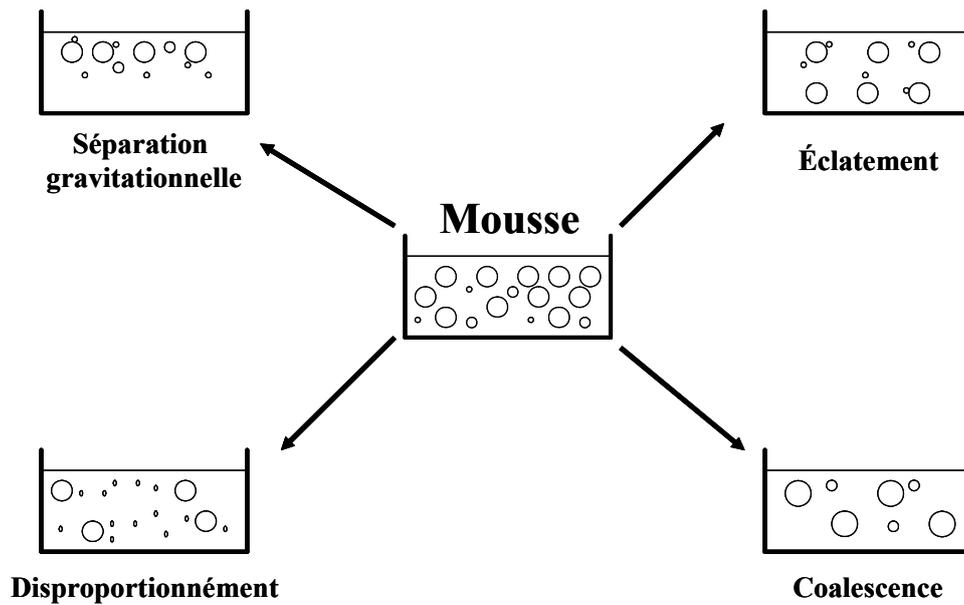


Figure 9. Mécanismes élémentaires de déstabilisation d'une mousse [Halling, 1981].

### 1.2.5.1. Drainage

Les bulles constituant la mousse, initialement plus ou moins sphériques, s'accrochent en formant des films qui se rejoignent dans les « bordures de Plateau » (du nom du physicien qui les a décrites) [Neethling, 2006, Péron, *et al.*, 2007]. Les cellules élémentaires ont des formes sensiblement polyédriques (Fig. 7). Du fait de la loi de Laplace, la pression est plus faible dans les bordures que dans les films, favorisant ainsi le drainage [Weaire et Hutzler, 1999] (Fig. 10).

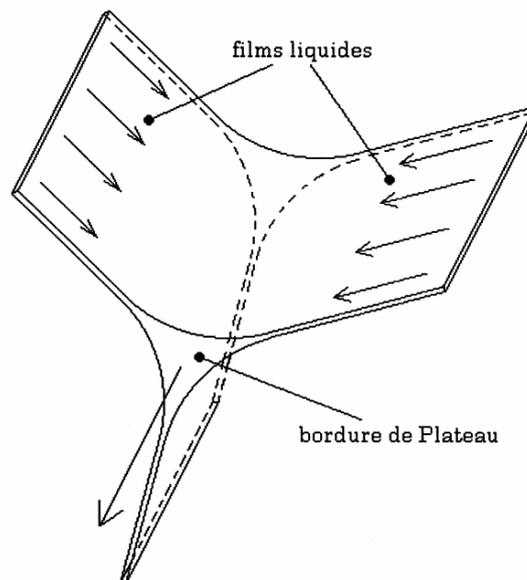


Figure 10. Bordure de Plateau entre 3 films liquides. Les flèches représentent les écoulements, dus au drainage, pouvant se produire dans les films et dans la bordure de Plateau.

Le liquide des films s'écoule donc, sous l'effet de la pesanteur, à travers les bordures de Plateau. La vitesse d'écoulement du liquide a été calculée en fonction des paramètres de la mousse [Walstra, 1989] :

$$Q = \frac{2\rho g q \delta^3}{3\eta} \quad (\text{I.15})$$

où Q est le débit de l'écoulement ( $\text{m}^3\text{s}^{-1}$ ),  $\eta$  est la viscosité du film liquide,  $\rho$  est la masse volumique, q est la longueur moyenne des bordures de Plateau (m), g l'accélération de la pesanteur ( $\text{m s}^{-2}$ ) et  $\delta$  est l'épaisseur du film (m). A partir de cette équation, on peut calculer le temps t ( $\delta$ ) nécessaire pour atteindre une certaine épaisseur  $\delta$  du film:

$$t(\delta) = \frac{6\eta h}{\rho g \delta^2} \quad (\text{I.16})$$

où h est la largeur du film (m).

L'hydrodynamique et la rhéologie des films liquides déterminent donc la vitesse de drainage et influent par conséquent sur la stabilité des bulles isolées ou accolées [Malysa, *et al.*, 1981, Djabbarah et Wasan, 1985, Carp, *et al.*, 1997, Langevin, 2000, Koelsch et Motschmann, 2005, Wang et Narsimhan, 2007]. On parle de mousse sèche lorsque les films ne renferment pratiquement plus de liquide. Les mécanismes du drainage sont largement détaillés dans les travaux de Verbist [Verbist, *et al.*, 1996].

### 1.2.5.2. Pression de disjonction

Lorsqu'un film de mousse atteint, sans se rompre, une épaisseur d'une centaine d'Angström ( $100 \text{ \AA}$ ), les interactions entre ses deux faces, couvertes d'une couche d'adsorption, deviennent significatives. Ces forces intermoléculaires sont dues aux interactions de Van der Waals (force attractives, du fait que le film sépare deux milieux identiques), électrostatiques (forces répulsives, du fait de la symétrie de la distribution des charges dans l'épaisseur du film) (Fig. 11-a) et stériques (forces à courte portée entre couches d'adsorption, du fait de l'augmentation de la pression osmotique) (Fig. 11-b) [Somasundaran, *et al.*, 1983, Walstra, 1987, Exerowa, *et al.*, 2003] qui peuvent créer une pression de disjonction qui s'oppose au drainage. Ces différentes contributions peuvent s'écrire : [Langevin, 2000]

$$\Pi_{vdw} \sim -\frac{A}{6\pi h^3} ; \Pi_{elect} \sim B e^{-kh} ; \Pi_{stérique,hydration} \sim C e^{l/h} \quad (\text{I.17})$$

où  $k^{-1}$  et  $l$  sont les portées, respectivement, des forces électrostatiques et stériques et  $A$ ,  $B$  et  $C$  sont des constantes,  $h$  est l'épaisseur. Si on applique une différence de pression transversale  $\Delta P$  sur le film (gravité, pression de Laplace), l'épaisseur du film diminue et atteint une valeur  $h_1$  (Fig. 6). On peut ainsi former un film métastable, alors appelé « film noir commun » d'environ 50 nm d'épaisseur (Les films noirs sont les états d'équilibre d'un film de surfactant, obtenus après le drainage du liquide) [Shen, *et al.*, 2003, Benattar, *et al.*, 2004]. Si  $\Delta P$  est supérieur à la barrière électrostatique, le drainage du film se poursuit pour atteindre une épaisseur très fine, les deux couches d'adsorption étant séparées par environ une monocouche de molécules d'eau. Pour cette deuxième catégorie de films métastables, on parle de « films noirs de Newton » d'environ 10 nm d'épaisseur. (Le film noir de Newton est une structure sandwich qui ne contient pas d'eau liquide mais une couche d'hydratation des têtes polaires) [Benattar, *et al.*, 1992, Benattar, *et al.*, 2000] (Fig. 12).

Pour expliquer la stabilité des films liquides, la pression de disjonction doit être prise en compte, mais elle n'explique pas tout. Langevin [Langevin, 2000] a montré que les couches d'adsorption ont en plus un rôle de stabilisation très important vis à vis des fluctuations thermiques. (Fig. 13)

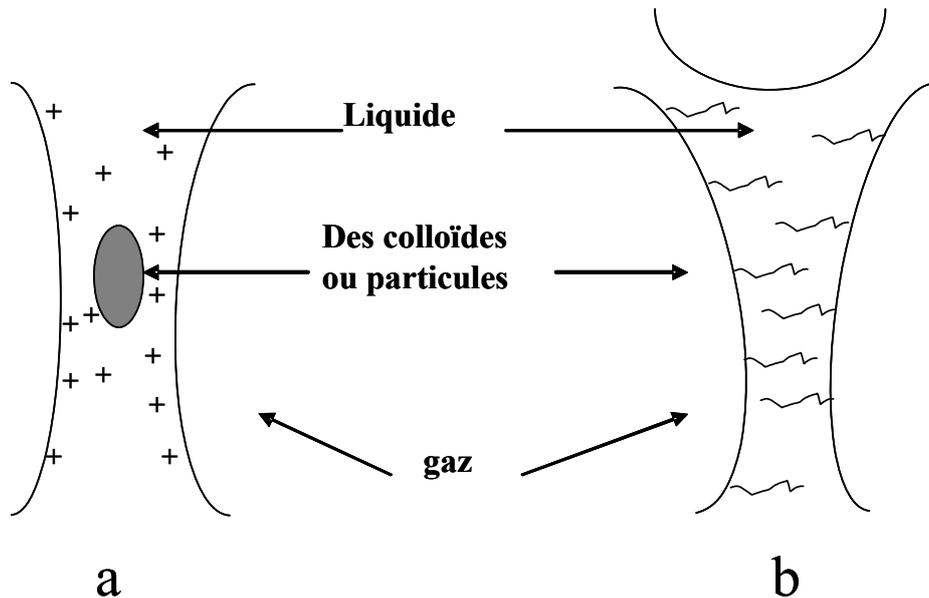


Figure 11. Exemples de mécanismes de stabilisation d'un film par (a) répulsion électrostatique (b) exclusion stérique et augmentation de la pression osmotique.

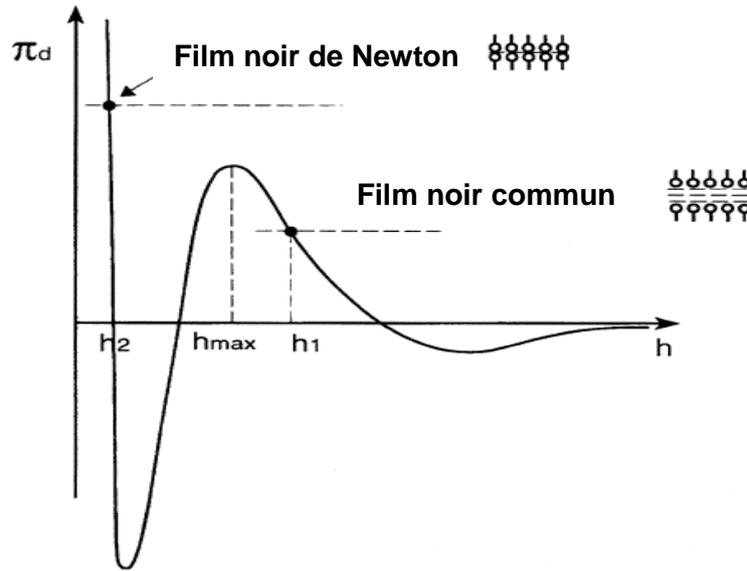


Figure 12. Variations de la pression de disjonction en fonction de l'épaisseur du film, en présence d'une barrière électrostatique [Langevin, 2000].

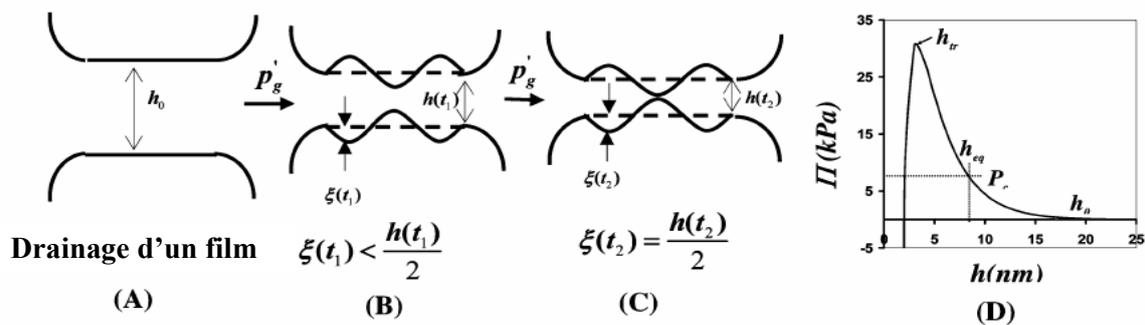


Figure 13. Rupture d'un film par fluctuation thermique pendant le drainage. (A) Film hors équilibre avec une épaisseur initiale de  $h_0$ . (B) Déformation de la surface perturbée et diminution de l'épaisseur du film. (C) Rupture du film. (D) profil de la pression de disjonction.  $P_g'$  : Pression des fluctuations ;  $\xi(t)$  : perturbation de la surface en fonction du temps ;  $h(t)$  : épaisseur du film en fonction du temps ;  $h_{eq}$  : épaisseur du film à l'équilibre ;  $h_{tr}$  épaisseur de transition du film quand  $d\Pi / dh=0$  ;  $p_c$  est la pression capillaire [Wang et Narsimhan, 2007].

### 1.2.5.3. Rupture de film

La stabilité du film dépend de la propension des fluctuations thermiques à générer des trous. Lors du drainage, il peut se produire des fluctuations d'épaisseur qui, si elles dépassent une épaisseur critique, induisent la rupture du film. Cette instabilité née de la croissance des fluctuations thermiques de la lame liquide, entraîne alors la nucléation de trous et la destruction du film. La présence de tensioactifs (macromolécules amphiphiles, particules dé mouillantes,...) peut dans certains cas s'opposer à ce phénomène. En effet, cette fluctuation d'épaisseur, créant de la surface, engendre localement un appauvrissement en tensioactifs et augmente la tension de surface. Il y a alors création d'un gradient de tension de surface

engendrant une migration des tensioactifs (effet Marangoni) [Rice et Faghri, 2007] qui tend à rétablir l'épaisseur en générant un afflux de liquide.

La structure et la stabilité du film peuvent aussi être modifiées par des particules de natures variées [Prud'homme et Khan, 1995]. Des particules hydrophobes de natures démoillantes aident à la rupture du film par un drainage qui est causé par la pression capillaire et aboutit à la disparition des bulles (Fig. 14-A et B) [Nishioka, *et al.*, 1983, Nishioka, 1986, Ronteltap, 1989, Robillard, *et al.*, 1993, Bergeron, 1999]. Par contre, des particules hydrophiles de nature mouillantes (le film mouille les particules) peuvent stabiliser le film en provoquant un afflux de liquide (Fig. 14 C).

Dans le cas du champagne, on a observé que des bulles isolées formées à la surface de vin de base, sont stabilisées lors du drainage du film liquide par la présence d'agrégats de macromolécules [Senée, *et al.*, 1999, 2001]. Il en va de même pour des levures qui augmentent la durée de vie de bulles en restant attachées à leur surface [Nishioka, *et al.*, 1983, Somasundaran, *et al.*, 1983, Senée, *et al.*, 1998a, Walstra, 2005].

Si le film rompu séparait la bulle de l'air ambiant, la bulle disparaît. Si le film séparait deux bulles, il y a coalescence [Gerbanowski, *et al.*, 1999].

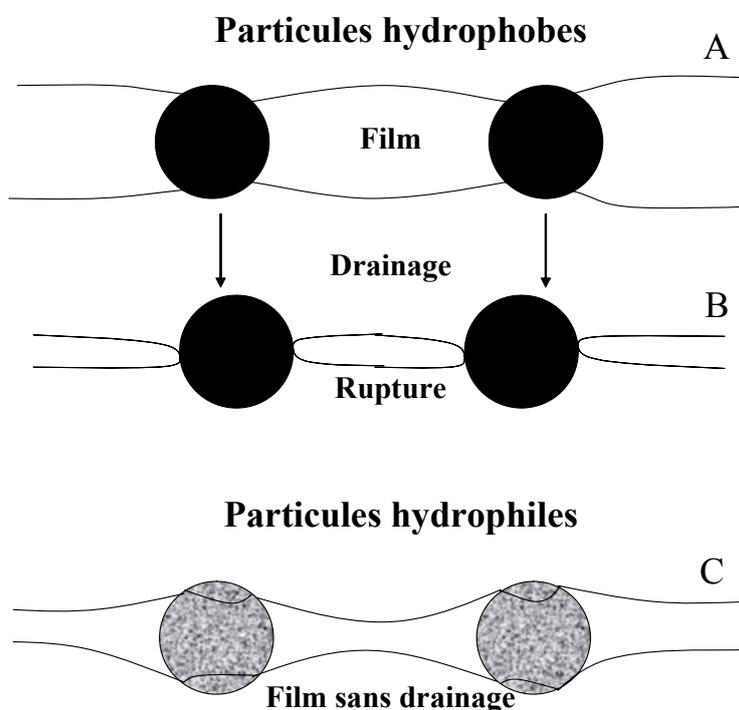


Figure 14. Schéma de l'interaction de particules avec des films liquides. Démouillage par des particules hydrophobes (A et B) ; hydratation par les particules hydrophiles (c). Les variations d'épaisseur des films sont pilotées par la pression à l'intérieur du film imposée par la loi de Laplace.

### I.2.5.4. Coalescence

La coalescence est, par définition, la rupture du film séparant deux bulles. Deux petites bulles séparées par un film mince peuvent devenir une grosse bulle. Ce phénomène donne lieu à la disparition de la mousse quand il a lieu à l'interface mousse / air ou à la formation d'une mousse grossière lorsqu'il se produit à l'intérieur de la mousse.

La coalescence se produisant de façon aléatoire dans la mousse, la distribution en taille des bulles dans une mousse est aussi aléatoire, et elle nécessite une étude statistique. La probabilité pour que deux bulles de rayons  $R_1$  et  $R_2$  coalescent dans l'intervalle  $dt$  peut s'écrire : [Narsimhan et Ruckenstein, 1986]

$$P(t, t + dt) = \beta(R_1, R_2)dt \quad (I.17)$$

Où  $\beta(R_1, R_2)$  est la fréquence de la coalescence donnée par :

$$\beta(R_1, R_2) = (1/n_F)\delta[t - t_c(R_1, R_2)] \quad (I.18)$$

$n_F$  est le nombre moyen de paires de bulles dans un ensemble dodecahedral de bulles,  $\delta$  est la fonction de Dirac,  $t$  est le temps nécessaire pour que la mousse se réorganise après la coalescence entre deux bulles, et  $t_c(R_1, R_2)$  est la valeur de temps nécessaire pour que le film situé entre les deux bulles de rayon  $R_1$  et  $R_2$  atteigne son épaisseur critique.

La fréquence de coalescence est une fonction de Dirac parce que la rupture de film à l'épaisseur critique est instantanée. Avant la disparition de la mousse, la coalescence pourra changer la distribution de la taille des bulles et encore induire un réarrangement des bulles dans la mousse.

### I.2.5.5. Disproportionnement

Le disproportionnement (ou mûrissement d'Ostwald) résulte de la diffusion de gaz entre bulles. Il est provoqué par une différence de pression de gaz entre les bulles [Ronteltap, 1989]. En effet, selon la loi de Laplace, la pression dans les petites bulles est plus grande que dans les grosses bulles. En supposant que les tensions superficielles des films des deux bulles sont égales :

$$\Delta P_{tot} = P_1 - P_2 = \frac{2\sigma}{r_1} - \frac{2\sigma}{r_2} \quad (I.19)$$

Où  $\Delta P_{tot}$  est la différence totale de pression,  $P_1$ ,  $P_2$  les pressions de Laplace dans les deux bulles de rayons respectifs  $r_1$  et  $r_2$  et  $\sigma$  la tension de surface du liquide. Le disproportionnement est également dénommé mûrissement d'Ostwald [Ronteltap, 1989]. La

nature du gaz influe sur la force motrice de ce phénomène. Ainsi, un gaz soluble dans le film liquide conduit à une forte vitesse de disproportionnement (cas du CO<sub>2</sub>), à l'opposé, l'azote, moins soluble, ralentit ce phénomène. Dans le cas d'un film épais, Princen *et al.* [Princen et Mason, 1965] ont montré que la perméabilité est fonction du coefficient de diffusion et de la solubilité du gaz dans le film. Si le film est mince, le paramètre important est la perméabilité des couches interfaciales et de la lame liquide vis-à-vis du gaz.

Le disproportionnement aboutit à la disparition des petites bulles et conduit à une mousse grossière et à une diminution du volume de la mousse dans le temps [Bisperink, *et al.*, 1992]. Dans le cas du champagne, les grosses bulles sont un facteur négatif de la qualité sensorielle.

### **I.2.5.6. Résorption**

La résorption, fondée sur les mêmes phénomènes élémentaires que le disproportionnement, concerne des bulles isolées à l'interface liquide / air. Ces bulles disparaissent en se vidant dans l'air [Liger-Belair, 2002b, 2002a].

Les connaissances que nous venons de rappeler rapidement sur les principaux facteurs responsables de l'organisation des mousses ne semblent donc pas présenter de lacune importante. Elles ne permettent cependant pas de relier de façon satisfaisante la stabilité des films et des mousses aux propriétés des molécules ou à celles des couches d'adsorption.

## **I.3. Méthodes de mesure aux différentes échelles**

Les bases physiques de la stabilité des mousses mettent en évidence des phénomènes déterminants pouvant se dérouler aux différentes échelles de la mousse. Les approches expérimentales devront donc tenir compte de ces échelles et de la cohérence de leurs propriétés pour déterminer les facteurs clés de la stabilité.

Dans ce chapitre, nous rappellerons les principales méthodes utilisées pour analyser les propriétés pertinentes aux différentes échelles d'organisation de la mousse (Fig. 15). Nous aborderons successivement la mesure du volume de la mousse (méthodes globales), celle de la stabilité du film liquide (méthodes semi-globales), celle des propriétés de la couche d'adsorption (méthodes locales) et enfin nous évoquerons l'analyse des propriétés amphiphiles des macromolécules (méthodes à l'échelle moléculaire).

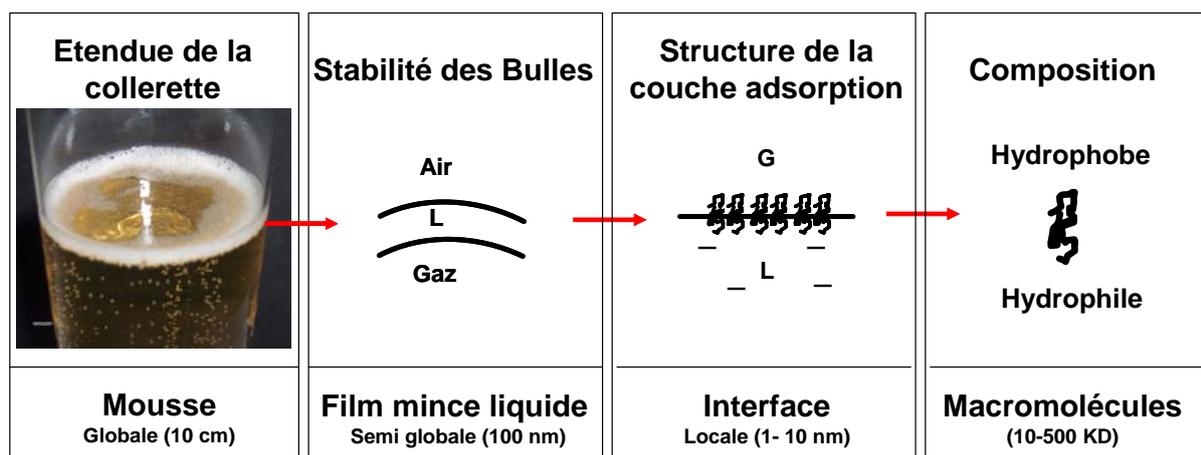


Figure 15. Echelles d'étude des propriétés de la mousse du champagne.

### I.3.1. Méthodes globales (mousse)

Les mousses du champagne (versement ou collerette) sont des mousses dynamiques alimentées par le versement ou par l'effervescence et où les bulles disparaissent selon les mécanismes évoqués plus haut (§ I.2.5). Les propriétés moussantes du champagne ont cependant souvent été abordées par des mesures statiques. Après avoir rappelé les caractéristiques générales des mesures statiques et celles des mesures dynamiques, nous présenterons les méthodes les plus connues.

- **Statiques.** Une mesure statique est telle que le taux de formation de mousse est zéro. Une fois qu'elle est formée, la mousse a tendance à s'effondrer sans régénération par davantage d'agitation ou de bullage. Une mesure statique fournit typiquement la vitesse d'effondrement et la stabilité de la mousse.

- **Dynamiques.** Les régimes dynamiques d'une mousse sont ceux où on atteint un état d'équilibre dynamique, entre les vitesses de formation et de disparition des bulles. La mesure typique pour une mousse dynamique est son volume au quasi-équilibre. Ces mesures sont applicables jusqu'à la disparition de la mousse.

Les méthodes statiques ou dynamiques permettent de mesurer la moussabilité (c'est la capacité d'un liquide à encapsuler du gaz) mais dans des conditions différentes.

- Test de Ross-Miles [Ross et Miles, 1941]. Il consiste à remplir des seringues avec la solution moussante. Ces seringues sont placées dans un montage motorisé, qui permet d'expulser le liquide des seringues et d'accéder à l'expansion de la mousse (§ I.2.4.2).
- Méthode de Yu *et al.* (1991) [Yu et Damodaran, 1991]. Elle est fondée sur la mesure de variations de pression dans un système clos. Développée à partir de cinétiques de

déstabilisation de mousses protéiques par un système sous agitation, cette méthode donne accès à deux paramètres : le drainage et la diffusion inter-bulle.

- Méthode de Dickinson *et al.* [Dickinson, *et al.*, 1993a, Dickinson, *et al.*, 1993b]. Fondée sur le même principe de mesure de variation de pression dans un système clos, elle concerne les phénomènes de disproportionnement et / ou de coalescence.
- Mosalux (Fig. 16). C'est un appareil qui a été inspiré de celui de Rudin [Rudin, 1957]. Il est basé sur la méthode de Bikerman [Bikerman, 1938], développée et modifiée par le laboratoire d'œnologie de Reims et Moët & Chandon [Maujean, *et al.*, 1990, Poinssaut, 1991, Robillard, *et al.*, 1993]. Son principe de mesure est basé sur l'interruption d'un faisceau de lumière infrarouge par la mousse du vin ; cette mousse étant produite grâce à l'injection de CO<sub>2</sub> dans le vin au travers un disque de pores calibrés. Une des limites majeures de cette méthode, est que l'on caractérise parfois un « fantôme » de mousse (mousse sèche collée aux parois du tube), et non une mousse en cours d'évolution (drainage par exemple). Trois paramètres sont retenus (Fig 16) : (1) la hauteur maximale de mousse (HM) qui rend compte de la capacité maximale à mousser de la solution étudiée ; (2) la hauteur de mousse au plateau (HS) renseigne sur la stabilité de la mousse en phase stationnaire durant laquelle continue la formation de bulles [Bikerman, 1938] ; (3) le temps nécessaire à la disparition totale de la mousse (TS), renseigne sur la stabilité de la mousse après l'arrêt de l'effervescence. L'ensemble des résultats [Maujean, *et al.*, 1990, Malvy, *et al.*, 1994, Senée, *et al.*, 1998a, 1999] démontre la fiabilité du Mosalux pour l'étude des propriétés moussantes d'un vin (moussabilité, tenue et stabilité de la mousse). Mais cette technique n'est pas représentative du comportement d'une mousse de champagne ni au stade du versement, ni à celui de la collerette.
- Vision assistée par ordinateur (V.A.O). C'est un montage qui permet de quantifier la mousse de vins effervescents dans des conditions « réelles », dans un verre (Fig. 17). L'objectif est plus orienté vers une analyse sensorielle que physico-chimique. Avec cet appareil, on a accès à de nombreux paramètres dont : [Machet, *et al.*, 1993, Viaux, *et al.*, 1994, Robillard, *et al.*, 1995, Marchal, *et al.*, 1998]
  - La mesure de la hauteur de mousse dans le temps (caméras 2 et 3 sur le schéma)
  - La mesure de la collerette et de la distribution en taille et en nombre des bulles (analyse sensorielle)

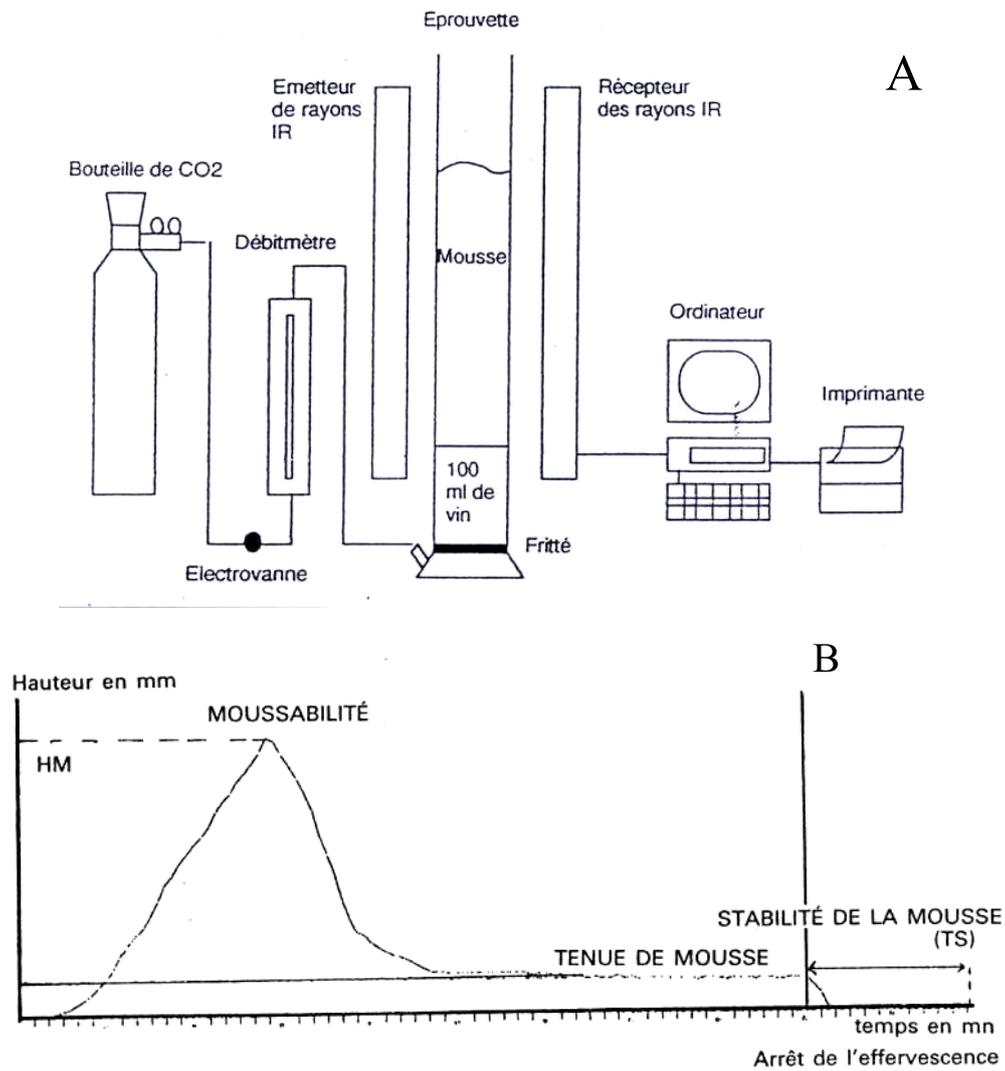


Figure 16. Mosalux A) schéma de principe B) évolution typique de la hauteur de mousse pendant puis après une injection de CO<sub>2</sub> [Poinsaut, 1991]

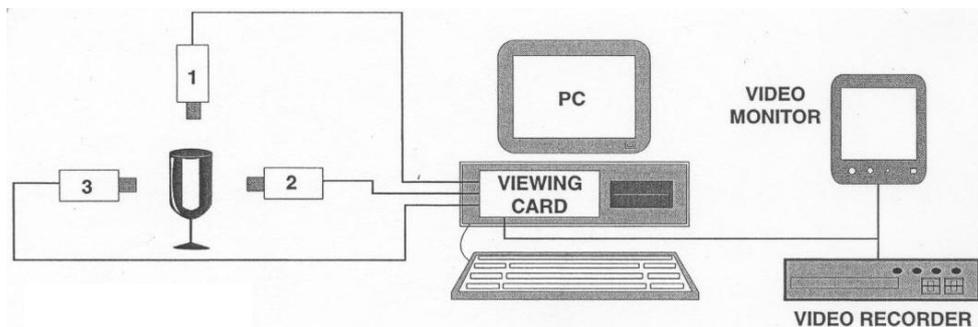


Figure 17. Schéma du dispositif de Vision Assistée par Ordinateur (VAO) [Poinsaut, 1991].

Ces méthodes permettent d'obtenir des informations sur la moussabilité mesurée dans des conditions arbitraires et le plus souvent sur des vins de base. La

VAO fournit un ensemble de paramètres pertinents par rapport à la collerette du champagne mais nécessite un équipement conséquent. Des méthodes ont donc été développées à partir de l'analyse visuelle ou numérisée de la collerette pour en fournir une quantification dans les conditions de dégustation.

- Quantification visuelle [Péron, 2001, Péron, *et al.*, 2001]. Une échelle a été établie à partir de l'aspect visuel de la collerette et permet de quantifier celle-ci de façon arbitraire (Tableau 3). Deux paramètres distincts sont évalués pour chaque verre : l'étendu de la collerette, et l'effervescence.

**Tableau 3. Echelle d'appréciation de l'apparence de la collerette de bulles [Péron, 2001].**

<b>Niveaux apparence de la collerette (ou de la mousse)</b>	
0	aucune bulle sur la périphérie du verre
1	couronne de bulles discontinue à la périphérie du verre
2	couronne continue d'une largeur de 1 à 5 bulles
3	moins de la moitié de la surface couverte par la monocouche de bulles
4	plus de la moitié de la surface couverte par la monocouche de bulles
5	surface couverte en totalité par la monocouche de bulles
6	surface couverte en totalité par une couche de mousse épaisse de plusieurs bulles

### **I.3.2. Méthodes semi-globales (film liquide)**

Ces méthodes ont surtout été développées dans le but de mieux comprendre la stabilité des bulles et des films les séparant. Un autre objectif, lié au développement de ces techniques, a été l'étude de la rhéologie des films liquides. Les mesures d'épaisseurs de films peuvent se faire sur divers objets. Ces objets peuvent être des bulles, des films tombants [Ronteltap, 1989] ou suspendus [Clark, *et al.*, 1990]. Dans la plupart des cas, la mesure des épaisseurs de films s'effectue par interférométrie (laser ou non), on peut accéder à l'épaisseur du film d'une bulle stabilisée à la surface d'un liquide.

### **I.3.3. Méthodes locales (couche d'adsorption)**

Ces méthodes concernent principalement les couches d'adsorption limitant les films liquides et dont l'épaisseur est de l'ordre de 100 Å. Ces couches abaissent la tension de surface et sont fréquemment analysées en mesurant cette grandeur. La tensiométrie, l'ellipsométrie, la microscopie à l'angle de Brewster (BAM), sont des techniques qui permettent d'accéder aux paramètres physiques de la couche d'adsorption (vin ou bien champagne dégazé). Nous en présentons schématiquement les caractéristiques et les limites.

### **I.3.3.1. Tensiométrie**

Cette approche permet d'accéder aux paramètres thermodynamiques fondamentaux des interfaces : leur énergie de surface ainsi que la rhéologie dilatationnelle de la couche d'adsorption [Puff, *et al.*, 1998, Péron, *et al.*, 2000, Puff, 2000, Péron, 2001, Puff, *et al.*, 2001]. Dans le cas des vins, la présence d'éthanol abaisse fortement la tension de surface (eau : 72,6 mN / m, vin à 12,5 : 49 mN / m). L'abaissement de tension du à l'adsorption d'autre molécules devient alors très faible (de l'ordre de 0,5 à 1 mN / m rendant cette technique d'un emploi très délicat, voire incertain [Dussaud, *et al.*, 1994, Péron, *et al.*, 2004]. Pour mettre en évidence de façon plus manifeste les molécules tensioactives autres que l'éthanol, une dilution des vins à l'eau a été effectuée pour évaluer les propriétés de surface du mélange correspondant par tensiométrie. L'abaissement de la tension de surface a été ainsi parfaitement corrélé avec l'augmentation de la teneur en macromolécules dans le volume [Péron, 2001].

### **I.3.3.2. Ellipsométrie**

Cette méthode optique mesure le changement de polarisation de la lumière réfléchie sur une interface. Ce changement de polarisation est sensible à la présence d'une couche interfaciale. Comme dans le cas des autres méthodes de réflectivité, les paramètres expérimentaux peuvent être ajustés à un modèle de couche interfaciale donnant des informations sur son épaisseur et ses indices optiques. Dans le cas du champagne, la présence d'éthanol ne pose pas de problème majeur pour l'évaluation de ces paramètres. Des travaux récents ont pu caractériser les couches d'adsorption de champagnes et des solutions hydroalcooliques modèles [Péron, *et al.*, 2000, Péron, 2001, Péron, *et al.*, 2001, Hambardzumyan, *et al.*, 2003, Sausse, 2003, Sausse, *et al.*, 2003, Hambardzumyan, *et al.*, 2004, Péron, *et al.*, 2004].

### **I.3.3.3. Microscopie à l'Angle de Brewster (BAM)**

Cette technique de microscopie optique utilise le même principe que l'ellipsométrie. Les images de la couche d'adsorption fournissent une cartographie des paramètres ellipsométriques sur une étendue de l'ordre du mm. Cette cartographie ne permet cependant pas d'obtenir les paramètres ellipsométriques de façon quantitative. On a observé récemment que l'éthanol favorise la formation de domaines (zones de concentrations de surface différentes) dans les couches d'adsorption de macromolécules modèles [Sausse, 2003, Sausse,

*et al.*, 2003]. Par ailleurs, les domaines ainsi formés sont très mobiles dans la couche interfaciale. Dans le cas du champagne, les couches d'adsorption peuvent être structurées en domaines [Péron, *et al.*, 2004].

### **I.3.4. Méthodes à l'échelle moléculaire**

La caractérisation des macromolécules du champagne impliquées dans la formation de la couche d'adsorption a été abordée de façon assez globale à partir de la formation de « vin de mousse » [Brissonnet et Maujean, 1991, 1993, Maujean et Robillard, 1994] ou par la caractérisation des propriétés de surface d'extraits de macromolécules du champagne [Abdallah, *et al.*, 2007]. Les travaux publiés ne permettent pas encore de tirer de conclusions précises sur la nature des molécules impliquées dans la couche d'adsorption.

## **I.4. Questions abordées et approches de ce travail**

Les rappels sur les bases physiques de l'effervescence et des mousses indiquent qu'il n'existe pas actuellement d'approche rationnelle reliant les différentes échelles d'études de ces systèmes dispersés et métastables. Ainsi, jusqu'à présent, on n'est pas parvenu à relier la stabilité de la collerette à la composition chimique du vin. Des travaux récents effectués au laboratoire suggèrent une relation entre la présence de la couche d'adsorption et la stabilité de la collerette [Péron, 2001]. L'hypothèse centrale sur laquelle est fondé notre travail est donc le rôle majeur de la couche d'adsorption dans la stabilisation des bulles et de la mousse. Cette hypothèse sert de fil conducteur à la mise en place d'une stratégie scientifique allant des molécules à la stabilité de la collerette.

Notre objectif immédiat est donc de préciser les mécanismes responsables des propriétés de la collerette au travers des différentes échelles de structuration des molécules amphiphiles :

- 1) nature et caractéristiques amphiphiles des molécules formant la couche d'adsorption
- 2) rôle de la couche d'adsorption dans la stabilité du film liquide (fluide) limitant les bulles
- 3) relations entre la stabilité des films liquides (fluides), la stabilité des bulles et l'étendue de la collerette.

La nature des macromolécules amphiphiles du champagne est abordée en collaboration avec le FRE 2715 (Zouleika Abdallah et Christophe Bliard). Notre contribution à ces études consiste principalement à caractériser les propriétés de surface des fractions

purifiées pour préciser quelles sont les macromolécules les plus impliquées dans la formation de la couche d'adsorption.

La relation observée récemment entre couche d'adsorption et stabilité de la collerette doit être testée dans un nombre significatif de situations réelles. Une attention particulière doit être portée à la variabilité (ou à la constance) de la couche d'adsorption et aux effets éventuels des particules dont la présence et le rôle ont déjà été mis en avant dans les films liquides du champagne [Senée, *et al.*, 1999, 2001].

Une relation forte est attendue entre la présence d'une couche d'adsorption et la stabilité de bulles isolées, régie par la stabilité du film fluide qui les délimite.

De même, une relation logique est attendue entre la stabilité à l'échelle du film et celle à l'échelle de la collerette. Des vérifications s'imposent également du fait du changement d'échelle de deux ordres de grandeur entre les films et la collerette.

Ces approches allant de la molécule à la mousse macroscopique devraient permettre de mettre en évidence les points clés qui n'ont pas encore été identifiés, qu'il s'agisse de facteurs individuels ou de régimes faisant intervenir plusieurs de ces facteurs.

Compte tenu de ces objectifs, notre travail expérimental s'organisera en quatre chapitres :

- **II- Matériels et méthodes** incluant la mise au point, avec les vins expérimentaux, de méthodes de mesure

- de la couche d'adsorption
- de la stabilité de bulles isolées
- de l'étendue de la collerette

- **III.1** - Relations entre la structure de la couche d'adsorption, la durée de vie des bulles et la stabilité de la collerette de champagnes commerciaux.

- **III.2** - Effets de la teneur en macromolécules sur les propriétés de surface et de mousse de champagnes expérimentaux.

- **III.3** - Modélisation des couches d'adsorption.

Ce dernier chapitre qui a sa logique propre vise à étalonner par des études sur des systèmes modèles les observations effectuées sur la structure et les propriétés des couches d'adsorption de vins et champagnes.

Pour terminer, nous nous efforcerons de faire un bilan des apports de notre travail vis-à-vis de la problématique de la collerette.

## **II MATRIELS ET METHODES**



## II. MATERIELS ET METHODES

Dans ce chapitre on décrit les méthodes expérimentales et les matériels utilisés au cours de cette thèse ainsi que les détails techniques de préparation des échantillons utilisés. La mise au point de certaines méthodes originales mises en œuvre au cours de la thèse est présentée dans ce chapitre pour mieux centrer la partie résultats sur les propriétés des couches d'adsorption, des bulles et des mousses.

Le premier paragraphe (II.1) concerne les échantillons de vins commerciaux, de vins de base expérimentaux, les champagnes expérimentaux ainsi que les traitements expérimentaux spécifiques à notre étude : bercement et rinçage des bouteilles, comptage des particules. Nous présenterons également les protocoles de séparation et d'identification des macromolécules extraites du champagne ainsi que les principales caractéristiques des macromolécules utilisées.

Le deuxième paragraphe (II.2) consacré aux méthodes optiques comprend un rappel sur les bases théoriques et sur la signification des mesures, suivi d'une description des méthodes et des appareillages utilisés : ellipsométrie à annulation et Microscopie à l'Angle de Brewster.

Le troisième (II.3) et le quatrième paragraphe (II.4), décrivent la mise en place de deux méthodes développées au laboratoire. La première est la caractérisation (essentiellement la durée de vie) des bulles isolée et / ou collée aux bords du verre ; la deuxième est l'évaluation de la collerette des champagnes commerciaux et expérimentaux.

Dans le dernier paragraphe (II.5), nous présentons les différentes mesures analytiques et des instruments employés pour déterminer différents paramètres des échantillons : l'indice de réfraction, la teneur en éthanol, le pH la masse volumique...

### II.1. Systèmes expérimentaux

#### II.1.1. Vins commerciaux

Les vins commerciaux fournis par le CIVC, sont quinze champagnes commerciaux provenant de quinze maisons de champagne différentes. Ces bouteilles provenant du tirage 2002 sont numérotées de 1 à 15. Elles ont reçu une liqueur d'expédition.

## II.1.2. Systèmes modèles

### II.1.2.1. Vins expérimentaux

Les différentes étapes intervenant dans l'élaboration des vins expérimentaux ont été décrites par Péron [Péron, 2001] (Fig. 18). Les vins de base ont été obtenus de façon traditionnelle à partir de raisins Chardonnay, Pinot noir et Pinot meunier de la vendange 2004 sur des parcelles expérimentales du CIVC. Une étape supplémentaire a été introduite avant la champagnisation, c'est une ultrafiltration du vin de base stabilisé et filtré. Le tirage a été effectué en Avril 2005. Nous décrivons les techniques d'ultrafiltration, la champagnisation et les préparations complémentaires apportées aux vins expérimentaux. De plus, à la différence des vins commerciaux, les vins expérimentaux n'ont pas reçu de liqueur d'expédition.

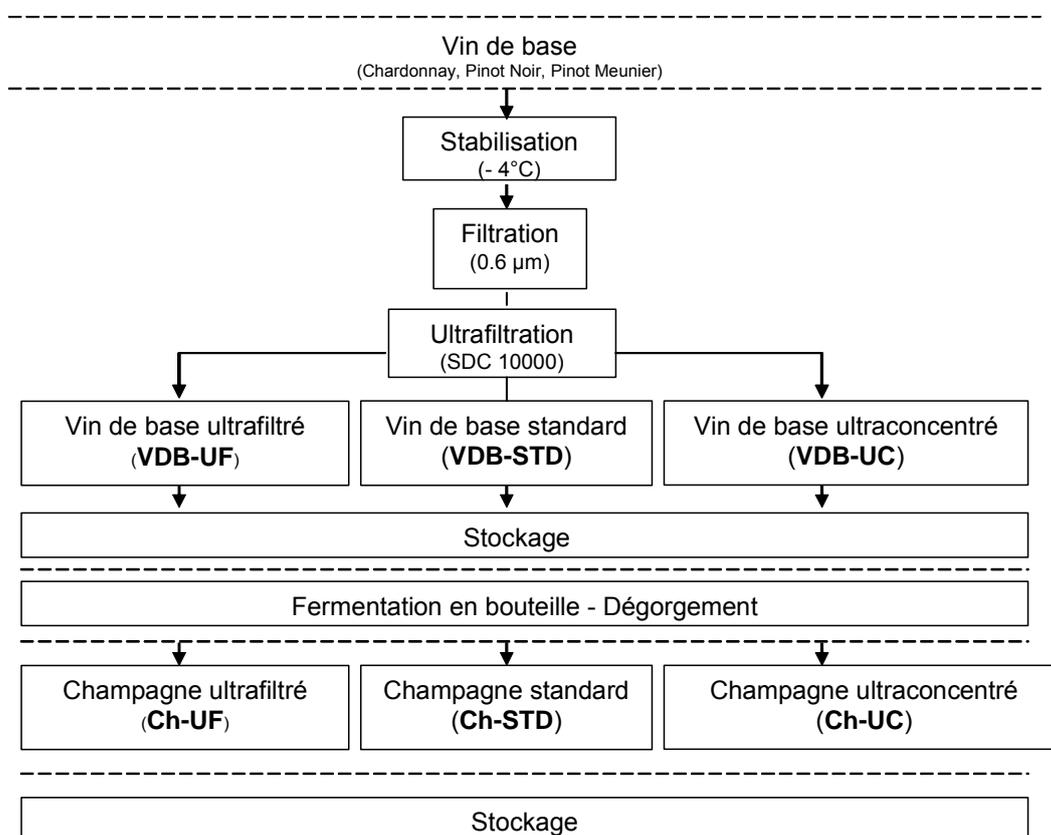


Figure 18. Préparation des vins de base et champagnes expérimentaux du tirage 2004 / 2005 [Abou Saleh, et al. 2007].

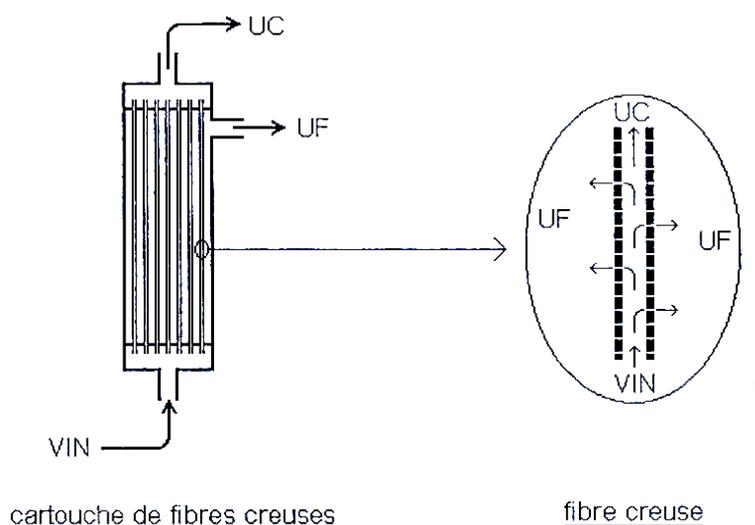
#### II.1.2.1.1. Ultrafiltration tangentielle

L'opération d'ultrafiltration des vins de base a été pratiquée en vue d'appauvrir ou d'enrichir les vins en macromolécules amphiphiles. Celle-ci a été effectuée au seuil de coupure de  $10^4$  en masse moléculaire à l'aide d'un appareil de type Hi-Flow avec une surface

filtrante de 1.8 m<sup>2</sup> de fibres creuses (Inceltech, Toulouse, France) (Fig. 19). Nous avons ainsi obtenu, pour chaque cépage, trois vins de base de la récolte 2004 : un vin de base standard (VDB-STD), un vin de base ultraconcentré (VDB-UC) et un vin de base ultrafiltré (VDB-UF), sachant que le facteur relatif de concentration (RCF) par rapport au vin standard est de 3,0 [Péron, 2001, Péron, *et al.*, 2001] :

$$RCF = \frac{V_{vin}}{V_{UC}} = \frac{V_{UC} + V_{UF}}{V_{UC}} \quad (II.1)$$

où  $V_{vin}$  est le volume du vin à filtrer,  $V_{UF}$  et  $V_{UC}$  sont les volumes d'UF et d'UC obtenus lors de l'opération. Après un passage au froid à -4°C, une partie de ces vins est soumise à la prise de mousse et le reste est stocké en demi bouteilles.



**Figure 19. Ultrafiltration tangentielle :** Le vin est pompé dans une cartouche de fibres creuses. La fraction du vin qui passe au travers de la paroi des fibres est appauvri en macromolécules, c'est l'Ultra-Filtrat (UF). La fraction qui parvient à l'extrémité des fibres, est enrichie en macromolécules, c'est l'Ultra-Concentrat (UC).

#### II.1.2.1.2. Champagnisation

La champagnisation consiste à faire subir au vin une seconde fermentation alcoolique (ou prise de mousse) en bouteilles hermétiquement fermées par des capsules. Un levain de tirage a été préparé à partir d'une souche de levures sèches actives sélectionnées par le CIVC (Boland, Levuline CHP)ensemencées dans un vin de base et propagées par alimentation journalière [Laurent et Valade, 1998]. Le vin, le levain de tirage, le sucre (24 g / L) et un adjuvant de remuage (Adjuvant 83 à base de bentonite, de la Station Œnotechnique

de Champagne, Epernay) ont été mélangés en cuve sous agitation [Flanzy, 1998]. Le mélange a été mis en bouteilles de 0,8 L avec opercule et capsule. Les bouteilles ont été stockées horizontalement dans une pièce maintenue à une température de 15°C. L'évolution de la pression pendant la durée de la fermentation (~ 4 semaines) a été suivie à l'aide d'*aphromètres* avec manomètre en acier inoxydable (Ligapal, Cormontreuil), installés sur une bouteille de chacun des lots. Après remuage mécanique sur palette, les bouteilles ont été soumises au dégorgement et bouchées par une capsule. Les différents lots de champagne ainsi obtenus sont le champagne standard (Ch-STD), le champagne de l'ultrafiltrat (Ch-UF) et le champagne de l'ultraconcentrat (Ch-UC) pour chaque cépage. Les bouteilles ont été stockées à 4°C. Avant chaque mesure, les bouteilles ont été équilibrées à 20°±1°C.

### II.1.2.1.3. Obtention de la matrice : Ultrafiltration frontale

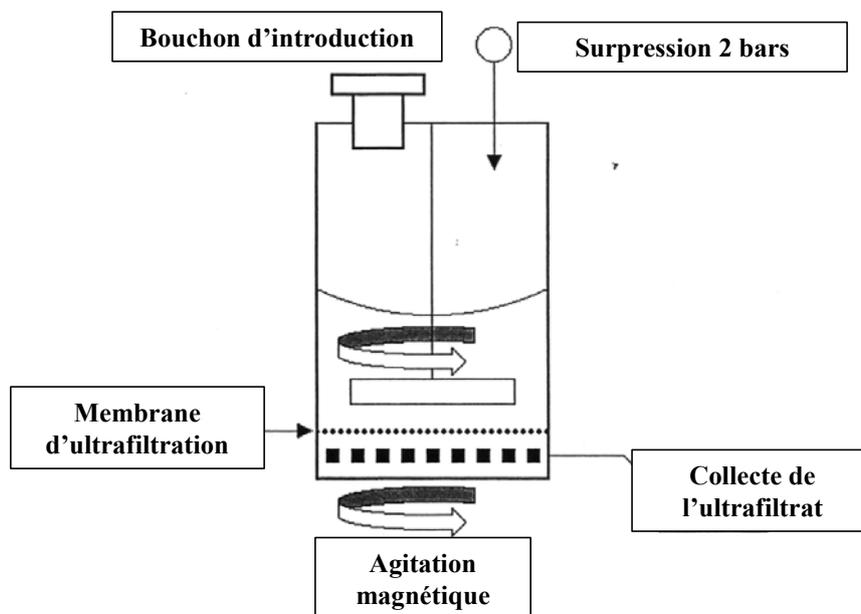


Figure 20. Ultrafiltration frontale sous agitation.

La matrice du champagne (ou du vin) est obtenue par ultrafiltration frontale au seuil de coupure de 5000 en masse moléculaire à l'aide d'un appareil de type Amicon avec une surface filtrante de 0.32 m<sup>2</sup> de polysulfone (Millipore, Bedford, MA, USA) qui permet d'enlever la majorité des macromolécules du vin. Le dispositif (Fig. 20) consiste en une cellule en Pyrex (Millipore, référence : XFUF 04701), munie d'une membrane en cellulose régénérée de diamètre 47 mm avec un seuil de coupure de 5 000 (MWCO 10 000, PLGC 04710). La cellule et la membrane ont été rincées avec de l'eau ultrapure et de l'éthanol. La

membrane est hydratée par de l'eau ultrapure pendant 30 min, puis placée dans la cellule avec le vin à ultrafiltrer juste avant le processus. Lors de l'ultrafiltration, une agitation tangentielle est créée à l'aide d'un barreau aimanté placé sur la membrane. L'ultrafiltration au seuil de  $5 \times 10^4$  est réalisée en 8 h, tout en appliquant une surpression de 2 bars.

### II.1.2.1.4. Préparations complémentaires

Les préparations complémentaires concernent, selon les cas, les vins commerciaux et / ou les vins expérimentaux.

**Bercement des bouteilles.** Les bouteilles de champagne soumises à ce protocole sont sorties de la chambre froide ( $+4^\circ\text{C}$ ) « délicatement », pour éviter de perturber les dépôts ou couches d'adsorption pouvant exister sur le verre. Une fois que le liquide a atteint la température ambiante de  $20^\circ\pm 1^\circ\text{C}$ , une quantité de 50 mL de champagne est prélevée, et représente l'échantillon « non bercé ». Les bouteilles contenant 700 mL de champagne sont alors bercées dans toutes les directions pendant cinq minutes. Un deuxième prélèvement de 50 mL est effectué après cette opération et représente l'échantillon « bercé ».

**Agitation forte.** Après agitation forte dans toutes les directions, la bouteille de champagne, est mise au repos à température ambiante pendant 18 h. Après ouverture de la bouteille, du champagne est prélevé pour les mesures de couche d'adsorption et de stabilité de collerette

**Rinçage des bouteilles.** Quatre types de rinçage différents ont été réalisés sur un lot de quatre bouteilles : (1) trois rinçages successifs avec 100 mL d'eau ultra pure, (2) deux rinçages successifs avec 100 mL d'une solution hydro alcoolique à 12.5 %, (3) un rinçage avec 100 mL de matrice de champagne (cf § II.1.2.1.3), (4) un rinçage avec une solution hydro alcoolique à 12.5 % suivi d'un rinçage à l'eau ultra pure. Les mesures des propriétés de surface ont été effectuées soit par Null-ellipsometry sur tous les liquides de rinçages obtenus, soit par Microscopie à l'Angle de Brewster en particulier sur les deux premiers liquides de rinçage.

**Dégazage.** Le dégazage opéré spontanément après ouverture de la bouteille, même de courte durée (moins d'une heure) suffit pour la mesure des propriétés optiques de l'interface (Fig. 21-b) alors que le dégazage à l'azote [Péron, 2001], plus laborieux, ne donne pas un résultat différent (Fig 21-a). Le dégazage spontané doit être prolongé 15 jours à  $4^\circ\text{C}$  avant de pouvoir effectuer une mesure de durée de vie de bulle isolée. Le dégazage spontané devrait par ailleurs laisser le champagne dans un état très proche de son état natif, ce qui n'est pas démontré avec un bullage à l'azote.

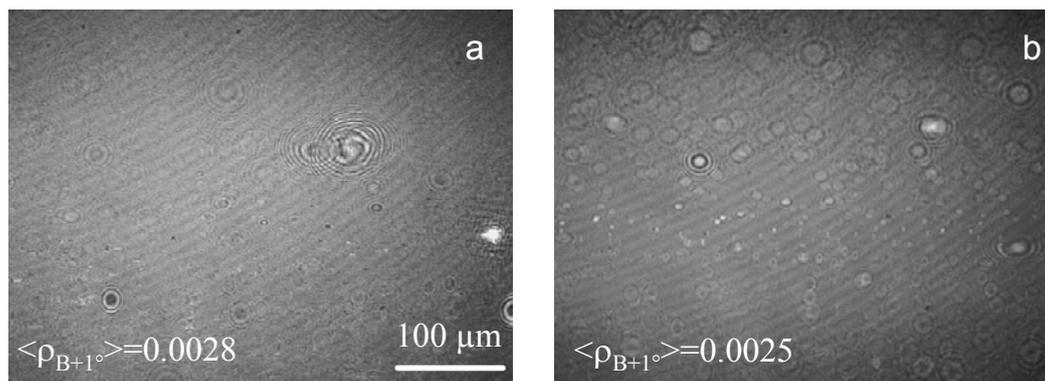


Figure 21. Effet du mode de dégazage sur la structure de la couche d'adsorption. a) dégazage à l'azote, b) dégazage spontané. Le vin utilisé est un VDB-STD, cépage Chardonnay, tirage 2005. Images prises 8 min après versement.

#### II.1.2.1.5. Particules

Les particules ont été préparées par filtration, dénombrées et analysées par microscopie électronique.

**Filtration.** Pour compter les particules présentes dans un champagne ou pour en préparer des quantités significatives, nous avons effectué une filtration frontale à l'aide d'une membrane en téflon avec un seuil de coupure de  $0.22 \mu\text{m}$ . Après filtration d'une bouteille de champagne de 75 cl, la membrane a été lavée avec 10 mL du champagne filtré, afin de récupérer toutes les particules retenues par la membrane. La solution de rinçage et la membrane ont ensuite été rassemblées dans une boîte de Petri de 20 mL placée dans un bain d'ultrason durant 20 min pour décrocher les particules et obtenir une solution 75 fois concentrée en particules.

**Comptage.** Chaque échantillon a été dilué 10 à 100 fois dans le diluant Isoton II (tampon phosphate et autres électrolytes commercialisé par Beckman), soniqué pendant 2 minutes pour bien disperser les particules dans la solution avant chaque mesure. Le comptage des particules s'est déroulé au CIVC à Epernay, en utilisant le Coulter counter Z2 (Beckman) et son logiciel du traitement des données pour mesurer le nombre moyen des particules en suspension et leur distribution en taille.

**Microanalyse à l'aide du MEB-EDS.** Les clichés de microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie dispersive en énergie de photons X (SEM - Energy Dispersive X-Ray) ont été obtenus avec un microscope JEOL 5400 LV grâce à l'amabilité de B. Robillard. Lors de ces analyses, un faisceau d'électrons issu d'un canon à électrons est envoyé sur les membranes en polysulfone utilisées pour filtrer le champagne et permet d'obtenir [Morandi, *et al.*, 2007] :

- Une image en électrons secondaires (SE), qui naît d'une interaction entre les électrons

du faisceau et les électrons des couches électroniques de l'atome et qui nous donnera une information topographique de l'échantillon.

- Une image en électrons rétro diffusés (BSE), qui résulte de l'interaction entre les électrons du faisceau, le noyau et le nuage électronique de l'atome et qui permettra de créer une image par contraste chimique.
- Une analyse élémentaire, car le microscope électronique à balayage est couplé à un détecteur de rayons X à dispersion d'énergie.

## II.1.2.2. Systèmes synthétiques

Afin de mieux comprendre les relations entre la composition des échantillons et la structure de la couche d'adsorption, nous avons préparé des systèmes modèles (tampon – éthanol – macromolécules), qui sont proches en composition chimique de nos vins et champagnes commerciaux et expérimentaux.

### II.1.2.2.1. Protéines et polysaccharides

Le milieu de mise en solution est soit le tampon Mops (pH = 7, 10 mM), soit le tampon citrate (pH = 3.5, 10 mM), soit une matrice de vin ou de champagne.

**Tableau 4. Macromolécules purifiées utilisées lors de ce travail de thèse.**

Macromolécules	Concentration [mg / L]	Origine d'extraction	Origine	Masse moléculaire : g / mol
Mannane : M	50-200	Levure de bière	Sigma	35 219
Arabinogalactane : AG	50-200	Mélèze	Megazyme	19 342
Galactane : G	50-200	Pomme de terre	Megazyme	158 799
Rhamnogalacturonane : RG	50-200	Graines de soja	Megazyme	469 427
Arabinogalactan-protéine : AGP	50-200	Accacia	Renard, [Renard, <i>et al.</i> , 2006]	1 450 000
Caséine $\beta$	5-25	Lait	UMR FARE [Mercier, J.C., <i>et al.</i> , 1968]	24089
Ovalbumine : Ov	5-25	Œuf	Pezenec, [Pezenec, <i>et al.</i> , 2000]	43 kDa

Différents polysaccharides (Mannane, Galactane, Arabinogalactane, Rhamnogalacturonane et arabinogalactoprotéine [Renard, *et al.*, 2006]) et protéines modèles (caséines  $\beta$  [Mercier, J. C., *et al.*, 1968], ovalbumine), ont été étudiées à des concentrations proches des concentrations en macromolécules du champagne, afin de comprendre leur rôle

dans la structuration de la couche d'adsorption. Les caractéristiques des macromolécules purifiées sont regroupées dans le tableau 4.

#### II.1.2.2.2. Macromolécules extraites du champagne

Un projet sur la « Caractérisation des macromolécules amphiphiles du champagne » mené au sein de l'unité CNRS FRE 2715 à l'université de Reims Champagne Ardenne, par Zouleika Abdallah (post-doctorante) et Christophe Bliard, a permis de fractionner l'extrait macromoléculaire du champagne (tirage 2005) selon deux principes : chromatographie d'échange d'ion sur DEAE Trisacryl-M ou chromatographie d'affinité sur Concanavalline A-Sepharose-4B.

**Extrait macromoléculaire du champagne.** Les champagnes analysés ont été soumis à une ultrafiltration au seuil de coupure de 10 kD. 750 ml de champagne ont été concentrés jusqu'à 7,5 ml. L'ultraconcentrat a été lavé plusieurs fois (habituellement 5 fois avec 50 ml) avec de l'eau ultrapure puis lyophilisé.

**Fractionnement sur DEAE Trisacryl-M.** Le fractionnement a été effectué par une succession de paliers de force ionique apportée par du NaCl (Fig 22a). Les fractions 1 (72%) et 3 (13%) représentent donc environ 85% des fractions obtenues.

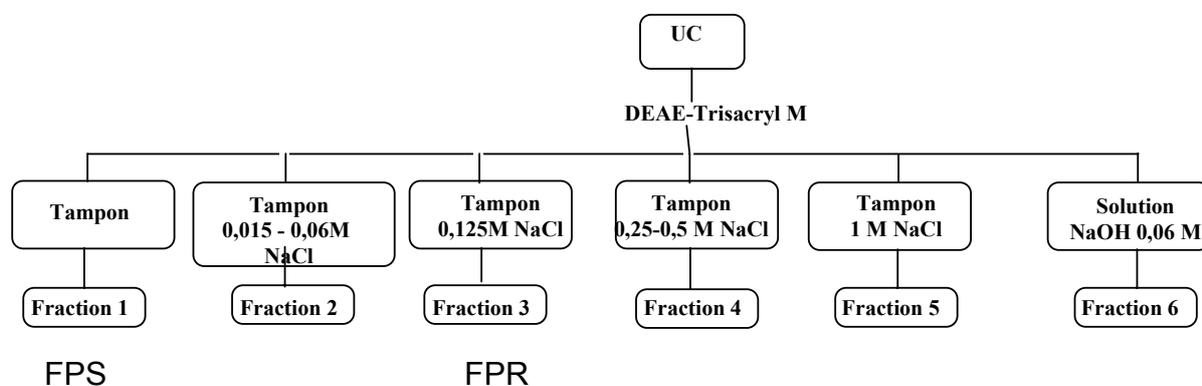


Figure 22a. Protocole de fractionnement d'un ultraconcentrat sur DEAE-Trisacryl M avec une détection multiple (réfractomètre, UV). Débit : 40 mL/h, tampon phosphate 50 mM, pH 6.3. L'ultraconcentrat est obtenu à partir d'un champagne Pinot noir (tirage 2005) par ultrafiltration au seuil de coupure de 10 000.

**Fractionnement sur Concanavalline A – Sepharose 4B.** L'ultraconcentrat global (environ 1g) est mis en solution dans 50 mL de tampon acétate 50 mM pH 5,6 (+ NaCl 0,15 M + ions 1mM) et ensuite déposé sur une colonne de concanavalline A de 3 cm de diamètre et de 22 cm de long reliée à une détection multiple (réfractométrie, UV). L'élution est effectuée à 150 mL / h par :

- 50 mL de tampon acétate 50 mM pH 5,6 (+ NaCl 0,15 M + ions 1mM) permettant de récolter une première fraction de tête : fraction A
- 250 mL de tampon acétate 50 mM pH 5,6 (+ NaCl 0,15 M + ions 1mM) permettant de récupérer la fraction non retenue (la fraction pure) : fraction B
- puis par 80 mL de tampon acétate 50 mM pH 5,6 (+ NaCl 0,15 M + ions 1mM + glucose 0,1 M) ; Nous devons recueillir un mélange des deux tampons et la fraction globale : fraction C
- puis par 220 mL de tampon acétate 50 mM pH 5,6 (+ NaCl 0,15 M + ions 1mM + glucose 0,1 M) permettant de recueillir la fraction riche en mannose (la fraction pure) : fraction D. Le protocole de fractionnement est schématisé dans la figure 22b.

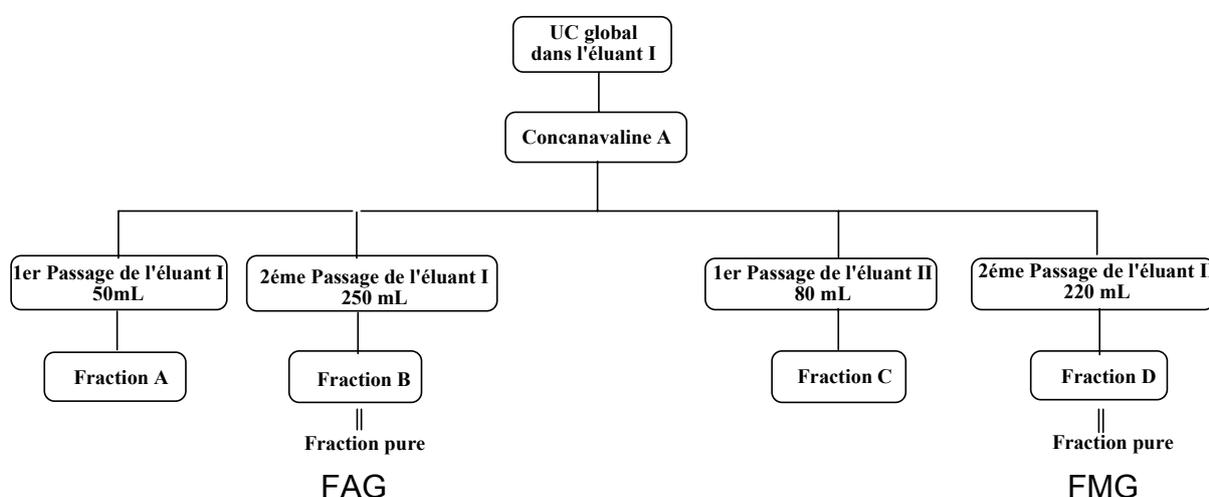


Figure 22b. Protocole de fractionnement de l'extrait macromoléculaire total du champagne sur concanavaleine A- Sepharose 4B

## II.2. Caractérisation optique de la couche d'adsorption

### II.2.1. Cellule de confinement

Un problème rencontré pendant les mesures optiques (ellipsométrie et BAM), était le changement de l'indice de réfraction dû à l'évaporation de l'éthanol (Fig. 23-B). Une cellule de confinement a donc été confectionnée à l'aide d'une boîte de Petri en polystyrène de 100 mm de diamètre (Greiner bio-one, Germany), percée de deux trous espacés de 3 cm, pour laisser passer les faisceaux incident et réfléchi (Fig. 23-A). Les échantillons (20 mL) sont déposés dans une boîte de Petri en pyrex, de 60 mm de diamètre, lavée à l'acide sulfochromique, rincée à l'eau ultrapure et séchée. La cellule de confinement ralentit très significativement l'évaporation de l'éthanol (Fig 23 B). Par ailleurs, le confinement ralentit la

dynamique des structures observées en ellipsométrie et au BAM dans la couche d'adsorption, ce qui est manifeste dans les cinétiques d'ellipticité (Fig 23 C) mais ne peut apparaître sur deux clichés de BAM (Fig 23 D)

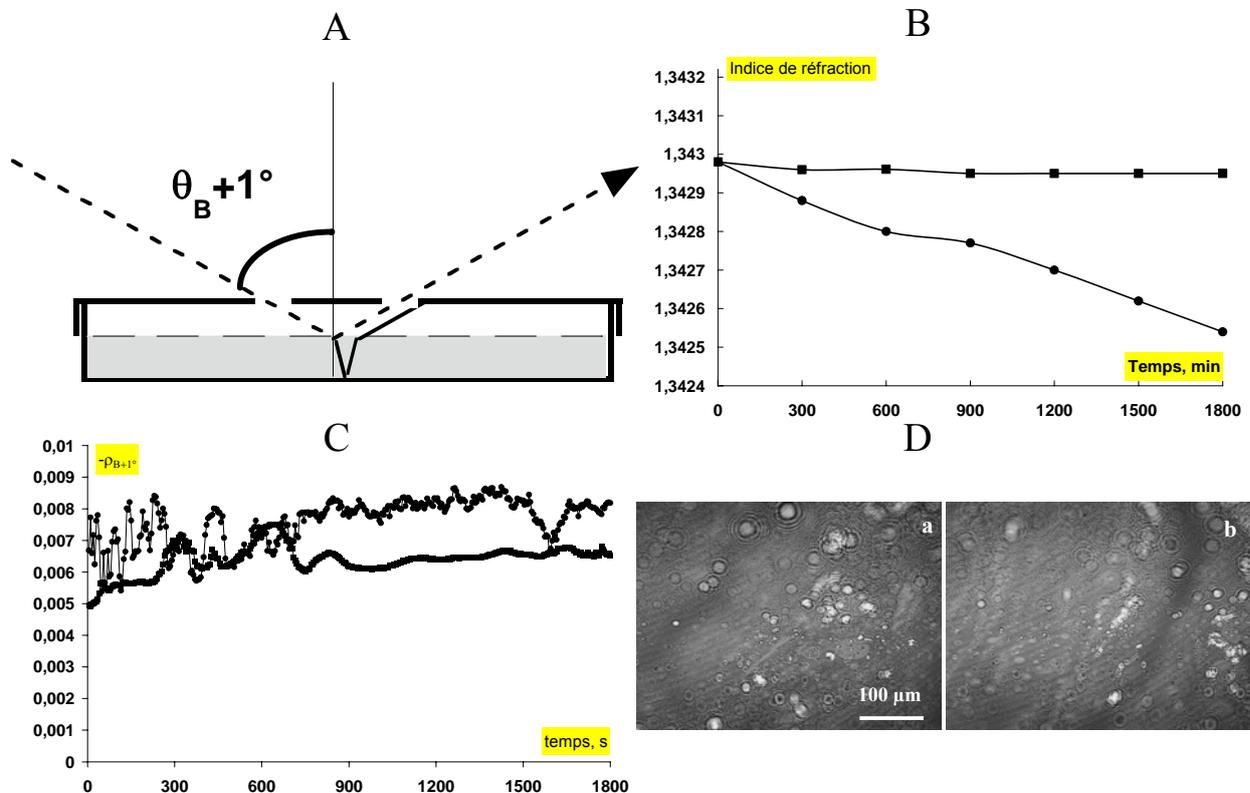


Figure 23. A) Schéma de la cellule de confinement utilisée pour éviter l'évaporation. B) Indices de réfraction d'un champagne maintenu dans un milieu non confiné (●) ou confiné (■). C) Cinétiques d'ellipticité mesurées à leur surface ; D) Images de BAM obtenues après 15 min d'adsorption à la surface d'un champagne (a) non confiné, (b) confiné. Echantillon utilisé : Ch-UC, cépage Chardonnay tirage 2005 [Abou Saleh, *et al.*, 2007].

## II.2.2. Ellipsométrie

### II.2.2.1. Principe

L'ellipsométrie est une méthode très précise pour mesurer les propriétés optiques de couches minces formées à une interface et d'épaisseur inférieure à la longueur d'onde de mesure. Elle est basée sur le changement de polarisation après réflexion sur une surface d'un faisceau en incidence oblique.

La lumière est une onde électromagnétique, et tous les phénomènes ellipsométriques peuvent être décrits dans le cadre des équations de Maxwell [Becherrawy, 1981]. Une onde électromagnétique comprend un champ électrique  $\vec{E}$  et un champ magnétique  $\vec{B}$ . Les deux champs sont mutuellement perpendiculaires et sont encore perpendiculaires à la direction de propagation du vecteur d'onde  $\vec{k}$  (direction de propagation de l'énergie). Tous les états de

polarisation sont classés selon la trace du vecteur champ électrique  $\vec{E}$  durant une période. Une lumière est dite, linéairement polarisée lorsque le vecteur champ électrique oscille dans un plan ; une lumière est dite elliptiquement polarisée lorsque la trace de son vecteur champ électrique durant une période est une ellipse.

### II.2.2.2. Paramètres déterminés

On note  $E_p^i$  et  $E_p^r$  (respectivement  $E_s^i$  et  $E_s^r$ ) les champs électriques de l'onde incidente et de l'onde réfléchie polarisées dans la direction p (respectivement s). Les facteurs complexes de réflexion  $r_p$  et  $r_s$  dans les directions, parallèle (p) et perpendiculaire (s) au plan d'incidence sont définis par (Fig. 24) : [Tompkins et Irene, 2005]

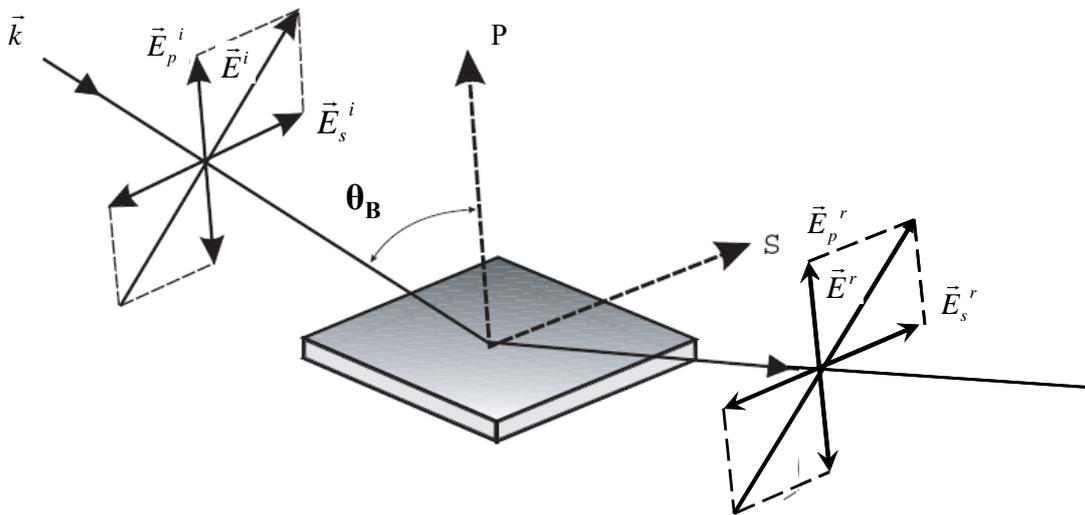


Figure 24. Schéma de principe de l'ellipsométrie en mode réflexion.

$$r_p = \frac{E_p^r}{E_p^i} \quad (II.2)$$

$$r_s = \frac{E_s^r}{E_s^i} \quad (II.3)$$

La grandeur déterminée en ellipsométrie est le rapport complexe  $\rho$  de ces facteurs de réflexion : [Azzam et Bashara, 1987]

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} \quad (II.4)$$

Cette équation relie les paramètres mesurés aux propriétés optiques du système. On écrit habituellement  $\rho$  sous une autre forme :

$$\rho = \tan(\psi) \cdot \exp(i\Delta) \quad (0 < \psi < \frac{\Pi}{2} \text{ et } 0 < \Delta < 2\Pi) \quad (\text{II.5})$$

$\Psi$  et  $\Delta$  sont appelés les angles ellipsométriques. La partie imaginaire de  $\rho$  est notée  $\bar{\rho}$ , et est appelée coefficient d'ellipticité.

### II.2.2.3. Signification de $\Psi$ et $\Delta$

L'information contenue dans  $\Psi$  et  $\Delta$  se comprend en considérant une onde monochromatique réfléchiée sur une surface (Fig. 24). L'onde incidente (i) et l'onde réfléchiée (r) sont caractérisées d'une façon complète par les amplitudes complexes  $E_p^{i,r}$  et  $E_s^{i,r}$  du champ électrique dans les directions parallèle (p), et perpendiculaire (s) au plan d'incidence : [Azzam et Bashara, 1987]

$$E_p^{i,r} = A_p^{i,r} \exp(i\delta_p^{i,r}) \quad (\text{II.6})$$

$$E_s^{i,r} = A_s^{i,r} \exp(i\delta_s^{i,r}) \quad (\text{II.7})$$

L'état de polarisation des ondes (incidente et réfléchiée) est cependant caractérisé plus simplement par seulement 2 paramètres : le rapport des amplitudes  $A_p^{i,r} / A_s^{i,r}$ , et la différence de phase  $\delta_p^{i,r} - \delta_s^{i,r}$  entre les deux composantes. Ces deux grandeurs déterminent la géométrie et le sens de parcours de l'ellipse décrite par l'extrémité du vecteur champ électrique dans le plan transverse [Tompkins et Mcgahan, 1999]. Le changement de l'état de polarisation de l'onde induit lors de la réflexion est donc caractérisé complètement par la donnée de deux grandeurs : le rapport  $\frac{A_p^r / A_s^r}{A_p^i / A_s^i}$  et la différence  $(\delta_p^r - \delta_s^r) - (\delta_p^i - \delta_s^i)$ . Ces

deux grandeurs sont reliées directement au rapport des facteurs de réflexion de la surface dans les deux directions :

$$\frac{r_p}{r_s} = \frac{E_p^r / E_p^i}{E_s^r / E_s^i} = \frac{A_p^r / A_s^r}{A_p^i / A_s^i} \exp(i((\delta_p^r - \delta_s^r) - (\delta_p^i - \delta_s^i))) \quad (\text{II.8})$$

Nos deux grandeurs du changement de l'état de polarisation :  $\frac{A_p^r / A_s^r}{A_p^i / A_s^i}$  et

$(\delta_p^r - \delta_s^r) - (\delta_p^i - \delta_s^i)$  s'identifient, respectivement, à  $\tan(\Psi)$  et  $\Delta$ .

### II.2.2.4. Interprétation des mesures

Deux cas sont possibles lors d'une incidence oblique d'une onde sur une interface. Le premier cas est lorsqu'il n'y a pas de couche d'adsorption à l'interface. Il s'agit alors d'une interface de Fresnel. Le deuxième lorsqu'il y a une couche d'adsorption à l'interface, il s'agit d'une interface réelle.

#### II.2.2.4.1. Interface de Fresnel

Une interface de Fresnel est définie par une discontinuité de l'indice de réfraction entre les deux milieux formant l'interface (Fig. 25). Dans ce cas simple de dioptré plan, les coefficients de réflexion pour les polarisations (p) et (s) s'écrivent selon les formules de Fresnel : [Azzam et Bashara, 1987]

$$r_p = \frac{N_1 \cos \phi_0 - N_0 \cos \phi_1}{N_1 \cos \phi_0 + N_0 \cos \phi_1} \quad (\text{II.9})$$

$$r_s = \frac{N_0 \cos \phi_0 - N_1 \cos \phi_1}{N_0 \cos \phi_0 + N_1 \cos \phi_1} \quad (\text{II.10})$$

où  $\phi_0$  et  $\phi_1$  sont respectivement les angles d'incidence des faisceaux incident et réfracté,  $N_0$  et  $N_1$  les indices complexes des deux milieux formant l'interface avec :

$$N_j = n_j - ik_j \quad (\text{II.11})$$

où  $n_j$  est l'indice de réfraction (partie réelle) et  $k_j$  l'indice d'extinction (partie imaginaire).

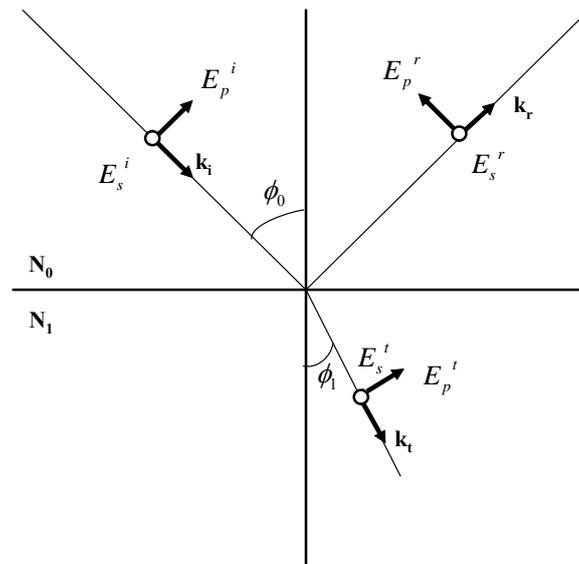


Figure 25. Réflexion et réfraction sur une interface de Fresnel.

A partir de (9) et (10) et de la loi de Snell-Descartes :

$$N_0 \sin \phi_0 = N_1 \sin \phi_1 \quad (\text{II.12})$$

il est possible d'établir une relation entre les caractéristiques optiques du milieu et l'ellipticité  $\rho$  du faisceau réfléchi [Azzam et Bashara, 1987]:

$$N_1^2 = N_0^2 \sin^2 \phi_0 \left[ 1 + \tan^2 \phi_0 \left( \frac{1-\rho}{1+\rho} \right)^2 \right] \quad (\text{II.13})$$

Dans la pratique, c'est à partir de cette équation que l'on obtient l'indice de réfraction du tampon seul.

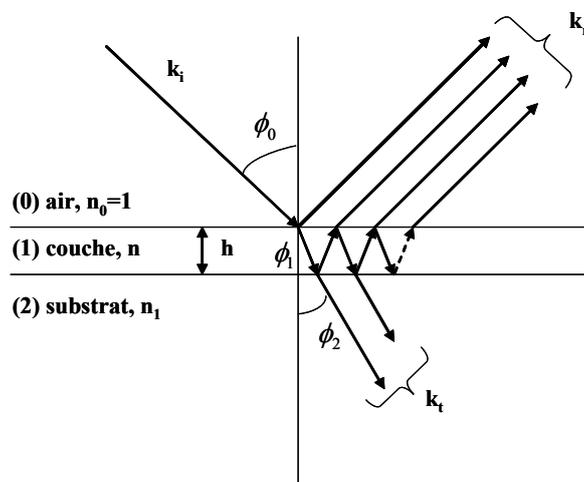


Figure 26. Réflexions multiples dans une couche interfaciale d'épaisseur  $h$  et d'indice  $n$ .

#### II.2.2.4.2. Interface réelle.

Dans le cas d'une interface « réelle », l'indice de réfraction passe continûment de  $n_0$  à  $n_1$ , ou plus simplement par une valeur intermédiaire  $n$  dû à la présence d'une couche interfaciale (Fig. 26). Dans ce cas, on doit tenir compte des réflexions et transmissions multiples au sein de la couche interfaciale. Après sommation des réflexions successives, on obtient pour les coefficients de réflexion de l'onde totale réfléchie : [Azzam et Bashara, 1987]

$$r_p = \frac{r_p^{01} + r_p^{12} \cdot e^{-2i\beta}}{1 + r_p^{01} \cdot r_p^{12} \cdot e^{-2i\beta}} \quad (\text{II.14})$$

$$r_s = \frac{r_s^{01} + r_s^{12} \cdot e^{-2i\beta}}{1 + r_s^{01} \cdot r_s^{12} \cdot e^{-2i\beta}} \quad (\text{II.15})$$

où  $r_p^{ij}$  et  $r_s^{ij}$  sont les coefficients de réflexion de Fresnel aux interfaces  $i$ - $j$  et  $\beta$  est le déphasage entre deux ondes réfléchies successivement :

$$\beta = 2\pi \frac{h}{\lambda} \sqrt{n^2 - n_0^2 \sin^2 \phi_0} \quad (\text{II.16})$$

Ces équations permettent de calculer numériquement les indices de réfraction et d'extinction de la couche interfaciale par une inversion point par point, à conditions d'en connaître l'épaisseur [Lecourt, *et al.*, 1998].

### II.2.2.4.3. Conditions de Brewster

Pour une interface de Fresnel, les conditions de Brewster annulent l'ellipticité. En effet, à partir de (14) et (17) on remarque qu'à longueur d'onde donnée  $\lambda$  (532 nm dans notre cas),  $r_p$  et donc  $\rho$  s'annulent pour un angle appelé de Brewster ( $\phi_B$ ), donné par la formule : [Surrel, 1996]

$$\tan(\phi_B) = \frac{n_1}{n_0} \quad (\text{II.17})$$

Expérimentalement, pour des interfaces dont la rugosité est suffisamment faible, l'ellipticité  $\bar{\rho}_B$  de l'interface réelle peut s'écrire comme une somme de trois corrections à cette valeur nulle : [Mann, *et al.*, 1993]

$$\bar{\rho}_B = \bar{\rho}_r + \bar{\rho}_D + \bar{\rho}_a \quad (\text{II.18})$$

Le terme  $\bar{\rho}_r$  rend compte des ondes capillaires liées à l'agitation thermique (l'indice r provient de roughness). Dans le cas d'une interface liquide / gaz réelle dépourvue de couche d'adsorption de surfactant,  $\bar{\rho}_r$  est légèrement positive [Meunier, 1987].

Le terme  $\bar{\rho}_D$  est la contribution de l'épaisseur de la région interfaciale (l'indice D de  $\bar{\rho}_D$  signifie qu'il s'agit de la correction prévue par Drude). Dans le cas d'une région interfaciale aux propriétés optiques isotropes, et dont l'épaisseur est suffisamment petite par rapport à la longueur d'onde (c'est le cas des couches d'adsorption formée à l'interface air / champagne), la formule de Drude donne la contribution  $\bar{\rho}_D$  d'une couche interfaciale d'indice  $n(z)$  à la partie imaginaire de l'ellipticité : [Drude, 1889]

$$\bar{\rho}_D = \frac{\pi}{\lambda} \frac{\sqrt{n_0^2 + n_1^2}}{n_0^2 - n_1^2} \int_{-\infty}^{+\infty} d(z) \frac{\left[ n(z)^2 - n_0^2 \right] \left[ n(z)^2 - n_1^2 \right]}{n(z)^2} \quad (\text{II.19})$$

où  $n(z)$  est l'indice de réfraction de la couche interfaciale.

Le terme  $\bar{\rho}_a$  est la correction éventuelle liée à l'anisotropie optique de l'interface, liée à l'orientation des molécules de surfactants. Dans le cas des couches d'adsorption de polymères, ce terme est généralement considéré comme négligeable [Mann, *et al.*, 1993].

Dans ces conditions ( $\lambda; \phi_B$ ), la formule de Drude donne la contribution  $\bar{\rho}_D$  d'une couche interfaciale homogène d'indice  $n$  et d'épaisseur  $h$  à l'interface air / tampon ( $n_0 = 1$ ), à la partie imaginaire de l'ellipticité : [Drude, 1889, Findenegg, *et al.*, 2001]

$$\bar{\rho}_D = \frac{\pi}{\lambda} \frac{\sqrt{1+n_1^2}}{1-n_1^2} h \frac{[n^2-1][n^2-n_1^2]}{n^2} \quad (\text{II.20})$$

Ainsi la partie imaginaire de l'ellipticité à l'angle de Brewster est négative, proportionnelle à l'épaisseur de la couche interfaciale et à la différence d'indice de réfraction entre elle et le solvant.

$$|\bar{\rho}_D| \propto h.(n-n_1) \quad (\text{II.21})$$

### II.2.3. Ellipsométrie à annulation (Null ellipsometry)

L'ellipsométrie à annulation consiste à annuler le champ électromagnétique de l'onde réfléchiée parallèlement au plan d'incidence ( $r_p \approx 0$ ) et à ne mesurer que l'onde qui est polarisée perpendiculairement au plan d'incidence ( $r_s \neq 0$ ). Cette annulation est obtenue à l'aide d'une configuration basique connue par « PCSA-configuration » (Fig. 27). Cette configuration comprend une source lumineuse monochromatique (laser, 532 nm), un polariseur linéaire (P), une lame retardatrice (ou compensateur, C), un échantillon (« sample », S), un analyseur (A) (polariseur linéaire), et un détecteur. Le bras contenant la source lumineuse (bras d'incidence), le polariseur et la lame retardatrice, amène une onde linéairement polarisée incidente sur l'échantillon. Le bras contenant l'analyseur et le détecteur

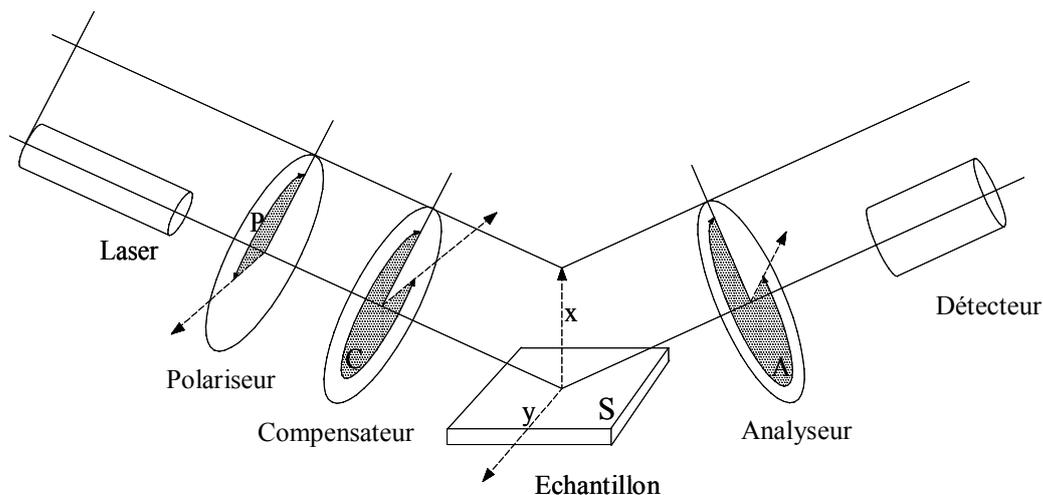


Figure 27. Schéma simplifié d'un ellipsomètre en configuration PCSA à annulation utilisant une lame retardatrice (compensateur) placée avant l'échantillon.

(bras de mesure) est utilisé pour détecter le changement de polarisation produit par l'échantillon [Benjamins, *et al.*, 2002, Tompkins et Irene, 2005].

### II.2.3.1. Intensité mesurée

La configuration PCSA permet de déterminer les angles ellipsométriques, et peut fonctionner selon différents modes [Azzam et Bashara, 1987]. Chaque composante optique modifie l'état de polarisation. Chaque état de polarisation peut être représenté par le vecteur complexe de Jones à deux colonnes. L'effet de chaque composante optique est décrit par une matrice  $2 \times 2$  [Lee et Yu, 2003]. Le formalisme de Jones permet de décrire quantitativement les équations des champs [R. C. Jones, 1941].

$$\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix}^{O_i} = \begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} \\ T_{21} & T_{22} \end{pmatrix}^O \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix}^{O_i} = T^O \vec{E}^{O_i} \quad (\text{II.22})$$

**Tableau 5. Matrice de Jones pour chaque composante optique utilisée dans la configuration PCSA (P : polariseur. C : compensateur. S : sample (échantillon). A : analyseur).**

Composante	Système des coordonnées	Matrice de Jones
Polariseur (P)	$t_p$ = axe de transmission $e_p$ = axe d'extinction	$T^P = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$
Compensateur (C)	Deux axes du compensateur : $s_c$ = axe lent $l_c$ = axe rapide $\rho_c = t_c e^{i\delta_c} = \left  \frac{E_s^{Ct}}{E_l^{Ct}} \right  e^{i(\delta_s - \delta_l)}$ $\rho_c$ est l'ellipticité de transmission due aux ondes générées par le compensateur	$T^C = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \rho_c \end{pmatrix}$
Echantillon (S)	$p$ = parallèle au plan d'incidence $s$ = perpendiculaire au plan d'incidence	$T^S = \begin{pmatrix} r_p & 0 \\ 0 & r_s \end{pmatrix}$
Analyseur (A)	$t_A$ = axe de transmission $e_A$ = axe d'extinction	$T^A = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$

L'indice O indique la composante optique  $O \in [\text{PCSA}]$  ; et les deux indices i et t, indiquent le vecteur  $\vec{E}$  avant et après traversée de la composante. Chacune de ces composantes optiques, y compris l'échantillon, possède un système distinct du système des coordonnées dans lequel la matrice est diagonale. Le vecteur champ sur le détecteur est une fonction des données de toutes les composantes optiques, y compris les propriétés de réflectivités de l'échantillon.

$$\vec{E}_{e_A t_A}^{A,a} = T^A R(A) T^S R(-C) T^C R(C - P) \vec{E}_{e_p t_p}^{P,a} \quad (\text{II.23})$$

Avec  $R(\alpha)$  la matrice de rotation du système de coordonnées, qui est nécessaire pour transformer un vecteur entre les systèmes des coordonnées des composantes adjacentes.

$$\vec{E}_{xy}^{o+1,i} = R(\alpha)\vec{E}_{xy}^{o,t} \text{ avec } R(\alpha) = \begin{pmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha \\ -\sin \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix} \quad (\text{II.24})$$

En remplaçant chaque matrice par sa valeur, et sachant que l'intensité ( $I$ ) est le carré du champ électrique ( $I = \vec{E}^2$ ), et que dans les conditions de l'ellipsométrie à annulation,  $I = 0$  à l'angle de Brewster et avec un angle d'azimut du compensateur à  $45^\circ$ , on obtient : [Azzam et Bashara, 1987, Nee et Cole, 1998, Tompkins et Irene, 2005]

$$\psi = A \quad (\text{II.25})$$

$$\Delta = (2P + \pi/2) \quad (\text{II.26})$$

Où  $A$  et  $P$  sont les angles de polarisation ( $^\circ$ ) respectivement de l'analyseur et du polariseur.

### II.2.3.2. Sensibilité des mesures

Les précisions sur  $\Psi$  et  $\Delta$  dépendent de l'angle d'incidence [Flueraru, *et al.*, 2000]. Elles sont de  $\pm 0.01^\circ$  pour  $\Delta$  et de  $\pm 0.003^\circ$  pour  $\psi$  pour un angle d'incidence autour de  $53-55^\circ$  [De Feijter, *et al.*, 1978, Alterovitz, *et al.*, 1983, Kawaguchi et Nagata, 1991].

Le déphasage  $\Delta$  est extrêmement sensible à toute variation d'indice de réfraction et d'épaisseur de la couche. Il a fallu trouver un compromis entre une grande sensibilité en  $\Delta$  et une ellipticité suffisante pour être détectable. Nous avons choisi de travailler à un angle d'incidence décalé de  $1^\circ$  de l'angle de Brewster ( $\theta_i = \theta_B + 1^\circ$ ) [De Feijter, *et al.*, 1978, Azzam et Bashara, 1987].

La concentration de surface  $\Gamma$  est alors directement proportionnelle à  $\delta\Delta$  ( $\delta\Psi$  étant toujours proche de 0 en ellipsométrie à annulation) [De Feijter, *et al.*, 1978, Kapilashrami, *et al.*, 2003]. Dans la suite du texte, le symbole  $\rho_B$  est parfois employé à la place de  $\bar{\rho}_B$ . Il s'agit toujours de la partie imaginaire de l'ellipticité.

### II.2.4. Microscopie à l'Angle de Brewster

La technique de la microscopie à l'angle de Brewster (BAM) utilise les propriétés de l'angle de Brewster et le coefficient d'ellipticité  $\bar{\rho}_B$ , pour observer à une échelle micrométrique les couches d'adsorption. A l'angle de Brewster du substrat, la lumière polarisée linéairement au plan d'incidence, est placée à  $0^\circ$  et la relation entre les deux coefficients de réflectivité est :

$$r_p = ir_s \bar{\rho}_B \quad (\text{II.27})$$

La réflectance  $R (=I_r/I_0)$  d'une interface est proportionnelle à  $\bar{\rho}_B^2$  [Rodriguez Patino, Juan M., *et al.*, 1999, Rodriguez Patino, J.M., *et al.*, 1999], où  $I_r$  et  $I_0$  sont respectivement les intensités réfléchi et incidente. Le substrat apparaît alors noir sur les images BAM ( $r_p \approx 0$ ). A l'inverse, la présence d'une couche d'adsorption fait apparaître des images plus ou moins brillantes ( $r_p \neq 0$ ).

Le dispositif expérimental du BAM est le même que celui de l'ellipsométrie à annulation, mais sans la lame quart d'onde, et sans le compensateur du bras du polariseur. Une camera CCD remplace le détecteur côté analyseur. Un objectif 10× d'une ouverture numérique de 0.28 a été installé en face de la camera CCD. Les images ont été obtenues avec une résolution latérale de 1.2  $\mu\text{m}$  [Harke, *et al.*, 1997].

L'ensemble l'ellipsomètre - BAM (Multiskop, Optrel, Allemagne) est placé sur une table antivibrante Mod-1 XL (Halcyonics GmbH, Göttingen - Germany) dans une pièce climatisée  $20^\circ \pm 1^\circ\text{C}$  construite sur un socle qui absorbe une grande partie des vibrations.

L'angle de Brewster à l'interface d'un champagne a été trouvé vers  $53.33^\circ$ .

L'analyse des images de BAM a été fondée sur la prise en compte des niveaux de gris et / ou des domaines.

### II.2.4.1. Niveau de Gris

Dans le cas d'une image numérique (images BAM), le niveau de gris moyen (GL, Grey Level) représente l'intensité lumineuse globale de l'image, composée de points gris plus ou moins foncés. Pour chaque point, l'ordinateur enregistre une valeur de gris entre le noir et le blanc : 256 niveaux de gris. (Noir et blanc compris) (Figure 28).



Figure 28. Echelle standard des niveaux de Gris (GL).

Les couches d'adsorption sont souvent organisées en domaines. Les domaines ayant un niveau de gris élevé correspondent logiquement à une phase plus condensée que l'environnement avec un niveau de gris plus bas. Leur analyse suppose cependant quelques

explications préalables sur le mode d'obtention et sur certaines caractéristiques optiques des images de BAM.

### II.2.4.2. Relation globale ellipticité / niveau de gris

La relation globale dans une image entre le niveau de gris et les propriétés optiques de l'interface (ellipticité moyenne de chaque image) dépend de plusieurs réglages. Ces réglages sont d'une part l'angle de polarisation de la lumière (en principe dans la direction p), l'angle d'incidence (en principe suivant l'angle de Brewster), et la puissance du laser (50 mW), tous trois ajustés par l'expérimentateur. D'autre part, les paramètres et la réponse non linéaire de la camera CCD sont les mêmes et ont été fixés de façon à avoir le même contraste instrumental sur toutes les images. Nous obtenons ainsi la même relation entre le GL et le carré de l'ellipticité pour toutes les images.

### II.2.4.3. Phénomènes optiques parasites

Les images peuvent être par ailleurs affectées localement par des phénomènes optiques parasites. Un premier de ces phénomènes est la figure de diffraction sous forme d'anneaux de Newton, plus ou moins visibles dans le quart inférieur gauche des images (Fig. 29). Les anneaux de Newton correspondent aux anneaux concentriques visibles sur toute l'image. La formation de ces anneaux est due aux interférences du faisceau laser intense créées par la présence des espaces vides entre les lentilles qui forment un objectif. Un autre phénomène visible est la chute progressive des niveaux de gris à la périphérie de l'image (Fig. 29) également perceptible sur les autres images obtenues au BAM. Cet effet est dû au profil gaussien de l'intensité du faisceau laser.

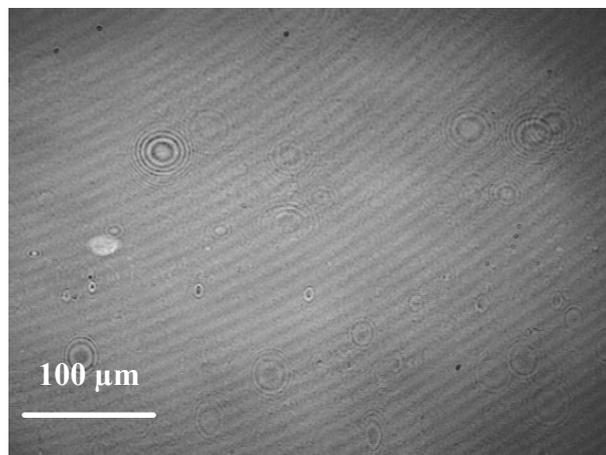


Figure 29. Image typique en BAM de l'interface d'un vin de base standard.

Certains autres artefacts sont des inhomogénéités ponctuelles et brillantes par rapport au reste de l'image (Fig. 29). De ce fait la caméra peut être saturée dans une région plus ou moins étendue autour de ces inhomogénéités ponctuelles. Il faut savoir que la taille de la région saturée ne donne aucune indication sur la taille réelle de l'objet. La taille apparente dépend en effet de la réponse de la camera, de l'intensité du laser et de la résolution de l'objectif.

### **II.3. Durée de vie d'une bulle isolée**

Les bulles ont été créées dans le vin de base ou le champagne dégazé en insufflant un faible volume de gaz à l'extrémité d'un capillaire en verre très fin. Les capillaires ont été fabriqués au Laboratoire de Physique Statistique de l'ENS (Paris) grâce à l'amabilité de Christine Gournier que nous remercions vivement. Une microforge a été utilisée pour étirer un fin tube de verre. Après rupture, il permet d'obtenir des capillaires de 30 à 580  $\mu\text{m}$ .

Comme nous nous efforçons de ne pas travailler plus de trente min sur un échantillon de champagne (dégazé ou non) pour rester dans des conditions analogues à celles de la consommation, le nombre des bulles créé dans une flûte varie d'un échantillon à l'autre. A titre d'exemple, dans le cas où les bulles sont très stables, le nombre de bulles créées dans la flûte durant un essai de trente min est très petit (une ou deux). Dans le cas où les bulles sont instables, le nombre de bulle créées est nettement plus grand (plusieurs dizaines). Nous avons toujours établi les histogrammes de durée de vie des bulles à partir des durées de vie de plusieurs dizaines de bulles isolées. Les résultats sont donc présentés en % des mesures et non en nombre de bulle par classe (Fig 32). On remarque par ailleurs que les durées de vie des bulles présentent une grande variabilité dans un même échantillon. Les histogrammes de durée de vie sont donc représentés en échelle logarithmique.

Nous avons testé les effets de la nature du gaz, de la taille des bulles et de l'accrolement des bulles à la paroi du verre sur leur durée de vie ( $D_v$ ) et sur l'hétérogénéité de leur distribution.

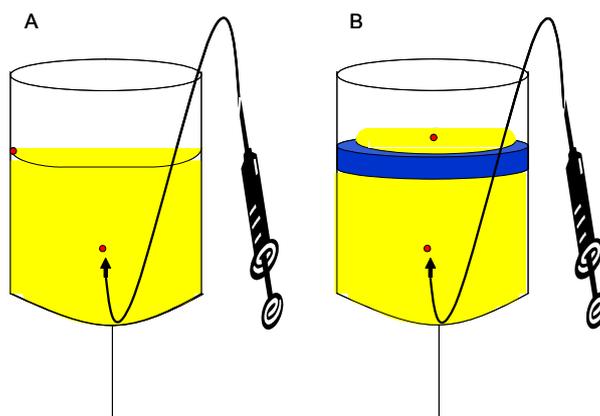
+

#### **II.3.1. Nature de gaz**

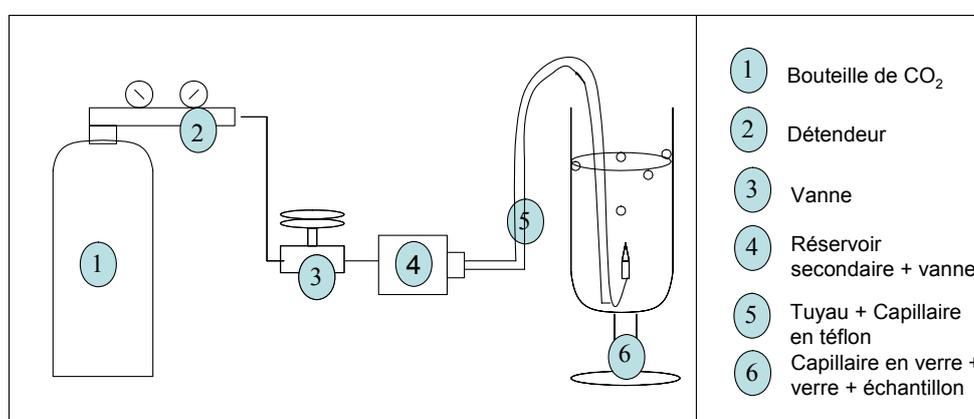
La durée de vie a été mesurée avec des bulles d'air ou de  $\text{CO}_2$ . L'air est peu soluble dans le champagne ; l'expulsion des bulles est facilement maîtrisée. Le  $\text{CO}_2$ , par contre, est bien soluble dans le vin et la formation d'une bulle qui arrive à la surface n'est possible qu'en

tenant compte d'une résorption partielle avant son arrivée à la surface, ce qui est moins immédiat.

**Air.** La création des bulles se fait à partir de l'embout en verre connecté à un capillaire en téflon introduit dans une pipette pasteur reliée à une seringue. Les bulles d'air créées ont un diamètre compris entre 0,5 et 2 mm à l'ouverture de l'embout (Fig. 30), comme à la surface du champagne. La taille des bulles est déterminée à partir de clichés photographiques calibrés de la surface du vin.



**Figure 30. Dispositif expérimental de formation de bulles d'air isolées. (A) sans anneau en téflon. (B) avec anneau en téflon. La flèche représente l'embout en verre inséré dans le capillaire en téflon et dont la taille varie de 30  $\mu$ m à 580  $\mu$ m.**



**Figure 31. Dispositif expérimental de formation de bulles de CO<sub>2</sub> isolées à l'interface air / champagne.**

**CO<sub>2</sub>.** La température du gaz sortant est stabilisée à 20° C par une résistance chauffante située à la sortie de la bouteille. Un détendeur limite le débit en sortie (Fig. 31). Une poire à pipeter de sécurité muni d'un ballon permet, en plus, d'obtenir un réservoir secondaire stabilisant la pression dans le système. Enfin un capillaire en téflon amène le gaz jusqu'à un capillaire en verre calibré. Les bulles à la surface mesurent environ 0,5 mm.

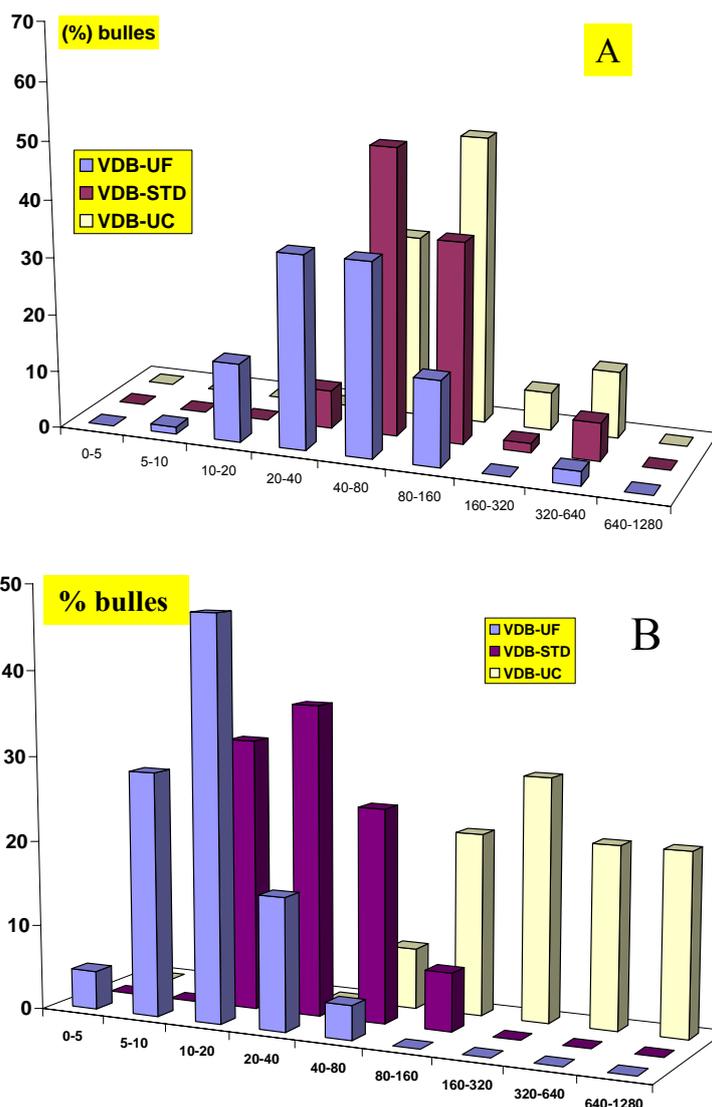


Figure 32. Effet du gaz sur la durée de vie de bulles formées à l'interface air / verre / vin. Les bulles ont une taille de 1 mm. Bleu VDB-UF, mauve VDB-STD blanc VDB-UC) ; A) bulles d'air et B) bulles du CO<sub>2</sub>. Cépage Chardonnay, tirage 2005.

Sans effectuer une comparaison détaillée entre les Fig. 32 et 33a, on observe que dans la majorité des cas, les bulles de CO<sub>2</sub> ont une durée de vie plus courte que les bulles d'air. Il est vraisemblable que cet effet est lié à la différence de solubilité des gaz dans les produits vigneux. D'un point de vue méthodologique, l'utilisation du CO<sub>2</sub> est plus proche du produit champagne mais l'air permet tout aussi bien d'évaluer la stabilité du film séparant la bulle de l'air. Une analyse plus fine devrait inclure le suivi de la taille des bulles, depuis leur arrivée à la surface jusqu'à leur disparition, ce qui n'a pas été effectué de façon précise au cours de ce travail.

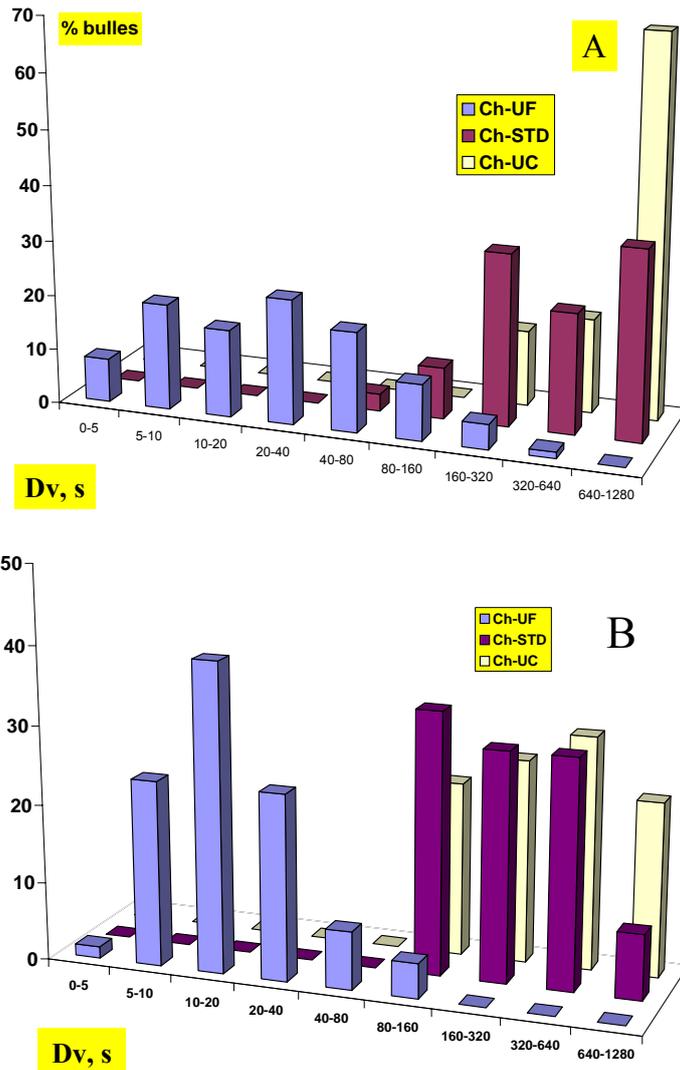


Figure 33a. Effet du gaz sur la durée de vie des bulles formées à l'interface air / verre / champagne. Les bulles ont une taille de 1 mm. Bleu : Ch-UF, mauve Ch-STD, blanc Ch-UC. A) bulles d'air et B) bulles de CO<sub>2</sub>. Cépage Chardonnay, tirage 2005.

### II.3.2. Taille des bulles

La durée de vie de bulles d'air est multipliée par un facteur de l'ordre de 5 lorsque leur diamètre est multiplié par 2 entre 0,5 et 1 mm ou 1 et 2 mm (Fig. 33b). Ceci met en évidence l'impact considérable du diamètre des bulles sur leur stabilité. Il est vraisemblable que les mécanismes en cause concernent autant la pression intérieure des bulles que celle à l'intérieur de la lame liquide, toutes deux régies par la loi de Laplace. La pression à l'intérieur de la lame liquide doit être déterminante puisqu'elle agit directement sur le drainage, ce qui contrôle l'épaisseur de la lame et par conséquent sa susceptibilité aux fluctuations thermiques. Dans l'état actuel de notre dispositif expérimental, le diamètre des bulles est évalué avec une erreur expérimentale de l'ordre de quelques dixièmes de mm. Un contrôle amélioré et une maîtrise

plus fine de la taille des bulles utilisées pour les mesures de durée de vie du film liquide s'imposent donc lors de travaux ultérieurs.

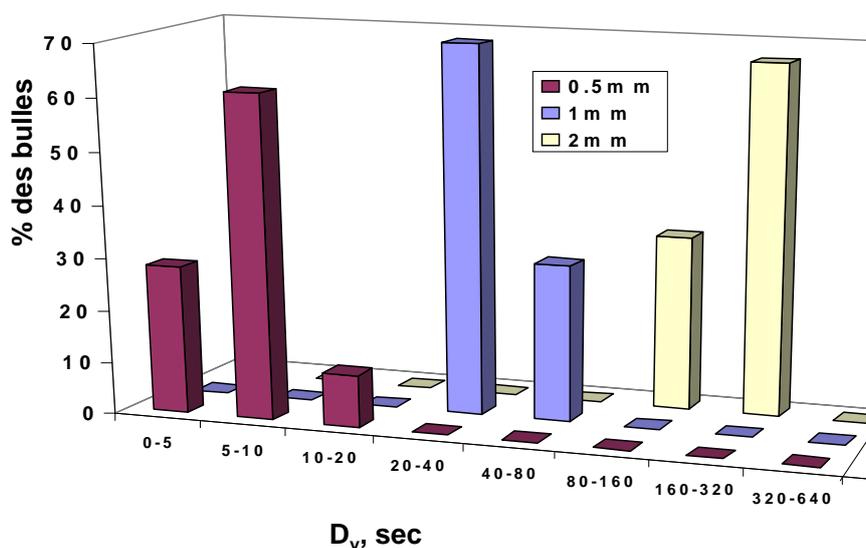


Figure 33b. Effet de la taille sur la durée de vie de bulles d'air à la surface de champagne, cépage chardonnay, tirage 2005.

### II.3.3. Bulles accolées ou non à la paroi du verre

Lorsque les bulles créées à l'extrémité du capillaire arrivent à la surface du vin, elles ont tendance à se coller à la paroi du verre, entraînées par les mouvements de convection du vin, puis par le ménisque concave, et stabilisées contre le verre par la tension de surface du vin qui réduit la surface de contact entre le vin et l'air. Des bulles ont cependant été maintenues à l'écart du verre en créant un ménisque convexe grâce à un anneau en téflon (Fig. 30). Les bulles des champagnes STD ou UC accolées au verre ont des  $D_v$  environ 4 fois plus longues que celles qui ne sont pas au contact (Fig. 33c). Il est vraisemblable que cette augmentation de  $D_v$  est liée à une augmentation des rayons de courbure des films fluides (voir § précédent). Par contre, dans le cas du Ch-UF, on note un étalement des  $D_v$ , suggérant deux mécanismes antagonistes. L'augmentation du rayon de courbure pourrait favoriser une augmentation de la  $D_v$  mais une adsorption des macromolécules sur le verre pourrait réduire significativement leur concentration dans les couches interfaciales (voir § III.2.1.2), fragilisant ainsi le film, d'autant plus que la teneur en macromolécules est faible dans le champagne. Dans le cas du  $\text{CO}_2$ , la difficulté rencontrée pour créer des bulles de diamètre contrôlé, n'a pas permis, dans le cadre de ce travail, d'analyser la  $D_v$  de bulles de  $\text{CO}_2$  isolées sur une interface convexe.

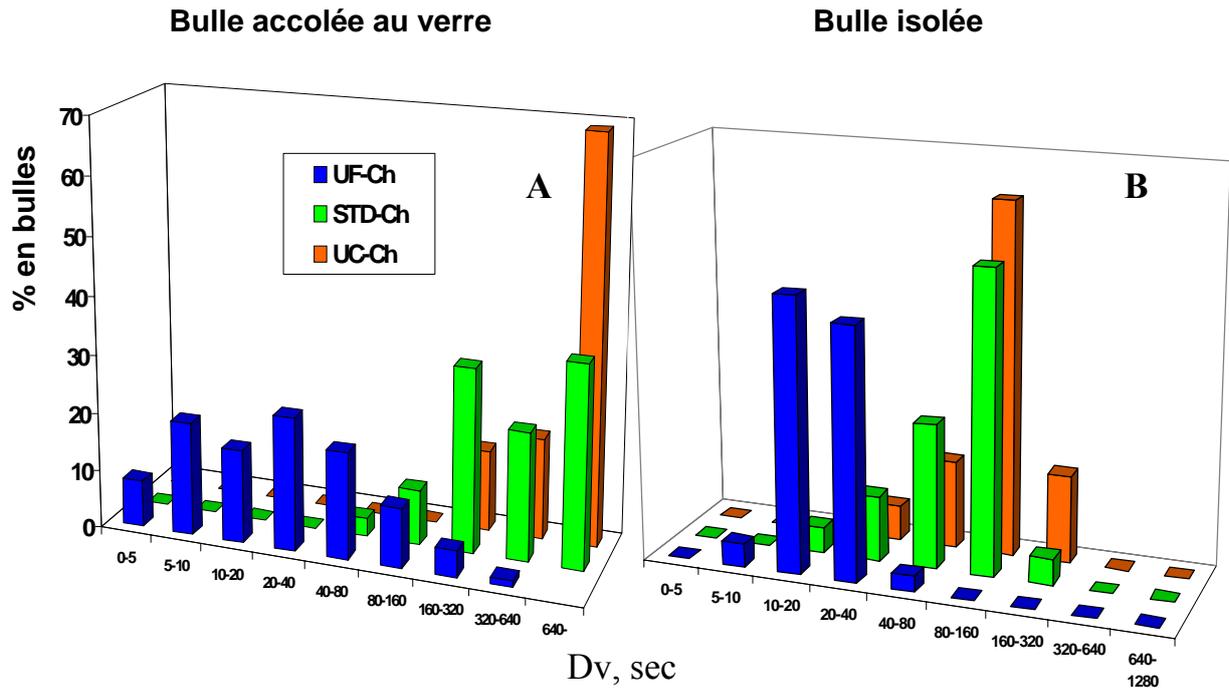


Figure 33c. Effet de l'accrolement des bulles sur leur durée de vie à la surface de champagne dégazé.

### II.3.4. Hétérogénéité

Pour chaque échantillon, nous avons défini un degré d'hétérogénéité ( $H_t$ ) de la distribution des  $D_v$ . L'hétérogénéité est définie par le rapport  $H_t$  : (II.28)

$$H_t = (N_c) / ((C\%) / 100) \quad (II.28)$$

Avec  $N_c$  le nombre de classes, et  $C\%$  le pourcentage en nombre de bulles dans la classe principale.

## II.4. Étendue de la collerette

Nous avons développé une méthode numérique basée sur le traitement d'image, pour évaluer et comparer les collerettes de bulles. Nous allons maintenant décrire la mise en place de cette méthode et les précautions à prendre avant de discuter les limites de cette technique.

### II.4.1. Formation et observation de la collerette

Les flûtes en crystal, de forme cylindrique (Marianna, LR Crystal, Lednické Rovne, Slovaquie) [Machet, *et al.*, 1993] (Fig. 34-A) sont lavées à l'eau chaude sans tensioactif par un lave-vaisselle à usage ménager (Zanussi, DW 474), alimenté exclusivement par de l'eau osmosée. Les bouteilles et les flûtes à champagne sont placées dans une pièce climatisée à  $20 \pm 1$  °C. Les flûtes sont retournées, et suspendues à des râteliers, pour sécher à l'abri de la

poussière pendant au moins 12h. Un volume de 100 mL environ de champagne effervescent thermostaté à 20 °C est versé manuellement par l'expérimentateur dans chaque verre. Lors du versement, le goulot de la bouteille est appuyé sur le bord du verre de façon à contrôler facilement le débit. Le niveau de remplissage du verre est ajusté en se référant à une graduation visible au travers des flûtes.

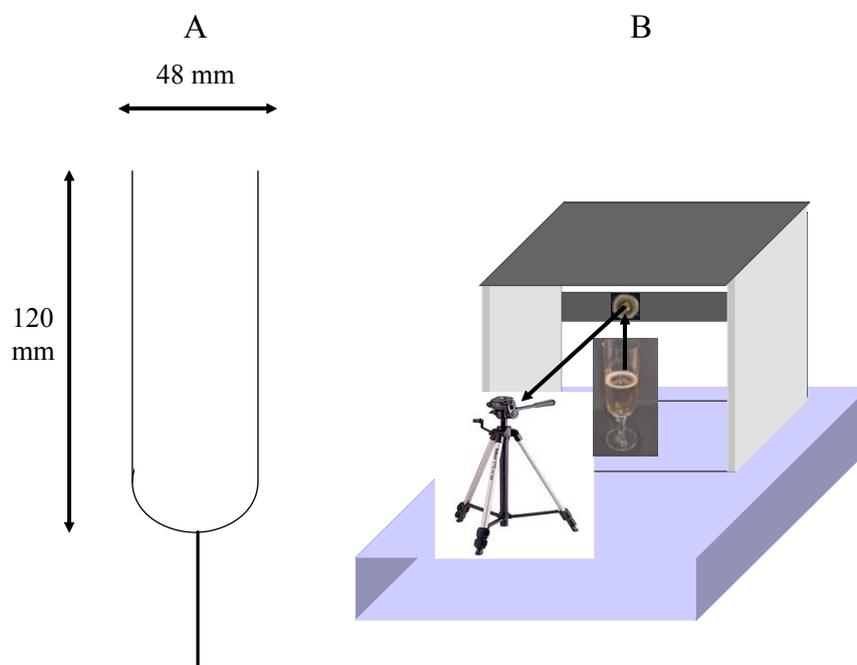


Figure 34. A) Géométrie et dimension des flûtes ; B) schéma du montage photographique utilisé pour photographier la collerette.

L'étendue de la collerette, est évaluée en prenant des photos à intervalle régulier pendant 30 min à partir du début du versement. Un miroir est placé au-dessus du verre, incliné à 45°, ce qui renvoie l'axe optique de l'objectif de l'appareil photographique au centre de l'interface du champagne (Fig 34 B). Ceci permet d'obtenir une photographie de la collerette vue de dessus formée à la surface du liquide. Les photographies ont été prises par un appareil photo numérique (HP 707, résolution de maximale de 5.1 Méga pixel, de zoom optique de 3×).

#### II.4.2. Définition de la fonction $r_c(t)$ : rapport collerette

Le rapport collerette  $r_c(t)$  est défini par un rapport d'aires :

$$r_c(t) = \frac{Aire(t)_{collerette}}{Aire_{verre}} \quad (II.29)$$

Avec  $Aire(t)_{collerette}$  l'aire de la collerette, et  $Aire_{verre}$  l'aire du verre, qui est constante (Fig. 35). A chaque instant, la collerette occupe une certaine aire de l'interface, le contour de la collerette est toujours collé aux bords du verre, et sa disparition se passe de l'intérieur vers l'extérieur du verre, souvent d'une manière symétrique.

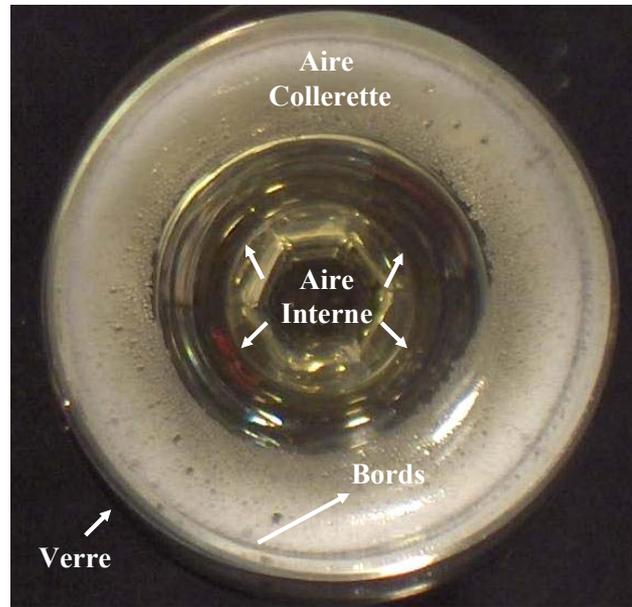


Figure 35. Collerette vue de dessus.

On peut remplacer l'aire de la collerette par une différence d'aires :

$$Aire(t)_{collerette} = Aire_{verre} - Aire(t)_{interne} \quad (II.30)$$

II.29 devient alors:

$$r_c(t) = 1 - \frac{Aire(t)_{interne}}{\pi R_{verre}^2} \quad (II.31)$$

### II.4.3. Protocole de mesure, traitement d'image, cas possibles

Juste après le versement, la surface est couverte en totalité par une couche de mousse épaisse de plusieurs bulles ( $Aire(t)_{collerette} = Aire_{verre} = \pi R_{verre}^2$  et  $Aire(t)_{interne} = 0$  dans ce cas  $r_c(t) = r_{c_{max}} = 1$ ). A partir d'un temps  $t_1$ , une région centrale commence à être dépourvue de bulles :  $r_c(t) < 1$ . Plusieurs cas peuvent survenir :

1)  $t_1$  est supérieur à la durée de l'observation,  $r_c(t) = 1$  pendant toute la durée de l'observation ;

2) pour  $t > t_1$ ,  $r_c(t)$  tend vers une valeur d'équilibre différente de zéro. On observe alors fréquemment que  $r_c(t)$  passe par une valeur minimale ( $r_{cmin}$ ), pour  $t = t_{min}$ , avant de tendre vers une valeur d'équilibre un peu plus élevée (Fig. 36) ;

3) pour  $t > t_1$ ,  $r_c(t)$  diminue régulièrement et atteint zéro pour un temps  $t_2$ .

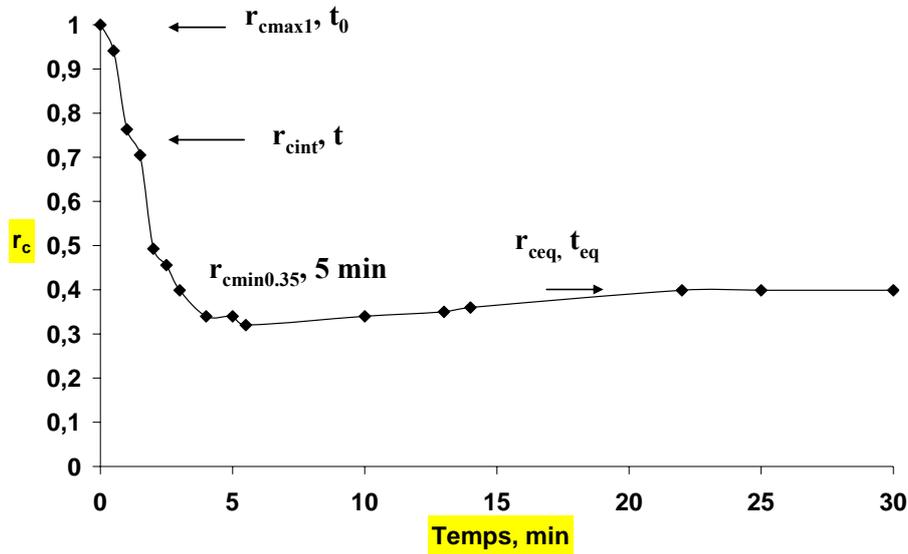


Figure 36. Evolution typique de la collerette d'un champagne expérimental STD au cours du temps.

Le traitement des images numériques a été effectué avec le logiciel ImageJ. L'image initiale, a été coupée afin de choisir la zone d'intérêt du traitement (Fig. 37-a). La limite externe de la collerette est délimitée par un cercle correspondant au bord du verre (48 mm). La limite interne de la collerette est délimitée, le plus fréquemment, par un cercle de rayon  $R_i$  ou par une ellipse d'axes  $a$ ,  $b$  (Fig. 37-c, 38-c).

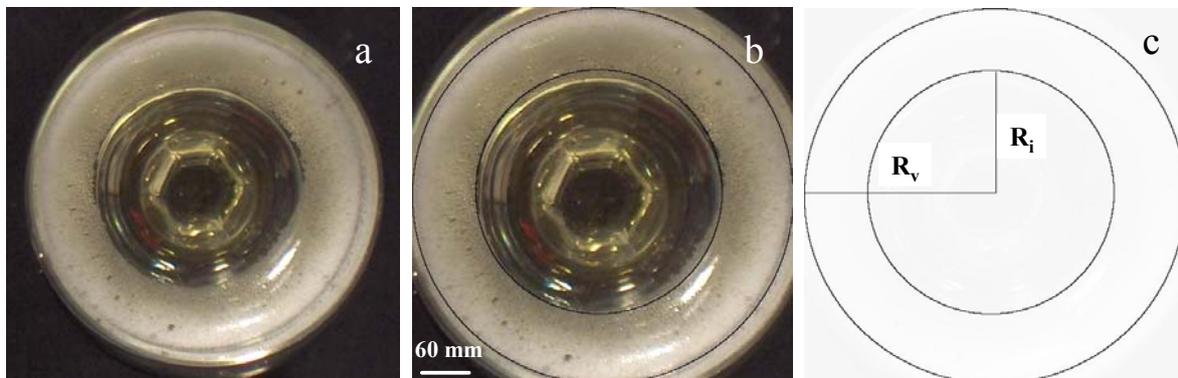


Figure 37. Traitement d'image à partir d'une photo de la collerette de forme circulaire. a) cliché de 0.7 Méga pixels sans traitement, b) photo recadrée avec une matérialisation des bords de la collerette, c) éléments de calcul de la fonction rapport collerette. Logiciel utilisé : ImageJ. La photo de l'interface a été prise 10 min après versement d'un champagne standard, cépage Chardonnay, tirage 2005.

Dans le cas où la limite interne de la collerette est assimilable à un cercle (Fig. 37), la fonction  $r_c(t)$  peut s'écrire :

$$r_c(t) = 1 - \frac{Aire(t)_{interne}}{\pi R_{verre}^2} = 1 - \left(\frac{R_i(t)}{R_v}\right)^2 \quad (II.32)$$

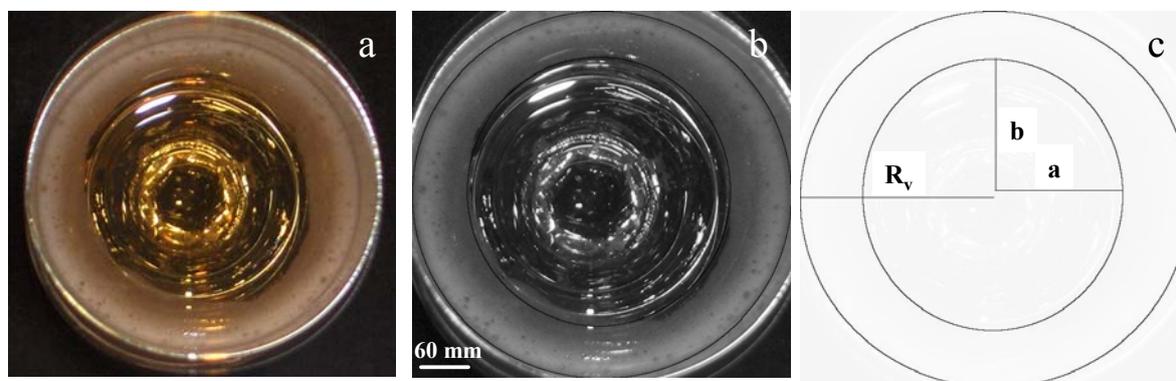


Figure 38. Traitement d'image à partir d'une photo de la collerette de forme elliptique. a) cliché de 0.7 Méga pixels sans traitement, b) photo recadrée avec une matérialisation des bords de la collerette, c) éléments de calcul de la fonction rapport collerette. Logiciel utilisé : ImageJ. La photo de l'interface a été prise 10 min après versement d'un champagne standard, cépage Chardonnay, tirage 2005.

Dans le cas où la limite interne de la collerette est assimilable à une ellipse (Fig. 38), la fonction  $r_c(t)$  s'écrit :

$$r_c(t) = 1 - \frac{Aire(t)_{interne}}{\pi R_{verre}^2} = 1 - \frac{a(t).b(t)}{R_v^2} \quad (II.33)$$

où  $a(t)$  et  $b(t)$  sont le petit et le grand axe de l'ellipse (Fig. 38). Il faut bien noter que le centre géométrique des deux contours qui délimitent la collerette n'est pas automatiquement le même.

Dans le cas où la forme interne n'est ni circulaire, ni elliptique, il faut faire une approximation en délimitant la partie interne afin d'arriver à s'approcher d'une forme plus au moins définie.

L'avantage de cette méthode, est qu'elle traite d'une manière directe, l'évolution de l'étendue de la collerette du champagne, durant toute la durée qui suit le versement dans le verre.

**Vitesse initiale et plateau.** La vitesse initiale (valeur absolue) de disparition de la collerette est un paramètre qui représente l'instabilité de celle-ci. Nous utiliserons donc l'inverse de la vitesse initiale pour caractériser la stabilité de la collerette au début de sa vie. Certaines cinétiques de variation de  $r_c$  mettent en évidence un plateau ou quasi-plateau. Le niveau du plateau est un paramètre clé de ces cinétiques. Vitesse initiale et / ou plateau pourront être

utilisés comme paramètres simples pour caractériser les cinétiques d'évolution de la collerette.

## **II.5. Mesures analytiques diverses**

Les concentrations en éthanol des vins ont été déterminées par le laboratoire d'œnologie du CIVC. Les acides sont préalablement neutralisés par de la calcite. L'éthanol est entraîné par la vapeur d'eau. La masse volumique du distillat est ensuite mesurée. La concentration volumique en éthanol du vin peut alors être déterminée d'après des tables [O.I.V, 1990].

Avant chaque mesure (optique, vie de bulle et collerette) la teneur en éthanol a été contrôlée par la mesure de l'indice de réfraction de l'échantillon avec un réfractomètre d'une précision de  $10^{-5}$  (Refractometer, DUR-W2, SCHMIDT + HAENSCH, GmbH & Co.).

Les masses volumiques des liquides,  $\rho$ , ont été déterminées à l'aide d'un densimètre à diapason PAAR, à la température de  $20,0 \pm 0,1^\circ$ .

Les mesures de pH ont été effectuées à  $20 \pm 1^\circ$  C (pH meter model 15, Denver Instrument).



### **III RESULTATS ET DISCUSSIONS**



### **III. RESULTATS ET DISCUSSIONS**

#### **III.1. Relations entre la structure de la couche d'adsorption, la durée de vie des bulles et la stabilité de la collerette de champagnes commerciaux**

La physique des mousses, comme des résultats obtenus antérieurement [Péron, *et al.*, 2001] avec des champagnes expérimentaux, indiquent qu'il existe des relations fortes entre la structure de la couche d'adsorption, la stabilité des bulles et l'étendue de la collerette. On s'attend donc à retrouver des relations de ce type à partir de champagnes commerciaux variés. C'est ce que cette analyse s'efforce de préciser à partir de 15 bouteilles de champagnes commerciaux sélectionnés sans critères particuliers.

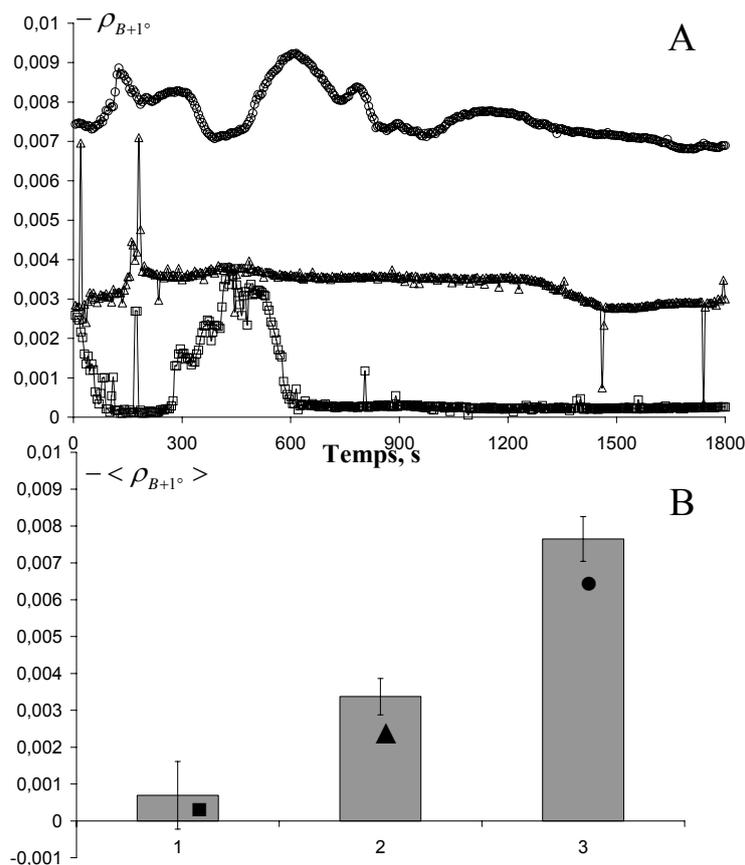
Nous allons d'abord présenter les résultats aux différentes échelles : couches d'adsorption (échelle nanométrique), durée de vies des bulles (échelle du micron et du millimètre) et finalement étendue de la collerette (échelle centimétrique). Nous nous efforcerons ensuite de préciser si ces observations sont corrélées entre elles.

Avant d'ouvrir les bouteilles, nous avons effectué un bercement dans toutes les directions durant une minute afin d'homogénéiser le champagne (§ II.1.2.1.4, p 43). Immédiatement après ouverture, nous avons déterminé deux fois l'étendue et la stabilité de la collerette. 24 heures plus tard nous avons évalué deux fois les propriétés ellipsométriques de la couche d'adsorption formée après versement dans une boîte de Petri. Enfin après deux semaines de dégazage spontané à 5 - 7 °C puis réchauffement à 20°C, nous avons déterminé la durée de vie de bulles d'air formées à la surface de ces champagnes.

##### **III.1.1. Propriétés de surface de champagnes commerciaux**

###### **III.1.1.1. Formation de la couche d'adsorption**

Un échantillon est versé dans une boîte de Petri de 20 mL sous le faisceau laser de l'ellipsomètre à l'instant  $t = 0$  pour mesurer l'ellipticité  $\rho_{B+1}^\circ$ . En raison de notre intérêt pour la stabilité de la collerette, la durée de ces analyses a été fixée à 30 min (Fig. 39).



**Figure 39. Propriétés de surface de champagnes commerciaux. A) Cinétiques d'ellipticité de trois champagnes commerciaux. B) Moyennes et écarts types des 361 valeurs d'ellipticité de chacune de ces cinétiques.**

Nous avons effectué en double les mesures d'ellipticité pour chaque bouteille. Les mesures seront identifiées comme ayant été effectuées sur le premier ou le second versement. Nous allons présenter les résultats des propriétés de surface de deux façons. La première sous forme de cinétique d'adsorption (Fig. 39-A), et la deuxième sous forme d'histogrammes des valeurs moyennes et de l'écart type des ellipticités obtenues pendant trente minutes (361 valeurs, une acquisition toutes les 5 sec) (Fig. 39-B). La cinétique est l'information primaire résultant de l'adsorption des macromolécules, de la formation de domaines et de la mobilité de ces structures à l'interface. Par contre, la valeur moyenne de l'ellipticité durant 30 min, donne une approximation sur la couche d'adsorption après quinze min de versement, qui est encore une approximation brute de la teneur en macromolécules de la couche d'adsorption durant les 30 min de l'expérience. L'écart type renseigne sur les fluctuations du signal pendant la durée de l'acquisition. Cette approximation pourra être tempérée par les analyses détaillées de la cinétique et les images de BAM de la couche d'adsorption formée à l'interface. L'intérêt de cette simplification sera justifié ultérieurement.

A titre d'exemple, trois cinétiques d'adsorption du premier versement et les moyennes des acquisitions sont présentées figure 39. Les valeurs moyennes des cinétiques d'adsorption des deux versements des quinze échantillons sont présentées dans les figures 40-A et B.

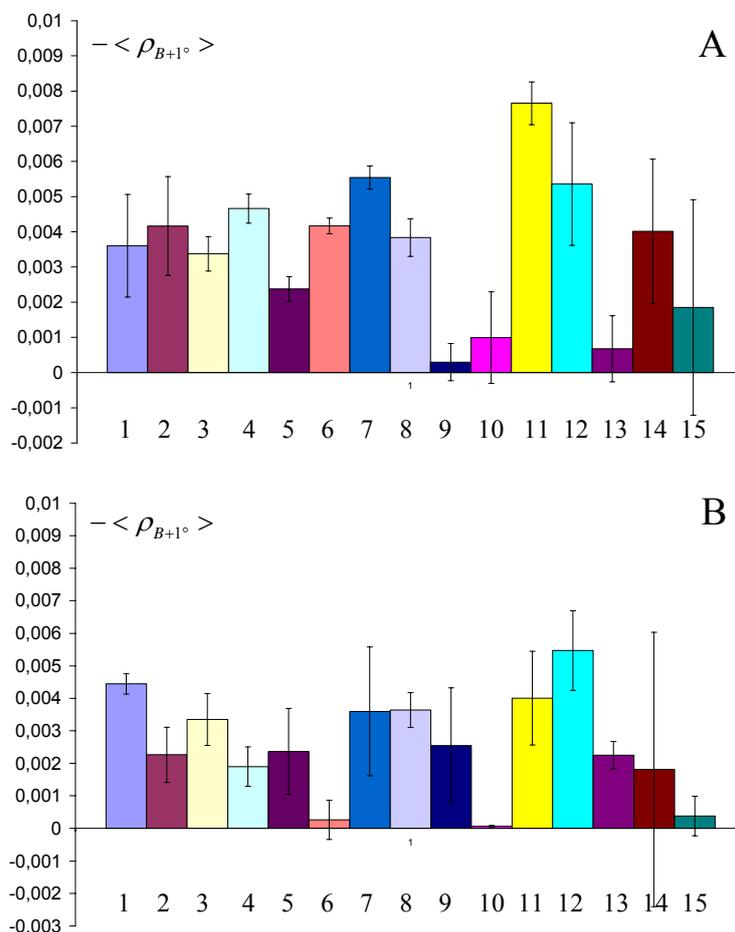


Figure 40. Moyennes et écarts-types des cinétiques d'ellipticité mesurées à l'interface de quinze bouteilles de champagnes commerciales A) Premier versement B) Deuxième versement.

Ces résultats mettent en évidence une grande variabilité entre les champagnes, les ellipticités des quinze bouteilles varient de  $\sim 0$  jusqu'à  $\sim 6 \times 10^{-3}$ , ainsi que des fluctuations également variables du signal ellipsométrique traduites par des écarts types assez faibles pour certains échantillons (4, 5 ou 8 pour le premier versement) et (1, 10 et 13 pour le deuxième versement) très importants pour d'autres (12, 14 ou 15 pour le premier versement) et (7, 11 ou 14 pour le deuxième versement) (Fig. 40-A et B).

Une comparaison des propriétés de surface mesurées au 1<sup>er</sup> et au 2<sup>ème</sup> versement a été effectuée en représentant les valeurs moyennes et les écarts-type du 2<sup>ème</sup> versement en fonction de celles du 1<sup>er</sup> (Fig. 41). Parmi les quinze points, neuf seulement touchent la bissectrice du repère (1, 3, 5, 7, 8, 10, 12, 14 et 15). Les six autres sont répartis en deux

groupes, un où les ellipticités moyennes du deuxième versement l'emportent (9 et 13) et l'autre où celles du premier versement sont plus importantes (2, 4, 6, et 11). En conclusion, la reproductibilité entre versements ne semble pas toujours très bonne (Fig. 41). Compte tenu de

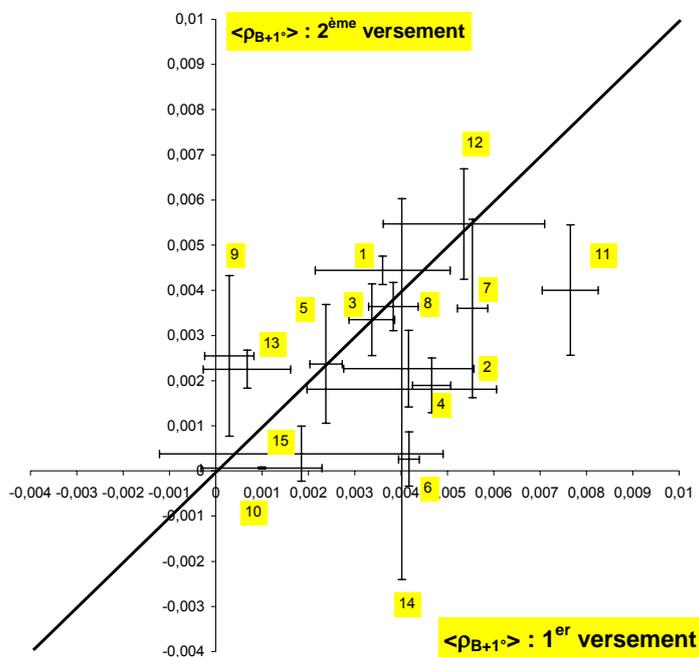


Figure 41. Relations entre les moyennes et écarts-types des cinétiques d'ellipticité des deux versements.

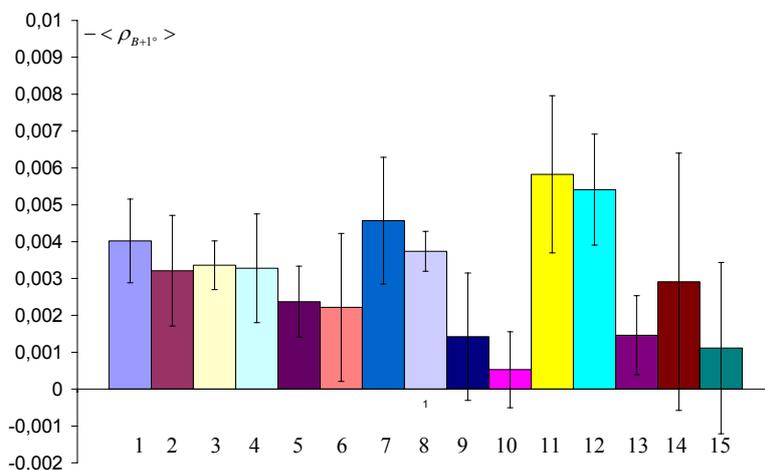


Figure 42. Moyennes et écart-types des cinétiques d'ellipticité des deux versements (moyennes des valeurs de la Fig. 40).

Cette variabilité, nous avons utilisé la totalité des cinétiques des deux versements pour caractériser chaque échantillon (Fig. 42). Il est donc vraisemblable que l'ellipticité des couches d'adsorption des champagnes commerciaux fluctue sur des échelles d'espace et de

temps qui dépassent celles de notre dispositif de mesure (1mm pour le faisceau de l'ellipsomètre et 30 min pour la durée de l'acquisition). Il serait donc nécessaire de poursuivre l'analyse de la variabilité du signal pour préciser comment les échantillons peuvent être caractérisés de façon reproductible par analyse de leur ellipticité.

### III.1.1.2. Structure 2-D de la couche d'adsorption

L'observation des quinze échantillons au BAM a été effectuée en procédant de la même façon que pour les expériences d'ellipsométrie. Un volume de 20 mL de l'échantillon est versé au temps  $t = 0$  dans une boîte de Petri. Le faisceau laser incident est braqué au centre de la surface dès cet instant.

Les images observées à l'interface champagne / air varient au cours du temps (cinétique d'adsorption) et selon les échantillons. Elles peuvent aller d'un niveau de gris faible (gris foncé) assez homogène à un niveau de gris plus élevé présentant de nombreuses hétérogénéités (domaines et particules). Nous présentons successivement une analyse des images observées 15 min après versement puis une analyse des cinétiques des quinze échantillons.

**Structure des images 15 min après versement.** Les quinze échantillons mettent en évidence des différences importantes et des passages progressifs entre les différents types de structures (Fig. 43) : champs foncé assez homogène, petites particules dispersées, particules structurées... Dans le cadre de ce travail, nous n'avons pas vérifié si certaines zones très brillantes saturaient ou non la caméra, ce qui peut leur donner une apparence sans rapport avec leur taille réelle.

Comme dans le cas des données d'ellipsométrie, les images ont été caractérisées par une valeur moyenne et par l'écart type des niveaux de gris des pixels. Dans la Fig. 43, les clichés ont été classés dans l'ordre des écarts type décroissants, c'est à dire de la couche d'adsorption la plus hétérogène vers la couche la plus homogène. Nous avons noté sur chaque image le niveau de gris moyen et l'écart type correspondant. L'observation des clichés fait ressortir des tailles et des formes de domaines variées : grands domaines hétérogènes de plus de 500  $\mu\text{m}$  (cliché 11) de phase moyennement condensée ; domaines majoritairement de phase condensée de 100-200  $\mu\text{m}$  (clichés 2, 3, 10) ; domaines de phase plus ou moins condensée de 10-30  $\mu\text{m}$  (clichés 1, 4 et 5) ; particules claires de 5 - 10  $\mu\text{m}$  (clichés 7, 8, 12 et 14) ; peu ou pas de particules, fond sombre, vraisemblablement peu ou pas de couche d'adsorption (clichés 9, 13 et 15).

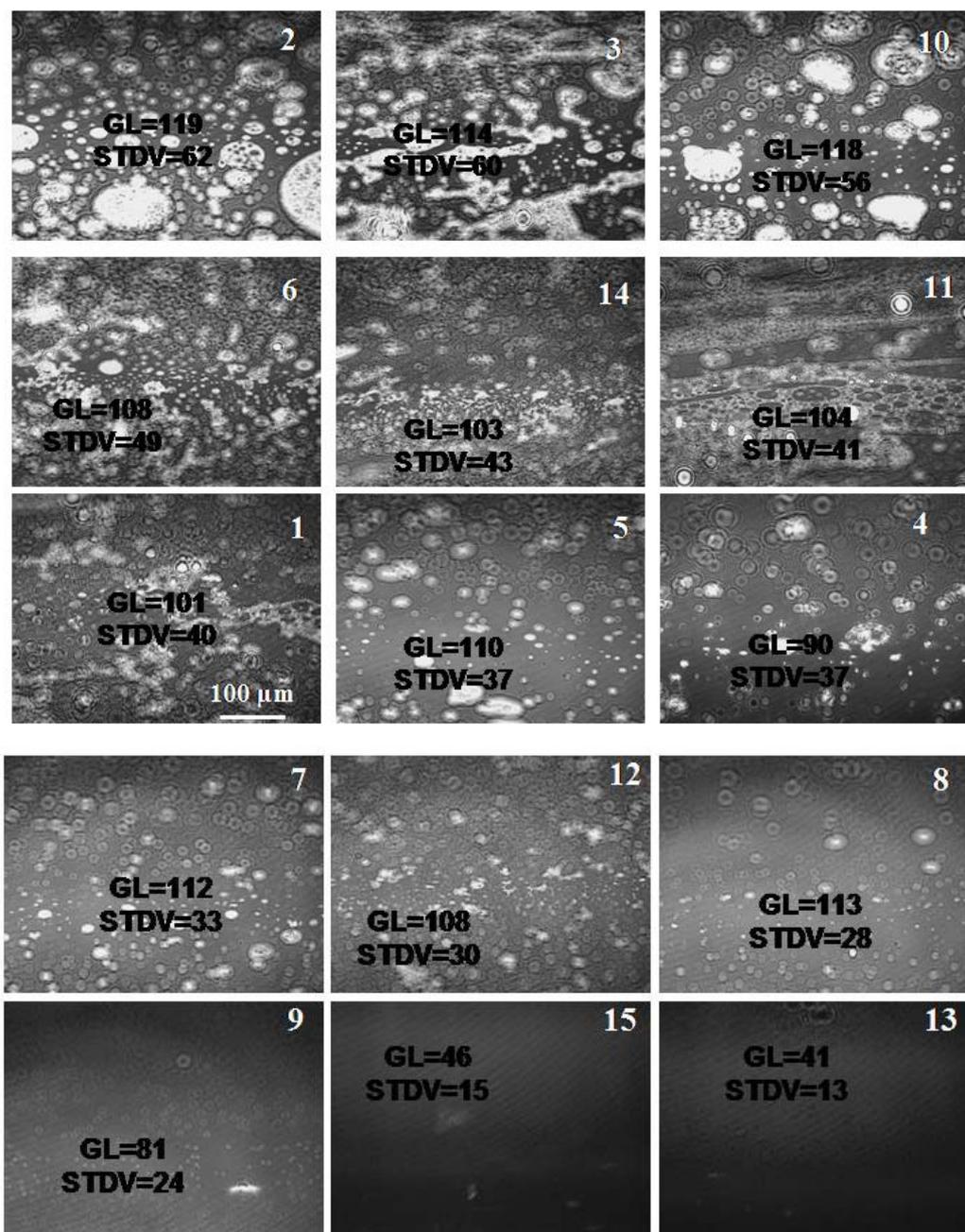


Figure 43. Images de BAM des couches d'adsorption formées à la surface des champagnes commerciaux. Classement par ordre d'écart-type décroissant. Images prises 15 min après versement. Echelle des images: 480 × 640 μm.

**Evolution au cours du temps de la structure 2-D de l'interface.** Nous présentons, à titre d'exemple, les séries d'images saisies à des intervalles réguliers pendant les 30 premières minutes de mise en place de la couche d'adsorption des échantillons 2 et 10 (Fig. 44 A et B). L'échantillon 2 présente des structures relativement homogènes au cours du temps avec des grands domaines circulaires ou allongés de phase condensée hétérogène dont certains dépassent 500 μm. L'échantillon 10, par contre, présente des clichés plus hétérogènes :

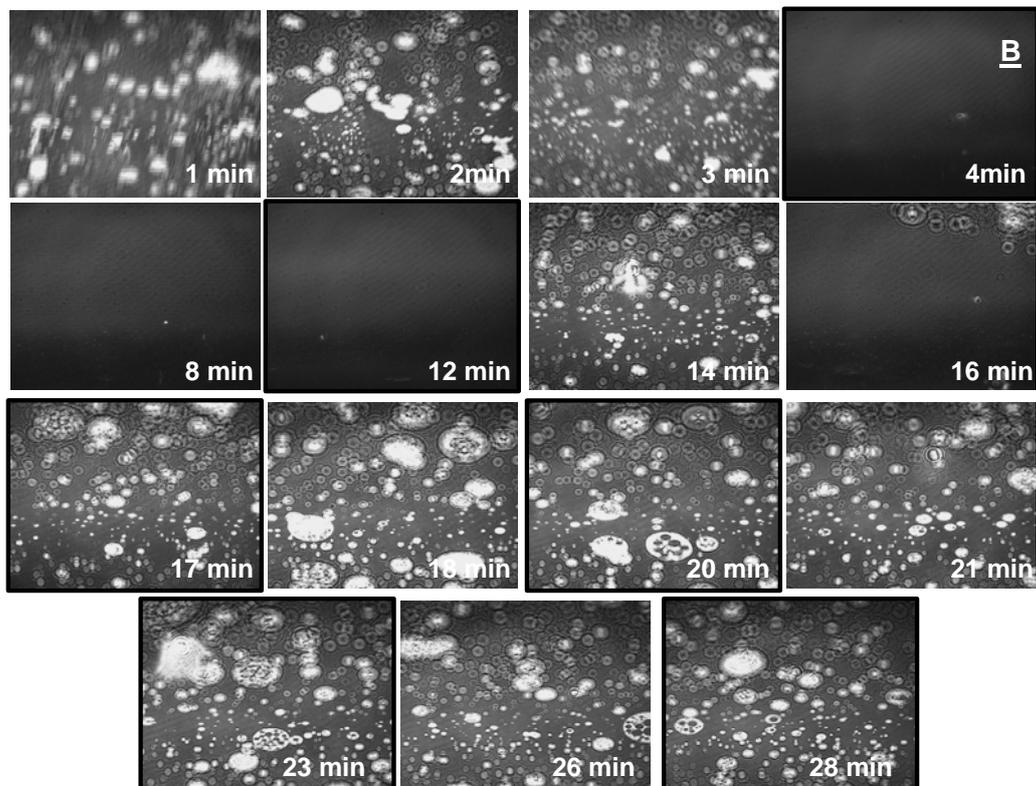
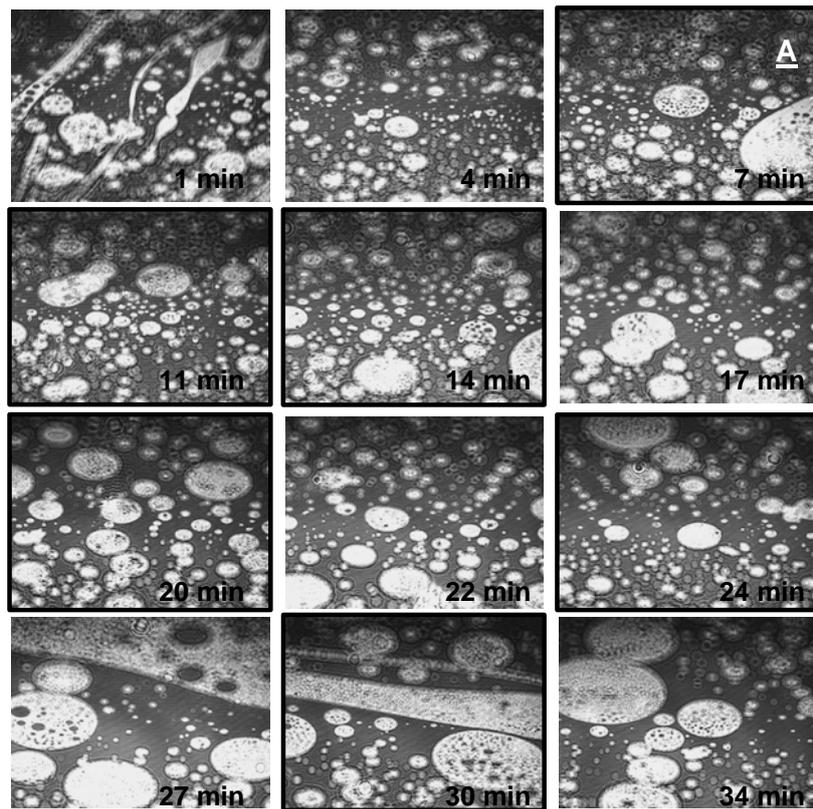
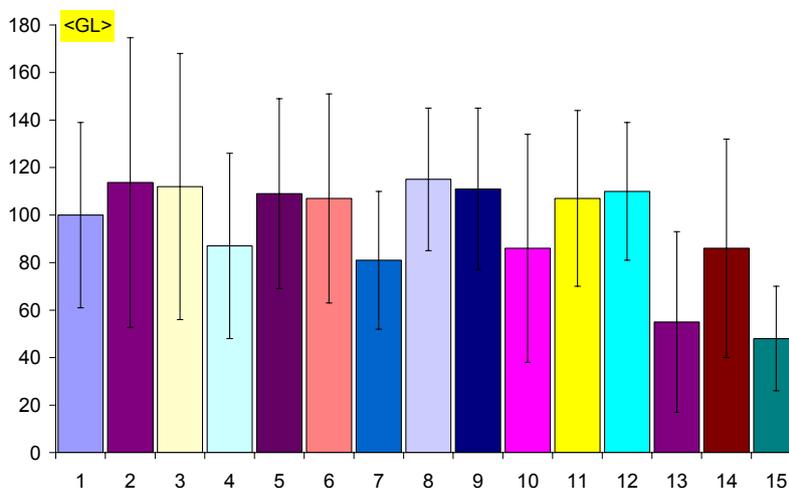


Figure 44. Evolution en fonction du temps de la structure des couches d'adsorption de deux bouteilles commerciales A) échantillon 2 et B) échantillon 10. Echelle des images:  $480 \times 640 \mu\text{m}$ .

Certains présentent peu ou pas de couche d'adsorption (à 4, 8, 12 et 16 min), les autres ont des particules et des domaines hétérogènes allant de 5 à 100  $\mu\text{m}$ . Dans ce deuxième échantillon, on a la démonstration expérimentale d'un grand niveau d'hétérogénéité de la couche d'adsorption avec vraisemblablement des domaines millimétriques avec peu ou pas de couche d'adsorption. Sans préjuger de leur nature exacte, ces structures seront identifiées comme des « trous » dans la couche d'adsorption. Dans le cas de l'échantillon 2, la présence des « trous » n'a pas été détectée.

L'analyse de la morphologie 2-D des couches d'adsorption des 15 échantillons met donc en évidence des hétérogénéités allant de l'échelle du micron à celle du mm, voire plus. Nous ne sommes pas en mesure, dans l'immédiat, de présenter une analyse fine de ces morphologies. Nous nous limiterons, dans un premier temps à donner une évaluation moyenne de ces morphologies, fondée sur l'analyse des niveaux de gris des pixels (moyenne et écart type, pour chaque échantillon de l'ensemble des pixels de six clichés espacés d'environ 5 min) (Fig. 45). Les valeurs importantes de l'écart type mettent en avant l'hétérogénéité de la surface des échantillons à l'échelle micrométrique. Par ailleurs, il ne semble pas exister de corrélation simple entre ces niveaux de gris moyens et l'ellipticité mesurée précédemment. Ce point sera précisé plus loin (§ III.1.4).



**Figure 45.** Niveau de gris moyen et écart-type calculés sur six images obtenues durant les 30 min du suivi de la formation de la couche d'adsorption des quinze échantillons. L'écart entre deux images est d'environ 5 min.

Une des limites actuelles des analyses des clichés de BAM est liée à la non linéarité entre les niveaux de gris (saturations) et la réflectance des objets présents à la surface. Par ailleurs, le calcul de la moyenne et de l'écart type ne renseigne pas sur la taille des domaines ou des « trous ».

### III.1.2. Durée de vie des bulles

Dans ce paragraphe, nous passons à une échelle plus élevée que la couche d'adsorption, c'est la bulle, séparée de l'air par un film fluide (ou liquide) limité lui-même par deux couches d'adsorption.

Les bulles d'air formées à l'extrémité d'un capillaire en verre parviennent, après détachement et ascension, à la surface du champagne dégazé où elles s'accrochent au verre. Leur taille évaluée par comparaison visuelle avec une échelle graduée est de l'ordre de 0,5 mm. Compte tenu des durées de vie mesurées, les histogrammes de leurs fréquences sont représentés avec une échelle logarithmique (Fig. 46).

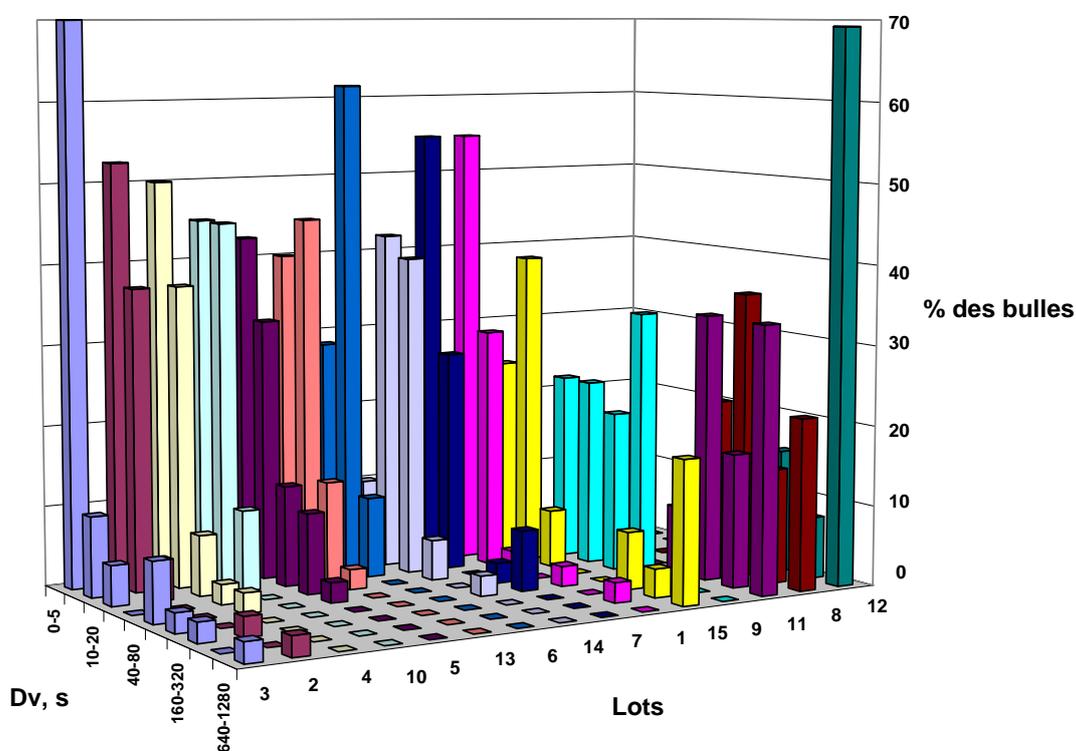


Figure 46. Histogramme des durées de vie des bulles à l'interface des champagnes commerciaux dégazés.

#### III.1.2.1. Classement des échantillons

Les échantillons ont été classés d'abord par la classe la plus représentée (de la  $D_v$  la plus courte à la  $D_v$  la plus longue) puis en fonction du nombre de classes présentes.

#### III.1.2.2. Hétérogénéité

Certains échantillons présentent des histogrammes à un seul mode : 2, 3 ou 4 par exemple. D'autres semblent présenter clairement deux modes : 11 et 15 par exemple. Pour tenir compte de

ces phénomènes, nous proposons de caractériser les populations de durée de vie des bulles de chaque échantillon par un indice d'hétérogénéité (§ II.3.4). A titre d'exemple nous déterminons l'indice de l'échantillon n° 3 qui présente sept classes différentes incluant le pic principal. La classe principale comprend 70% des bulles pour une durée de vie comprise entre 0 et 5 secondes. Dans ce cas, le degré de l'hétérogénéité est égal à :  $Ht = 7 / (70\%) / 100 = 10$ .

Les niveaux d'hétérogénéité de tous les échantillons sont présentés dans la Fig. 47.

Cet indice semble donner une bonne indication de l'hétérogénéité des populations puisqu'il est de 4 à 5 pour les échantillons 6 et 12 très homogènes et de 14 à 15 pour les échantillons bimodaux 11 et 15.

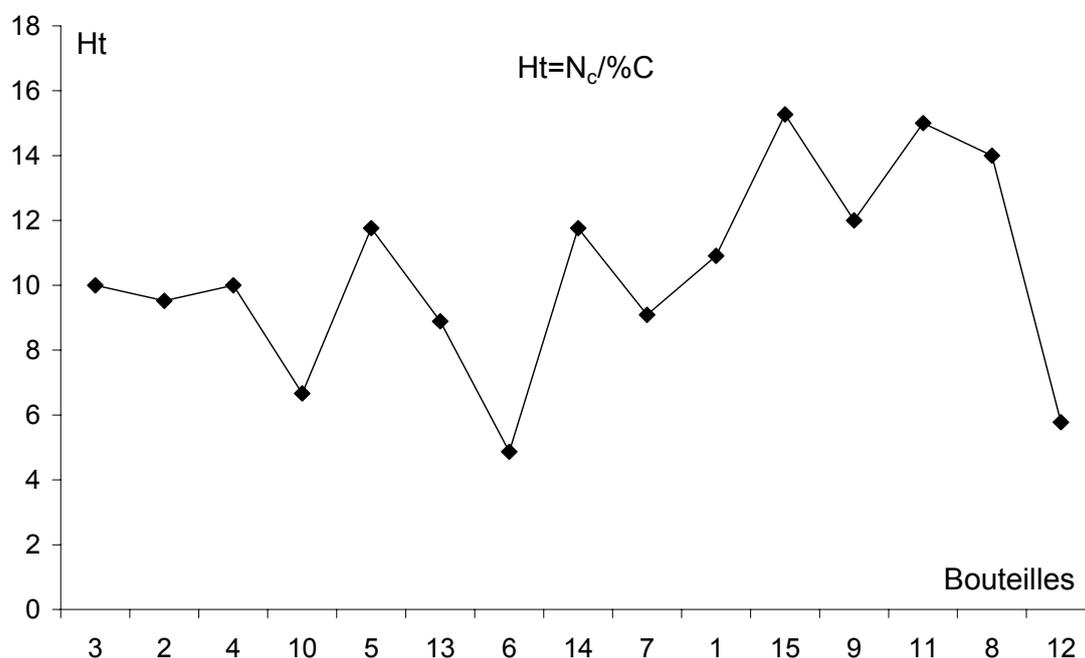


Figure 47. Hétérogénéité des durées de vie des bulles des champagnes commerciaux (Ht) où  $N_c$  est le nombre de classes et %C le pourcentage de bulles dans la classe principale.

### III.1.3. Etendue de la collerette

Nous allons présenter maintenant les résultats à l'échelle de la collerette du champagne (échelle centimétrique) qui est l'échelle la plus élevée dans notre étude. Pour cela, nous avons appliqué l'approche numérique développée pour ce travail (§ II.4.2). Toutes les bouteilles de champagne ont été bercées pendant une minute dans toutes les directions, afin de réduire les effets possibles de l'adsorption sur le verre. Les bouteilles ont été laissées au repos 18 heures à température ambiante avant ouverture. Deux versements de champagne de 90 mL chacun ont été effectués. Entre les deux versements, les bouteilles étaient fermées

hermétiquement. Pour chaque versement, on a photographié la flûte de côté juste après versement puis en fin de mesure afin d'évaluer l'effervescence en comptant le nombre de bulles dans le volume. Ce protocole expérimental a été appliqué sur les deux versements, pour les quinze bouteilles commerciales.

Après avoir rappelé les conditions de mesure de l'étendue de la collerette ( $r_c$  = rapport collerette), nous présenterons les résultats cinétiques obtenus au premier puis au second versement avant d'analyser les cinétiques.

### **III.1.3.1. Conditions de mesure**

Les trains de bulles comptés sur les photos des verres sont compris entre un et dix. Nous n'avons pas observé un changement du nombre des trains de bulles entre l'instant initial du versement et la fin de l'expérience. Le nombre des bulles comptées a été estimé entre 6 et 200 bulles. Nous n'avons observé aucune corrélation entre ces comptages et l'étendue de la collerette. Le rapport collerette,  $r_c$ , (§ II.4.2) a été mesuré à partir de clichés pris toutes les vingt sec dans le cas des champagnes commerciaux.

### **III.1.3.2. Premier versement**

Toutes les cinétiques présentent un point commun, à  $t=0$  où tous les champagnes présentent une mousse tridimensionnelle. Les échantillons commerciaux se différencient durant l'effondrement de leur collerette, entre 20 et 100 secondes. La fonction  $r_c(t)$  tend vite vers zéro (plus de collerette) pour les échantillons 4, 5, 8, 9 et 13. Par contre, le rapport collerette n'atteint pas zéro pendant la durée de l'analyse pour l'échantillon 7. La pente à l'origine est assez élevée dans ces cas, indiquant une faible stabilité de la collerette.

### **III.1.3.3. Deuxième versement**

Nous avons observé une baisse significative du nombre des trains de bulles dans les verres du deuxième versement : 2,4 contre 6,5 en moyenne au premier versement (Fig. 48-C et 49-C). Comme au premier versement, on n'observe pas de corrélation entre stabilité de la collerette (vitesse initiale de disparition) et nombre de trains de bulles.

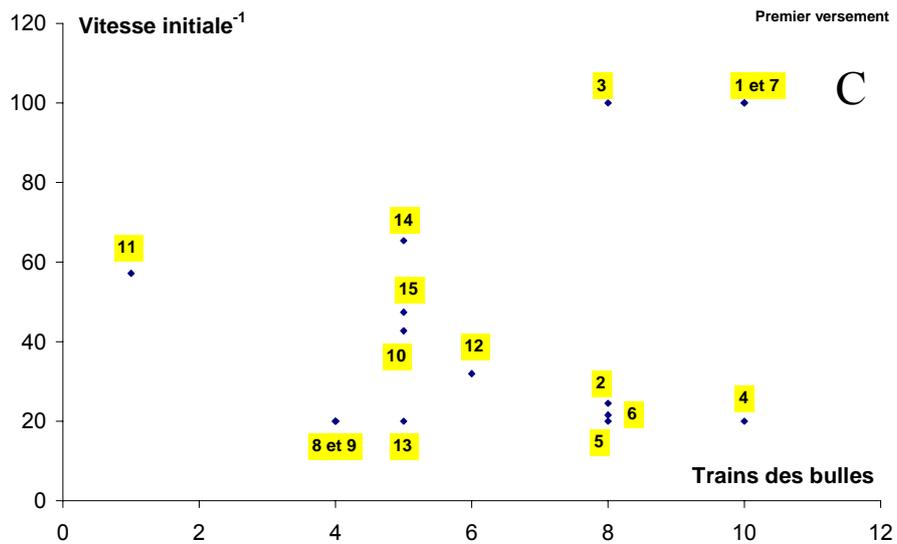
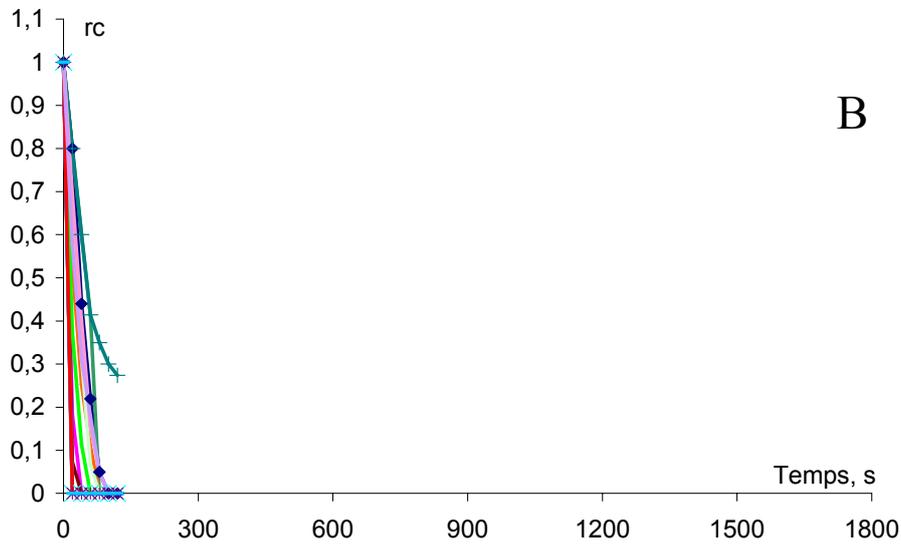
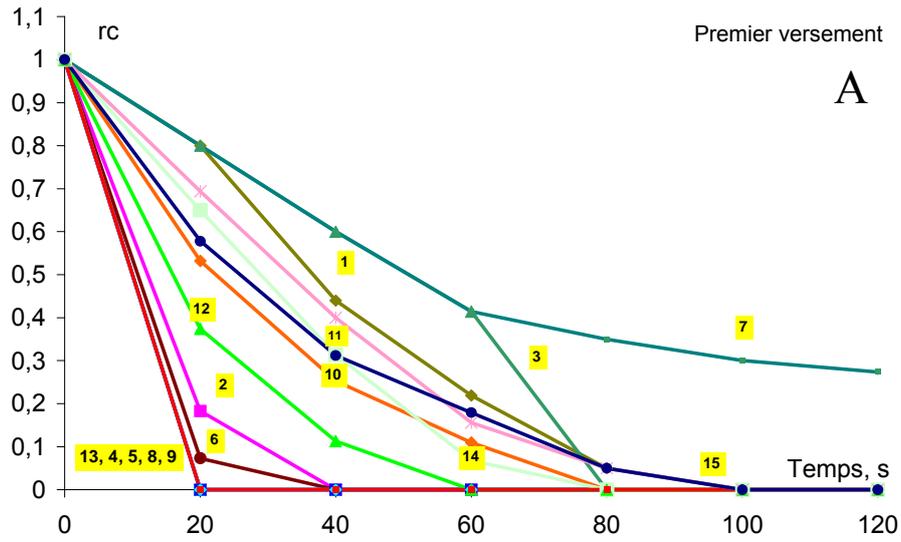


Figure 48. Rapport collerette du premier versement. A) échelle de temps de 2 min B) échelle de 30 min et C) Inverse de la vitesse de disparition initiale de la collerette en fonction du nombre de trains de bulles.

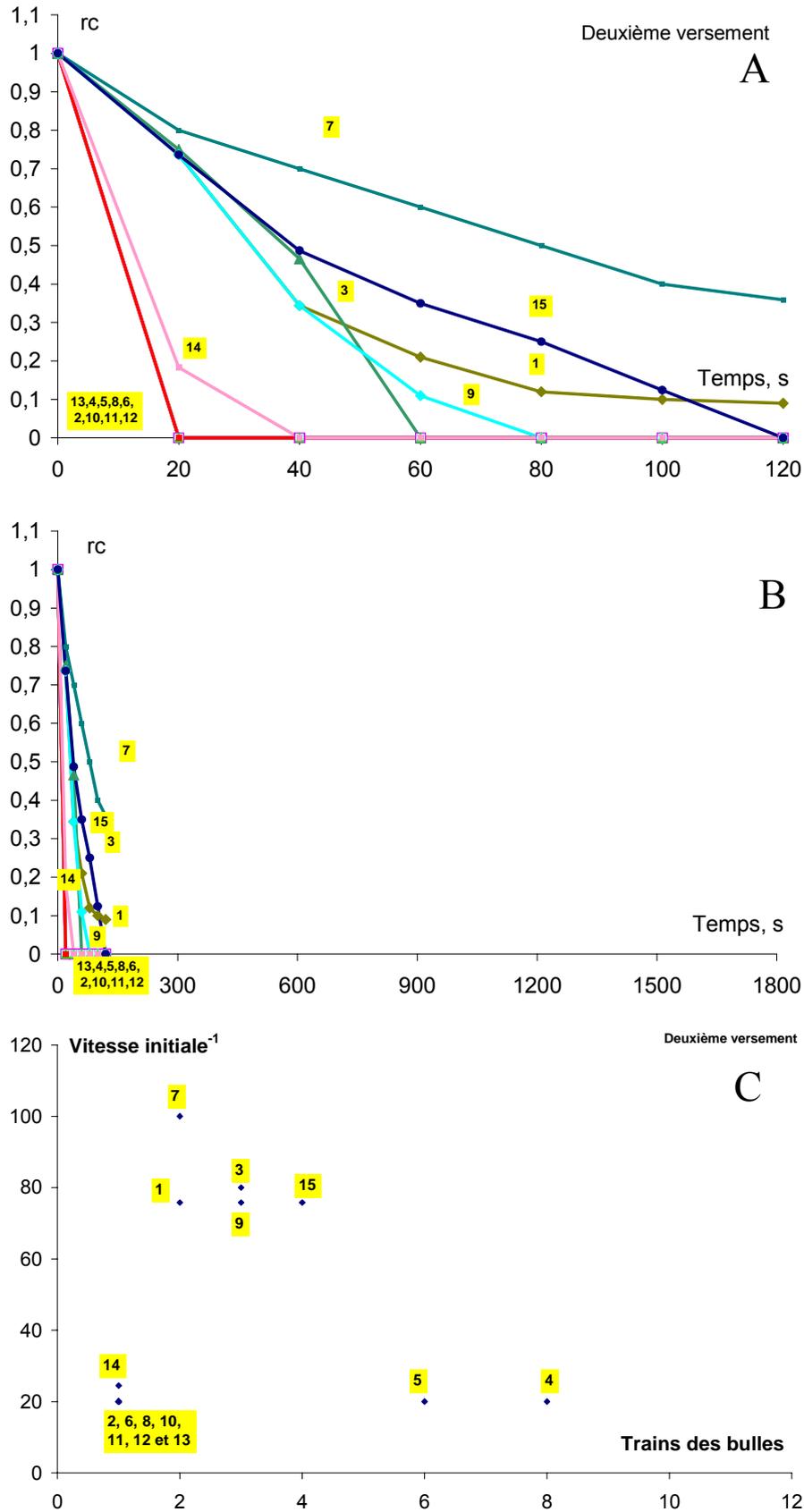


Figure 49. Rapport collerette du deuxième versement. A) échelle de temps de 2 min et B) échelle de 30 min et C) Inverse de la vitesse de disparition initiale de la collerette en fonction du nombre de trains de bulles.

### III.1.3.4. Analyse des cinétiques de la collerette

Les vitesses initiales de disparition de la collerette aux 1<sup>er</sup> et 2<sup>ème</sup> versements (Fig. 50) ne sont pas ou seulement peu corrélées entre elles (Fig. 51). Comme nous n'avons par ailleurs pas observé de corrélation entre le nombre de train de bulles et la vitesse initiale de disparition de la collerette, il est vraisemblable que cette absence de corrélation significative n'est pas liée à une variation du nombre de sites de nucléation et par conséquent pas à une différence des paramètres de l'effervescence. Il est possible que ce manque de corrélation soit en rapport avec la variabilité des propriétés de surface mises en évidence entre versements d'une même bouteille (§ III.1.1.1, pp 71-75).

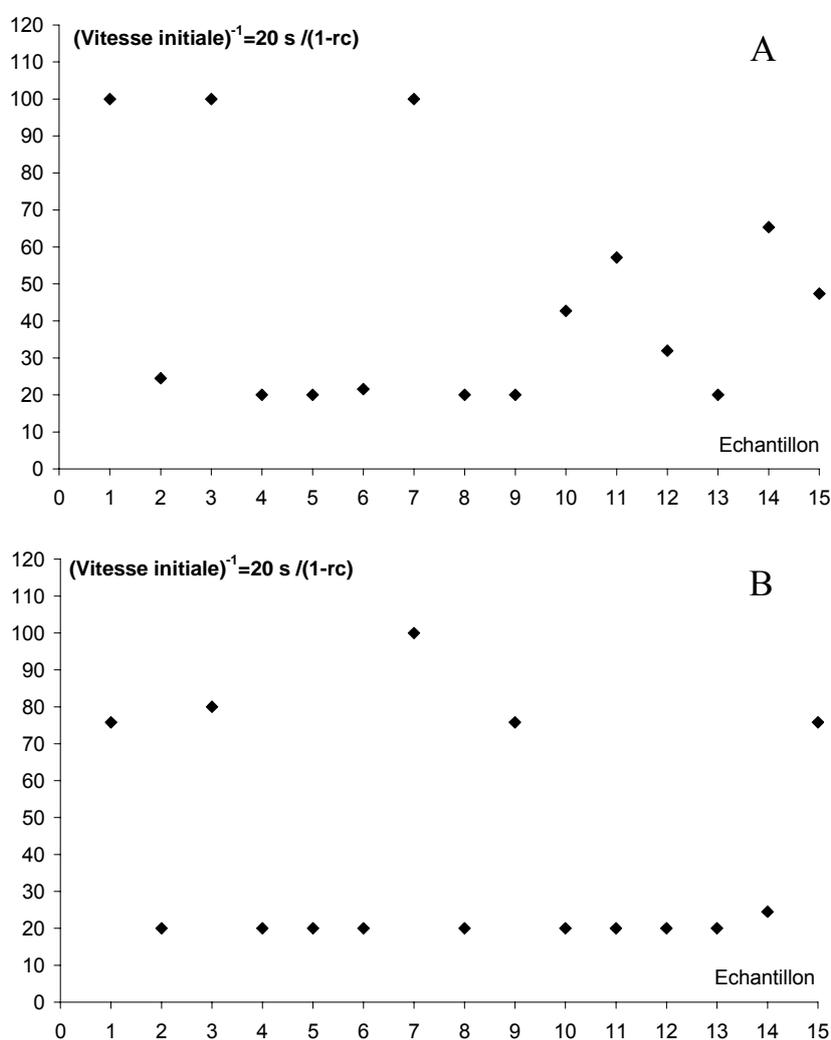


Figure 50. Vitesse de disparition de la collerette. A) au premier versement et B) au deuxième versement.

L'ensemble des résultats obtenus à partir des champagnes commerciaux est surprenant par le manque de reproductibilité entre prélèvements, autant pour les propriétés mesurées au

BAM ou par ellipsométrie que pour la stabilité de la collerette. Ils demanderont à être confirmés, en particulier par une recherche des conditions permettant d'obtenir des mesures reproductibles à partir d'une même bouteille ou dans un même lot de champagne.

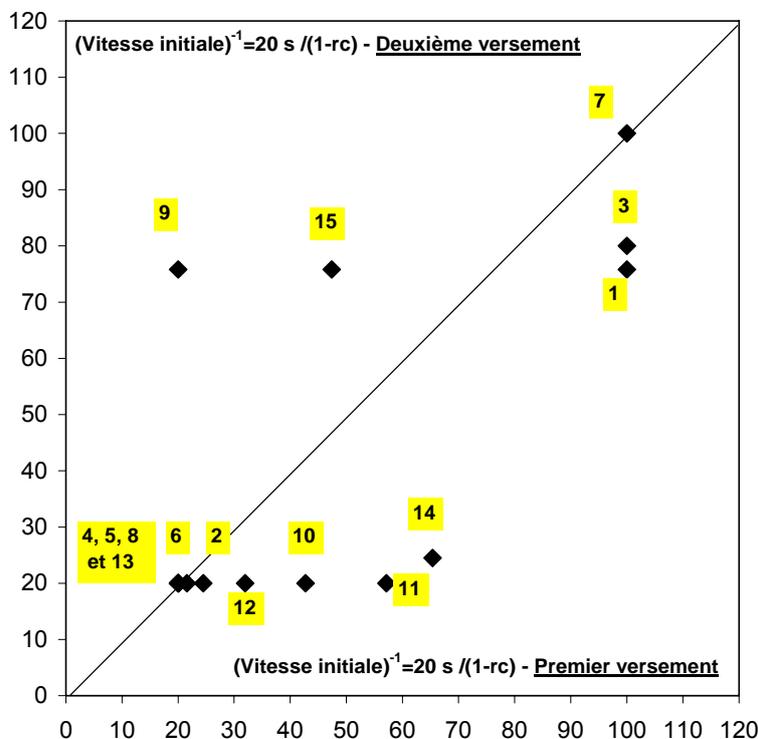


Figure 51. Relation entre la stabilité de la collerette au premier et au deuxième versement.

### III.1.4. Corrélations entre échelles de mesure, pour les champagnes commerciaux

Pour avancer dans l'analyse des relations entre les échelles de mesure, nous allons présenter les corrélations entre les propriétés de surface, la durée de vie des bulles et la stabilité de la collerette.

#### III.1.4.1. Relation entre ellipticité et niveau de gris

Les données moyennes les plus représentatives des échantillons en ellipsométrie (Fig. 42) et en BAM (Fig. 46) ont été représentées l'une en fonction de l'autre (Fig. 52). Les données d'ellipsométrie semblent mieux discriminer les échantillons que le BAM, c'est ce qui ressort globalement de la figure 52. Il est surprenant qu'aucune corrélation nette n'apparaisse alors que les deux techniques donnent accès aux mêmes grandeurs physiques. N'oublions cependant pas que le BAM est beaucoup moins quantitatif que l'ellipsométrie. De plus, nous

avons noté des hétérogénéités des couches d'adsorption à des échelles vraisemblablement du mm ou du cm. Ceci pose après coup une question d'échantillonnage des mesures par rapport à l'hétérogénéité de la couche d'adsorption et pourrait être une des raisons de la faible corrélation observée.

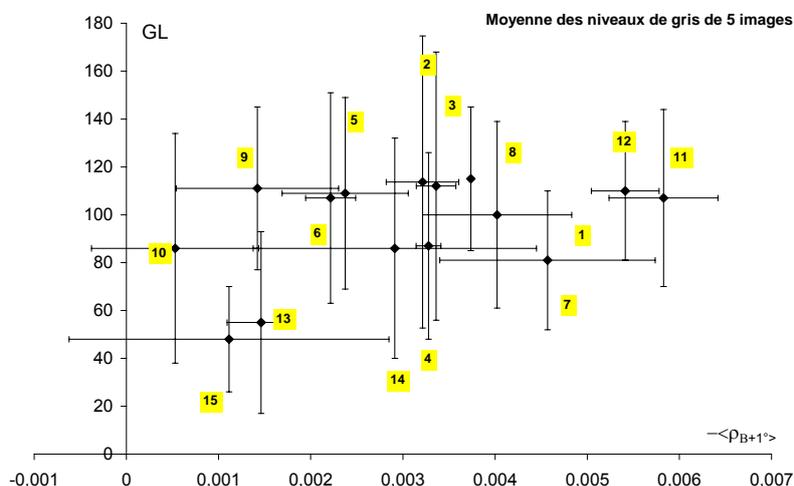


Figure 52. Relation entre le niveau de gris moyen et la valeur moyenne de l'ellipticité de la surface des 15 champagnes commerciaux pendant 30 min.

### III.1.4.2. Relation entre ellipticité et durée de vie des bulles

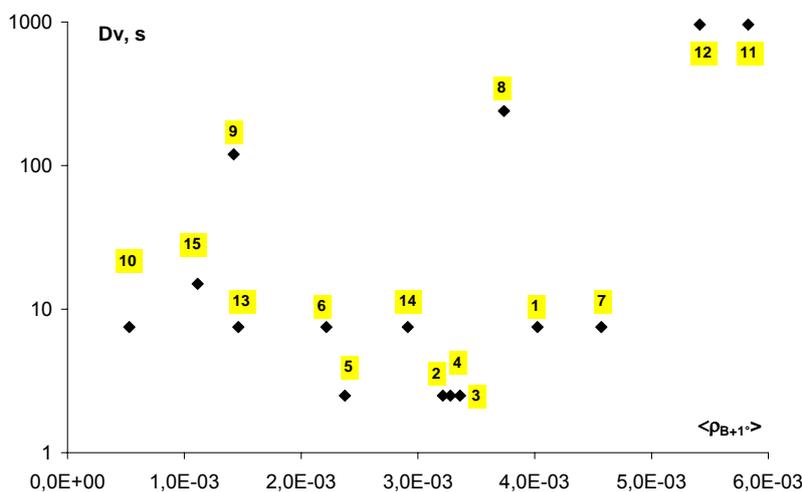


Figure 53. Relation entre la durée de vie des bulles et la valeur moyenne de l'ellipticité des 15 champagnes commerciaux.

Aucune corrélation n'apparaît entre la durée de vie des bulles et l'ellipticité moyenne de la couche d'adsorption formée par les champagnes (Fig. 53). Ce fait ne va pas du tout dans le sens des corrélations attendues. Cette observation pose la question du changement

d'échelle : existe-t-il des facteurs non visibles par ellipsométrie et qui confèrent leurs propriétés aux films des bulles ? Notons cependant, que comme précédemment, les données ellipsométriques discriminent mieux les échantillons que la durée de vie de leurs bulles.

### III.1.4.3. Relation entre images BAM et durée de vie des bulles

La  $D_v$  a été comparée à la moyenne et à l'écart type des niveaux de gris des clichés de BAM obtenus pour chaque échantillon (Fig. 54 A et B). Comme dans le cas de l'ellipsométrie, on n'observe pas de relation entre le niveau de gris moyen, représentatif de la couverture de l'interface par une couche d'adsorption, et la durée de vie des bulles.

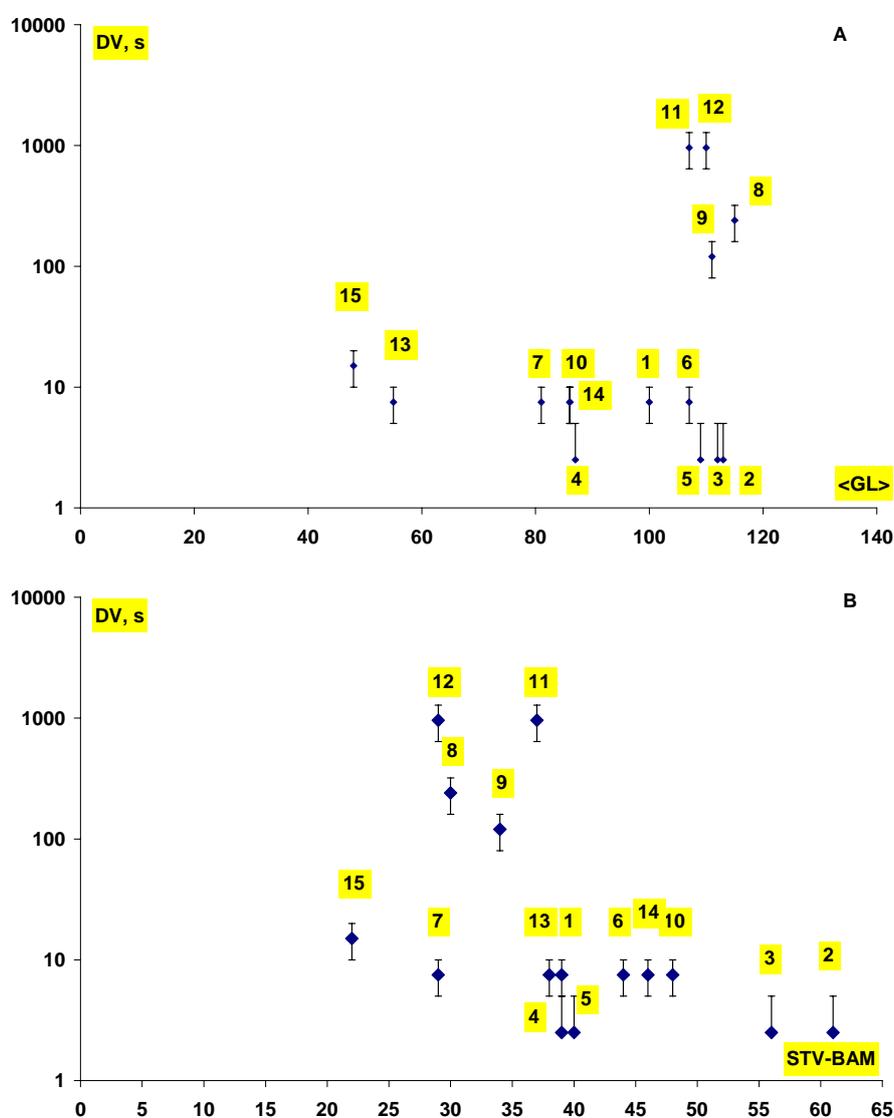


Figure 54. Relation entre durée de vie des bulles et la structure 2-D de la couche d'adsorption des 15 champagnes commerciaux. A) en fonction du niveau de gris moyen des images BAM ; B) en fonction de l'écart type des niveaux de gris des images BAM.

Aucune corrélation, non plus, n'est manifeste entre l'écart type des niveaux de gris des clichés de BAM et la durée de vie des bulles (Fig. 54). Une telle relation n'est pas nécessairement attendue, néanmoins, dans le cas où la couche présente beaucoup d'hétérogénéités, l'écart type est grand, et vice versa. Or la prise en compte des inhomogénéités micrométriques de la couche d'adsorption peut avoir un sens par rapport aux propriétés des couches et des films.

On doit aussi se poser ici la question de l'effet des « trous » de faible réflectivité de la couche d'adsorption sur la durée de vie des bulles. Or, comme nous l'avons souligné lors de l'analyse des clichés de BAM, les hétérogénéités et les « trous » de la couche d'adsorption mis en évidence sont de taille telle qu'il faut vraisemblablement revoir la méthodologie d'analyse de la structure 2-D de la couche d'adsorption, en intégrant aussi le fait que les niveaux de gris des images au BAM ne sont pas des mesures ellipsométriques précises. Par ailleurs, il est possible que des facteurs peu ou pas visibles dans la couche d'adsorption aient une influence déterminante sur les propriétés des films.

### III.1.4.4. Relations entre étendue de la collerette et couches d'adsorption

- **Ellipticité.** La représentation de la vitesse initiale de disparition de la collerette en fonction de l'ellipticité moyenne laisse apparaître une corrélation ténue entre ces deux paramètres (Fig. 55). Le peu de corrélation observé est cohérent avec les analyses précédentes qui ne montrent pas non plus de corrélation entre les échelles inférieures.

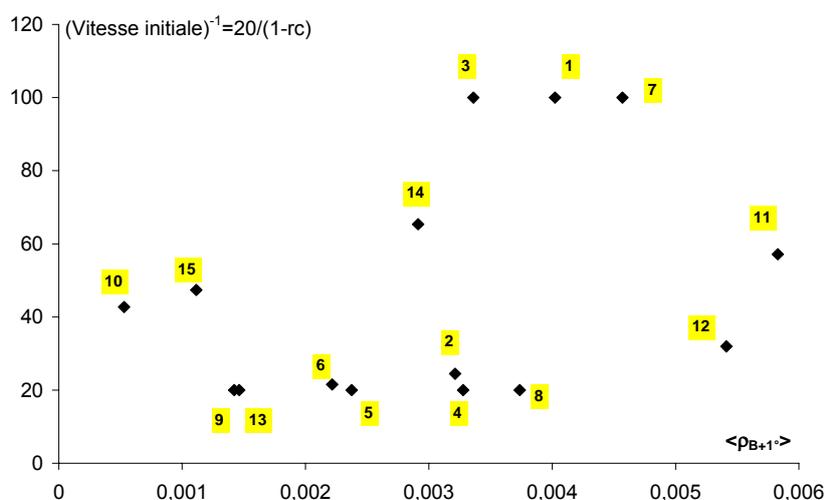


Figure 55. Relation entre la vitesse de diminution du rapport collerette et l'ellipticité moyenne de la surface des 15 champagnes commerciaux.

**- Niveau de gris moyen et écart type des images BAM**

La représentation de la stabilité de la collerette en fonction de la structure (niveau de gris) (Fig. 56) ou de l'hétérogénéité (écart type) (Fig. 57) de la couche d'adsorption ne fait pas non plus apparaître de corrélation, ce qui est logique compte tenu des analyses précédentes.

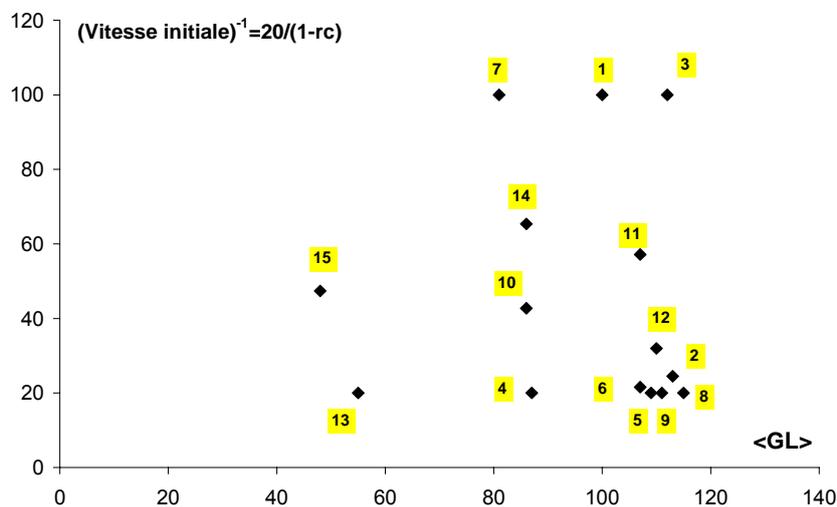


Figure 56. Relation entre la vitesse de diminution du rapport collerette et le niveau de gris moyen de la surface des 15 champagnes commerciaux.

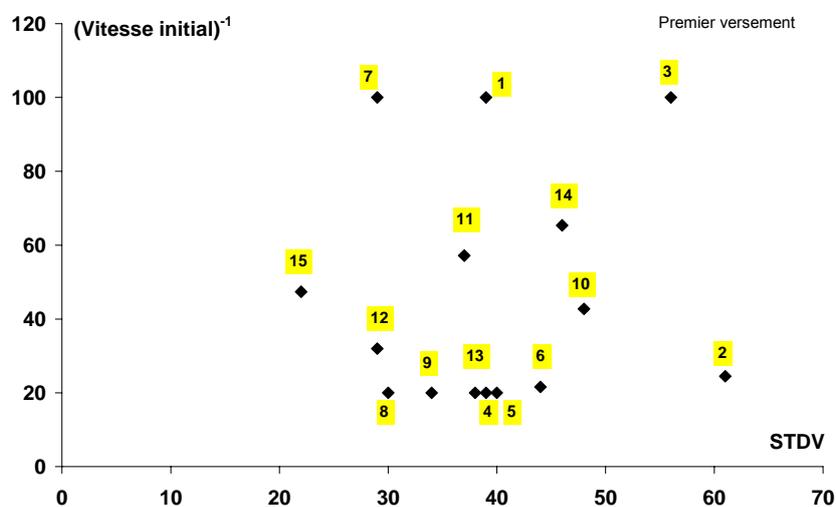


Figure 57. Relation entre la vitesse de diminution du rapport collerette et l'écart type des niveaux de gris à la surface des 15 champagnes commerciaux.

**III.1.4.5. Relation entre durée de vie des bulles et étendue de la collerette**

Il ne semble pas ressortir de corrélation entre durée de vie des bulles et stabilité de la collerette. Des différences d'effervescence pourraient être impliquées dans cette difficulté de

changement d'échelle mais les données sur l'effervescence (Fig. 49 et 48 C) ne permettent pas de faire apparaître un biais pertinent pour l'analyse des résultats de la Fig. 58. Notons cependant que dans le cas présent, les bulles ont été formées avec de l'air alors qu'elles sont gonflées avec du CO<sub>2</sub> dans le cas de la collerette. La mesure de la Dv de bulles isolées formées avec du CO<sub>2</sub> permettrait de conclure de façon plus certaine.

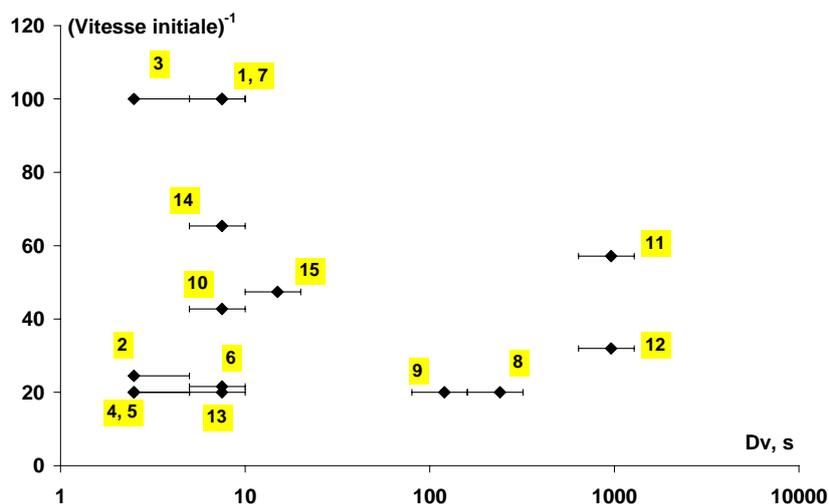


Figure 58. Relation entre la durée de vie des bulles et la vitesse de disparition de la collerette à la surface des 15 champagnes commerciaux.

### III.1.5. Discussion sur les relations entre échelles dans les champagnes commerciaux

Pour conclure cette partie sur la mesure des propriétés de surface et de stabilité de mousse des champagnes commerciaux, il faut remarquer une dispersion importante des données obtenues par les différentes approches : ellipsométrie, BAM, durée de vie des bulles et stabilité de la collerette sur un même échantillon. Une certaine dispersion peut être attendue pour les collerettes puisque l'on utilise des verres où le nombre de sites de nucléation varie. Cela est moins vrai pour les autres mesures où seul le produit est en cause. Le BAM met cependant en évidence une hétérogénéité de la surface à l'échelle du mm voire du cm, échelle qui peut être déterminante sur l'hétérogénéité des propriétés de bulles formées à des endroits différents (ou à des moments différents) sur une même interface. Une question que l'on ne peut pas éviter de se poser compte tenu de ces résultats est celle de l'hétérogénéité intrinsèque de la surface du champagne et de ses effets sur les propriétés des bulles et de la collerette.

L'analyse des champagnes commerciaux met donc en évidence

- 1) des problèmes de reproductibilité des propriétés de surfaces et de stabilité des bulles

entre versements successifs d'une même bouteille

- 2) de faibles corrélations entre les propriétés de surface et la stabilité des bulles et l'étendue de la collerette
- 3) une hétérogénéité centimétrique de la couche d'adsorption de ces champagnes.

Une méthodologie pour aborder ces difficultés consiste à utiliser des produits modèles dans lesquels on maîtrise tout ou partie des éléments de composition, ce qui devrait permettre de mettre en évidence les facteurs prépondérants des variabilités observées.

Nous nous proposons donc de modéliser les produits commerciaux en mettant l'accent sur les effets des macromolécules et de leur environnement sur :

- la structure de la couche d'adsorption,
- la durée de vie de bulles isolées,
- l'étendue de la collerette,
- les corrélations entre ces grandeurs, lorsque cela est pertinent.

Nous nous proposons par ailleurs d'analyser les effets de quelques facteurs viticoles et œnologiques sur ces effets.

## **III.2. Effets de la teneur en macromolécules sur les propriétés de surface et de mousse de champagnes expérimentaux**

L'objectif de cette partie de notre travail est d'analyser les effets de la teneur en macromolécules de champagnes expérimentaux sur leurs propriétés de surface et de mousse pour préciser dans quelle mesure cette teneur pourrait rendre compte des résultats obtenus avec les champagnes commerciaux. Nous porterons donc une attention particulière à la reproductibilité des résultats expérimentaux, et aux facteurs de leur variabilité, ainsi qu'aux paramètres qui pourraient jouer sur une structuration de la couche d'adsorption à l'échelle du centimètre. Par ailleurs, il va de soi que les macromolécules sont en interactions avec les autres constituants du vin. Notre analyse portera donc aussi sur certains de ces constituants, dans la mesure où ils influent directement sur les propriétés des macromolécules en solution ou sur celles de leur couche d'adsorption.

Nous présenterons successivement les données sur la structure de la couche d'adsorption (§ III.2.1), sur la stabilité des bulles isolées (§ III.2.2), sur l'étendue de la collerette (§ III.2.3) puis sur les corrélations entre ces différents paramètres (§ III.2.4).

Rappelons que les méthodes utilisées pour effectuer ces mesures ont été mises au point avec des champagnes expérimentaux et qu'elles ont été détaillées dans le chapitre II.

### **III.2.1. Structure et propriétés de la couche d'adsorption de champagnes expérimentaux en fonction de la teneur en macromolécules**

Dans cette partie, la structure et les propriétés de la couche d'adsorption ont été évaluées à partir de la cinétique des paramètres optiques (ellipticité et microscopie à l'angle de Brewster -BAM-) ainsi qu'à l'aide des niveaux de gris des images obtenues au BAM. Nous nous sommes efforcés, à partir des produits récoltés en 2004, de faire varier la teneur en macromolécules et de préciser les principaux facteurs pouvant influencer sur la reproductibilité des mesures, et plus généralement sur la structure de la couche d'adsorption : emballage (bouteille), nombre de particules, prise de mousse, cépage, vieillissement...

Le paramètre teneur en macromolécules a été ajusté en utilisant pour la deuxième fermentation les produits vineux issus de l'ultrafiltration.

### III.2.1.1. Reproductibilité des mesures de propriétés de surface en fonction de la teneur en macromolécules

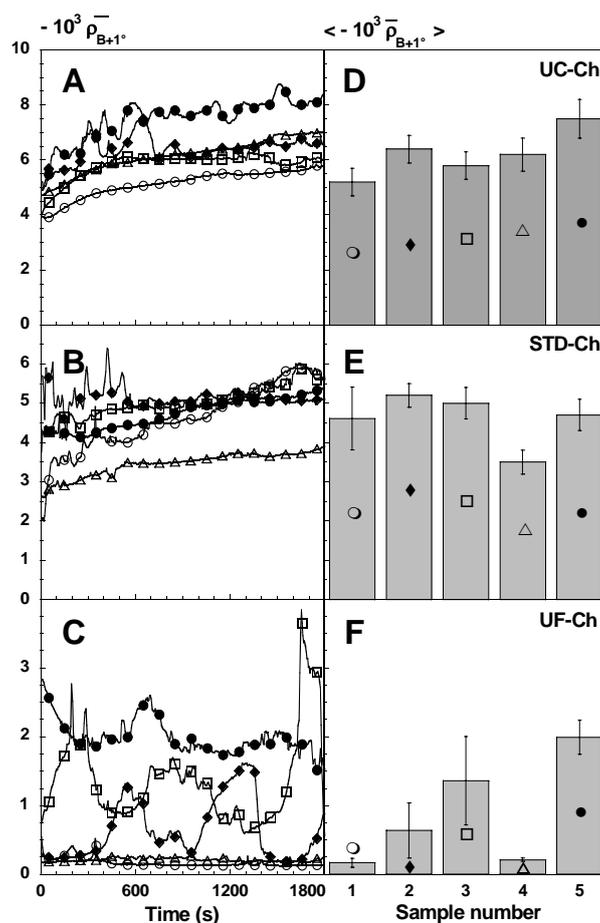


Figure 59. Reproductibilité des données d'ellipticité à la surface des trois champagnes expérimentaux UC (A), STD (B) et UF (C). La valeur moyenne  $\langle -10^3 \rho_{B+1}^- \rangle$  et l'écart type des signaux d'ellipticités ont été calculés pour chaque cinétique (D), (E) et (F)). Cépage Chardonnay tirage 2005. (Abou Saleh, 2007).

Pour chaque champagne expérimental Ch-UF, Ch-STD, Ch UC du cépage Chardonnay du tirage 2004 (§ II.1.2.1, p 40), on a mesuré l'ellipticité à l'angle de Brewster de cinq bouteilles de chaque lot durant 30 min après versement, ce qui donne une approche de la formation de la couche d'adsorption des vins expérimentaux.

Les signaux de presque tous les échantillons montrent des fluctuations importantes qui correspondent à la mobilité des structures hétérogènes qui forment la couche d'adsorption. En effet, malgré le confinement, la couche d'adsorption est mobile sur l'interface (Fig. 59-A, B et

C). Par d'ailleurs, on observe une augmentation de la valeur moyenne de l'ellipticité, ce qui indique que la formation de la couche d'adsorption est en cours presque tout au long de la durée de l'expérience. Néanmoins, la valeur moyenne de l'ellipticité durant 30 minutes, donne une approximation de la couche d'adsorption après 15 minutes de versement. Ce qui est également une approximation brute de la concentration de la couche d'adsorption formée pendant les 30 minutes de l'expérience (Fig. 59-D, E et F). Cette approximation peut être tempérée par l'analyse détaillée des cinétiques et des images de l'interface obtenues par le BAM. Les valeurs moyennes des ellipticités sont de l'ordre de  $-0,5 \times 10^{-3}$  à  $-1 \times 10^{-3}$  pour le Ch-UF, de  $-4 \times 10^{-3}$  pour le Ch-STD et de  $-6 \times 10^{-3}$  pour le Ch-UC, ce qui est conforme aux observations antérieures de Péron *et al.* (2004).

La moyenne de la valeur absolue de l'ellipticité,  $\langle |\rho_{B+1^\circ}| \rangle$ , pendant les premières 30 min, varie dans un rapport de 1 à 5 pour les cinq échantillons UF mais seulement de 15% pour les échantillons STD ou UC (Fig. 59). La variabilité entre les bouteilles est donc beaucoup plus grande pour le champagne appauvri en macromolécules Ch-UF que pour le Ch-STD ou le Ch-UC. On peut suspecter que cet effet est lié à un phénomène d'adsorption sur le verre des bouteilles, adsorption que nous nous sommes efforcés de quantifier.

### III.2.1.2. Adsorption sur le verre des bouteilles

Pour préciser l'importance de l'adsorption sur le verre, nous avons analysé les propriétés de surface du champagne après une agitation délicate (bercement) des bouteilles ou après une agitation énergique. Des expériences complémentaires ont été également effectuées en rinçant les bouteilles et en évaluant l'effet des particules dans ces phénomènes.

#### III.2.1.2.1. Effet du bercement

Chaque bouteille de champagne a été analysée de la façon suivante : au début, deux volumes de 20 mL du champagne ont été versés avec délicatesse dans deux boîtes de Petri afin de mesurer l'ellipticité à l'angle de Brewster et d'obtenir les images de la couche d'adsorption correspondante durant 30 min. Ensuite, la bouteille, contenant les 710 mL restants, a été bercée et tournée délicatement, dans toutes les directions durant cinq min avant un nouveau prélèvement de deux volumes de 20 mL pour l'analyse des propriétés de surface. Dans le cas du Ch-UF, l'ellipticité des échantillons prélevés après bercement de la bouteille est, au moins, deux fois plus élevée que celle des échantillons prélevés avant bercement (Fig. 60).

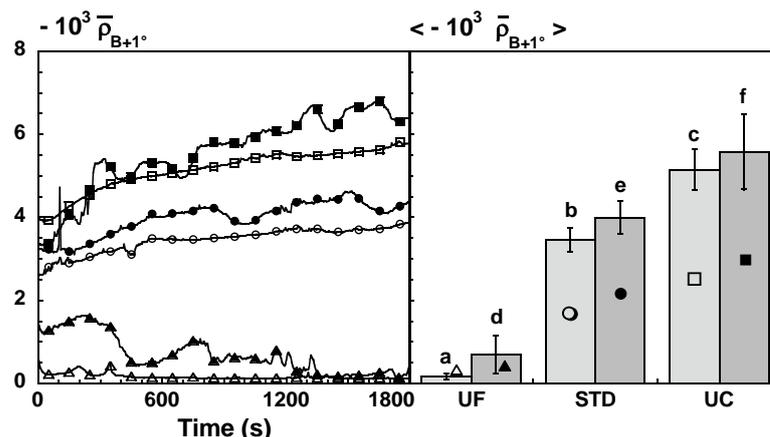


Figure 60. Effets du bercement des bouteilles de champagne sur les données ellipsométriques. Cinétiques d'ellipticité (à gauche) ; valeurs moyennes et écarts types (à droite). Les mesures ont été effectuées avant (symboles vides) et après (symboles pleines) 5 min du bercement des bouteilles. Cépage Chardonnay UF  $\Delta$ ,  $\blacktriangle$ , STD  $\circ$ ,  $\bullet$  et UC  $\square$ ,  $\blacksquare$ .

Au contraire, dans le cas des Ch-STD et Ch-UC, nous n'observons pas de différence significative entre les échantillons analysés avant et après bercement de la bouteille (Fig. 60-b, e, c et f). Les images obtenues en BAM, pour ces mêmes échantillons montrent que les couches sont hétérogènes dans le cas du Ch-UF, et plus homogènes dans le cas du Ch-STD et Ch-UC (Fig. 61). Le bercement ne change donc pas les structures des couches d'adsorption des champagnes STD et UC, mais induit la formation d'une couche d'adsorption ayant un niveau de gris plus important pour le Ch-UF. Ceci correspond vraisemblablement à une couche de concentration de surface plus importante qu'avant bercement.

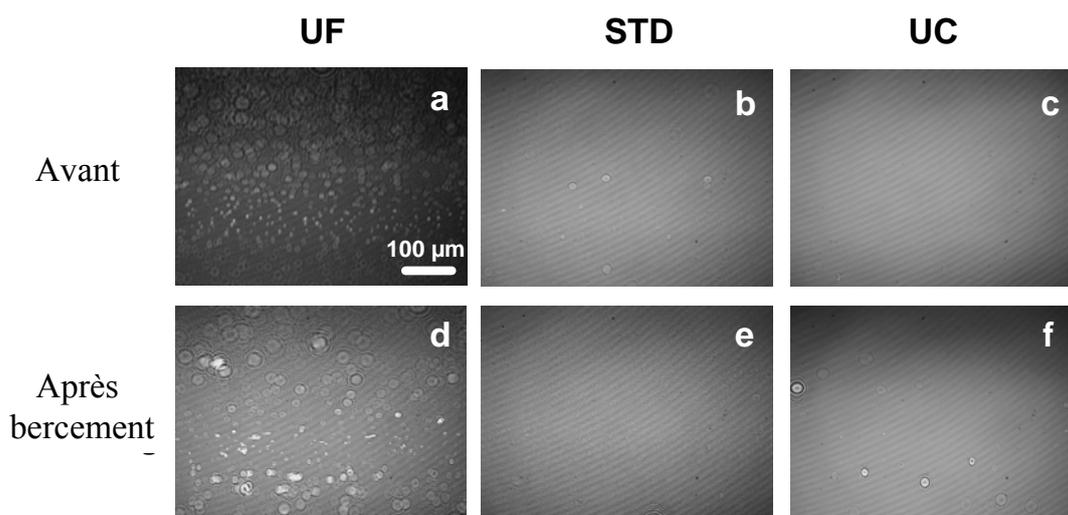


Figure 61. Effets du bercement des bouteilles sur les images BAM obtenues à l'interface air / champagne. Images obtenues à l'interface du Ch-UF (a et d), Ch-STD (b et e) et du Ch-UC (c et f). Cépage Chardonnay, tirage 2005.

### III.2.1.2.2. Effets d'une agitation forte

Trois bouteilles de Ch-UF, Ch-STD et Ch-UC, cépage Chardonnay, ont été agitées fortement dans toutes les directions pendant trois minutes, puis ont été laissées au repos pendant 18 h à température ambiante. L'ellipticité moyenne mesurée sur l'interface du Ch-UF agité fortement, égale à  $1.5 \times 10^{-3}$ , est trois fois plus grande que celle mesurée à l'interface du Ch-UF sans agitation,  $0.5 \times 10^{-3}$  (Fig. 62). En revanche, nous n'avons pas trouvé de différence entre les ellipticités mesurées à l'interface du Ch-STD avant et après agitation (Fig. 62). Il semble même que dans le cas du Ch-UC la valeur de l'ellipticité diminue après une agitation forte, (Fig. 62). Au BAM, comme dans le cas de l'agitation douce, on note que seul le Ch-UF montre une différence de structure avant et après agitation forte, alors que les Ch-STD et Ch-UC ne présentent pas de différences significatives.

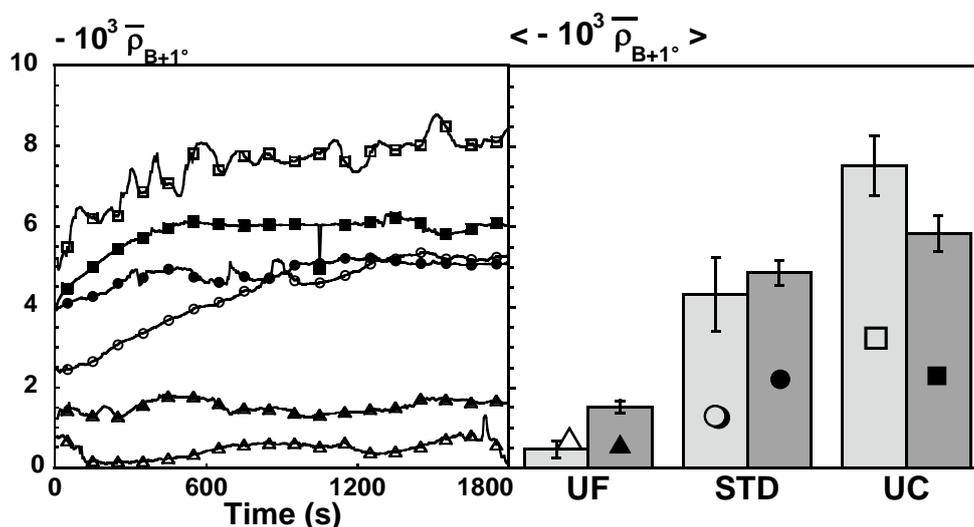


Figure 62. Effets d'une agitation forte des bouteilles de champagne sur les données ellipsométriques. Cinétiques d'ellipticités (à gauche) ; valeurs moyennes et écarts types (à droite). Les mesures ont été obtenues avant (symboles vides) et après (symboles pleins) 3 min d'une agitation forte des bouteilles, UF  $\Delta$ ,  $\blacktriangle$ , STD  $\square$ ,  $\blacksquare$  et UC  $\circ$ ,  $\bullet$ , Cépage Chardonnay, tirage 2005.

Ces effets liés à l'agitation suggèrent aussi que des dépôts présents dans les bouteilles et associant vraisemblablement macromolécules et particules pourraient être, au moins en partie, responsables des augmentations d'ellipticité. Nous nous sommes donc efforcés d'évaluer les effets des particules sur les mesures d'ellipticité.

### III.2.1.2.3. Effet des particules

L'effet des particules sur les propriétés de surface de la couche d'adsorption a été évalué à partir d'échantillons enrichis ou appauvris en particules par filtration frontale sur une

membrane en PTFE de porosité de  $0,2 \mu\text{m}$ . Leur nombre dans le Ch-STD non filtré a été évalué à près de  $3 \times 10^3$  particules par mL. La couche d'adsorption formée à l'interface de ce champagne montre des structures hétérogènes avec la présence d'objets brillants (Fig. 63 a-b).

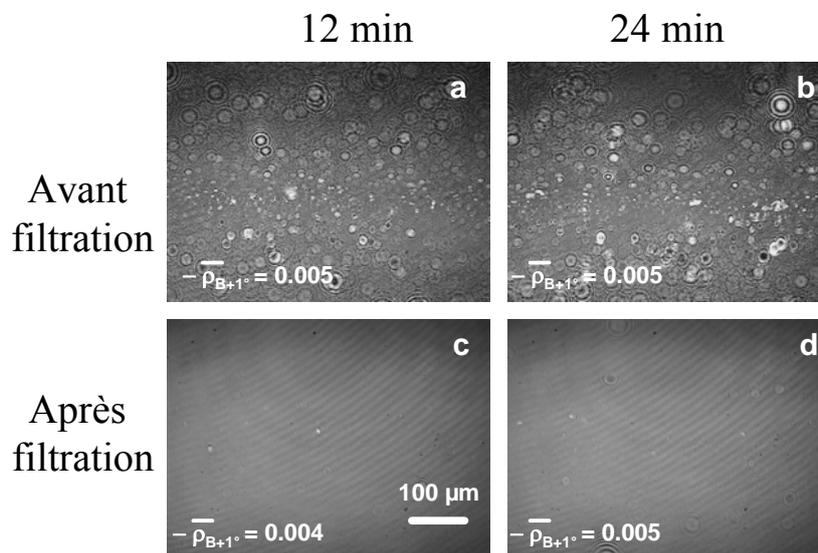


Figure 63. Effets des particules sur la structure de la couche d'adsorption. (a) et (b) Ch-STD sans filtration (c) et (d) champagne filtré à  $0,22 \mu\text{m}$ . Images prises à 12 min (a) et (c) et à 24 min (b) et (d). Echantillon utilisé, Ch - STD, cépage Chardonnay, tirage 2005.

Par contre, la couche d'adsorption formée à l'interface du champagne filtré est plus homogène, sans les objets brillants qui sont, de ce fait identifiés à des particules (levures mortes et agrégats) ayant une taille supérieure à  $0,2 \mu\text{m}$ . Par ailleurs, l'ellipticité, à l'équilibre est de l'ordre de  $-5 \times 10^{-3}$ , dans le cas des champagnes filtrés et non filtrés.

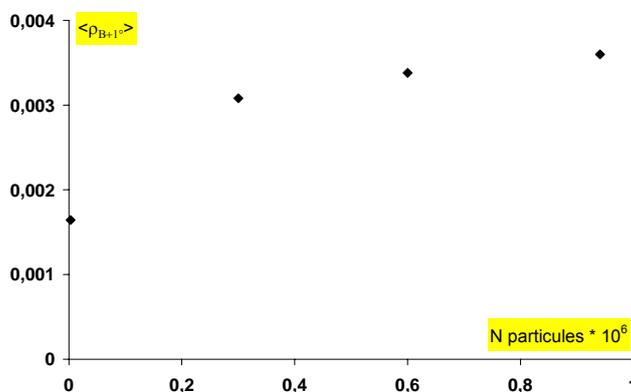


Figure 64. Effet de l'enrichissement en particules d'un Ch-STD sur la moyenne de l'ellipticité pendant 30 min. Cépage Chardonnay. Les particules ont été obtenues par filtration d'un champagne au seuil de coupure de  $0,22 \mu\text{m}$ .

L'addition de  $1 \times 10^6$  de particules par mL (300 fois plus que dans le Ch-STD) provoque une augmentation de la valeur absolue de l'ellipticité de seulement  $2 \times 10^{-3}$  (Fig. 64), ce qui n'est pas très important pour une forte concentration en particules dans le champagne.

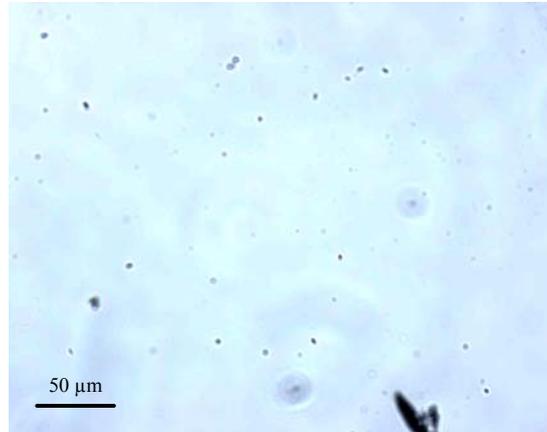


Figure 65. Particules d'un champagne UF bercé deux minutes avant observation. Cépage Chardonnay. L'observation a été faite dans un hématimètre de Thoma. L'aire du champ d'observation est de  $0,13 \text{ mm}^2$ .

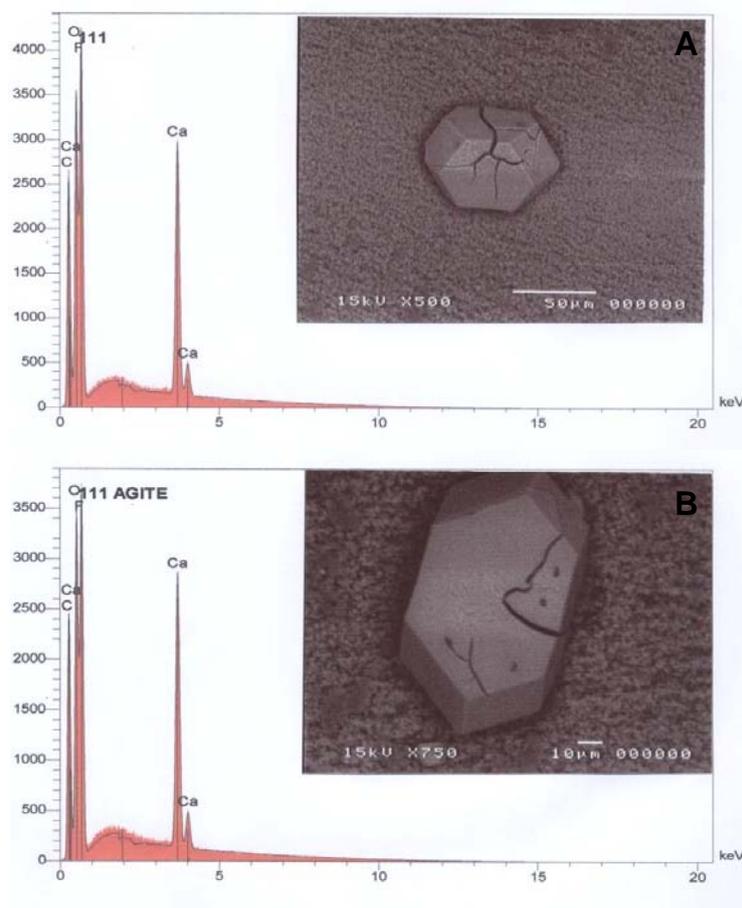


Figure 66. Image en microscopie électronique à balayage et spectre d'énergie de photons X (SEM – EDX) obtenus à partir des membranes en polysulfone ayant servi à la filtration de bouteilles de champagne. A) bouteille non agitée, B) bouteille agitée. Cépage Chardonnay, lot Ch-STD, membrane de porosité  $0,22 \mu\text{m}$ .

L'observation par microscopie optique avec un objective de 20X montre parmi ces particules, la présence de levures mortes de 4  $\mu\text{m}$  de diamètre (Fig.65). Celles-ci sont comparables aux spots lumineux observés sur les images BAM qui ont aussi une taille voisine de 4  $\mu\text{m}$  (Fig.63-a). Il est donc vraisemblable que des levures mortes sont présentes dans la couche d'adsorption.

Des micro-analyses ont également pu être effectuées sur les particules obtenues par microfiltration de bouteilles bercées ou non bercées. Dans la figure 66, nous présentons deux clichés de membrane avec des particules caractéristiques. La taille des particules varie de 10 à 100  $\mu\text{m}$ . L'analyse élémentaire de la surface de la membrane à ces endroits révèle une forte teneur en calcium et en potassium lié à l'oxygène habituellement attribué au tartrate [Senée, *et al.*, 1998b, Senée, *et al.*, 2001]. Ces résultats sont observés avant ou après bercement. Ces analyses ont de plus mis en évidence du silicium ( $\text{SiO}_2$ ), de l'Aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), du fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Ces trois éléments suggèrent la présence de particules de bentonite.

Tous ces résultats sur les particules montrent que (i) des particules sont présentes dans la couche d'adsorption formée à l'interface gaz / liquide mais qu'elles ne modifient pas significativement l'ellipticité dans les conditions expérimentales de ce travail. (ii) Par conséquent, l'augmentation de l'ellipticité observée après bercement ou agitation des bouteilles de champagne est liée vraisemblablement à l'augmentation de la concentration de surface des macromolécules amphiphiles du vin, provenant d'une désorption du verre. Cette hypothèse sera testée maintenant en rinçant des bouteilles préalablement vidées de leur champagne.

#### III.2.1.2.4. Désorption de molécules amphiphiles du verre des bouteilles

Pour évaluer la présence de molécules amphiphiles sur le verre des bouteilles, nous les avons rincées à l'eau ou avec une solution hydro-alcoolique ou avec la matrice du vin. Chaque bouteille a été vidée délicatement et rincée trois fois avec 100 mL. Les propriétés de surface de chaque solution de rinçage ont été évaluées par ellipsométrie à annulation (Fig. 67, A et B).

Pour les rinçages à l'eau, dans le cas d'un Ch-UC, la valeur moyenne de l'ellipticité de la cinétique d'adsorption de la première eau de rinçage, est de l'ordre de  $-4 \times 10^{-3}$ . L'ellipticité décroît fortement pour les deuxième et troisième eaux de rinçage, et tend vers la valeur de l'ellipticité de l'eau ultra pure ( $\langle |\rho_{B+1}^\circ| \rangle = 5 \times 10^{-4}$ ) (Fig. 67-A). Dans le cas du Ch-

STD et Ch-UF, le même phénomène est observé. Le premier rinçage donne une ellipticité significative, tandis que le deuxième et le troisième rinçage présentent des valeurs nettement plus faibles.

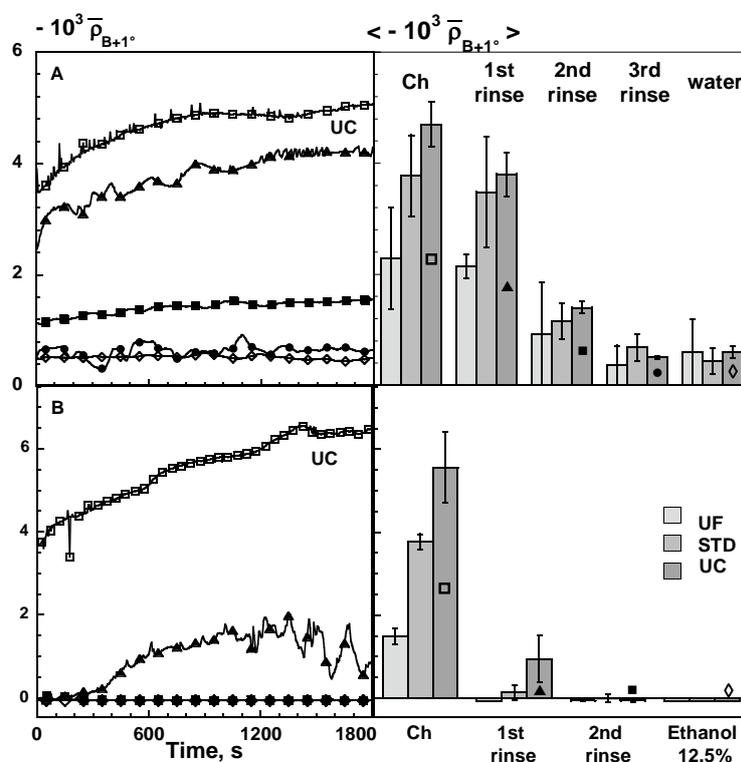


Figure 67. Ellipticité de surface de champagnes et des solvants de rinçage de leurs bouteilles. Les bouteilles de 750 mL ont été vidées puis rincées trois fois avec 100 mL d'eau ultra pure (A) ou avec 100 mL d'une solution hydro alcoolique à 12.5 % (B). Les ellipticités ont été déterminées pour chaque rinçage. A gauche: cinétiques d'adsorption de ( $\square$ ) Ch-UC, ( $\blacktriangle$ ) 1<sup>er</sup> rinçage, ( $\blacksquare$ ) 2<sup>ème</sup> rinçage, ( $\bullet$ ) 3<sup>ème</sup> rinçage et ( $\diamond$ ) solvant de rinçage. A droite: valeurs moyennes d'ellipticités du champagne UF, STD et UC et les rinçages successifs de leurs bouteilles. Cépage Pinot noir, tirage 2005.

Pour les rinçages avec une solution à 12.5% en éthanol, seul le premier rinçage des bouteilles Ch-UC et Ch-STD donne une valeur moyenne  $\langle \rho_{B+1}^o \rangle$  significative, proche de  $-1 \times 10^{-3}$  et  $-2 \times 10^{-4}$  respectivement (Fig. 67-B). Tous les autres rinçages donnent des valeurs à l'équilibre proche de celles du solvant utilisé. La faible valeur de l'ellipticité des rinçages avec l'éthanol, comparée à celles obtenues avec l'eau suggère que : ou bien les rinçages avec une solution d'éthanol ne sont pas efficaces, ou bien que les rinçages sont efficaces mais que l'éthanol diminue l'adsorption des macromolécules à l'interface air / liquide. Un élément de réponse déterminant est fourni par un rinçage à l'eau après un rinçage par la solution hydro-alcoolique : l'ellipticité du rinçage à l'eau reste alors pratiquement égale à celle de l'eau utilisée ( $-5 \times 10^{-4}$ ), ce qui montre que le rinçage par une solution hydro-alcoolique est

efficace mais que la cinétique d'adsorption des macromolécules en présence d'éthanol est ralentie, comme cela a déjà été observé [Sausse, 2003].

Des rinçages effectués avec une matrice provenant de Pinot noir (12,3 % d'éthanol, pH 3,5) ont donné des résultats très comparables à ceux obtenus avec la solution à 12,5% d'éthanol.

En conclusion, (i) le premier rinçage extrait la majorité des molécules et des particules adsorbées sur la paroi interne des bouteilles (ii) une solution hydro alcoolique est plus efficace que l'eau pour décrocher ces matières des parois des bouteilles (iii) l'adsorption des molécules ou particules à l'interface gaz / liquide est ralentie par la présence d'éthanol dans la solution [Abou Saleh, *et al.*, 2007].

### **III.2.1.2.5. Discussion et conclusions sur la reproductibilité des propriétés de surface des champagnes expérimentaux**

Pour conclure cette partie concernant la reproductibilité des mesures des propriétés de surface des champagnes expérimentaux, il faut souligner que le champagne est défini comme un produit avec des propriétés provenant à la fois du vin et de son emballage : la bouteille et éventuellement le bouchage. L'augmentation de  $\langle |\rho_{B+1}| \rangle$  du Ch-UF après bercement ou bien agitation forte de la bouteille, peut probablement être expliquée par le relargage de (macro) molécules et de particules adsorbées sur les parois de la bouteille durant le stockage. Dans le cas des Ch-STD et Ch-UC, ces effets sont moins visibles parce que les échantillons de champagne contiennent suffisamment de macromolécules pour former une couche d'adsorption sur le verre de la bouteille sans abaissement significatif de leur concentration dans le volume. Par contre, cette observation peut être pertinente pour les champagnes dont la quantité de molécules amphiphiles est de l'ordre de grandeur de la quantité qui peut être adsorbée sur le verre. Nous allons donc essayer d'évaluer la quantité de macromolécules qui peut être adsorbée sur la paroi interne d'une bouteille.

L'aire des parois internes de la bouteille est estimée à 0,06 m<sup>2</sup>. Une couche d'adsorption de bio-macromolécules formée en quelques heures dans un système modèle a une concentration de surface de 2 à 4 mg / m<sup>2</sup> [Puff, *et al.*, 1998]. Ainsi, la masse de macromolécules impliquée dans la formation de la couche d'adsorption dans une bouteille de champagne est d'environ 0,1 – 0,2 mg, ou probablement plus si la bouteille a été stockée pendant des semaines. Par conséquent, dans les expériences de rinçage avec 100 mL de solvant, la concentration en volume pourra être de l'ordre de 1 - 2 mg / L dans le solvant,

concentration suffisante pour que la formation d'une couche d'adsorption soit expérimentalement observée [Puff, *et al.*, 1998, Puff, 2000]. Cette concentration semble faible quand on la compare à celle des macromolécules attendues dans un Ch-STD (100 - 300 mg / L) [Lao, *et al.*, 1999, Moreno-Arribas, *et al.*, 2000, Lopez-Barajas, *et al.*, 2001, Abdallah, *et al.*, 2007]. Cependant, une évaluation préliminaire des propriétés de surface de champagnes commerciaux (§ III.1) a montré que leur ellipticité varie de - 1 à  $- 8 \times 10^{-3}$  (Fig. 40). Ainsi, certains champagnes commerciaux ont leurs propriétés de surface proches de celles du Ch-UF ( $\langle \rho_{B+1^\circ} \rangle \approx - 0,5$  à  $- 1 \times 10^{-3}$ ) pour lesquels l'adsorption sur le verre de la bouteille est significative. Il est donc vraisemblable que, dans ce cas, l'adsorption de macromolécules sur le verre de la bouteille puisse jouer un rôle sur les propriétés de surface du champagne.

Finalement, il semble que les propriétés de surface dans un seul lot de bouteilles de champagne peuvent être influencées par l'histoire individuelle de chaque bouteille (bercement, agitation, température de stockage...) avant qu'elle ne soit débouchée et que le champagne ne soit versé dans un dispositif de mesure ou dans une « flûte » [Abou Saleh, *et al.*, 2007].

### III.2.1.3. Effets du cépage

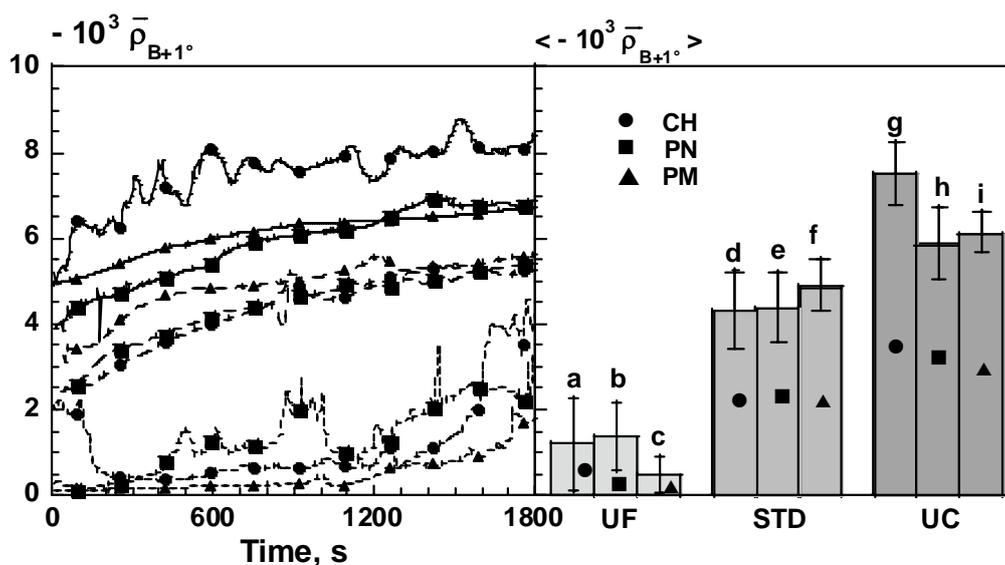


Figure 68. Effets du cépage sur l'ellipticité des Ch-UF- - - -, Ch-STD - - - - et Ch-UC----. Cépages Chardonnay ●, Pinot noir ■ et Pinot meunier ▲. Tirage 2005.

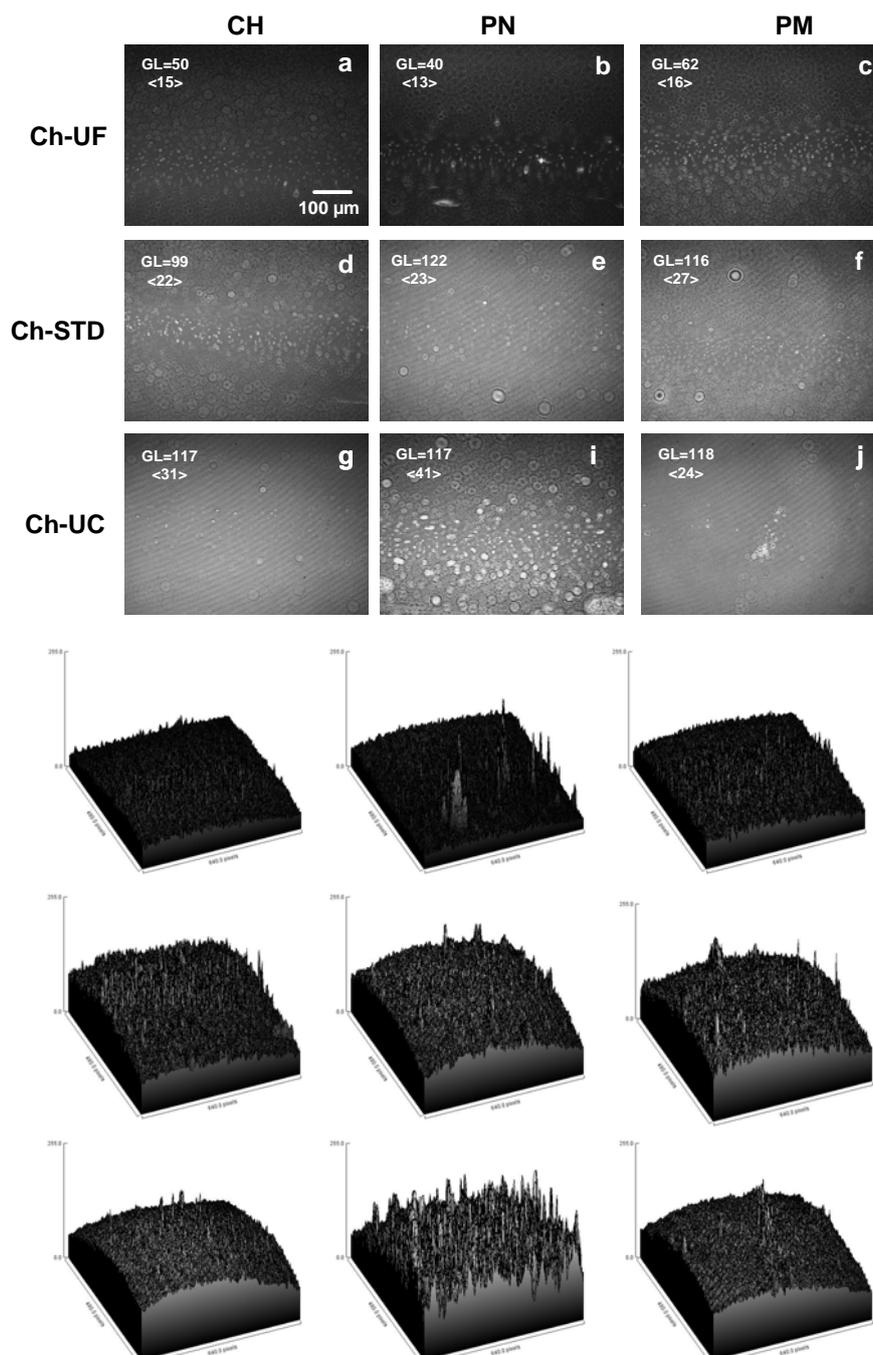


Figure 69. Images au BAM de la surface des Ch-UF (a-c), Ch-STD (d-f) et Ch-UC (g-i) du tirage 2005 (mêmes échantillons que la Fig. 68). Cépages Chardonnay: colonne de gauche (a, d, g), Pinot noir: colonne centrale (b, e, h) et Pinot meunier : colonne de droite (e, f, j) avec indication des niveaux de gris moyens correspondants et les écarts types calculés par le logiciel ImageJ. Les mêmes clichés sont représentés respectivement sous forme d'histogrammes 3-D au bas de la figure.

Les propriétés de la couche d'adsorption proviennent dans une certaine mesure de celles des macromolécules du raisin ou des microorganismes utilisés dans les technologies de vinification. Nous avons donc effectué une analyse préliminaire de l'effet des cépages sur les propriétés de la couche d'adsorption. Les trois cépages Chardonnay, Pinot noir et Pinot

meunier ont été comparés entre eux en analysant les cinétiques de formation et la structure de la couche d'adsorption des champagnes correspondants (Fig. 68 et 69).

Les ellipticités des lots UF, STD et UC varient respectivement de 0 à  $-4 \times 10^{-3}$ , de  $-2,5 \times 10^{-3}$  à  $-5 \times 10^{-3}$  et de  $-4 \times 10^{-3}$  à  $-8,5 \times 10^{-3}$  (Fig. 68). Pour tous les cépages, les valeurs d'ellipticités sont directement reliées à la concentration en macromolécules. La cinétique du Ch-UF montre une ellipticité faible et des fluctuations importantes du signal, comme observé précédemment. De la même façon, dans le cas du Ch-STD et du Ch-UC, l'ellipticité est plus grande et augmente plus régulièrement. De façon surprenante, il n'y a aucune différence significative entre les UF, ou bien entre les STD ou encore entre les UC des trois cépages. La seule différence évidente parmi les variétés concerne le Chardonnay Ch-UC qui a une ellipticité sensiblement plus élevée que celle des Ch-UC des autres variétés. Cette différence ne peut pas être expliquée actuellement puisqu'on ne la confirme pas dans le cas des STD et des UF. Les images de BAM de la surface du champagne STD et du champagne UC montrent une structure homogène de la couche d'adsorption avec un niveau de gris uniforme et quelques objets lumineux dont la taille est de l'ordre de  $4 \mu\text{m}$  (Fig. 69, d-i). Le niveau de gris de la couche d'adsorption formée à l'interface du Ch-UF (Fig. 69 a-c) est proche de zéro. La seule caractéristique commune avec les autres lots est la présence de taches lumineuses dont la taille est de l'ordre de  $4 \mu\text{m}$ . On peut donc conclure qu'il n'y a aucune différence significative entre les champagnes expérimentaux préparés à partir des trois cépages du tirage de l'année 2005.

Néanmoins, les champagnes préparés à partir du cépage Pinot noir des tirages 1997 et 1998 montraient systématiquement la présence d'une mousse à 2-D dans la couche d'adsorption [Péron, *et al.*, 2004]. Ainsi, la conclusion finale est que la structure de la couche d'adsorption formée à l'interface champagne / air peut changer selon des facteurs qui n'ont pas encore été identifiés.

### III.2.1.4. Effets de la prise de mousse

Les effets de cette opération technologique intéressent particulièrement les professionnels qui voudraient pouvoir prédire les propriétés de mousse du champagne à partir de celles du vin de base

La cinétique de la formation de la couche d'adsorption a été déterminée pour les trois vins de base expérimentaux UF, STD et UC et pour les champagnes correspondants pour le cépage Pinot noir (Fig. 70). La valeur absolue de l'ellipticité du vin de base est toujours plus

grande que celle du champagne correspondant. Il est également évident dans le cas de l'UF que le signal est moins stable pour le champagne que pour le vin de base, suggérant une structure plus hétérogène de la couche d'adsorption (Fig. 70).

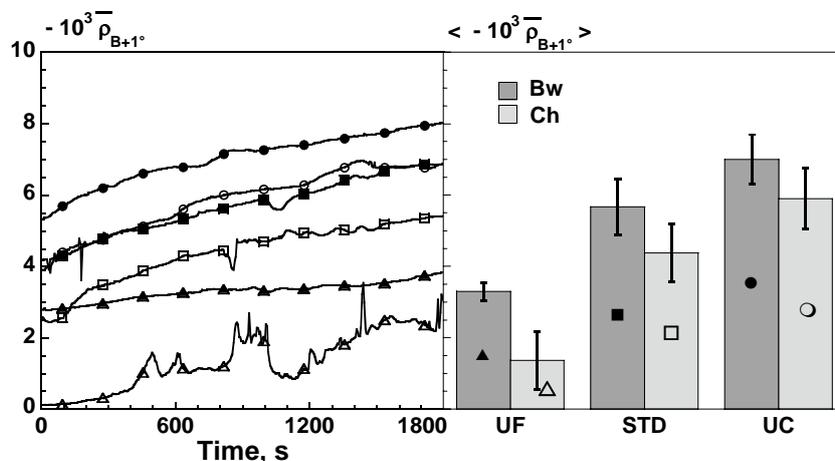


Figure 70. Effets de la prise de mousse sur l'ellipticité des surfaces air / vin. Les vins expérimentaux viennent du cépage Pinot noir du tirage 2005. Symboles fermés: vins de base; symboles ouverts: champagnes. UF ▲, △; STD ■, □, et UC ●, ○.

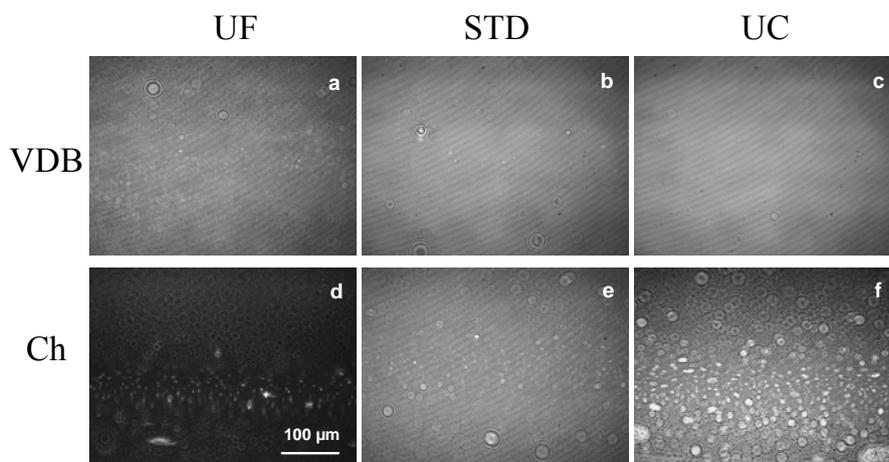


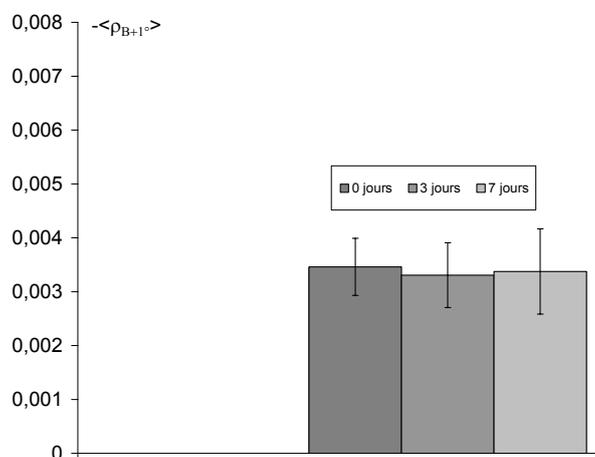
Figure 71. Images au BAM des couches d'adsorption formées à l'interface air / vin avant et après la prise de mousse. Les échantillons (d, e et f) sont les mêmes que dans la Fig. 70, a, b et c sont les trois vins de base VDB-UF, VDB-STD et VDB-UC. Les images ont été obtenues 15 min après versement.

L'observation au BAM des échantillons montre que les VDB ont des surfaces plus homogènes que les champagnes correspondants (Fig. 71), ce qui est cohérent avec les données d'ellipsométrie. Par ailleurs, les échantillons UF ont un niveau de gris beaucoup plus bas que celui des autres échantillons et leurs domaines sont aussi beaucoup plus mobiles. Les fluctuations du signal devraient correspondre, au moins en partie, aux objets lumineux qui sont mobiles et plus nombreux dans le cas du champagne que pour les vins de base. Les

images acquises pendant 30 min n'ont pas présenté de variation brutale des structures observées, pouvant rappeler les « trous » notés avec certains champagnes commerciaux (§ III.1.1.2, et Fig. 44). Nous présentons donc une seule vue pour caractériser un lot (Fig. 71).

Ces différences d'ellipticité entre les vins de base et les champagnes correspondants soulèvent une question importante. Ces différences ne peuvent provenir que de la prise de mousse puisque aucune liqueur n'a été ajoutée à ces vins expérimentaux. Parmi les différences de composition chimique qui peuvent avoir un effet, notons : (i) le contenu d'éthanol qui est augmenté de 1,4% (v / v) entre le vin de base et le champagne, (ii) le CO<sub>2</sub> qui est autour de 12 g / L dans le champagne [Maujean, *et al.*, 1990] et (iii) les macromolécules qui ont pu avoir été en partie métabolisées par les levures.

Pour évaluer l'effet du CO<sub>2</sub> sur l'ellipticité des échantillons, des bouteilles de champagne, ont été débouchées, puis la cinétique d'ellipticité et la concentration en éthanol ont été déterminées à différents intervalles de temps, pendant le dégazage. Il n'y a eu aucune diminution significative de la concentration en éthanol et aucun changement du  $\langle \rho_{B+1} \rangle$ . Ainsi la concentration en CO<sub>2</sub> n'a pas un effet significatif sur l'adsorption des macromolécules à l'interface champagne / air (Fig. 72).



**Figure 72. Effets de la teneur en CO<sub>2</sub> sur l'ellipticité de la surface du champagne. La teneur en CO<sub>2</sub> a été modifiée par dégazage spontané de: 0, 3 et 7 jours. Ch-STD, cépage Pinot noir.**

Pour évaluer l'effet de l'augmentation de la teneur en éthanol, la concentration en éthanol du vin de base a été augmentée de 10,9 jusqu'à 12,3% (v / v) et réciproquement, la teneur en éthanol du champagne a été abaissée de 12,3 jusqu'à 10,9% (v / v) (Fig. 73).

L'augmentation de 1.4% de la teneur en éthanol dans le vin de base diminue la valeur absolue de l'ellipticité d'environ  $1 \times 10^{-3}$  au début de la cinétique et d'environ  $0,5 \times 10^{-3}$  à la

fin de la cinétique. L'ellipticité moyenne  $\langle |P_{B+1^\circ}| \rangle$  a diminué de  $5,1 \times 10^{-3} \pm 0,7 \times 10^{-3}$  à  $4,6 \times 10^{-3} \pm 0,9 \times 10^{-3}$ . De la même manière, la diminution de 1.4% de l'éthanol dans le champagne, provoque une augmentation de la valeur absolue de l'ellipticité d'environ  $1 \times 10^{-3}$ . Ainsi, l'ajustement de la teneur en éthanol ne permet pas d'atteindre l'ellipticité du champagne à partir de celle du vin de base ou réciproquement. La différence d'ellipticité, à teneur en éthanol constante, reste de l'ordre de  $1-2 \times 10^{-3}$  entre le vin de base et le champagne. En conséquence, un autre effet, tel que la nature des macromolécules ou leur concentration, est responsable de la petite diminution de la valeur absolue de l'ellipticité entre le vin de base et le champagne. Ce point devra être analysé quand la composition globale en macromolécules du champagne sera établie (voir chapitre III.3).

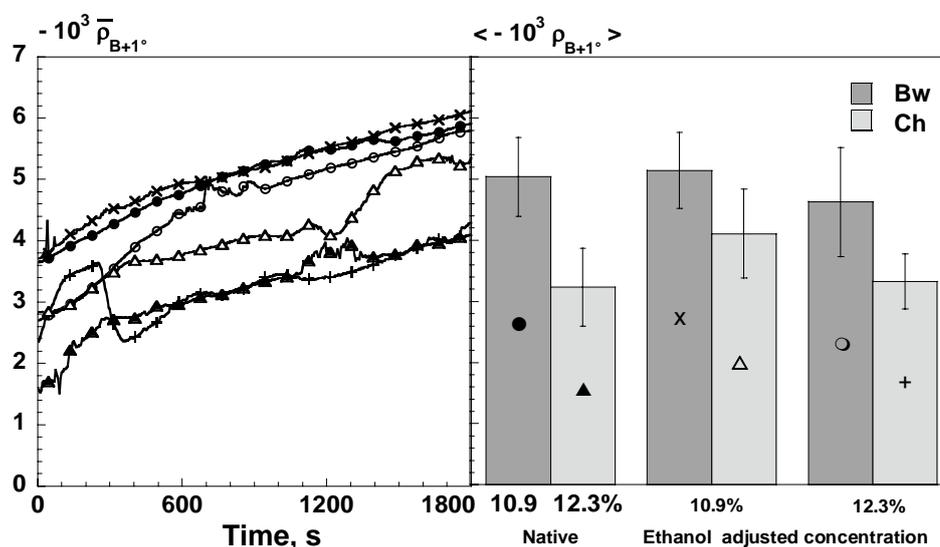


Figure 73. Effet de l'éthanol sur l'ellipticité du vin de base et du champagne à l'interface air / vin. Vin de base (•) et champagne (▲) standards avec 10,9 et 12,3 % éthanol respectivement. Champagne ajusté à 10,9% d'éthanol avec de l'eau (Δ). Vin de base à 10,9% dilué autant que le champagne précédent mais par une solution hydroéthanolique à 10,9% (x). Vin de base ajusté à 12,3 % d'éthanol avec de l'éthanol (○). Champagne à 12,3% dilué autant que le vin précédent par une solution hydroéthanolique à 12,3% (+). Cépage Pinot noir.

L'observation au BAM des couches d'adsorption met également en évidence une baisse du niveau de gris entre le vin de base et le champagne (Fig. 71). Le niveau de gris passe de 96 à 36 dans le cas de la champagnisation du vin de base UF.

En conclusion, on peut dire que la prise de mousse a comme conséquence un changement significatif mais léger des propriétés de solvant et de la composition en macromolécules [Abou Saleh, *et al.*, 2007]. Ces changements devraient avoir seulement des effets marginaux sur les propriétés des couches d'adsorption et sur la stabilité de la collerette.

Dans la mesure où cette conclusion sera confirmée avec d'autres lots de vins de champagne, les propriétés de surface mesurées sur les vins de bases pourraient être employées pour prévoir les propriétés de surface des champagnes correspondants.

### III.2.1.5. Effets des sucres sur la structure de la couche d'adsorption

Un mélange équimoléculaire glucose - fructose ou du moût concentré rectifié (MCR) ont été ajoutés à une matrice de champagne et à un Ch-STD de Pinot noir pour atteindre 10 g / L de sucres.

Ces sucres ne provoquent pas la formation d'une couche d'adsorption sur une matrice de champagne (Fig. 74 a-c). Ils sont donc dépourvus de composés amphiphiles. Ils ne modifient pratiquement pas non plus la formation d'une couche d'adsorption d'un Ch-STD (Fig. 74 d-f).

Les sucres ne semblent donc pas modifier la structure de la couche d'adsorption, à l'échelle du BAM.

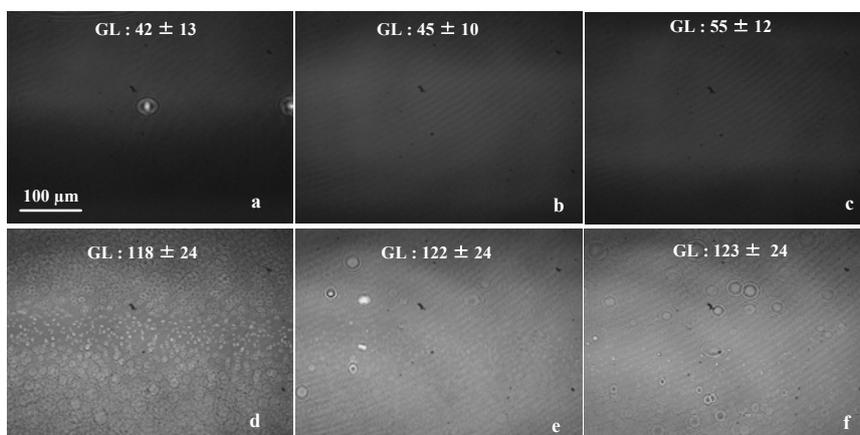


Figure 74. Effets de sucre et de Moût Concentré Rectifié (MCR) sur la structure de la couche d'adsorption. Matrice de champagne native ou à 10 g / L du mélange équimolaire glucose-fructose ou à 10 g / L de MCR : respectivement a), b) et c). Champagne Pinot noir natif ou à 10 g / L du mélange équimolaire glucose-fructose ou à 10 g / L de MCR : respectivement d), f), e).

### III.2.1.6. Effet du vieillissement sur la structure de la couche d'adsorption

Des vins expérimentaux ont été analysés au cours de leur stockage. En 8 à 9 mois, on observe un changement complet de la structure de la couche d'adsorption (Fig. 75). Les clichés deviennent de plus en plus homogènes. Ces observations préliminaires suggèrent que certaines propriétés de surface des vins sont modifiées au cours de leur vieillissement. Ce

vieillissement non maîtrisable des structures de surface devrait être pris en compte dans une expérimentation fine visant à relier les propriétés de surface et celles de la mousse.

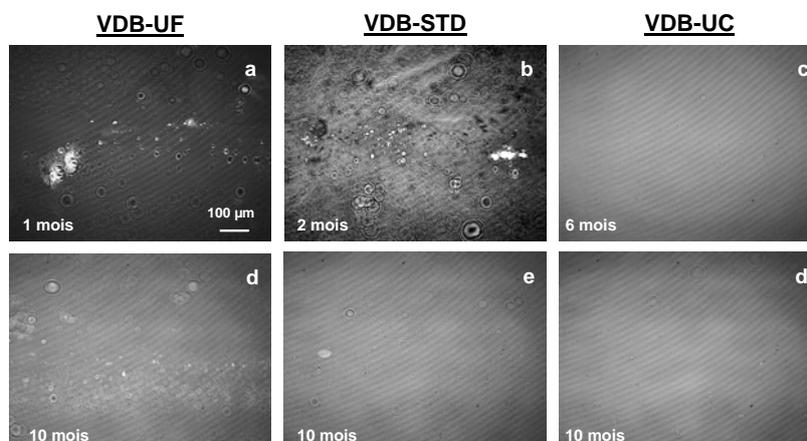


Figure 75. Effets du vieillissement du vin de base sur la structure de sa couche d'adsorption. Cépage Pinot noir, vendange 2004. Clichés pris 15 min après versement.

### III.2.1.7. Conclusions sur la structure de la couche d'adsorption des vins expérimentaux

La couche d'adsorption formée par les champagnes expérimentaux à l'interface avec l'air est composée de macromolécules et de particules. La présence d'autres types de constituants provenant du raisin, des adjuvants technologiques, ou de la liqueur d'expédition n'est pas à exclure. Les effets de l'ensemble des facteurs viticoles et œnologiques sur la structure de la couche d'adsorption restent donc à explorer. La structure à 2 - D de la couche d'adsorption varie avec la concentration de surface et avec des paramètres liés au vieillissement et peut-être à l'année de récolte. La signification de ces structures vis-à-vis des propriétés des bulles n'a pas été précisée jusqu'à présent.

Les particules présentes dans la couche influent peu sur le signal ellipsométrique mais sont visibles au BAM et sont un des facteurs d'hétérogénéité de la couche.

L'adsorption puis la désorption des macromolécules (et des particules ?) sur le verre des bouteilles peut être un facteur d'hétérogénéité de la couche d'adsorption au moment du versement du champagne.

La comparaison des données ellipsométriques des champagnes commerciaux et expérimentaux met en évidence une variation de la concentration de surface de la couche d'adsorption des produits commerciaux dans un rapport de dix au minimum. Il est vraisemblable que, dans le volume du vin, la concentration des macromolécules amphiphiles

varie dans un rapport du même ordre. La quantification analytique des macromolécules des vins permettra de préciser ces valeurs.

La présence d'hétérogénéités majeures, millimétriques, voire centimétriques observées dans les couches d'adsorption des champagnes commerciaux n'a pas été retrouvée dans les produits expérimentaux. L'origine de ces structures reste à déterminer.

### **III.2.2. Durée de vie de bulles isolées à l'interface**

La mesure de la durée de vie ( $D_v$ ) de bulles revient à mesurer la stabilité du film liquide limitant les bulles du côté de l'air. Ce changement d'échelle par rapport à la couche d'adsorption devrait permettre de préciser si les facteurs influant sur la structure de la couche d'adsorption jouent aussi sur la stabilité du film liquide.

Comme indiqué au chapitre II, la mesure de la durée de vie des bulles de  $\text{CO}_2$  est effectuée avec des bulles collées à la paroi du verre. Leur diamètre est de l'ordre de 0,5 mm. A la différence des mesures effectuées sur les couches d'adsorption, les bulles sont situées à la surface du vin occupant environ la moitié de la flûte (Fig. 34, p 65) et ne sont donc pas dans un espace confiné. La forme cylindrique des flûtes permet cependant de maintenir une atmosphère partiellement saturée en vapeurs au voisinage de l'interface.

Les mesures de durée de vie des bulles formées à la surface des champagnes commerciaux (§ III.1) ont été effectuées avec des bulles d'air d'un diamètre de l'ordre du mm. Ces différences expérimentales empêchent certaines comparaisons qui ne sont d'ailleurs pas l'objectif de notre travail. En effet, nous nous attachons ici à préciser les effets de certains paramètres maîtrisés lorsque l'on utilise des champagnes expérimentaux.

Nous présentons successivement les effets de la concentration en macromolécules, de la teneur en éthanol et en sucres, de la présence de particules, ainsi que les effets de la prise de mousse sur la durée de vie de bulles de  $\text{CO}_2$ . Les effets des cépages n'ont pas été évalués.

#### **III.2.2.1. Effet de la concentration en macromolécules**

Comme pour les champagnes commerciaux, les résultats sont présentés sous forme de diagrammes avec une échelle logarithmique pour la durée de vie des bulles.

Les histogrammes des champagnes couvrent environ 5 classes et présentent une allure gaussienne à partir d'une classe principale où l'on trouve le plus de bulles. On remarque que les durées de vie de bulles sont courtes pour le Ch-UF (classe max 10 - 20 secondes) alors

qu'elles sont plus longues et assez voisines pour les Ch-STD (160 - 320 secondes) et Ch-UC (320 - 640 secondes) (Fig. 76 B), bien que l'écart porte sur la dernière classe des durées de vie supérieures à 10 min.

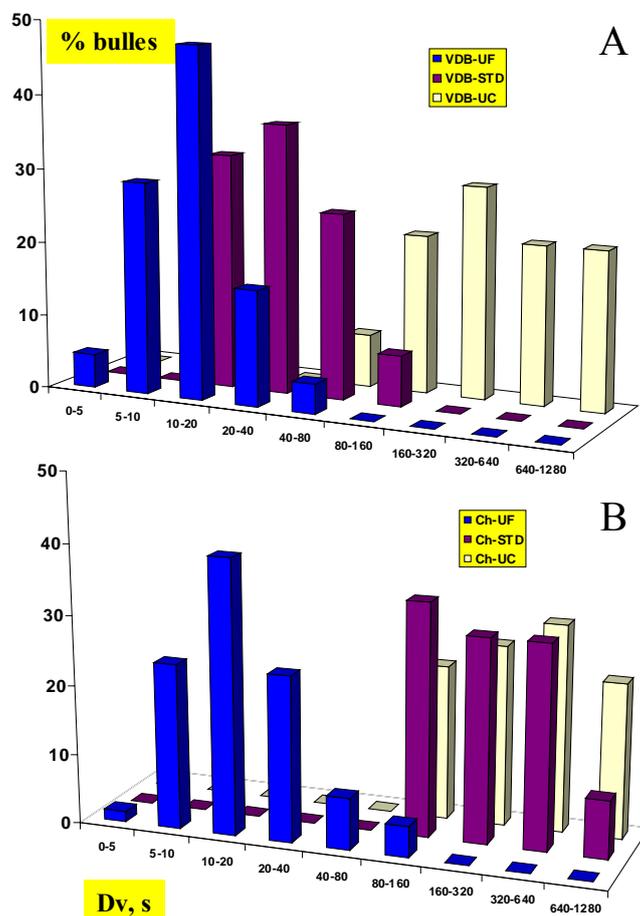


Figure 76. Effets de la concentration en macromolécules sur la durée de vie de bulles de CO<sub>2</sub> formées sur du vin ou sur du champagne dégazé et accolées au verre. Les bulles ont une taille de 1 mm. Histogramme bleu (UF), mauve (STD), blanc (UC). A) Vins de base ; B) champagnes correspondants. Cépage Chardonnay dégazé 14 jours à 5°C.

### III.2.2.2. Effet de l'éthanol

Comme dans l'analyse des propriétés des couches d'adsorption, nous avons comparé les durées de vie de bulles formées sur du vin à 11,1% et 12,6% d'éthanol. Ces essais ont cependant été effectués avec du VDB, le stock de champagne expérimental étant épuisé. On n'observe pas de modification de la durée de vie des bulles (Fig. 77-A), ce qui est surprenant puisque l'on avait observé un effet de l'éthanol sur les couches d'adsorption. Pour confirmer ce résultat, les concentrations en éthanol ont été portées à 7,1 et 15,1% (Fig. 77-B). Dans ce cas, les comparaisons sont effectuées par rapport à des vins témoins dilués de la même façon

par le mélange eau éthanol à 11,1%. La teneur en éthanol ne modifie pas significativement la durée de vie des bulles. Le faible déplacement de la classe maximale de (10-20 s) à (5-10 s) pourrait être du à la dilution en macromolécules dans le vin lors des ajustements des teneurs en éthanol.

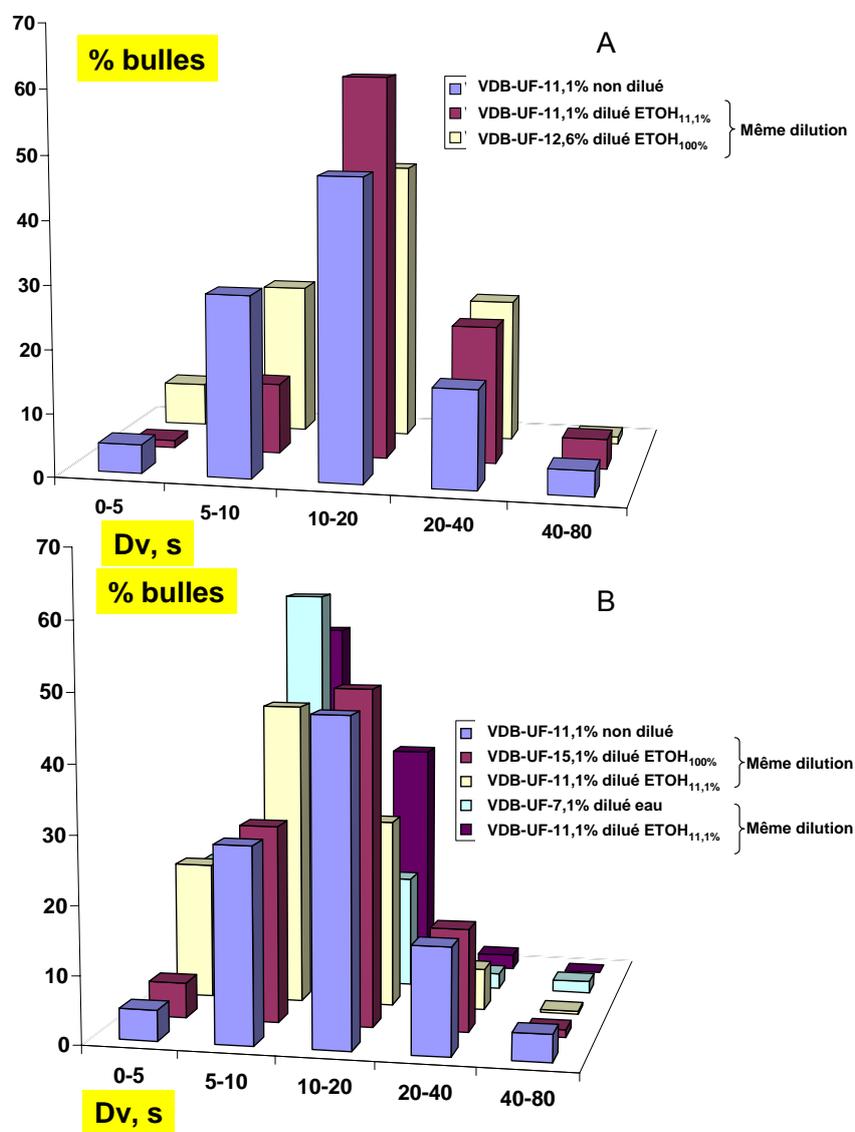


Figure 77. Effet de l'éthanol sur la durée de vie de bulles de CO<sub>2</sub> créées à l'interface verre / air / VDB-UF. A) VDB-UF à 11,1% (Bleu) ; à 12,6% par ajustement du degré avec de l'éthanol (jaune) ; à 11,1% dilué autant que le précédent mais par une solution hydroéthanolique à 11,1% (mauve). B) VDB-UF à 11,1% (témoin non dilué) (Bleu) ; à 15,1% par ajustement avec de l'éthanol (mauve clair) ; à 11,1% dilué autant que le précédent mais par une solution hydroéthanolique à 11,1% (jaune) ; VDB ajusté à 7,1% par de l'eau (cyan) ; VDB à 11,1% dilué autant que le précédent mais par une solution hydroéthanolique à 11,1% (mauve foncé). La taille des bulles est de 0.5 mm. Cépâge Chardonnay, tirage 2005.

Nous pouvons donc conclure que l'éthanol n'influence pas la durée de vie des bulles à des concentrations proches de celle du champagne.

### III.2.2.3. Effets de sucres

Les champagnes expérimentaux de notre travail renferment 0,7 g / L de sucres. Nous avons analysé l'effet de 10 g / L de sucres, teneur correspondant à celle d'un champagne brut (tableau 1, p 11).

Des sucres sous forme d'un mélange équimoléculaire de glucose et de fructose ou sous forme de Moût Concentré Rectifié (MCR) ont été ajoutés à raison de 10 g / L à du Ch-STD dégazé. On observe dans les deux cas, une augmentation très importante des durées de vie des bulles (Fig. 78) marquée aussi par une hétérogénéité importante. Ce phénomène n'était pas attendu à partir des observations sur les effets du saccharose sur la structure des couches d'adsorption. Ces résultats encore préliminaires pourraient s'expliquer par un changement de viscosité du champagne et / ou par une modification des interactions entre les couches d'adsorption dans le film des bulles [Davis et Acrivos, 1985, Carp, *et al.*, 1997, Senée, *et al.*, 1999].

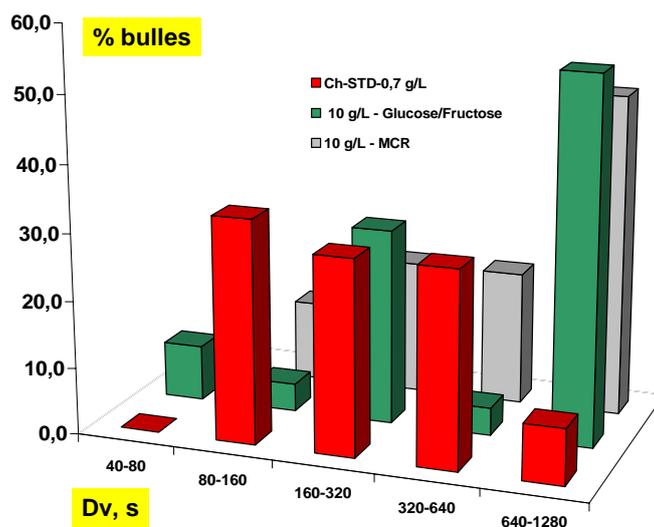


Figure 78. Effets de sucres ou de la liqueur d'expédition sur la durée de vie de bulles de CO<sub>2</sub> à la surface d'un champagne STD dégazé. En rouge le champagne expérimental Ch-STD à 0,7 g / L, en vert le Ch-STD à 10 g / L d'un mélange équimoléculaire de glucose et fructose et en gris le Ch-STD à 10 g / L de liqueur d'expédition (MCR). Cépage Chardonnay, tirage 2005.

### III.2.2.4. Effet des particules

Bien que ces résultats aient encore un caractère préliminaire, il semble important de les présenter. Des particules ont été obtenues par filtration de Ch-UC cépage PN sur filtre de 0,22 µm. Ces particules ont été ajoutées à différents champagnes dégazés et vins de base. L'apport de 12 000 à 200 000 particules / mL augmente significativement la durée de vie des bulles d'ultrafiltrats ou de matrices de champagnes (Fig. 78). Un seul essai a été effectué avec

un VDB-STD beaucoup plus riche en macromolécules. La durée de vie moyenne des bulles passe alors de 35 sec à plus de 10 min par l'apport de 12 000 particules / mL. Ces résultats laissent penser qu'il existe une interaction forte entre les macromolécules et les particules sur la stabilité des bulles. Ils suggèrent donc que les particules stabilisent les films des bulles à conditions que ceux-ci présentent des couches d'adsorption suffisamment significatives.

Dans la mesure où ces observations seront confirmées, elles mettront en avant des phénomènes qui se déroulent à l'échelle du film sans pouvoir être abordées à l'échelle de la couche d'adsorption [Senée, 1996, Senée, *et al.*, 1998a, Senée, *et al.*, 1998b, Senée, *et al.*, 2001].

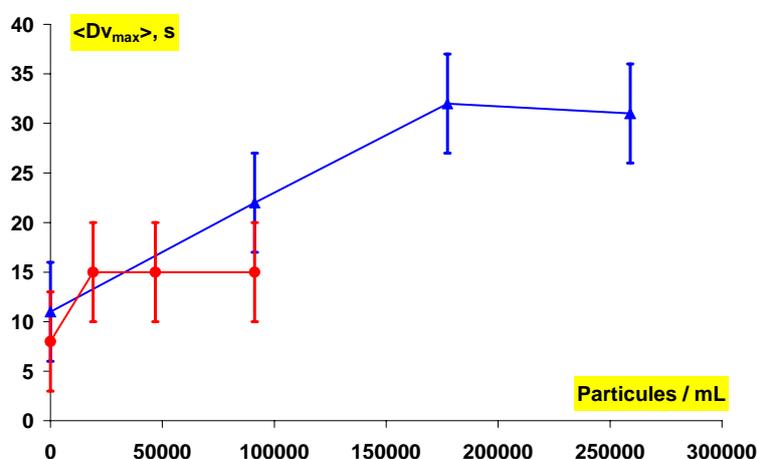


Figure 79. Effets de la concentration en particules sur la durée de vie des bulles de CO<sub>2</sub> dans différents produits vigneux: matrice de champagne (●), Ch-UF filtré (▲). Cépage Chardonnay, tirage 2005.

### III.2.2.5. Effets de la prise de mousse

La durée de vie des bulles augmente après la prise de mousse surtout dans le cas du champagne enrichi en macromolécules (Fig. 76-A et B). La classe principale varie de 40-80 sec pour le VDB-STD vers 320-640 sec pour son champagne correspondant, et de 160-320 sec pour le VDB-UC vers 320-640 sec pour son champagne correspondant. Dans le cas du VDB-UF, la distribution des bulles est devenue un peu plus hétérogène après la prise de mousse, avec une augmentation significative des classes à durée de vie longue, mais l'effet est globalement beaucoup plus discret que dans le cas du VDB-STD.

L'hétérogénéité des durées de vie des bulles semble dépendre de la prise de mousse et de la concentration en macromolécules (Fig. 80). La prise de mousse ne change pas significativement l'hétérogénéité dans le cas du Ch-STD. Par contre dans le cas du Ch-UF, elle augmente l'hétérogénéité et la diminue dans le cas du Ch-UC. On ne peut préciser pour le

moment si ces phénomènes sont en relation avec la structure de la couche d'adsorption (§ III.1) ou avec un phénomène propre à l'échelle du film.

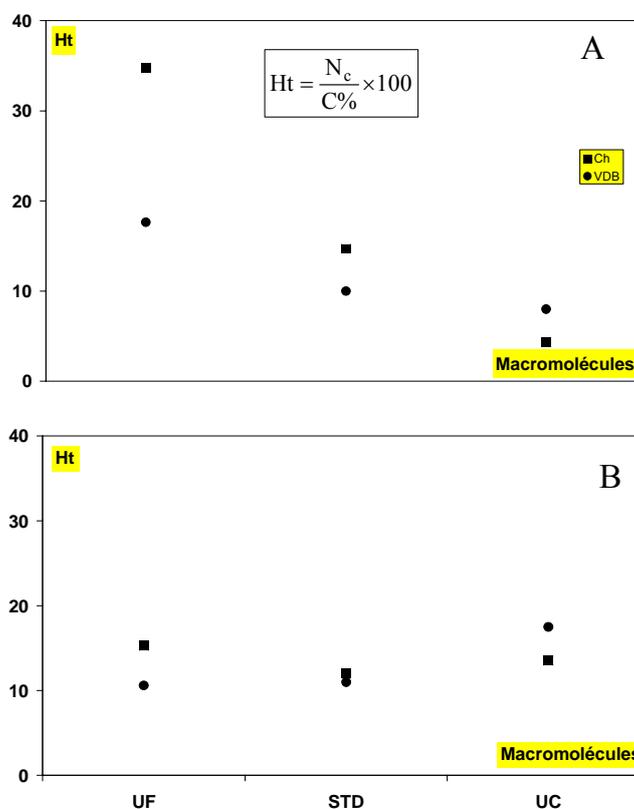


Figure 80. Hétérogénéité des durées de vie des bulles dans les vins de base et les champagnes expérimentaux. A) Hétérogénéité des durées de vie de bulles d'air, B) Hétérogénéité des durées de vie de bulles de CO<sub>2</sub>. (■) champagne standard et (●) vin de base standard. Cépage Chardonnay, tirage 2005.

### III.2.2.6. Conclusions

Il est surprenant de constater que tous les paramètres testés (macromolécules, particules, éthanol, sucres) ainsi que la prise de mousse rallongent la durée de vie des bulles des vins et champagnes expérimentaux. Aucun ne diminue cette durée de vie pour la rapprocher de celle des champagnes commerciaux étudiés dans la présente étude. Il est vraisemblable que certains traitements ou adjuvants ont des effets qui diminuent la durée de vie des bulles. Il reste à les identifier.

Les facteurs analysés sur les propriétés de surface et sur la durée de vie des vins expérimentaux appellent certaines remarques qui devront être confirmées par des observations sur un échantillonnage significatif :

- Les macromolécules ont un effet cohérent avec l'augmentation de la concentration de surface qu'elles provoquent.

- Les particules sont visibles au BAM. Elles ont peu d'effet sur l'ellipticité, mais elles semblent avoir un effet majeur à l'échelle des films lorsque des couches d'adsorption significatives y sont présentes.
- L'éthanol, qui diminue la concentration de surface des couches d'adsorption, n'a pas d'effet, dans les mêmes conditions sur la stabilité des films. Ceci pose la question de la pertinence (ou des limites) des mesures effectuées par ellipsométrie.
- Les sucres n'ont pas d'effet visible sur la couche d'adsorption. Ils pourraient, au niveau du film, modifier la viscosité ou les interactions entre macromolécules.
- La prise de mousse qui diminue la concentration de surface des couches d'adsorption mais qui y fait apparaître des particules en grand nombre, augmente la durée de vie des bulles, ce qui semble cohérent avec les remarques précédentes.

### **III.2.3. Étendue de la collerette du champagne ( $r_c$ )**

Dans la mousse de la collerette, le devenir des bulles dépend de phénomènes comme la coalescence, le disproportionnement ou le drainage passant par les bordures de Plateau, phénomènes qui n'interviennent pas pour des bulles isolées. A cette échelle nous avons analysé les champagnes à teneur en macromolécules variable et provenant des trois cépages. Les effets des teneurs en éthanol, en sucre et en particules ne seront pas analysés.

La stabilité de la collerette au cours du temps est analysée par la cinétique de variation du « rapport collerette » (§ II.4) : vitesse initiale de disparition, valeur à l'équilibre...

#### **III.2.3.1. Effet de la concentration en macromolécules sur le rapport collerette**

Nous avons suivi l'évolution de l'étendue de la collerette des Ch-UF, Ch-STD et Ch-UC (cépage Chardonnay) du tirage 2005 durant 30 min (Fig. 81). Chaque lot a un profil de variation du rapport collerette qui lui est propre. Dans le cas du Ch-UC, la surface est couverte en totalité par une couche de mousse épaisse de plusieurs bulles pendant toute la durée de l'expérience, et l'aire de la collerette est égale à celle du verre, c'est pour cela que le rapport est toujours égal à 1 (Fig. 81). En revanche le profil de la fonction  $r_c(t)$  de l'échantillon Ch-STD commence à 1 et tend vers une valeur d'équilibre égale à 0.5 (aire de la collerette = aire du verre / 2), atteinte environ 10 min après versement. Dans le cas du Ch-UF, la disparition de la collerette est plus rapide (Fig. 81). Le  $r_c(t)$  diminue jusqu'à 0.5 en 5 min

puis continue à diminuer pour atteindre 0.1 sans parvenir à l'équilibre 30 min après versement.

Nous constatons que l'échelle numérique imposée par la fonction  $r_c(t)$  couvre d'une façon générale et appropriée la gamme des états possibles de la collerette des échantillons.

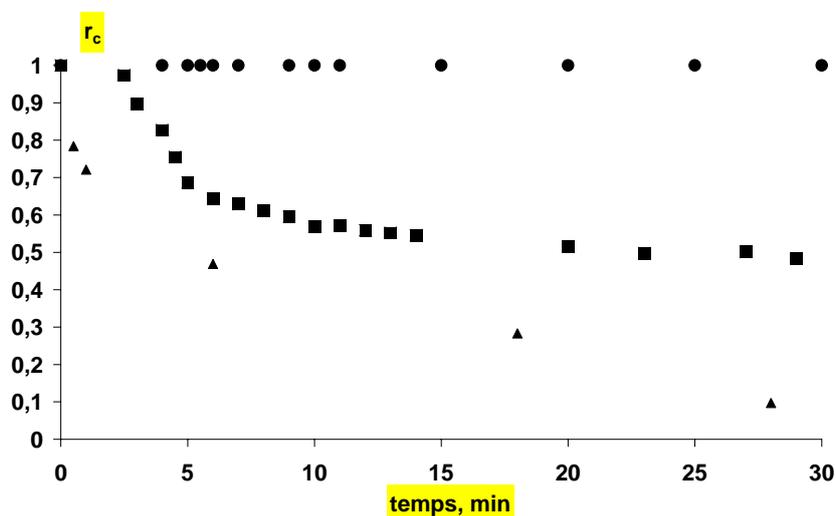


Figure 81. Rapport collerette en fonction du temps, des trois lots, Ch-UF, Ch-STD et Ch-UC. Cépage Chardonnay, tirage 2005.

### III.2.3.2. Effet du cépage sur le rapport collerette

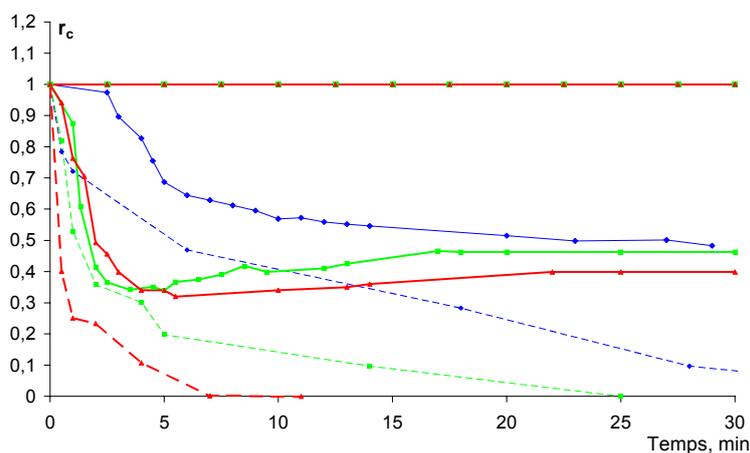


Figure 82. Effet du cépage sur l'étendue de la collerette. Les rapports collerette des trois Ch-UC sont égaux à 1. Les Ch-STD des trois cépages ont des rapports collerette qui tendent vers 0,5 (courbes en trait plein). Les courbes pointillées correspondent aux trois Ch-UF. Cépages :  $\diamond$  CH,  $\blacksquare$  PN et  $\blacktriangle$  PM.

Le rapport collerette des champagnes UC des trois cépages (CH, PN et PM) est égal à 1. Pour les Ch-STD, la situation est plus nuancée. La collerette du Ch-STD CH semble plus importante et un peu plus stable que celles des deux autres cépages (PN et PM) qui présentent

un minimum de  $r_c(t)$  aux environs de 5 min avant de tendre vers une valeur d'équilibre de l'ordre de 0,5. Cette différence est aussi plus grande dans le cas du Ch-UF, où nous observons une collerette persistante au bout de 30 min à l'interface du cépage CH et moins stable (disparaissant en 25 min) dans le cas du PN et beaucoup moins stable (quasiment inexistante) dans le cas du PM (Fig. 82).

### III.2.4. Relations à l'interface des champagnes expérimentaux entre la couche d'adsorption ( $\rho_B$ ), la durée de vie d'une bulle ( $D_v$ ) et la stabilité de la collerette ( $r_c$ )

Pour avancer dans l'analyse des relations entre structure de la couche d'adsorption, stabilité des bulles et étendue de la collerette, nous présentons les corrélations entre les propriétés de surface, de durée de vie des bulles et de stabilité de la collerette des champagnes expérimentaux. Nos résultats portent uniquement sur l'effet de la teneur en macromolécules puisque c'est le seul paramètre variable des vins expérimentaux. L'effet des cépages n'a pas été analysé.

#### III.2.4.1. Relations entre ellipsométrie et microscopie à l'angle de Brewster

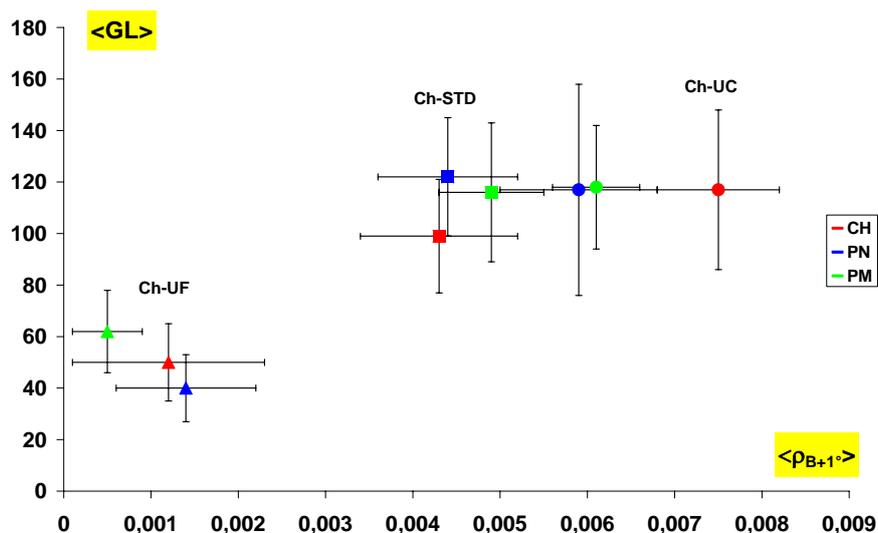


Figure 83. Relation entre le niveau de gris moyen d'une image prise à l'interface d'un champagne expérimental et la valeur moyenne de son ellipticité. Les images ont été prises 20 min après versement. Cépages Chardonnay, Pinot noir et Pinot Meunier, tirage 2005. UF ( $\blacktriangle$ ), STD ( $\blacksquare$ ) et UC ( $\bullet$ ).

Le paramètre ellipsométrique retenu est la valeur moyenne de l'ellipticité à l'angle de Brewster  $+1^\circ$  ( $\theta_{B+1}$ ) mesurée pendant 30 min, ainsi que l'écart type de cette mesure. Pour les clichés de BAM, le paramètre retenu est la valeur moyenne et l'écart type du niveau de gris de  $480 \times 640$  pixels (taille de l'image) d'un cliché pris environ 15 min après le versement.

L'ellipticité et le niveau de gris ainsi définis sont assez bien corrélés. On note cependant que les niveaux de gris ne sont pas significativement différents entre les Ch-STD et Ch-UC (Fig. 83). Il est vraisemblable que cette égalité des niveaux de gris résulte d'une saturation de la caméra CCD puisque les signaux d'ellipsométrie sont bien distincts. Nous utiliserons donc les données d'ellipsométrie pour analyser les corrélations entre les propriétés de la couche d'adsorption et celles des films et de la collerette.

### III.2.4.2. Relation entre couches d'adsorption et durée de vie des bulles

La durée de vie des bulles a été évaluée en prenant le centre de la classe principale des histogrammes expérimentaux (§ III.2.2). On observe ainsi une très bonne corrélation entre l'ellipticité de la couche d'adsorption et la durée de vie des bulles, pour les deux gaz (air et  $\text{CO}_2$ ) (Fig. 84). Notons que la  $D_v$  des bulles de  $\text{CO}_2$  est plus courte que celle des bulles d'air, ce qui est cohérent avec la solubilité plus importante du  $\text{CO}_2$  qui doit avoir tendance à réduire le volume des bulles (§ II.3.2, p 62)

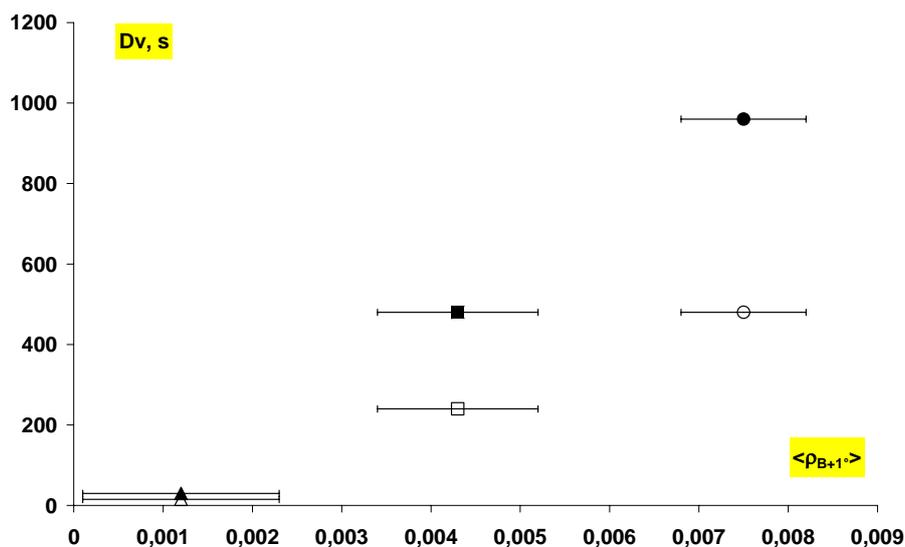


Figure 84. Relations entre la durée de vie moyenne des bulles de la classe principale et les valeurs moyennes d'ellipticité de champagnes expérimentaux. Cépage Chardonnay, tirage 2005. UF (▲), STD (■) et UC (●). Caractères pleins : bulles d'air, caractères vides : bulles de  $\text{CO}_2$ .

### III.2.4.3. Relations entre étendue de la collerette et ellipticité de la couche d'adsorption

L'étendue de la collerette des champagnes expérimentaux peut être évaluée par le  $r_c$  à 30 min. C'est l'option que nous avons retenue (§ II.4, p 64). On observe une bonne corrélation entre l'ellipticité et l'étendue de la collerette (Fig. 85). L'étendue de la collerette obtenue lors d'un versement dépend donc nettement de la concentration en macromolécule de l'échantillon. On observe ainsi une très bonne corrélation entre les échelles éloignées de la couche d'adsorption, nanométrique, et de la collerette, centimétrique.

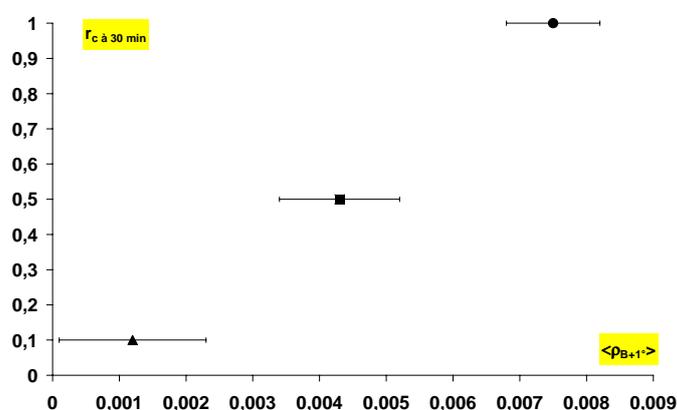


Figure 85. Relation entre le rapport collerette mesuré 30 min après versement et les valeurs moyennes d'ellipticité. Cépage Chardonnay, tirage 2005. UF (▲), STD (■) et UC (●).

### III.2.4.4. Relation entre durée de vie des bulles et étendue de la collerette

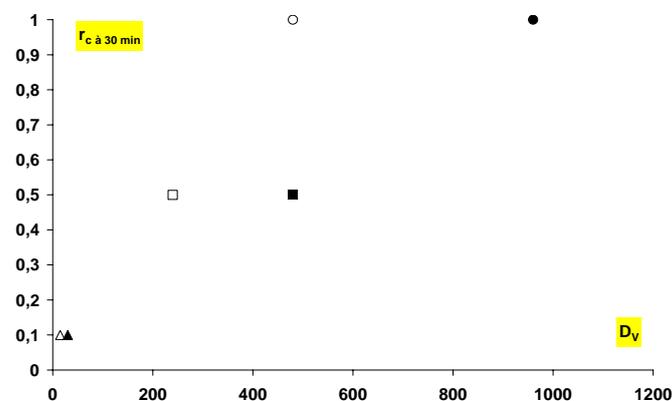


Figure 86. Relations entre la durée de vie moyenne des bulles de la classe principale et le rapport collerette après 30 min de versement, tirage 2005. UF (▲), STD (■) et UC (●). Caractères pleins : bulles d'air, caractères vides : bulles de CO<sub>2</sub>.

La relation entre les deux échelles d'espace : micrométrique pour le film liquide et centimétrique pour la collerette est présentée dans la Fig. 86. Nous observons une relation très claire entre la durée de vie des bulles d'air, ou de CO<sub>2</sub>, formées à l'interface des trois lots de champagnes expérimentaux et le rapport collerette à 30 min ( $r_c(30)$ ). Au fur et à mesure que la concentration en macromolécules dans le volume augmente, la durée de vie augmente et par conséquent la stabilité de la collerette du champagne est plus importante. On observe ainsi une très bonne corrélation entre les échelles du film liquide et de la collerette.

### III.2.5. Conclusions sur les corrélations entre échelles dans les champagnes

**Champagnes expérimentaux.** Sans revenir sur les différents résultats, il est clair que dans les champagnes expérimentaux, on observe d'excellentes corrélations entre la concentration de surface de la couche d'adsorption, la durée de vie des bulles et l'étendue de la collerette. Cet ensemble de résultat est cohérent avec les principes physiques régissant les propriétés de ces systèmes dispersés (Tableau 6).

**Tableau 6. Récapitulatif des effets des facteurs analysés aux différentes échelles d'étude de la collerette de champagnes expérimentaux. + : effet du facteur sur les propriétés mesurées. -/+ : effet dans certains cas. - : pas d'effet. ND : non déterminé. ... : pas d'évaluation possible.**

	Facteurs				
	Macromolécules	Particules	Sucre	Prise de mousse Vin / champagne	Cépage (lot)
<b>Couche d'adsorption</b>	<b>+</b>	<b>-/+</b>	<b>-</b>	<b>+</b>	<b>-</b>
<b>Film liquide</b>	<b>+</b>	<b>+</b>	<b>+</b>	<b>+</b>	<b>-</b>
<b>Collerette</b>	<b>+</b>	<b>ND</b>	<b>ND</b>	<b>...</b>	<b>-</b>

En résumé, les effets des macromolécules sont perceptibles à tous les niveaux d'analyse, conformément aux principes physiques de la stabilité de ces systèmes dispersés. Les particules sont visibles au BAM dans les couches d'adsorption mais modifient peu le signal ellipsométrique. Leur effet sur la stabilité des films est conforme aux attentes. Il faudra

tester leurs effets sur les collerettes. Les effets des sucres devront être confirmés sur la stabilité des films et analysés sur l'étendue des collerettes. Les effets de la prise de mousse sur la couche d'adsorption et sur la durée de vie des films sont nets. Leurs causes vraisemblables devront être précisées. L'absence d'effet du cépage sur les niveaux d'analyse de la collerette ne doit pas faire illusion. Seuls trois lots de champagne ont été analysés. Un criblage plus systématique des cépages terroirs et années s'impose. Cette dernière remarque s'applique d'ailleurs de façon plus générale à toute notre étude qui visait en priorité à mettre en place une méthodologie pour identifier les facteurs clés de la stabilité de la collerette, plus qu'à cribler les effets de l'ensemble des paramètres viti-vinicoles.

**Comparaison entre champagnes commerciaux et expérimentaux.** Les résultats obtenus avec les champagnes commerciaux sont beaucoup plus déroutants puisque l'on n'observe pas de corrélation entre les propriétés des différentes échelles d'observation. Les champagnes commerciaux ont cependant des origines et des compositions variées et il est possible que les corrélations observées avec les champagnes expérimentaux ne soient que le reflet de leur origine commune. Il serait donc utile d'étendre les observations à des champagnes expérimentaux d'origines et de compositions variées.

Une différence importante a cependant été observée entre champagnes commerciaux et expérimentaux. Les couches d'adsorption des champagnes expérimentaux sont toutes homogènes à l'échelle du mm ou du cm (l'échelle d'observation au BAM). Au contraire, les couches d'adsorption des champagnes commerciaux présentent pour un nombre important (9 sur 15) des « trous » révélés par la présence de zones à faible niveau de gris, de taille supérieure à l'échelle d'observation au BAM. Ces différences sont vraisemblablement responsables, au moins en partie, des différences de reproductibilité des mesures d'ellipticité entre champagnes commerciaux où deux prélèvements d'une même bouteille peuvent donner des résultats très différents (Fig. 40), et champagnes expérimentaux où les résultats entre bouteilles d'un même lot sont très voisins dans le cas du Ch-STD ou du Ch-UC (Fig. 59). La présence des trous dans les couches d'adsorption formées à l'interface des champagnes commerciaux, à une échelle (millimétrique - centimétrique), pourrait expliquer l'instabilité des bulles et des collerettes. La question qui reste à aborder est celle des facteurs viti-vinicoles à l'origine de ces trous, et des conditions dans lesquelles ils se forment.

Des différences immédiatement notables entre champagnes commerciaux et champagnes expérimentaux sont le bouchage : bouchons de liège pour les vins commerciaux, capsules pour les vins expérimentaux. De plus, la durée de conservation en bouteille est de l'ordre de plusieurs années dans le cas des champagnes commerciaux et de quelques mois

seulement dans le cas des champagnes expérimentaux. Par ailleurs, les effets des technologies mises en œuvre et des adjuvants utilisés ne pourront être appréhendés que par des essais comparatifs avec des produits expérimentaux.

### **III.3. Modélisation des couches d'adsorption**

Les résultats présentés jusqu'à présent mettent en évidence une variabilité de la structure de la couche d'adsorption formée à l'interface entre les champagnes et l'air. Dans certains cas, comme dans celui des champagnes expérimentaux, on observe en plus une corrélation forte entre la structure de la couche d'adsorption, la stabilité des bulles, et l'étendue de la collerette. Dans l'approche multi-échelle de ce travail, nous nous devons de préciser les relations entre l'échelle nanométrique (couche d'adsorption) et l'échelle moléculaire. Autrement dit : quelles sont les molécules impliquées dans la formation de la couche d'adsorption et quel est le rôle de chacune sur les morphologies observées et sur la cinétique de mise en place. Dans un premier temps, nous allons analyser les propriétés de surface de fractions de macromolécules purifiées à partir du champagne puis comparer leurs propriétés de surface à celles de macromolécules modèles. Enfin, nous aborderons les effets de solvants liés à l'éthanol et au pH.

#### **III.3.1. Caractérisation des propriétés de surface des macromolécules extraites du champagne**

Puisque les macromolécules du champagne contribuent majoritairement à la formation de la couche d'adsorption, il est essentiel de préciser quelle est la part de chaque fraction dans ces propriétés. Cette analyse devrait permettre de relier l'échelle nanométrique et l'échelle moléculaire de notre approche sur la stabilité de la collerette.

Au cours de notre étude, nous avons profité des travaux effectués à la FRE 2715 CNRS / URCA (Christophe Bliard et Zouleika Abdallah) et pu utiliser les fractions de macromolécules du champagne qu'ils avaient obtenues et analysées (Tableau 7). Nous avons donc analysé les propriétés de surface des extraits globaux et des fractions plus ou moins purifiées de macromolécules du champagne de trois cépages (CH, PN et PM) dans une matrice de champagne.

##### **III.3.1.1. Extraits globaux de macromolécules (EG)**

Nous avons mené une étude en ellipsométrie et au BAM de l'extrait global issu des trois cépages (Chardonnay, Pinot Noir et Pinot Meunier) afin de mesurer ses propriétés d'adsorption. Les fractions globales ont été remises en solution dans une matrice de champagne. Toutes ces fractions forment des couches d'adsorption, dont l'ellipticité croît

avec l'augmentation de la concentration et laisse apparaître des fluctuations surtout aux faibles concentrations (Fig. 87). L'extrait de Chardonnay aux concentrations en volume de 50 à 150 mg / L donne des ellipticités significativement plus importantes que celles du Pinot. Les fluctuations du signal semblent plus importantes pour le Pinot noir que pour les autres cépages.

**Tableau 7 : Principales caractéristiques chimiques des fractions polysaccharidiques et protéiques isolées à partir de champagnes expérimentaux (Pinot Noir) du tirage 2005 (données fournies aimablement par Z. Abdallah et C. Bliard, FRE 2715). Voir § II.1.2.2.2.**

Fractionnement		DEAE		Concanavoline A	
Fractions		FPS	FPR	FAG	FMG
Concentration (mg/L)		~150	~30	~87	~43
Analyse élémentaire <sup>a</sup> (%)					
C				42,1	49,1
H		n.d.	n.d.	6,5	7,4
N (× 6,25)				5,9 (36,8)	5,8 (36,5)
Analyse RMN					
<sup>13</sup> C (ppm)	<sup>1</sup> H (ppm)				
100,5 ; 102	5,086 ; 5,182 et 5,332	+	-	-	Mannose
109,3	5,271	+	-	Arabinose	-
103	4,51	+	-	Galactose	-
	3,5-4,5	~	Polypeptides	n.d.	n.d.
	6,6-7,5		Aromatiques	n.d.	n.d.
Masse moléculaire <sup>b</sup> (kD)		9-86	5-6	n.d.	n.d.
Sucres neutres et acides <sup>c</sup> (% molaire)					
Rhamnose		2,5			
Fucose		-			
Arabinose		22,5			
Xylose		-			
Mannose		42,4	n.d.	n.d.	n.d.
Galactose		28,2			
Glucose		1,4			
Ac Gal		2,1			
Ac Glc		0,8			
Rapport Ara/Gal		0,8			

<sup>a</sup> fractions isolées à partir du cépage Chardonnay

<sup>b</sup> Perméation de gel sur colonnes Shodex OH-pack en séries : SB-804 (seuil d'exclusion 100000) et SB-805 (seuil d'exclusion 4.10<sup>6</sup>), éluant : Nitrate de Lithium 0,05M à 0,3 ml/min.

<sup>c</sup> chromatographie en phase gazeuse après méthanolyse dans le méthanol en présence d'une solution de HCl 0,5 M à 80°C pendant 16 h. Les méthylglycosides subissent ensuite une pertriméthylsilylation par action du triméthylsilyl à 80°C pendant 20 min. Etalon interne : Inositol

n.d. non déterminé

Des inhomogénéités apparaissent au BAM dans les couches d'adsorption. Dans le cas du Chardonnay (Fig. 88 a-d) une population dense de particules brillantes de quelques  $\mu\text{m}$  est présente à 50 mg / L, et la densité de cette population diminue au fur et à mesure que la concentration de l'extrait global dans la matrice augmente. Pour le Pinot noir, à 50 mg / L,

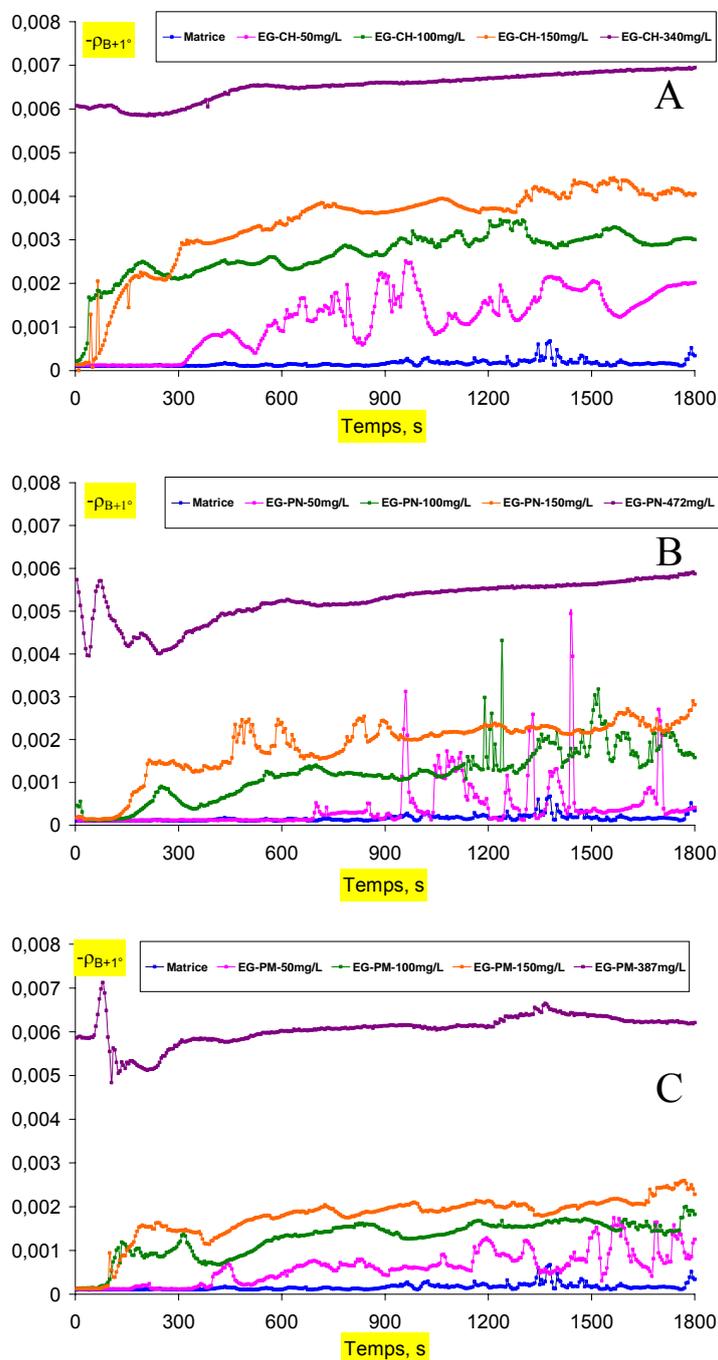


Figure 87. Cinétiques d'ellipticité de mélanges synthétiques matrice – extraits globaux (EG). Les extraits de (A) Chardonnay, (B) Pinot noir et (C) Pinot Meunier ont été mis en solution dans une matrice de champagne. Violine, vert et orange : 50, 100 150 mg / L. Violet : concentrations correspondant à celles déterminées par pesée de l'extrait macromoléculaire lyophilisé.

nous observons des structures en filaments circulaires de  $\sim 50$  à  $200 \mu\text{m}$ . Le niveau de gris des images obtenues (Fig. 88 e-i) est inférieur à celui des images obtenues dans le cas du chardonnay aux mêmes concentrations. Des particules de  $20$  à  $50 \mu\text{m}$  sont visibles à  $100$  et  $150 \text{ mg / L}$ . La couche formée dans le cas du Pinot meunier est plus discrète. Elle présente une certaine rugosité d'image et des objets plus discrets que dans les cas précédents. Des objets isolés de  $10 \mu\text{m}$  et des structures d'allure filamentaire de  $100$  à  $200 \mu\text{m}$  sont présents pour  $100$  et  $150 \text{ mg / L}$  respectivement.

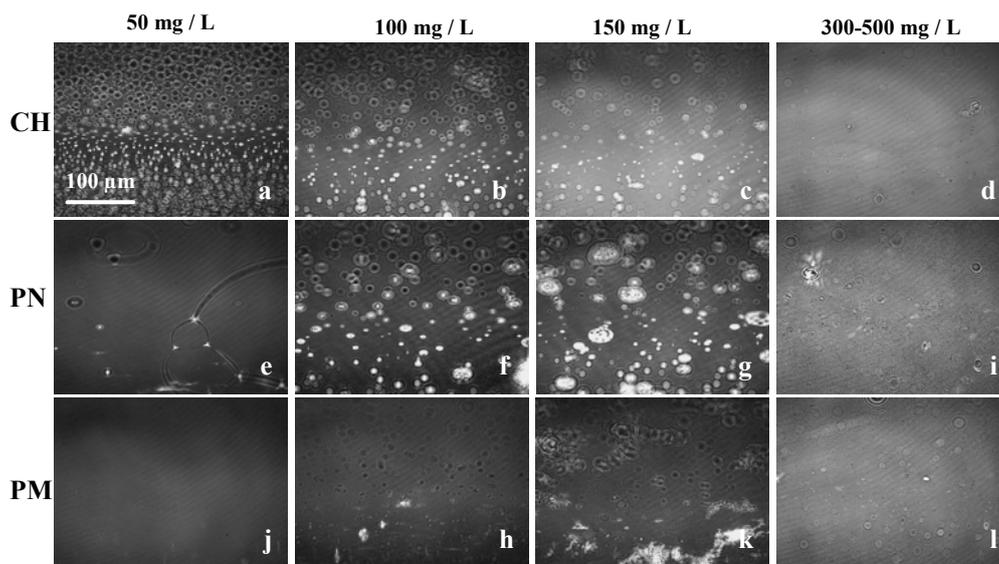


Figure 88. Observations au BAM des couches d'adsorption formées à la surface d'une matrice de champagne (voir figure 90 a) contenant l'extrait global des trois cépages Chardonnay (a-d), Pinot noir (e-i) et Pinot meunier (j-l). Colonnes 1 à 3 :  $50$ ,  $100$  et  $150 \text{ mg / L}$ . Colonne 4 concentration similaire à celle des macromolécules dans le champagne :  $340$ ,  $472$  et  $387 \text{ mg / L}$  pour CH, PN et PM respectivement. Images obtenues  $20 \text{ min}$  après versement. Surfaces analysées :  $640 \mu\text{m} \times 480 \mu\text{m}$ .

Avec les trois cépages, aux concentrations en macromolécules proches de celles présentes dans les champagnes natifs ( $340$  à  $500 \text{ mg / L}$ ), les couches d'adsorption sont pratiquement homogènes. Cet ensemble de résultats permet de souligner les effets majeurs de la concentration en macromolécules sur la morphologie des couches d'adsorption. Par ailleurs certains effets liés au cépage pourraient refléter les effets des natures de molécules sur ces morphologies. De plus, les ellipticités atteintes dans ces conditions sont proches de celles des champagnes (Fig. 68). Les macromolécules des champagnes sont donc bien les espèces moléculaires responsables, pour l'essentiel, des propriétés de surface des champagnes. Ce résultat confirme aussi que l'on peut extraire et purifier les macromolécules amphiphiles du champagne sans altérer leurs propriétés de surface. On pourra donc les caractériser en utilisant les approches exposées dans ce travail.

### III.3.1.2. Les fractions

Le fractionnement de l'extrait total des macromolécules du champagne de cépage Pinot noir a été effectué par chromatographie d'échange d'ion sur DEAE Trisacryl-M ou par chromatographie d'affinité sur concanavaline A-Sepharose 4B, fournissant dans chaque cas deux fractions principales : une fraction enrichie en protéine (FPr) et une autre en polysaccharides (FPs) par chromatographie d'échange d'ion et une fraction riche en arabinose et galactose (FAG) et une autre riche en mannose et glucose (FMG) par chromatographie d'affinité. Les principales caractéristiques chimiques de ces fractions sont données dans le tableau 7.

Dans un premier temps, nous allons présenter le comportement des fractions FPr et FPs. Dans un deuxième temps, nous présentons les fractions FAG et FMG, finalement un mélange des fractions polysaccharidiques, aux concentrations où elles sont dans le champagne, afin d'évaluer si leurs propriétés sont additives.

#### III.3.1.2.1. Fraction riche en protéine (FPr)

Nous avons solubilisé la fraction riche en protéine dans une matrice de champagne à trois concentrations : 5, 10 et 25 mg / L. L'ellipticité et le niveau de gris des clichés BAM sont d'autant plus élevés que la concentration en protéine est élevée (Fig. 89 et 90). A 5 mg / L, nous observons beaucoup de fluctuations dans la cinétique d'adsorption (Fig. 89), ainsi que des structures réticulées avec une maille d'environ 50  $\mu\text{m}$  associées à des particules de quelques  $\mu\text{m}$  (Fig. 90).

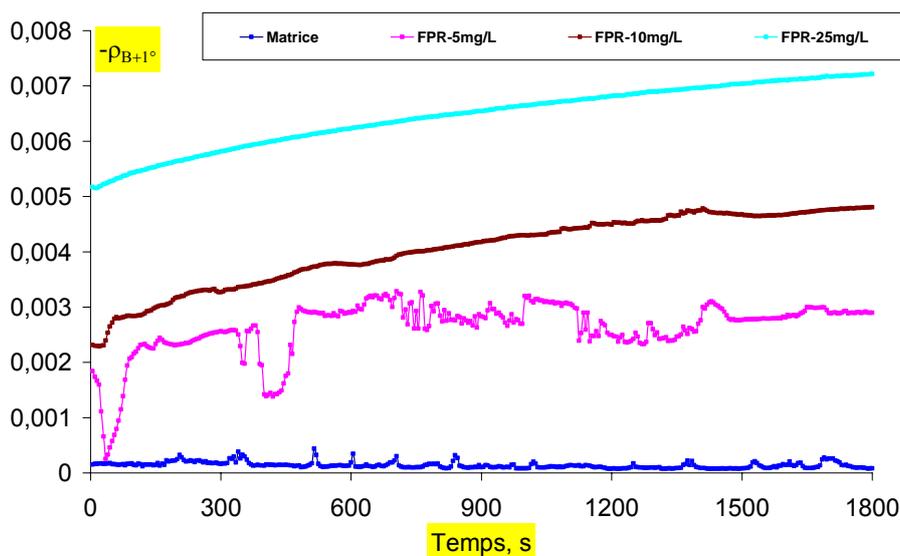


Figure 89. Cinétiques d'ellipticité de la fraction protéique (FPr) extraite du champagne Pinot noir, dans une matrice de champagne Chardonnay, à trois concentrations 5, 10 et 25 mg / L.

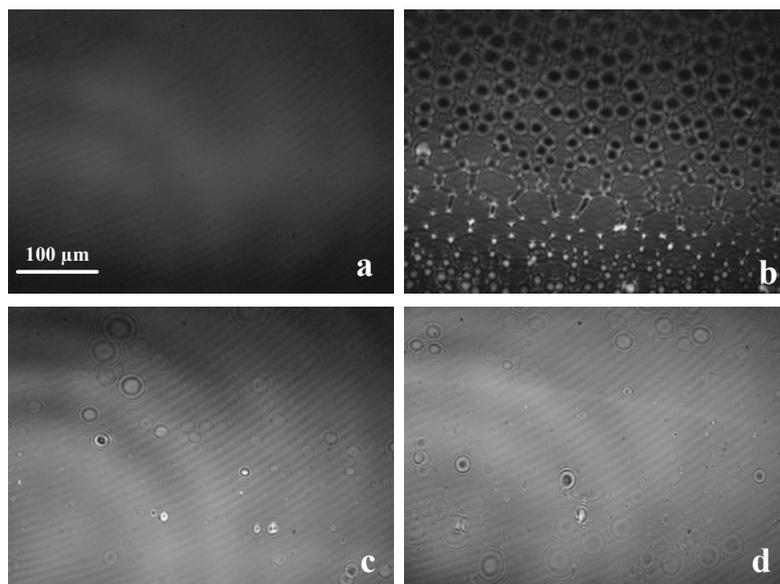


Figure 90. Images au BAM de couches d'adsorption formées à la surface de matrices de champagne Chardonnay (a) renfermant la fraction FPr du cépage Pinot noir aux concentrations de 5 (b), 10 (c) et 25 mg / L (d). Images obtenues 20 min après versement. Surfaces analysées : 640 μm\*480 μm.

### III.3.1.2.2. Fraction riche en polysaccharides (FPs)

Cette fraction présente des propriétés de surface assez faibles. Les fluctuations de l'ellipticité (Fig. 91) sont très vraisemblablement dues à la formation de filaments mis en évidence par le BAM (Fig. 92).

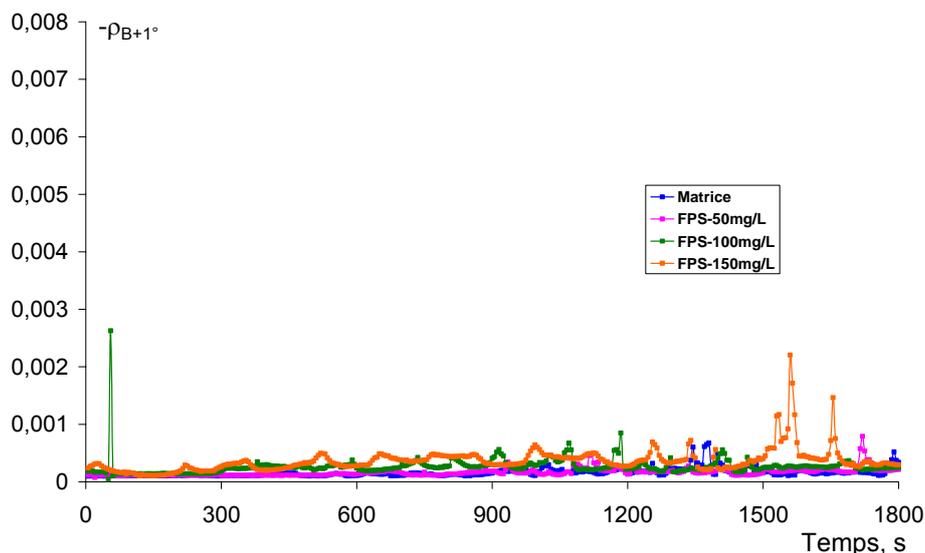


Figure 91. Cinétiques d'ellipticité de la fraction riche en polysaccharide (FPs) du cépage Pinot noir, dans une matrice de Chardonnay aux concentrations de 50, 100 et 150 mg / L.

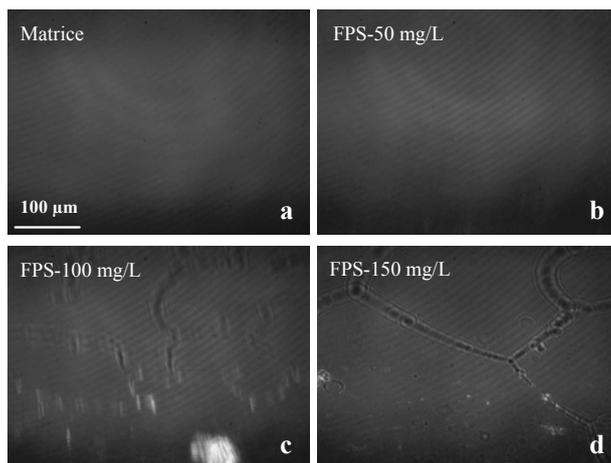


Figure 92. Images au BAM de couches d'adsorption formées à la surface d'une matrice de champagne Chardonnay a) avec la fraction riche en polysaccharide FPS à 50 b) 100 et 150 mg / L d) du cépage Pinot noir. Images obtenues 20 min après versement. Surfaces analysées : 640 µm\*480 µm

### III.3.1.2.3. Fractions polysaccharidiques (FAG, FMG)

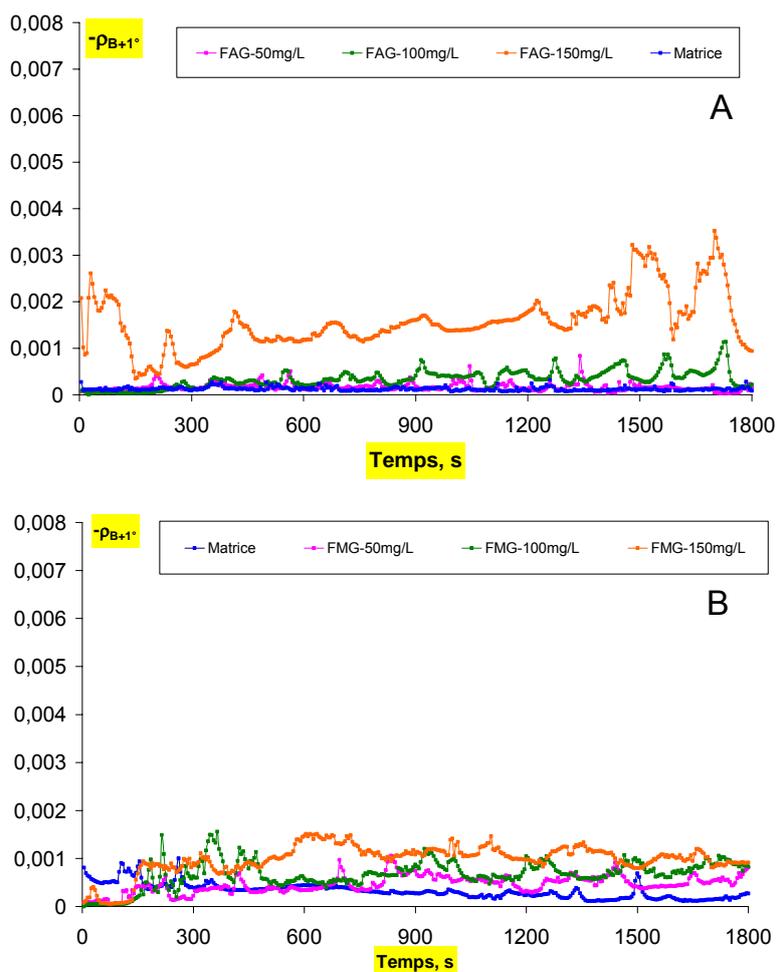


Figure 93. Cinétiques d'ellipticité des fractions FAG (A) et FMG (B) du cépage Pinot noir, dans une matrice de champagne Chardonnay. Concentrations 50, 100 et 150 mg / L.

Ces deux fractions obtenues par chromatographie d'affinité sur concanaviline A, ont été mises en solution dans une matrice de champagne à 50 et 100 mg / L. Les cinétiques d'adsorption et les niveaux de gris des clichés au BAM sont assez faibles (Fig. 93, 94). Pour la FMG à 100 mg / L, on note des structures filamenteuses qui ont tendance à se réticuler à 150 mg / L. Les filaments mesurent 100 à 250  $\mu\text{m}$ , la maille du réseau est de l'ordre de 50 – 100  $\mu\text{m}$ .

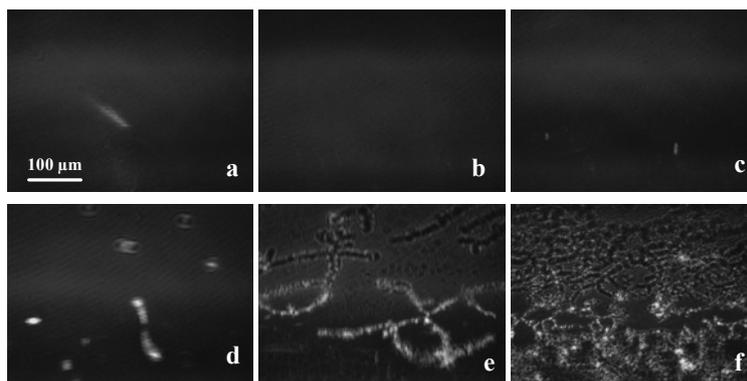


Figure 94. Images au BAM de couches d'adsorption formées à la surface d'une matrice de champagne (Fig. 90 a) contenant les fractions FAG (a-c) et FMG (d-f) du cépage Pinot noir. Concentration 50 (premier colonne), 100 (deuxième colonne) et 150 mg / L (troisième colonne). Images obtenues 20 min après versement. Surfaces analysées : 640  $\mu\text{m}$ \*480  $\mu\text{m}$ .

### III.3.1.3. Fractions polysaccharidiques (FAG, FMG) en mélange

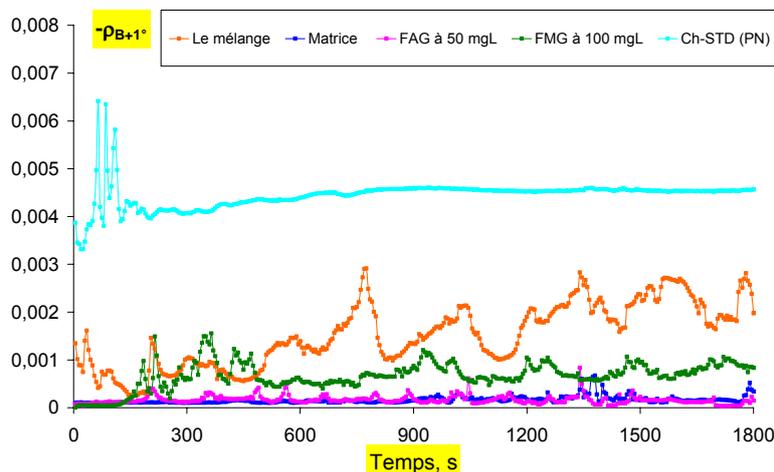
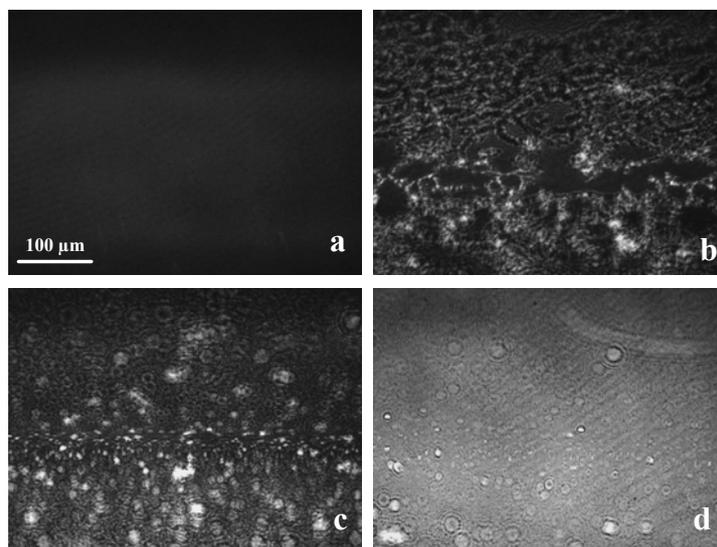


Figure 95. Cinétiques d'ellipticité des fractions FAG (50 mg / L) (mauve) et FMG (100 mg / L) (vert) extraites du cépage Pinot noir. Mélange de ces fractions aux concentrations où elles sont présentes dans le champagne, respectivement 41 et 85 mg / L (orange), comparé au champagne Pinot noir (tirage 2005) d'où ces fractions sont extraites (bleu clair).

Les deux fractions FAG et FMG sont présentes à raison de 41 et 85 mg / L dans le champagne (Tab. 7). Nous les avons mélangées à ces concentrations dans une matrice de

champagne. Nous observons, pour le mélange, une ellipticité plus élevée ( $2 \times 10^{-3}$ ) que pour chacune des deux fractions séparées. Celle-ci est cependant en dessous de la cinétique du champagne correspond ( $4,5 \times 10^{-3}$ ) (Fig. 95). Par ailleurs, la morphologie de la couche formée par le mélange des fractions (Fig. 96) ne rappelle pas celle de ses constituants. En particulier,



**Figure 96.** Images au BAM des couches d'adsorption formées à la surface d'une matrice de champagne (Fig. 90-a). (a) FAG à 50 mg / L, (b) FMG à 100 mg / L, (c) un mélange de 41,3 mg / L pour la FAG et 84,6 mg / L pour la FMG, (d) Ch-STD Pinot noir. Images obtenues 20 min après versement. Surfaces analysées : 640  $\mu\text{m}$ \*480  $\mu\text{m}$ .

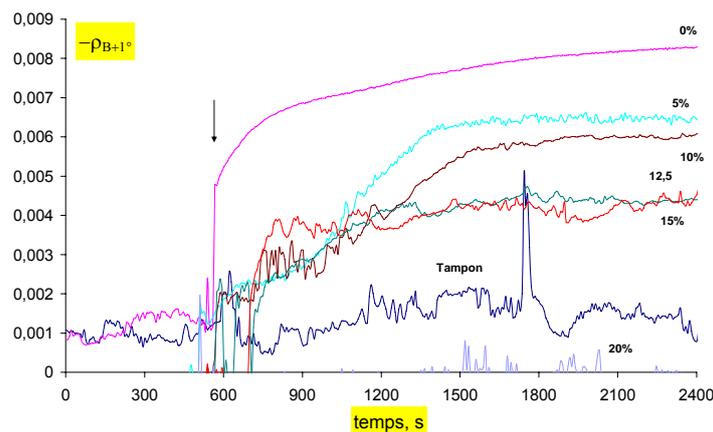
les structures filamenteuses de FMG (Fig. 96 d) ne sont pas manifestes, alors que la surface est assez grumeleuse, ce qui rapproche la morphologie du mélange de celle du champagne. Rappelons cependant que pour se rapprocher de la composition en macromolécules du champagne, il faudrait effectuer des fractionnements et des analyses plus quantitatives que ceux pratiqués pour les fractions FAG et FMN (Fig. 22).

### III.3.2. Adsorption de macromolécules modèles en milieu hydroéthanolique

Des résultats obtenus au Laboratoire avaient montré que l'éthanol modifie la cinétique d'adsorption de macromolécules [Sausse, 2003]. Il nous a paru prioritaire de préciser cet effet avant d'analyser les effets liés à la nature chimique des macromolécules.

### III.3.2.1. Effet de l'éthanol et de la teneur en macromolécules

Pour rester dans des plages de concentration pertinentes par rapport au champagne, nous avons fait varier la teneur en l'éthanol de 0% jusqu'à 20%. De plus, comme ces essais ont été effectués avec de la caséine- $\beta$ , nous avons utilisé cette macromolécule à des concentrations de 5 à 10 mg / L par analogie avec la teneur en protéine du champagne [Tusseau et Van Laer, 1993, Campbell et Webb, 1998, Luguera, *et al.*, 1998].



**Figure 97. Cinétiques d'ellipticité de l'adsorption de la caséine- $\beta$  à partir de tampons hydroéthanoliques. 10 mg / L de caséine  $\beta$  dans le tampon Mops 10 mM, pH 7 à 5, 10, 12.5, 15, et 20% en éthanol. L'addition de la caséine  $\beta$  est effectuée 10 min après le début de l'acquisition.**

Lorsque la concentration en éthanol dans le volume augmente de 0 à 20%, les cinétiques d'adsorption mesurées pendant une demi heure, juste après l'addition de la caséine- $\beta$  dans le volume, montrent une ellipticité,  $\rho_{B+1}^\circ$ , en fin de cinétique, décroissante de  $-8 \times 10^{-3}$  jusqu'à zéro (Fig. 97). La présence d'éthanol induit également un ralentissement de l'adsorption et une augmentation des fluctuations du signal. Ces fluctuations sont d'autant plus marquées que le pourcentage en éthanol est élevé. Dans le cas où la concentration en éthanol est de 20%, il faut attendre près de 2 heures pour qu'une adsorption soit observée, traduite par une augmentation de l'ellipticité (Fig. 98). Au bout de 12 heures, l'ellipticité n'est toujours pas stabilisée, mais tend vers une valeur proche de celle obtenue au bout de 2 heures en absence d'éthanol ( $\rho_{B+1}^\circ \sim -7 \times 10^{-3}$ ). Nous notons aussi une importante irrégularité de l'ellipticité aux concentrations élevées en éthanol, comme dans la Fig. 97. Par ailleurs, des variations brutales de l'ellipticité avec une amplitude de plus de  $4 \times 10^{-3}$  sont enregistrées. Ces différents types de fluctuations erratiques du signal d'ellipticité ont déjà été observées à la surface de vins de champagne (§ III.2.1) et ont été attribués à la présence de domaines dans la couche d'adsorption de macromolécules.

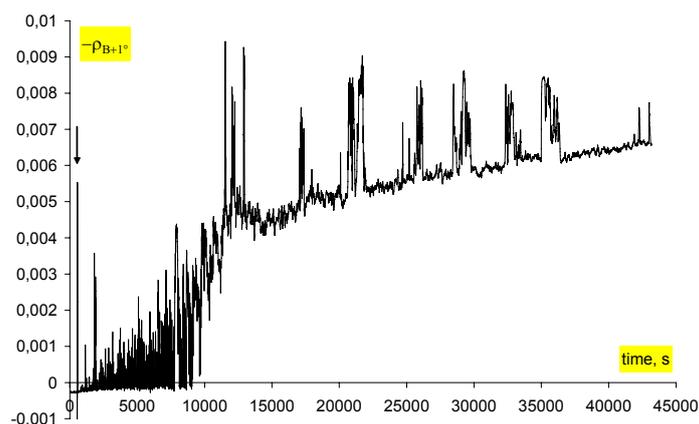


Figure 98. Cinétique d'ellipticité pendant 12h de l'adsorption de la caséine- $\beta$  à partir d'un tampon contenant 20% d'éthanol. Caséine- $\beta$  à 10 mg / L. L'addition de la caséine est effectuée 10 min après le début de l'acquisition (sans confinement).

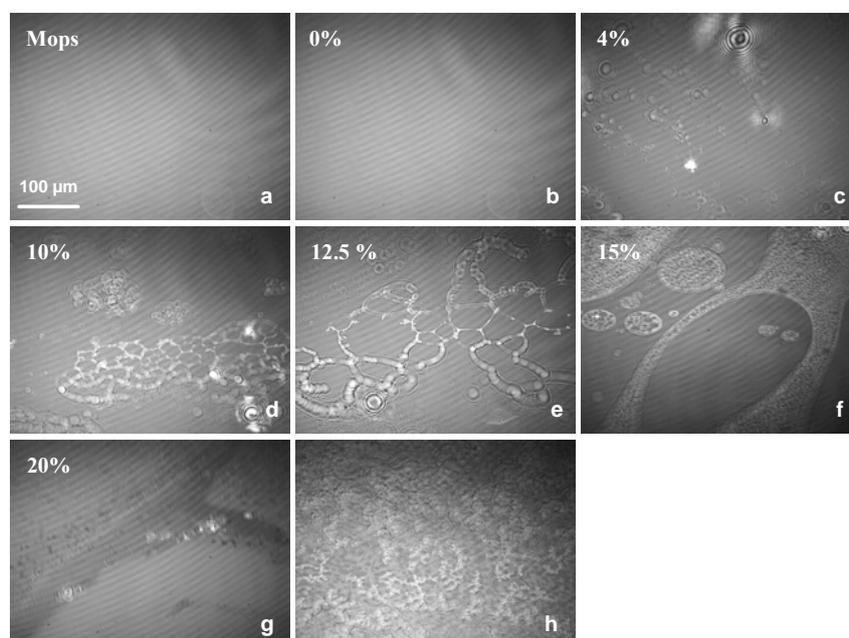
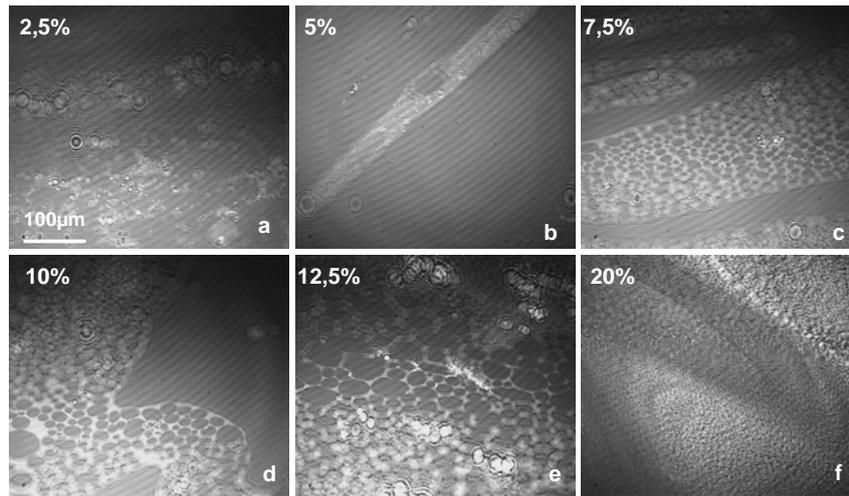


Figure 99. Effets de l'éthanol sur la morphologie des structures à 2D présentes dans la couche d'adsorption de caséine  $\beta$  à l'interface air / tampon Mops 10 mM pH 7. a) sans caséine- $\beta$ . b-h 10 mg / L de caséine- $\beta$ . Les teneurs en éthanol varient de 0 à 20% ; observation après 20 min d'adsorption. (h) Couche d'adsorption de caséine  $\beta$  en présence de 20% d'éthanol après 20 h d'adsorption. Surfaces analysées : 640  $\mu\text{m}$ \*480  $\mu\text{m}$ .

L'analyse au BAM des couches d'adsorption de caséine- $\beta$  en présence d'éthanol a apporté les informations suivantes. Aucune structure en domaines 2D n'a pu être mise en évidence pour les solutions à 0% et 5% d'éthanol (Fig. 99 a-c). En revanche la présence de domaines à 2D est clairement mise en évidence au BAM pour les solutions entre 5 et 12,5% d'éthanol (Fig. 99 d-e). Dès le début de l'adsorption, deux phases peuvent être distinguées (Fig. 99 e) par la valeur de leur réflectance (plus celle-ci est importante, plus l'image est

claire). A 15% d'éthanol (Fig. 99 f), nous pouvons observer des domaines clairs plus étendus. Entre 15 et 20% d'éthanol, les observations en microscopie nous montrent une structure très différente de celles obtenues précédemment (Fig. 99 g). Des domaines en bandes sombres très mobiles à la surface se distinguent de zones claires plus étendues. Cet ensemble de données est cohérent avec les analyses ellipsométriques (Fig. 97 - 98) qui indiquent une formation nettement ralentie de la couche d'adsorption pour des teneurs en éthanol égales ou supérieures à 15%.



**Figure 100. Effet de l'éthanol sur la morphologie des structures à 2D présents dans la couche d'adsorption de caséine  $\beta$  (50 mg / L) à l'interface air / liquide. Ethanol 2.5 à 20% (a-f). Surfaces analysées : 640  $\mu\text{m}$ \*480  $\mu\text{m}$ . Durée d'adsorption : 20 min.**

Lorsque l'on augmente cinq fois la concentration en caséine  $\beta$  dans le volume (50 mg / L au lieu de 10), on observe que les domaines apparaissent plus tôt et sont plus denses (Fig. 100). Des méthodes de traitement d'image puis d'analyse d'image ont été développées en vue de classer et de quantifier les différentes structures observées dans la couche d'adsorption (Annexe). Néanmoins, la diversité de morphologie des domaines rencontrés, rend difficile le traitement des images avec un seul algorithme et, par conséquent, rend difficile une analyse statistique des échantillons selon un seul modèle. Ce travail ne sera donc pas poursuivi prioritairement.

En conclusion de cette analyse des effets de la concentration en éthanol et en macromolécules sur la formation de la couche d'adsorption, on retiendra les faits suivants.

1) La présence d'éthanol induit un ralentissement de l'adsorption de la macromolécule à l'interface d'autant plus important que la teneur en éthanol est élevée. La structure de la couche d'adsorption de caséine  $\beta$  dépend de la concentration en éthanol. Homogène le plus souvent jusque vers 5%, elle présente ensuite des domaines dont la morphologie évolue

jusqu'à 20%. L'éthanol est donc un facteur essentiel de la formation des couches d'adsorption de macromolécules.

2) De même, la concentration en macromolécules a un effet déterminant sur la morphologie des domaines 2-D, dans la zone de concentration en éthanol où ils existent.

### III.3.2.2. Effets de la nature des macromolécules sur leur adsorption

Les effets liés à la nature des macromolécules ont été analysés, en utilisant le plus souvent une matrice de champagne. Dans certains cas, nous avons comparé la matrice, un tampon et une solution hydroéthanolique.

#### III.3.2.2.1. Protéines

Les cinétiques d'adsorption de protéines en solution à 10 mg / L, dans la matrice montrent une ellipticité croissante pendant les trente premières minutes, puis se stabilisent vers une valeur de  $- 8 \times 10^{-3}$  dans le cas de caséine  $\beta$  à 10 mg / L, de  $- 3 \times 10^{-3}$  dans le cas de l'ovalbumine à 10 mg / L. Le lysozyme par contre n'a présenté aucune adsorption dans les mêmes conditions (Fig. 101).

L'ellipticité atteinte au bout de 1800 sec (30 min) dans le cas de la caséine- $\beta$  ( $- 7 \times 10^{-3}$ ) est plus élevée que lorsque l'adsorption s'effectue dans le tampon Mops ( $- 4 \times 10^{-3}$ ) (Fig. 97). Cette différence est vraisemblablement due aux différences de composition entre le tampon et la matrice.

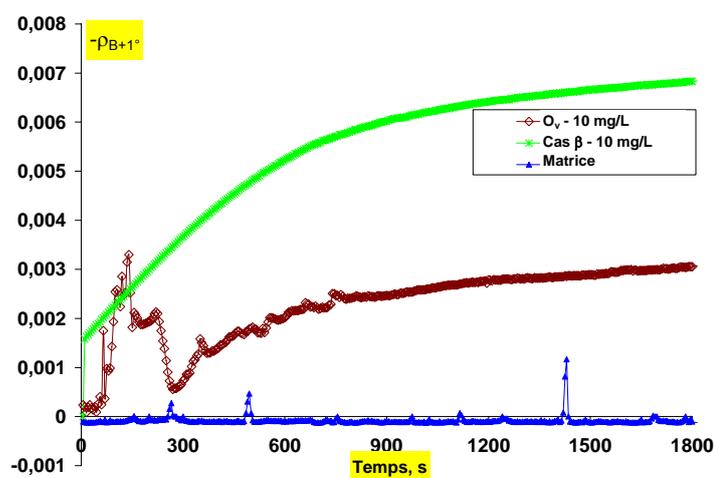
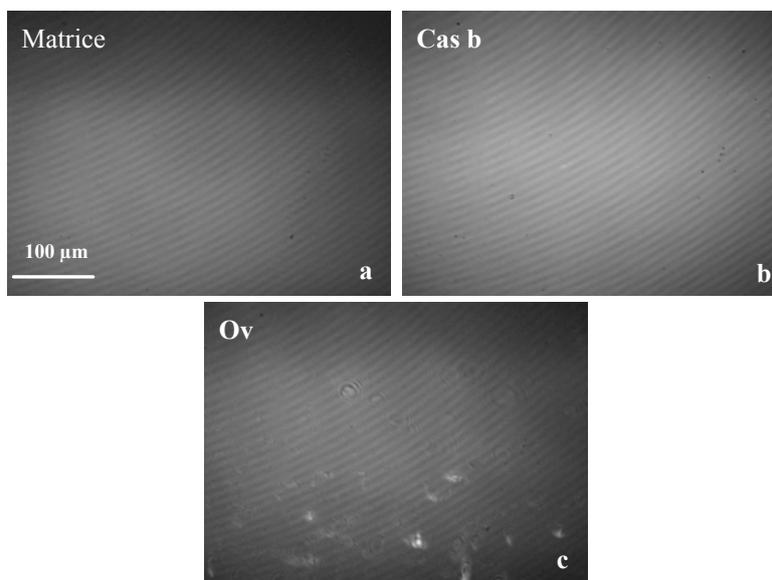


Figure 101. Cinétiques d'ellipticité au cours de l'adsorption de la caséine- $\beta$  et de l'ovalbumine à 10 mg / L dans une matrice de vin.

Les structures observées à l'interface de ces solutions enrichies en protéine, montrent la présence des couches d'adsorption très homogènes, de niveau de gris élevé, dans le cas de la caséine  $\beta$  (Fig. 102-b) et de l'ovalbumine (Fig. 102 c). On note de plus, comme dans le cas de l'ellipticité que les clichés obtenus avec la caséine- $\beta$  dans la matrice (Fig. 102-b) diffèrent de ceux obtenus dans le tampon Mops enrichi en éthanol (Fig. 99).



**Figure 102. Images au BAM de la couche d'adsorption formée à la surface de solutions de protéines : (a) matrice de champagne (b) caséine- $\beta$  et (c) ovalbumine à 10 mg / L. Images obtenues 20 min après versement. Surfaces analysées : 640  $\mu\text{m}$ \*480  $\mu\text{m}$ .**

#### III.3.2.2.2. Polysaccharides

Les concentrations en polysaccharides sont de l'ordre de grandeur de celles dans un champagne (Tab. 2). Pour préciser les mécanismes d'adsorption, les essais ont été effectués dans une matrice, dans un tampon citrate (pH 3,5) et un mélange tampon - éthanol (12,5%).

**Mannane** de *Saccharomyces*. Dans la matrice de champagne, pour des concentrations de 50 à 200 mg / L, il présente des cinétiques d'adsorption et des valeurs au quasi équilibre qui augmentent avec la concentration (Fig. 103-A). Notons en particulier la présence de grandes fluctuations du signal pour toutes les concentrations.

Dans le tampon citrate, l'adsorption de mannane est observée aussi à partir de 50 mg / L, mais pour cette concentration, l'adsorption est beaucoup plus significative que dans la matrice. Par contre, ce qui est assez remarquable avec le tampon citrate, c'est l'absence complète de toute fluctuation des signaux. (Fig. 103-B)

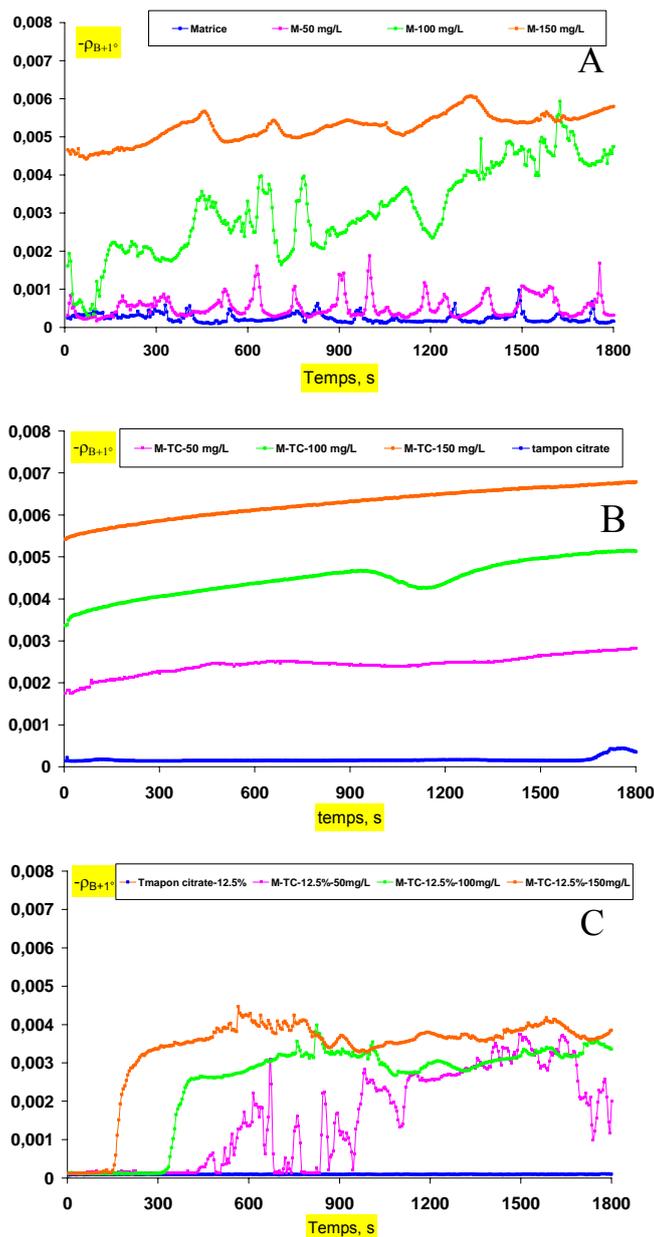


Figure 103. Cinétiques d'ellipticité lors de l'adsorption de Mannane de *Saccharomyces* dans (A) matrice de vin, (B) Tampon citrate 10 mM pH 3.5 et (C) tampon citrate à 12.5% d'éthanol. La concentration de Mannane dans le volume est de 50, 100 et 150 mg / L.

L'adsorption du Mannane dans un tampon citrate contenant de l'éthanol à 12.5% montre des différences remarquables par rapport aux deux autres solvants (Fig. 103-C). On note des temps de latence de 10, 5 et 2 min pour les concentrations respectives de 50, 100 et 150 mg / L. Les fluctuations du signal sont visibles comme avec la matrice. Finalement, la valeur de l'ellipticité au quasi-équilibre est, proche de  $-3.5 \times 10^{-3}$  pour les trois concentrations, ce qui suggère que la couche d'adsorption en Mannane formée à l'interface du solvant citrate à 12.5% d'éthanol est saturée pour une ellipticité de cette valeur. La saturation est atteinte même pour une concentration en volume de 50 mg / L.

Le BAM révèle une couche d'adsorption homogène avec le tampon citrate, très peu de chose avec le tampon hydroéthanolique et des boutons sur un fond clair pour la matrice (Fig. 105), comme dans le cas du champagne (Fig. 61 - a et b).

**Arabinogalactane** de Mélèze. Nous observons une adsorption peu significative de l'AG à l'interface des trois solvants. Néanmoins, on note des fluctuations importantes dans le cas de

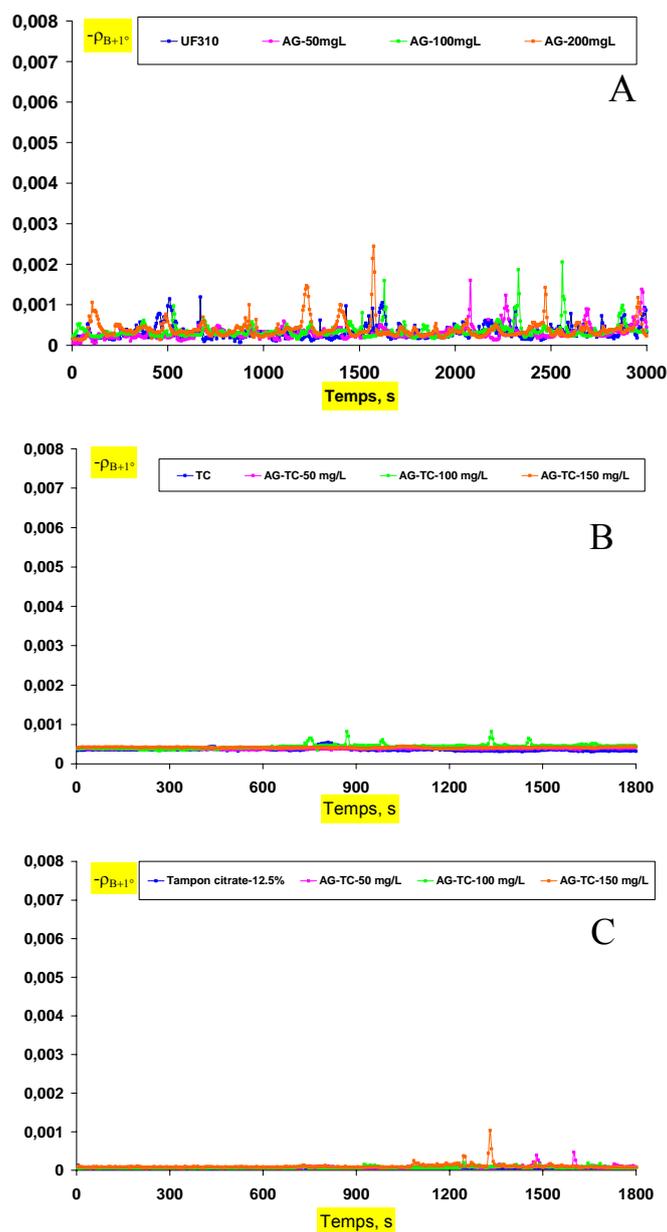


Figure 104. Cinétiques d'ellipticité lors de l'adsorption d'arabinogalactane de mélèze dans différents tampons. (A) matrice de vin, (B) Tampon citrate pH 3.5, 10 mM et (C) tampon citrate à 12.5% d'éthanol. Concentration en arabinogalactane dans le volume 50, 100 et à 150 mg / L.

la matrice (Fig. 104 A-C), une très légère couche d'adsorption dans le cas du tampon et pratiquement rien dans le cas du tampon à 12,5% d'éthanol (Fig. 104-B et C). Les

observations au BAM (Fig. 105) ne révèlent que des « boutons et filaments » dans le cas de la matrice.

**Rhamnogalacturonane** de Soja. Le rhamnogalacturonane montre un comportement différent de celui des polysaccharides précédents (Fig. 106). En effet des fluctuations d'amplitude très importante, de l'ordre de  $2-5 \times 10^{-3}$  sont visibles à toutes les concentrations. De plus, le signal revient pratiquement à la ligne de base entre les fluctuations, ce qui n'était pas le cas avec les autres polysaccharides. Ces fluctuations sont cohérentes avec les structures observées au BAM où on observe des « filaments » à toutes les concentrations (Fig. 109).

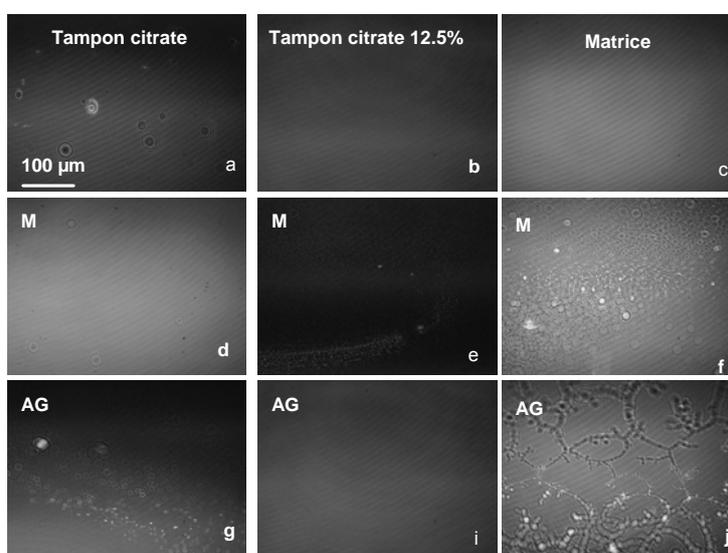


Figure 105. Effet du solvant sur les images de BAM de solutions de deux polysaccharides (M et AG). Les solvants : tampon citrate (a, d, g), tampon citrate à 12.5 % d'éthanol (b, e, i) et matrice de vin (c, f, j). La concentration du M et de l'AG est de 150 mg / L (d-j). Les clichés sont pris 15 min après le versement.

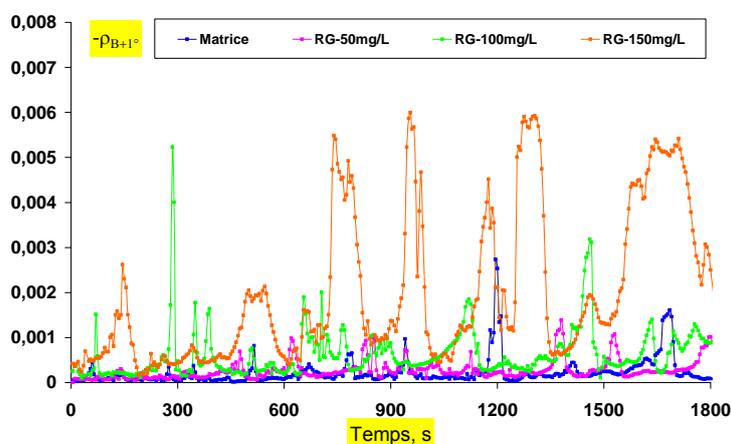


Figure 106. Cinétique d'ellipticité lors de l'adsorption du Rhamnogalacturonane de soja dans une matrice de vin. Concentration du RG dans le volume : 50, 100 et 150 mg / L.

**Galactane** de pomme de terre. Le Galactane ne présente pas d'adsorption très significative. Des fluctuations inférieures à  $1 \times 10^{-3}$  sont néanmoins visibles en ellipsométrie (Fig. 107), associées à des filaments observés au BAM (Fig. 109-f).

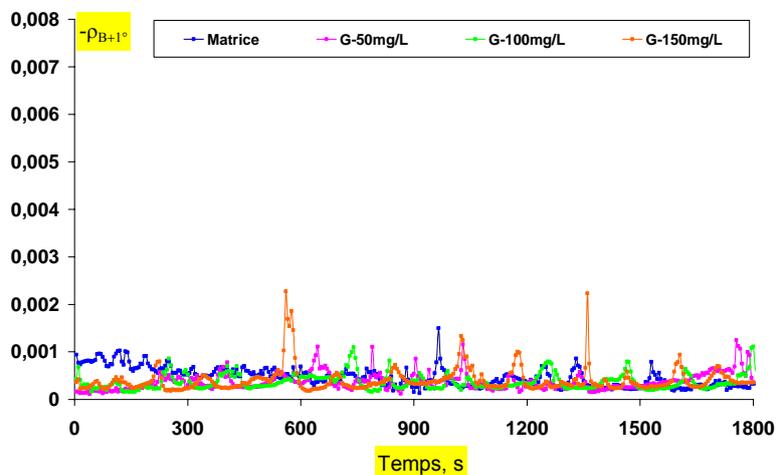


Figure 107. Cinétiques d'ellipticité lors de l'adsorption de Galactane de pomme de terre dans une matrice de vin. Concentration du G dans le volume : 50, 100 et 150 mg / L.

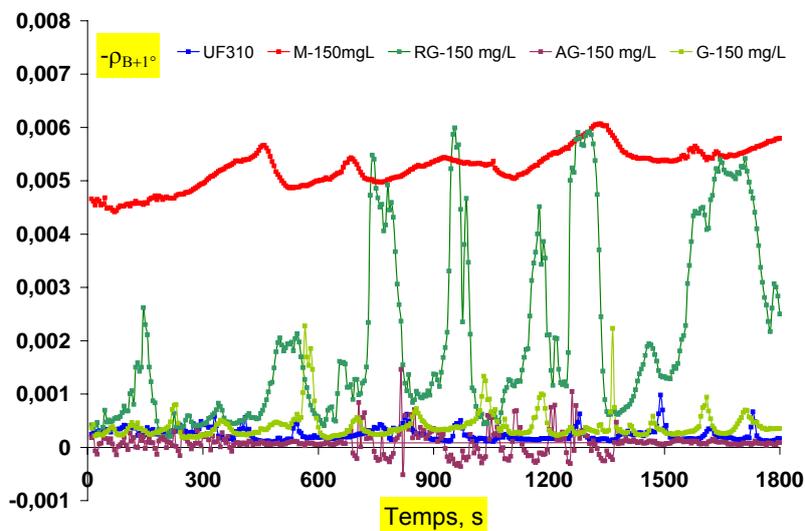


Figure 108. Cinétiques d'ellipticité lors de l'adsorption de polysaccharides (G, RG, AG et M) à 150 mg / L, à partir d'une matrice de vin.

### III.3.2.2.3. Polysaccharides associés à des chaînes protéiques : les AGP

Nous venons de voir que l'AG dans une matrice de VDB, même à 150 mg / L n'aboutit pas à une adsorption significative. Nous testons ici un autre AG dont les propriétés amphiphiles sont affectées par la présence d'une chaîne polypeptidique. Les deux fractions AGP-I et AGP-II de la gomme d'acacia (gomme arabique) [Renard, *et al.*, 2006] montrent

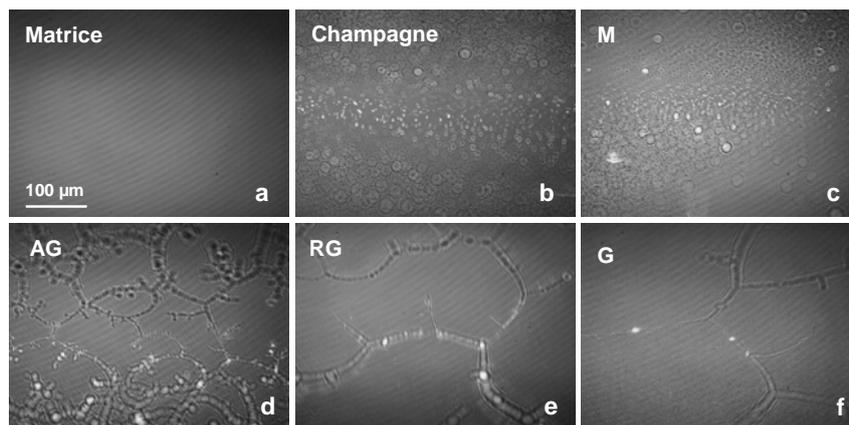


Figure 109. Images au BAM de la couche d'adsorption formée à la surface de : matrice de vin (a) et Ch-STD Chardonnay (b) ; d'une matrice de vin renfermant les polysaccharides : Mannane (c), Arabinogalactane (d), Rhamnogalacturonane (e) et Galactane (f). Les solutions de polysaccharides modèles sont à 150 mg / L. Images obtenues 30 min après versement. Surfaces analysées : 640 µm\*480 µm.

une très petite ellipticité dont l'amplitude ne dépasse pas  $1 \times 10^{-3}$  (Fig. 110). Ce qui est remarquable pour ces deux fractions, ce sont les structures observées au BAM, formant des points brillants de quelques µm (Fig. 111 c-d) qui ressemblent à ceux formés à l'interface du champagne STD (Fig. 111-b).

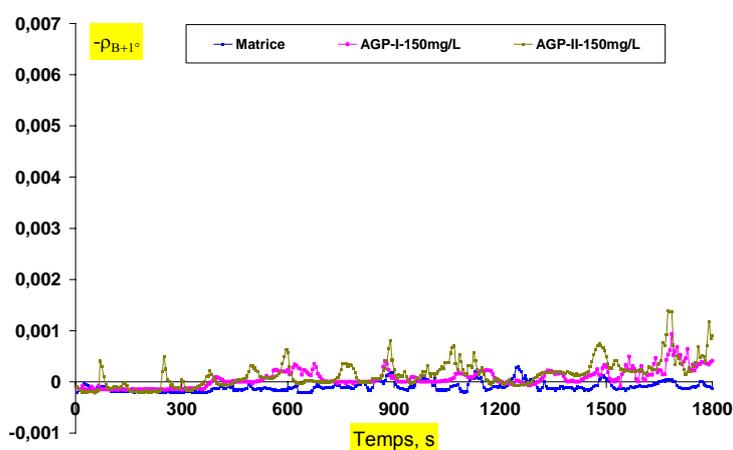
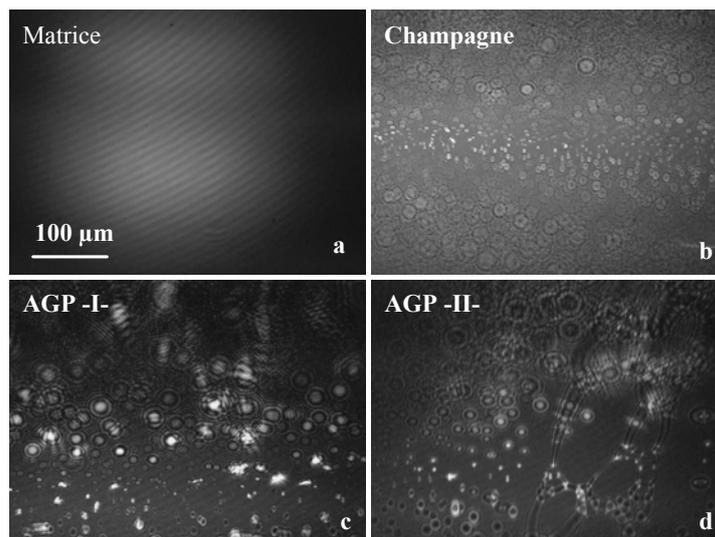


Figure 110. Cinétiques d'ellipticité au cours de l'adsorption d'arabinogalactanes-protéine dans une matrice de vin. Concentration en AGP-I- et en AGP-II- dans le volume : 150 mg / L.

#### III.3.2.2.4. Conclusion sur les macromolécules modèles

L'utilisation de macromolécules modèles (protéines et polysaccharides) nous a permis d'observer que certaines s'adsorbent à l'interface air / matrice de champagne et de caractériser les structures formées dans la couche. A partir des premières observations, les polysaccharides se comportent différemment des protéines à l'interface. Parmi les



**Figure 111.** Images au BAM de la couche d'adsorption formée à la surface de : (a) matrice de vin, (b) Ch-STD Chardonnay, (c) et (d) fractions AGP -I- et -II- à 150 mg / L dans la matrice. Images obtenues 20 min après versement. Surfaces analysées : 640 µm\*480 µm.

polysaccharides, le mannane est le seul qui forme une couche assez homogène avec quelques points de luminosité plus forte. Tous les autres polysaccharides analysés ont tendance à générer des fluctuations importantes en ellipsométrie (Fig. 108) et à former des filaments d'intensité variable, très marqués dans le cas du RG (Fig. 109). Ces structures rappellent celles observées à la surface du champagne, en particulier les « boutons » sur fond clair du champagne (Fig. 63) et les filaments de certaines fractions purifiées (Fig. 88). Il est donc vraisemblable, d'après la composition en macromolécules du champagne et d'après ces observations que certaines structures polysaccharidiques contribuent à la morphologie des couches d'adsorption du champagne. Les protéines ont tendance à former des domaines circulaires de types cellulaires, des plaques plus denses, ou encore une couche homogène selon le milieu dans lequel elles se trouvent (tampon en présence d'éthanol ou matrice de champagne). Pour ce qui est des fractions extraites du champagne, on observe, à des concentrations « faibles » des structures filamenteuses qui se rapprochent de celles formées par les polysaccharides et pour des concentrations plus élevées des structures plus homogènes qui se rapprochent de celles du champagne. Des analyses plus approfondies seront effectuées avec les fractions purifiées lorsqu'elles seront caractérisées. Il est par ailleurs important de noter que la méthodologie que nous mettons en place permet de relier de façon satisfaisante l'échelle moléculaire à l'échelle nanométrique de la couche d'adsorption et devrait donc contribuer à l'évaluation des effets des facteurs technologiques sur les propriétés respectives de ces deux échelles.

### III.3.3. Conclusions sur la modélisation des couches d'adsorption

Pour conclure cette partie sur la modélisation des couches d'adsorption, nous devons nous interroger sur la façon dont ces couches se situent, dans l'approche multi échelle, par rapport aux (macros) molécules du champagne et par rapport aux films des bulles.

- **Relations entre macromolécules du champagne et couche d'adsorption.** Les essais de reconstitution de la couche d'adsorption à partir des fractions de macromolécules isolées du champagne montrent que les propriétés de la couche d'adsorption ne font vraisemblablement pas appel à d'autres catégories de molécules. La structure et la morphologie de la couche d'adsorption sont influencées par la concentration des macromolécules et, dans une certaine mesure, par leur nature. Ces paramètres moléculaires doivent être pris en compte pour passer de l'échelle moléculaire à l'échelle de la couche d'adsorption. Une maîtrise des propriétés de la couche d'adsorption devrait donc pouvoir être obtenue à partir de la maîtrise des seuls constituants macromoléculaires du raisin et de la maîtrise des process technologiques.

- **Relations entre couche d'adsorption et film des bulles.** Jusqu'à présent, nous n'avons pas identifié les propriétés des couches d'adsorption déterminantes pour la stabilité des films. Il est cependant apparu que la présence de particules associées aux couches pouvait avoir un effet majeur sur cette stabilité. De même, les effets majeurs de la concentration de surface (reliée à l'ellipticité ou au niveau de gris) sur la mobilité des domaines des couches devraient jouer un rôle important dans la stabilité des films.

- **Effets des technologies.** Les outils que nous avons développés permettent de suivre le devenir des macromolécules (et de la couche d'adsorption). Ils seront utilisés, en particulier, pour évaluer les effets des technologies sur la structure et les propriétés de la couche d'adsorption.

## **IV DISCUSSION GENERALE ET CONCLUSIONS**



## IV. DISCUSSION GENERALE ET CONCLUSIONS

### IV.1. Contexte général de ce travail

Ce travail, inscrit dans la perspective de la maîtrise de la stabilité de la mousse de la collerette du champagne, a visé l'analyse et la modélisation de ce phénomène dont la compréhension n'est pas encore suffisante pour donner aux professionnels les moyens de le contrôler.

**Physique des mousses.** La physique des mousses met clairement en relation la présence d'un agent surfactant et la stabilité de ces systèmes dispersés. La compréhension des relations entre, d'une part, la structure moléculaire et la concentration en volume du surfactant et, d'autre part, les propriétés (stabilité) de la mousse suscite encore des interrogations. Néanmoins, l'organisation de ces systèmes est manifeste à différentes échelles d'espace. Nous nous sommes donc efforcés de caractériser la structure et les propriétés de la collerette à (certaines de) ces échelles en vue :

- 1) de pouvoir préciser les effets des facteurs viti-vinicoles sur ces niveaux d'organisation
- 2) d'évaluer leur pertinence pour la prévision des propriétés de la collerette.

**Stratégie scientifique pour la collerette.** Des travaux antérieurs ont mis en évidence les propriétés amphiphiles des macromolécules du champagne et leur rôle positif sur la stabilité de la mousse. Notre travail s'est donc organisé autour de la caractérisation de ces macromolécules dans les champagnes et de leurs effets aux différentes échelles d'analyse. Nos dispositifs expérimentaux ont ainsi favorisé l'utilisation de champagnes expérimentaux à teneur en macromolécule variable ; les autres facteurs viti-vinicoles ne pouvant que moduler les effets des macromolécules du champagne.

Une autre préoccupation permanente de ces études a été de travailler, autant que faire se peut, dans les conditions de la consommation du champagne. Pour des raisons pratiques et / ou expérimentales, cette option a connu les limites suivantes :

- la stabilité de la collerette a été analysée à 20° C pour éviter les gradients thermiques mal contrôlés entre le vin et l'air ; il en a été de même pour l'ensemble des mesures effectuées à l'interface liquide / gaz ;
- la durée de vie des bulles isolées a été déterminée à partir de champagnes dégazés, en vue de maîtriser leur taille pour ne prendre en compte que le phénomène de rupture du film liquide ;

- les propriétés de surface des macromolécules ont été déterminées avec une matrice de champagne dégazé ou avec des solutions modèles pour mettre en évidence les effets de certains constituants de la matrice ; dans le cas des macromolécules natives du champagne, les mesures ont pu être effectuées avec un champagne faiblement dégazé.

Cette stratégie mise en œuvre dans des conditions aussi proches que possible de celles de la consommation a eu deux conséquences.

1) Mise au point de méthodes de caractérisation (i) de l'étendue de la collerette, (ii) de la durée de vie des bulles et (iii) de la couche d'adsorption formée à la surface du champagne. De plus, nous avons mis en place une collaboration avec la FRE 2715 (C. Bliard et Z. Abdallah) pour caractériser dans leur globalité les macromolécules amphiphiles du champagne.

2) L'utilisation de méthodes d'analyse nouvelles a rendu incertaine la comparaison avec certains travaux antérieurs portant sur des phénomènes de mousse différents de la collerette (Mosalux par exemple).

## **IV.2. Principaux résultats**

### **IV.2.1. Pertinence des échelles d'analyse retenues**

Les mécanismes complexes impliqués dans la stabilité de la collerette ne permettent pas de relier directement la composition moléculaire du vin à l'allure de sa collerette. Les principes physiques régissant la métastabilité des mousses mettent cependant en évidence les échelles auxquelles nous nous sommes référés.

La caractérisation des macromolécules amphiphiles du champagne a été abordée sans *a priori*. Le fractionnement est effectué à partir de l'extrait global. On identifie ensuite les fractions qui présentent une activité de surface, en vue d'une purification et d'une analyse ultérieures. Des bilans permettent de s'assurer qu'aucune fraction importante n'est passée inaperçue. Cette approche permettra d'identifier les macromolécules impliquées dans la formation de la couche d'adsorption.

La formation de la couche d'adsorption est un phénomène de minimisation d'énergie aboutissant à une structure stable. Cette échelle est donc incontournable. La structure et les propriétés de la couche d'adsorption dépendent de la composition moléculaire du vin, et en premier lieu de ses molécules amphiphiles dont la nature et la concentration seront précisées comme indiqué au paragraphe précédent.

Le film liquide délimitant les bulles entre le champagne et l'air, ou les bulles entre elles, est une structure métastable. Cette structure est constituée de deux couches d'adsorption et d'un peu de vin. Il ne semble pas exister d'échelle plus simple entre celle-ci et celle de la couche d'adsorption. Nous avons donc déterminé la durée de vie de bulles isolées, ce qui donne une évaluation de la stabilité de ce film dans un contexte défini. Il est possible que ce contexte de bulle isolée ne soit pas le plus pertinent. Les travaux ultérieurs le diront. Ceci est cependant peu vraisemblable car dans la collerette, des bulles disparaissent ou coalescent par ce même mécanisme de rupture du film les limitant. Par ailleurs, si les mécanismes principaux de disparition des bulles ne sont pas l'éclatement ou la coalescence mais la résorption, ou le disproportionnement, il est possible que la stabilité des films liquides vis-à-vis des fluctuations thermiques ne soit pas une approche complètement pertinente. On ne dispose malheureusement d'aucune étude précisant la part respective de chacun de ces mécanismes dans la stabilité de la collerette.

L'analyse de la stabilité de la collerette est fondée sur l'observation de l'interface champagne / air, un peu comme dans le cas de l'analyse par VAO, mais après un versement semblable à celui d'un consommateur. En fait, la collerette occupe un volume de plusieurs bulles d'épaisseur à la périphérie et est formée d'une seule couche de bulles vers le centre. Les variations de l'aire de la collerette peuvent donc être influencées par la disparition de la partie en volume ou par les variations de la monocouche de bulles. Sans avoir recours à une analyse 3-D de la collerette, son aire donne une évaluation par défaut du nombre de bulles qui la constituent et surtout une évaluation proche de celle perçue par le consommateur, d'où sa pertinence.

Ces échelles d'analyse semblent donc incontournables. Les recherches futures ne pourront pas les ignorer, même si des éclairages complémentaires viennent perfectionner cette approche multi-échelle.

Les observations effectuées au cours de ce travail se sont donc efforcées d'accorder autant d'importance aux différentes échelles d'analyse pour éviter de passer à côté des mécanismes sur lesquels interviennent les facteurs impliqués dans la stabilité de la collerette. La modélisation et la compréhension de ces mécanismes pourront être effectuées ultérieurement, en connaissance de cause, à l'échelle (ou aux échelles) concernée.

## **IV.2.2. Méthodologies expérimentales**

Les approches méthodologiques se sont ainsi efforcées de caractériser chaque niveau d'organisation par un nombre aussi restreint que possible de paramètres pour pouvoir analyser les corrélations entre échelles en se réservant la possibilité de manipuler aisément des données provenant d'échantillons nombreux.

### **IV.2.2.1. Caractérisation des macromolécules du champagne**

La caractérisation des macromolécules a porté sur leur teneur dans le champagne. Le seuil opérationnel retenu est de 10 kD dans le cas d'une purification par ultrafiltration frontale. Ce protocole pourra être remis en cause s'il s'avère que des fractions non retenues par l'ultrafiltration ont une influence significative sur les propriétés de surface évaluées par les méthodes optiques.

Le fractionnement simple des extraits macromoléculaires a montré que les fractions retenues ou non sur DEAE Trisacryl ont des propriétés de surface différentes. De même, la chromatographie d'affinité sur concanavoline A aboutit à plusieurs fractions présentant des différences de composition chimique et de propriétés de surface. Cette approche devra être poursuivie, en tenant compte de la variabilité des paramètres viti-vinicoles pour préciser la nature des fractions actives et la façon de les caractériser.

### **IV.2.2.2. Caractérisation de la couche d'adsorption du champagne**

La couche d'adsorption formée à l'interface champagne / gaz a été caractérisée essentiellement par des mesures d'ellipticité et par des observations en microscopie à l'angle de Brewster. Ces mesures sont effectuées après un dégazage très partiel du champagne, et donc dans des conditions qui sont pratiquement celles de la consommation. La moyenne et l'écart type de ces signaux permettent un premier classement des échantillons qui pourra être perfectionné pour mieux tenir compte des fluctuations du signal ou du détail de la morphologie de la couche d'adsorption. Dans le cas du BAM, une analyse quantitative devrait en plus se situer dans des conditions où la caméra n'est saturée en aucune zone de l'image, ce qui n'a pas toujours été le cas jusqu'à présent.

La modélisation des propriétés de surface du champagne à partir de la matrice et des fractions purifiées permettra à terme de préciser les espèces moléculaires effectivement impliquées dans la formation de cette structure de surface. Ce travail progressera au même

rythme que la purification et la caractérisation qualitative et quantitative des macromolécules du champagne.

En complément, l'étalonnage des propriétés de surface par des macromolécules purifiées devrait permettre de relier, en particulier, les morphologies observées au BAM (domaines, agrégats...) aux caractéristiques de la structure chimique des macromolécules. La question de recherche qui se pose à l'échelle immédiatement supérieure est celle des relations entre les morphologies 2-D et les propriétés de surface impliquées dans la stabilité des mousses.

L'ensemble des observations portant sur les couches d'adsorption montre que :

- les couches d'adsorption sont formées de macromolécules mais on y observe aussi des particules ;
- des domaines 2-D existent aux concentrations moyennes (5 - 20 mg / L) de fractions du vin ou de macromolécules modèles ;
- aux concentrations élevées (100 - 300 mg / L), les couches ont tendance à apparaître homogènes ;
- la structure 2-D des couches du champagne semble évoluer sur des périodes de semaines ou de mois.

Les données actuelles indiquent donc que les propriétés optiques des couches d'adsorption dépendent de la nature et de la concentration des macromolécules amphiphiles ainsi que de particules présentes dans les champagnes. Ces données demandent à être précisées et pourraient être riches d'informations sur les mécanismes de stabilisation ou non de la mousse du champagne.

### **IV.2.2.3. Durée de vie des bulles**

Le phénomène auquel nous nous sommes intéressés à la surface du vin concerne des bulles isolées. Le mécanisme de leur disparition est essentiellement lié à la rupture du film fluide séparant la bulle gazeuse de l'air. Il est très vraisemblable que les fluctuations thermiques de l'épaisseur du film y sont déterminantes. Cette approche ne concerne pas les autres mécanismes de disparition des bulles dans les conditions de consommation que sont la résorption et la coalescence, mécanismes où les propriétés de la couche d'adsorption doivent également être déterminantes. L'air (ou un autre gaz peu soluble dans le vin) est d'un emploi commode pour gonfler les bulles dont on maîtrise plus facilement la taille et le nombre, à l'extrémité du capillaire et à la surface du vin. Le CO<sub>2</sub>, gaz de l'effervescence, est très soluble

dans le vin, ce qui pose des problèmes expérimentaux pour contrôler la taille et le nombre des bulles émises lors de chaque essai. Des mises au point expérimentales sont encore nécessaires. La durée de vie des bulles, dans des conditions définies, est un paramètre dont la variabilité est importante. Il ne semble pas pertinent de caractériser une population de durées de vie par une moyenne et un écart type. La classe de durée de vie la plus abondante (le mode) a été retenue dans notre travail. Cette option pourra être affinée ultérieurement.

Les résultats acquis montrent néanmoins que la durée de vie des bulles dépend de :

- la nature du gaz de remplissage
- leur taille ;
- la teneur en macromolécules

Ces données sont cohérentes avec la physique des bulles et indiquent que leur durée de vie devrait pouvoir être utilisée pour mettre en évidence des facteurs jouant sur les propriétés du film liquide ou sur des propriétés des couches d'adsorption non détectables par les méthodes optiques (§ IV.2.2.2).

Quoi qu'il en soit, nous avons observé que la présence de particules ou de sucres dans les champagnes expérimentaux a tendance à rallonger la durée de vie des bulles. Ces résultats encore préliminaires demandent de nouvelles observations pour pouvoir être interprétés. De plus, aucun des facteurs testés n'a abouti à une diminution de la durée de vie des bulles.

La comparaison entre champagnes expérimentaux et commerciaux, montre que la durée de vie des bulles est beaucoup plus faible pour les seconds que pour les premiers. Cette observation suggère que des facteurs vraisemblablement œnologiques diminuent la stabilité des films des bulles. De nouvelles observations seront nécessaires pour les identifier, dans un cadre expérimental bien défini.

#### **IV.2.2.4. Etendue de la collerette**

Dans cette partie du travail, nous nous sommes efforcés de quantifier la collerette comme elle est formée dans les conditions de la consommation. Cette option vise à limiter, voire à supprimer les critiques portant sur les méthodes de mesure des propriétés moussantes qui ne reproduisent pas les conditions de la consommation.

La méthode que nous avons mise au point est fondée sur la mesure, au cours du temps, de la surface du verre couverte par des bulles, dans des conditions contrôlées. Elle a été développée avec des vins expérimentaux couvrant une large gamme de stabilité de collerette. Cette méthode essentiellement dynamique met en évidence trois typologies principales de

collerettes. Selon les cas, elles peuvent être caractérisées par une valeur à l'équilibre et / ou par une vitesse de disparition / durée de vie. Il semble donc délicat de caractériser dans tous les cas la collerette par un même jeu de paramètres.

Dans le cas des champagnes expérimentaux, les corrélations entre stabilité de la collerette, durée de vie des bulles et importance de la couche d'adsorption sont très claires.

Une modélisation de la stabilité de la collerette à partir de la durée de vie des bulles pourrait permettre d'utiliser un seul modèle pour les trois typologies et de mettre en évidence des paramètres physiques de portée plus générale que ceux que nous avons utilisés jusqu'à présent.

### **IV.2.3. Comparaison entre champagnes expérimentaux et commerciaux.**

Les champagnes commerciaux que nous avons analysés présentaient :

- 1) une grande variabilité de propriétés de surface lors de versements successifs d'une même bouteille ;
- 2) fréquemment des structures de surface de faible réflectance et de grande taille ( $\geq$  1mm), dénommées ici « trous » ;
- 3) une faible stabilité des bulles et de la collerette, sans corrélation évidente entre les deux, ni avec les propriétés de surface ;
- 4) peu de cohérence avec le schéma simple de la physique des mousses reposant sur la présence d'une couche d'adsorption stabilisant des films liquides conférant eux-mêmes stabilité à la mousse.

Par contre les champagnes expérimentaux correspondent au cas d'école où l'augmentation de macromolécules amphiphiles dans le système augmente la présence de la couche d'adsorption, la stabilité des bulles et celle de la collerette. De plus, certains facteurs que nous avons analysés comme la concentration en macromolécules amphiphiles, la présence de sucres ou la présence de particules ont pour effets d'augmenter la stabilité de la collerette. Et de plus, sans avoir cependant fait une étude systématique des facteurs viti-vinicoles pouvant jouer sur la stabilité de la collerette, nous n'en avons observé aucun qui diminue celle-ci. Il est donc vraisemblable que pour des raisons qui restent à déterminer les champagnes commerciaux testés renfermaient des facteurs anti-mousses.

#### IV.2.4. Effets de facteurs viti-vinicoles

L'objectif de ce travail était de préciser une méthodologie pour faciliter la mise en évidence des facteurs influant sur la stabilité de la collerette. Le criblage des facteurs viti-vinicoles potentiellement concernés peut désormais être envisagé sur de bonnes bases. Néanmoins, nous pouvons faire à partir des vins expérimentaux les quelques remarques suivantes.

**1) Cuvées.** Les trois cuvées préparées, avec la même technologie, à partir de Chardonnay, Pinot noir ou Pinot meunier (provenant eux-mêmes chacun d'une parcelle différente) ne présentent pas de différences importantes, ni en teneur globale en macromolécules, ni en propriétés de surface, de durée de vie des bulles ou de stabilité de collerette. Il semble donc que pour ce millésime et pour cette technologie, le facteur cépage n'ait pas une influence importante sur la collerette. Cette remarque concerne bien trois cuvées particulières et ne doit pas être généralisée.

**2) Facteurs œnologiques.** Aucun criblage systématique n'a été effectué. Nous avons simplement noté que, dans nos conditions :

- les teneurs en éthanol et en CO<sub>2</sub> n'ont pas d'effet notable ;
- les macromolécules ont un effet très positif sur la stabilité de la collerette ;
- les particules semblent stabiliser les bulles ;

**3) Emballage.** Une adsorption de macromolécules a été observée sur le verre des bouteilles. La qualité du verre et la teneur en macromolécules du champagne peuvent donc interagir sur ce phénomène. Nous avons noté en particulier que pour des champagnes expérimentaux à faible teneur en macromolécules, une adsorption diminue significativement les propriétés de surface.

#### IV.2.5. Modélisation de la couche d'adsorption du champagne

La modélisation de la couche d'adsorption à partir de macromolécules purifiées provenant ou non du champagne a permis de mettre en évidence les faits suivants.

- La nature du solvant est d'une importance première pour contrôler la vitesse d'adsorption, la formation de domaines et les valeurs atteintes à l'équilibre.
- Les structures et / ou les domaines formés à l'interface (filaments, « boutons », mousse 2-D...) dépendent de la nature des macromolécules.

- Lorsque la concentration volumique en macromolécules augmente, les couches d'adsorption ont tendance à apparaître homogènes en ellipsométrie, comme au BAM.
- Dans le cas des champagnes commerciaux, on a observé des zones de dimension supérieure au mm de faible réflectance dénommées « trous » pour le moment.
- Des particules sont présentes dans les couches d'adsorption des champagnes (levures, cristaux, agrégats...), en plus des macromolécules.
- La morphologie de la couche d'adsorption semble évoluer vers une structure plus homogène au cours du vieillissement du champagne.

Cet ensemble de données montre que l'observation de la couche d'adsorption pourrait être riche d'informations sur les macromolécules amphiphiles présentes dans le champagne ainsi que sur certaines catégories de particules pouvant éventuellement interférer avec la stabilité des films liquides des bulles. La pertinence de ces observations vis-à-vis des différents mécanismes impliqués dans la stabilité de la collerette reste à préciser

### **IV.3. Perspectives et conclusions**

Il est maintenant opportun de dresser un bilan synthétique mettant en perspective les objectifs initiaux et les résultats de ce travail : Quelles sont les avancées scientifiques significatives ; quelles perspectives offrent-elles pour la maîtrise de la stabilité de la collerette ?

#### **IV.3.1. Mécanismes de stabilisation de la collerette**

Pour préciser les mécanismes responsables de la stabilité de la collerette, nous nous sommes appuyés sur la physique de ces systèmes dispersés. Les expérimentations aux échelles abordées ont mis à profit différents paramètres de la composition et de la technologie des champagnes. Les méthodes instrumentales mises en œuvre permettent d'aborder les différentes échelles dans des conditions très proches de celles de la consommation (tableau 8).

##### **IV.3.1.1. Bases physiques**

Les bases physiques sur lesquelles s'appuient nos travaux ont été rappelées au Chapitre I. Il reste dans ces domaines de nombreuses interrogations.

- Relations entre la structure et la concentration volumique des polymères et les propriétés de leurs couches d'adsorption comme l'épaisseur (profil de concentration), l'organisation en domaines, la rhéologie...

Tableau 8. Schéma des principales approches d'analyse des échelles de structuration des macromolécules de la collerette du champagne.

		Échelles d'analyses			
		Macromolécules	Couche d'adsorption	Bulle	Collerette
Approches	Physiques	Physique des polymères...		Drainage, mouillage...	Drainage...
	Viti-vini	Cépages, nature et concentration des macromolécules, ...	Ethanol, ...	Sucres, ...	Verre, ...
	Instrumentales	Purification, caractérisation	BAM, $\rho_B$	$D_v(t)$	$r_c(t)$

- Déterminants de la pression de disjonction en situation réelle ; amplitude des fluctuations thermiques en présence de la couche d'adsorption...
- Effets des couches d'adsorption sur la perméabilité aux gaz, sur la résorption, le disproportionnement...
- Dynamique de la mousse de la collerette formée d'une à quelques couches de bulles.

Par ailleurs, nous nous sommes préoccupés en priorité des mécanismes de disparition des bulles par rupture de films fluides. Il faudrait néanmoins préciser de façon plus fine quel est le poids de ce mécanisme dans l'évolution de l'ensemble des bulles de la collerette et quelles sont les autres voies de leur évolution.

#### IV.3.1.2. Facteurs viti-vinicoles

La formation des couches d'adsorption dépend de la nature et de la concentration des molécules amphiphiles et de leurs interactions avec le solvant. On peut donc s'attendre à ce

que tous les facteurs viti-vinicoles jouant sur ces paramètres influent sur la formation de la couche d'adsorption aux différentes échelles où elle est approchée. Un objectif « raisonnable » est donc d'identifier les facteurs principaux et les échelles auxquelles ils interviennent. Pour atteindre cet objectif, le principe retenu et validé au cours de ce travail est d'analyser les facteurs potentiels en fonction de la concentration en macromolécules reconnue comme la variable incontournable.

A titre d'exemple, nous avons observé que :

- le verre des bouteilles peut séquestrer une partie significative des macromolécules du champagne lorsque la concentration en macromolécules y est faible ;
- les particules du champagne semblent stabiliser les bulles d'autant plus que la concentration en macromolécules est importante
- les vins commerciaux ne semblent pas se comporter comme les vins expérimentaux ; des facteurs « anti-mousse » seront recherchés à partir des différences de technologies mise en œuvre.

### **IV.3.1.3. Approches instrumentales**

La caractérisation des macromolécules amphiphiles est effectuée à partir du fractionnement d'un extrait macromoléculaire complet du champagne. Cette première étape permet de n'omettre aucune des molécules potentiellement concernées. Les protocoles de purification seront pilotés par la mesure des propriétés de surface des fractions. Hormis cette détection particulière, les méthodes de purification s'inspireront des méthodes classiques de la biochimie des macromolécules biologiques. Dans une première phase de caractérisation des échelles, la masse de macromolécules totales par L de champagne devrait être un bon indicateur de la teneur en macromolécules amphiphiles, dans la mesure où il est rare que des (bio)-polymères ne s'adsorbent pas.

Les couches d'adsorption sont caractérisées par ellipsométrie et par BAM, comme dans les travaux antérieurs du laboratoire, mais pratiquement dans les conditions de la consommation. Il est possible d'extraire de ces signaux une moyenne et un écart type, ou une fonction de corrélation ou tout autre paramètre permettant de caractériser les fluctuations d'un signal. Ce paramétrage doit permettre de caractériser une situation par un nombre limité de valeurs numériques en vue de la comparaison d'un nombre significatif d'échantillons. La modélisation des propriétés des couches d'adsorption par des molécules purifiées devrait permettre d'étalonner et éventuellement de contribuer à quantifier ces observations.

La stabilité des films liquides des bulles a été abordée en mesurant la durée de vie de bulles isolées formée sur du champagne dégazé. Le mode des populations de durées de vie semble actuellement le paramètre le plus simple ne trahissant pas trop la réalité. La pertinence de cette approche demande à être confirmée et étayée par une modélisation physique des phénomènes en cause. La paramétrisation retenue au cours de ce travail a été satisfaisante dans le cas des champagnes expérimentaux.

L'analyse de l'étendue de la collerette et de sa stabilité au cours du temps a été effectuée par une méthode originale consistant à déterminer la fraction de la surface de la flûte couverte par la collerette. Cette approche permet de définir une typologie des collerettes correspondant à au moins trois modalités de stabilité (instabilité) différentes. La paramétrisation n'a pas encore été effectuée de façon simple et doit être adaptée au cas par cas. Ici aussi une modélisation physique des phénomènes pourrait être bénéfique.

L'hypothèse de départ de ce travail selon laquelle la caractérisation de la couche d'adsorption du champagne devrait permettre de prévoir la stabilité de sa collerette n'est donc pas validée. Les travaux effectués montrent que des effets peuvent apparaître à différentes échelles d'observation et qu'une analyse multi-échelle doit être mise en œuvre pour identifier les mécanismes en cause.

### **IV.3.2. Maîtrise de la stabilité de la collerette**

La représentation que l'on a actuellement de la stabilité de la collerette est celle d'un phénomène qui s'organise autour de plusieurs échelles d'espace et de temps. Nous avons plus centré notre travail sur les échelles d'espace. Les facteurs concernés peuvent jouer à une échelle (ou à plusieurs) indépendamment les uns des autres ou en interaction. Notre travail suggère que l'identification des facteurs clés doit être opérée dans l'espace de variation reconnu de l'ensemble de ces facteurs. Le recours à un plan d'expérience est prématuré puisque les facteurs en cause ne semblent pas avoir tous été identifiés. La stratégie est donc de tester les effets des principales technologies sur des vins expérimentaux à taux variable en macromolécules en analysant leurs effets sur les différentes échelles identifiées jusqu'à présent.

Il est donc clair que ce travail ne permet pas de proposer, dans l'immédiat, des mesures opérationnelles. Notre conclusion est que l'on ne peut pas encore faire l'économie de recherches cognitives pour proposer des protocoles technologiques assurant une collerette de qualité souhaitée.

## **V ANNEXE**



## V. ANNEXE

### Traitement d'image au BAM de la couche d'adsorption

L'échantillon traité est un vin de base présentant des domaines de morphologie de type cellulaire (Fig. 112). Dès le début de ce travail, nous avons été confrontés à un problème majeur: toutes les images obtenues au BAM présentent une déformation importante visible sur l'échelle verticale.

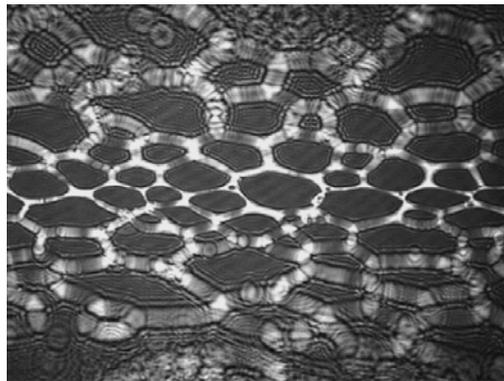


Figure 112. Image en BAM de la couche d'adsorption formée à l'interface d'un vin de base. Echelle de l'image:  $480 \times 640 \mu\text{m}$ .

Cette déformation est due à la position de l'objectif à l'angle de Brewster, soit  $\theta_B = 53^\circ 3'$ , par rapport à la normale (microscopie en mode réflexion). Pour la corriger, il est nécessaire de développer un modèle mathématique complexe qui n'était pas au programme.

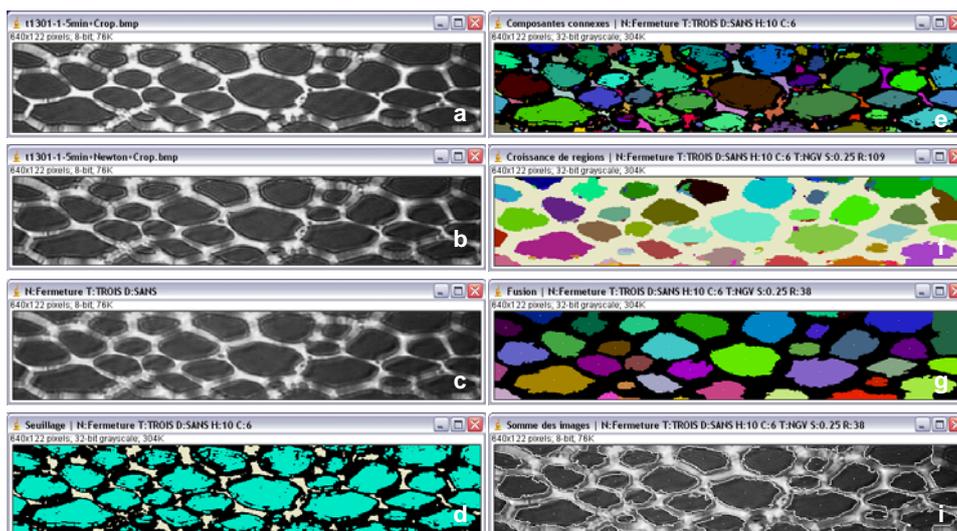


Figure 113. Les différentes étapes du traitement d'image. L'image est prise de l'interface d'un vin de base. (a) image brute croper avec les anneaux de Newton. (b) image filtrée sans anneaux de Newton. (c-f) les différents applications morphologiques appliquées sur l'image afin d'isoler les domaines. (g) Image finale avec les domaines isolés, (i) superposition des deux images a et i.

Tableau 9 Les données statistiques obtenues en analysant la figure 113-g.

Region	Nb pixels	Moyenne	Ecart type	Périmètre	xG	yG	Compacité	Domaine/contour	Region/image
009 (domaine)	2470	74,864	77,531	268	286	18	0,432	13,932%	3,163%
010 (domaine)	1407	77,525	83,313	226	198	18	0,346	7,936%	1,802%
011 (domaine)	970	59,110	70,228	186	19	23	0,352	5,471%	1,242%
012 (domaine)	2728	55,007	57,105	300	494	45	0,381	15,387%	3,494%
013 (domaine)	2048	69,987	74,833	286	94	44	0,315	11,552%	2,623%
014 (domaine)	2594	73,106	73,267	276	238	48	0,428	14,631%	3,322%
015 (domaine)	1530	46,188	47,011	218	568	51	0,405	8,630%	1,960%
016 (domaine)	1091	72,975	63,293	182	164	49	0,414	6,154%	1,397%
017 (domaine)	2373	61,365	64,250	268	37	58	0,415	13,385%	3,039%
018 (domaine)	3881	67,511	69,087	346	345	66	0,407	21,891%	4,971%
019 (domaine)	1499	67,819	63,859	210	143	74	0,427	8,455%	1,920%
020 (domaine)	963	78,299	71,056	170	198	73	0,419	5,432%	1,233%
021 (domaine)	4161	61,963	64,296	420	447	87	0,296	23,470%	5,329%
022 (domaine)	1750	48,777	56,223	264	543	76	0,316	9,871%	2,241%
023 (domaine)	1086	38,110	16,733	170	618	75	0,472	6,126%	1,391%
024 (domaine)	1729	74,371	77,852	262	268	81	0,317	9,752%	2,214%
025 (domaine)	508	62,970	22,869	138	8	85	0,335	2,865%	0,651%
026 (domaine)	3631	62,469	64,405	394	80	96	0,294	20,481%	4,650%
027 (domaine)	1592	76,527	74,148	294	226	102	0,231	8,980%	2,039%
028 (domaine)	2185	43,567	46,390	282	595	104	0,345	12,324%	2,798%
029 (domaine)	1969	58,276	62,266	322	514	109	0,239	11,106%	2,522%
030 (domaine)	1805	73,065	76,138	242	309	110	0,387	10,181%	2,312%
031 (domaine)	518	95,222	129,557	226	365	101	0,127	2,922%	0,663%
032 (domaine)	1169	87,744	83,756	278	168	111	0,190	6,594%	1,497%
033 (domaine)	424	53,583	13,454	112	14	115	0,425	2,392%	0,543%
034 (domaine)	971	67,920	70,086	226	398	114	0,239	5,477%	1,244%
035 (contour)	17729	169,911	173,781	-	-	-	-	-	22,706%
Image		87,665							

Une seule bande horizontale dont la taille est variable selon l'ouverture numérique de l'objectif apparaît nette et est utilisée pour le traitement et l'analyse de l'image (Fig. 113-a). La résolution latérale dans notre cas est de 2 nm. Et chaque image est codée sur 256 niveaux de gris compris entre 0 et 255. Cet intervalle correspond à des variations d'épaisseur et d'indice de réfraction dans la couche d'adsorption. Le traitement des images comprend plusieurs étapes successives. Il permet de supprimer les fréquences parasites (par analyse fréquentielle) (Fig. 113 b), filtrer les images (changer le niveau de gris des pixels par convolution) (Fig. 113 c-e), fermer les contours des objets (par filtration) (Fig. 113 f-g) et mettre en évidence les contours des objets (détection des contours) (Fig. 113 h). Le but final de ce travail, c'est d'arriver à appliquer un traitement sur toutes les images obtenues par le BAM, afin d'extraire un nombre maximale des paramètres des structures formées et observées à l'interface du champagne. La figure choisie (Fig. 113-a) pour cet exemple précédemment étudié, était une image prise de l'interface d'un vin de base. Après un long travail, nous avons réussi à analyser l'ensemble des domaines formés sur la figure (Fig. 113-g). Sur le tableau (Tab. 9) nous montrons l'étude statistique appliquée à la figure en question ; les critères géométriques jugés significatifs sont: l'aire, le périmètre, la forme (compacité), le centre de gravité, la proportion de la taille du domaine par rapport à l'ensemble des contours et des régions par rapport à l'image.

## **VI REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**



## VI. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Abdallah, Z.; Aguié-Béghin, V.; Douillard, R.; Bliard, C. *Champagne Bubbles : Isolation and Characterization of Amphiphilic Macromolecules Responsible for the Stability of the Collar at the Champagne / Air Interface. In Macromolecules and secondary Metabolites of GrapeVine and Wine*; Jeandet, P., Clément, C., Conreux, A., Eds.; Lavoisier: Paris, 2007; pp 377-384.
- [2] Abou Saleh, K.; Aguié-Béghin, V.; Foulon, L.; Valade, M.; et Douillard, R. *Characterization by Optical Measurements of the Effects of Some Stages of Champagne Technology on the Adsorption Layer Formed at the Gas / Wine Interface*, *Langmuir* (2007), 23, 7200-7208.
- [3] G.G. Agabaliantz. Bases scientifiques de la technologie des vins mousseux. *Bulletin de l'O.I.V.*, 36 :703, 1963.
- [4] Aguié-Béghin, V., Leclerc, E., Daoud, M., et Douillard, R., *Asymmetric Multiblock Copolymers at the Gas-Liquid Interface: Phase Diagram and Surface Pressure*, *J. Colloid and Interf. Sci.* 214 (1999) 143-155.
- [5] Ahmed, M. & Dickinson, E. (1991). Effects of ethanol on the foaming of food macromolecules. In: *Foods Polymers, Gels and Colloids* (edited by E. Dickinson). Cambridge: The Royal Society of Chemistry. pp. 503-507
- [6] Aksenenko, E. V., Kovalchuk, V. I., Fainerman, V. B., et Miller, R., *Surface Dilational Rheology of Mixed Adsorption Layers at Liquid Interfaces*, *Advances in Colloid and Interface Science* 122 (2006) 57-66.
- [7] Alterovitz, S. A., Bu-Abbud, G. H., Woollam, J. A., et Liu, D. C., *An Enhanced Sensitivity Null Ellipsometry Technique for Studying Films on Substrates: Application to Silicon Nitride on Gallium Arsenide*, *Journal of Applied Physics* 54 (1983) 1559-1569.
- [8] Azzam, R. M. A.; Bashara, N. M. *Ellipsometry and Polarized Light*; Elsevier: Amsterdam, 1987; p 539.
- [9] Bamforth, C. W., *The Relative Significance of Physics and Chemistry for Beer Foam Excellence: Theory and Practice*, *Journal of the Institute of Brewing* 110 (2004) 259-266.
- [10] Becherrawy, T., *Vibrations Et Ondes*, Université libanaise, Liban p 519, 1981.
- [11] Benattar, J. J., Millet, F., Nedyalkov, M., et Sentenac, D., *Newton Black Films: From Simple Surfactants to Proteins. In: Proceedings of the Symposium on*

- Emulsions, Foams and Thin Films, (edited by Marcel Dekker). University Park, USA, June 21-24, 1998 (2000) pp. 251-261.
- [12] Benattar, J. J., Schalchli, A., et Belorgey, O., *X-Ray Reflectivity Investigation of Newton and Common Black Films*, *Journal de Physique I* 2 (1992) 955-968.
- [13] Benattar, J. J., Shen, Q., Bratskaya, S., Petkova, V., Krafft, M. P., et Pucci, B., *Modification of Black Film Hydration by Infrared Irradiation*, *Langmuir* 20 (2004) 1047-1050.
- [14] Benjamins, J. W., Jönsson, B., Thuresson, K., et Nylander, T., *New Experimental Setup to Use Ellipsometry to Study Liquid-Liquid and Liquid-Solid Interfaces*, *Langmuir* 18 (2002) 6437-6444.
- [15] Bergeron, V., *Measurement of Forces and Structure between Fluid Interfaces*, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 4 (1999) 249-255.
- [16] Bikerman, J. J., *The Unit of Foaminess*, *Transactions of the Faraday Society* 34 (1938) 634-638.
- [17] Bisperink, C. G. J., Ronteltap, A. D., et Prins, A., *Bubble-Size Distributions in Foams*, *Advances in Colloid and Interface Science* 38 (1992) 13-32.
- [18] Brissonnet, F. et Maujean, A., *Characterization of Foaming Proteins in a Champagne Base Wine*, *American Journal of Enology and Viticulture* 44 (1993) 297-301.
- [19] Brissonnet, F. et Maujean, A., *Identification of Some Foam-Active Compounds in Champagne Base Wines*, *American Journal of Enology and Viticulture* 42 (1991) 97-102.
- [20] Brissonnet, F.; Marchal, R.; et Maujean, M.; *Foam Formation Properties of Champagne. Influence of Enological Treatments*, *Vigneron Champenois* 116 (1995) 18-27.
- [21] Campbell, G. M. et Webb, C., *Bubbles in Food*, *Trends in Food Science & Technology* 9 (1998) 289-290.
- [22] Carp, D. J., Wagner, J., Bartholomai, G. B., et Pilosof, A. M. R., *Rheological Method for Kinetics of Drainage and Disproportionation of Soy Proteins Foams*, *Journal of Food Science* 62 (1997) 1105-1109.
- [23] Chamkha, M., Cathala, B., Cheynier, V., et Douillard, R., *Phenolic Composition of Champagnes from Chardonnay and Pinot Noir Vintages*, *Journal of agricultural and food chemistry* 51 (2003) 3179-3184.
- [24] Cilindre, C., Castro, A. J., Clement, C., Jeandet, P., et Marchal, R., *Influence of Botrytis Cinerea Infection on Champagne Wine Proteins (Characterized by Two-Dimensional Electrophoresis / Immunodetection) and Wine Foaming Properties*, *Food Chemistry* 103 (2007) 139-149.

- [25] Clark, D. C., Coke, M., Mackie, A. R., Pinder, A. C., et Wilson, D. R., *Molecular Diffusion and Thickness Measurements of Protein-Stabilized Thin Liquid Films*, Journal of Colloid and Interface Science 138 (1990) 207-219.
- [26] Cohen Stuart, M. A., *Macromolecular Adsorption: A Brief Introduction*, Surfactant Science Series 110 (2003) 1-20.
- [27] Dambrouck, T., Marchal, R., Cilindre, C., Parmentier, M., et Jeandet, P., *Determination of the Grape Invertase Content (Using Pta-Elisa) Following Various Fining Treatments Versus Changes in the Total Protein Content of Wine. Relationships with Wine Foamability*, Journal of Agricultural and Food Chemistry 53 (2005) 8782-8789.
- [28] Davis, R. H. et Acrivos, A., *Sedimentation of Noncolloidal Particles at Low Reynolds Numbers*, Annual Review of Fluid Mechanics 17 (1985) 91-118.
- [29] De Feijter, J. A. et Benjamins, J., in Food Emulsions and Foams, Vol. 58 (Dickinson, ed.), University of Leeds, England, 1986, p. 72-85.
- [30] De Feijter, J. A., Benjamins, J., et Veer, F. A., *Ellipsometry as a Tool to Study the Adsorption Behavior of Synthetic and Biopolymers at the Air-Water Interface*, Biopolymers 17 (1978) 1759-1772.
- [31] Demirdzic, I. and Muzaferija, S., "Numerical methods for coupled fluid flow, heat transfer and stress analysis using unstructured moving meshes with cells of arbitrary topology", Comput. Methods Appl. Mech. Engrg. 1995, 125, pp.235-255.
- [32] Dickinson, E., Horne, D. S., Phipps, J. S., et Richardson, R. M., *A Neutron Reflectivity Study of the Adsorption of B-Casein at Fluid Interfaces*, Langmuir 9 (1993a) 242-248.
- [33] Dickinson, E., Horne, D. S., et Richardson, R. M., *Neutron Reflectivity Study of the Competitive Adsorption of B-Casein and Water-Soluble Surfactant at the Planar Air-Water Interface*, Food hydrocolloids 7 (1993b) 497-505.
- [34] Djabbarah, N. F. et Wasan, D. T., *Foam Stability: The Effect of Surface Rheological Properties on the Lamella Rupture*, AIChE Journal 31 (1985) 1041-1043.
- [35] Doco, T., Pellerin, P., Vidal, S.; Moutounet, M.; et Brillouet, J. Les polysaccharides pectique de la pulpe et de la pellicule de raisin. Que! devenir pendant la phase préfermentaire. In 5ème Symposium International D'oenologie. Rev Fr OEnol, 153:16-23 (Lonvaud-Funel, ed.), Lavoisier Tec et Doc, Paris, 1995.
- [36] Drude, P. Lehrbuch der Optik; Springer Wien: Gottingen, 1889; Vol. 14, p 498.
- [37] Dussaud, A., 1993, *Etude Des Propriétés De Surface Statiques Et Dynamiques De Solutions Alcooliques De Protéines : Application À La Stabilité Des Mousses De Boissons Alcoolisées.*, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Industries Agricoles et alimentaires, Paris.

- [38] Dussaud, A., Han, G. B., Ter Minassian-Saraga, L., et Vignes-Adler, M., *Surface Properties of Protein Alcoholic Solutions. I. Surface Tension*, Journal of Colloid and Interface Science 167 (1994) 247-255.
- [39] Exerowa, D., Churaev, N. V., Kolarov, T., Esipova, N. E., Panchev, N., et Zorin, Z. M., *Foam and Wetting Films: Electrostatic and Steric Stabilization*, Advances in Colloid and Interface Science 104 (2003) 1-24.
- [40] Exerowa, D., et Kruglyakov, P. M., Editors, *Foam and Foam Films: Theory, Experiment, Application*, 796 pp, 1997.
- [41] Findenegg, G. H., Schulz, J., et Uredat, S., *Structure of Liquid / Liquid Interfaces Studied by Ellipsometry and Brewster Angle Microscopy*, Studies in Surface Science and Catalysis 132 (2001) 1-14.
- [42] Flanzy, C., *Oenologie : Fondements Scientifiques Et Technologiques*, Lavoisier: Tec & Doc, Paris, 1998, 1311pp.
- [43] Fluerau, C., Schrader, S., Motschmann, H., et Zauls, V., *Sensitivity Analysis of Ellipsometry Applied to Uniaxial Optical Films*, Thin Solid Films 379 (2000) 15-22.
- [44] Gerbanowski, A., Malabat, C., Rabiller, C., et Gueguen, J., *Grafting of Aliphatic and Aromatic Probes on Rapeseed 2s and 12s Proteins: Influence on Their Structural and Physicochemical Properties*, Journal of Agricultural and Food Chemistry 47 (1999) 5218-5226.
- [45] Gilbert, F. et Gaillard, P., *Le Guide Gilbert & Gaillard Des Champagnes*, Gaillard, Paris, 1994, 193pp.
- [46] P.J. Halling, Protein-stabilized foams and emulsions, CRC Critical Reviews in Food Science and Nutrition 15 (1981), pp. 155–203.
- [47] Hambardzumyan, A., Aguié-Beghin, V., Daoud, M., et Douillard, R., *Beta-Casein and Symmetrical Triblock Copolymer (Peo-Ppo-Peo and Ppo-Peo-Ppo) Surface Properties at the Air-Water Interface*, Langmuir 20 (2004) 756-763.
- [48] Hambardzumyan, A., Aguié-Beghin, V., Panaieotov, I., et Douillard, R., *Effect of Frequency and Temperature on Rheological Properties of B-Casein Adsorption Layers*, Langmuir 19 (2003) 72-78.
- [49] Harke, M., Teppner, R., Schulz, O., Motschmann, H., et Orendi, H., *Description of a Single Modular Optical Setup for Ellipsometry, Surface Plasmons, Waveguide Modes, and Their Corresponding Imaging Techniques Including Brewster Angle Microscopy*, Review of Scientific Instruments 68 (1997) 3130-3134.
- [50] Kapilashrami, A., Malmsten, M., Eskilsson, K., Benjamins, J.-W., et Nylander, T., *Ellipsometric Studies of Nonionic Block Copolymers Adsorbed at the Solid / Water and Oil / Water Interfaces*, Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects 225 (2003) 181-192.

- [51] Kawaguchi, M. et Nagata, K., *Ellipsometric Study of Mixture Films of Poly(Methyl Acrylate) and Poly(Vinyl Acetate) at the Air / Water Interface*, *Langmuir* 7 (1991) 1478-1482.
- [52] Koelsch, P. et Motschmann, H., *Relating Foam Lamella Stability and Surface Dilational Rheology*, *Langmuir* 21 (2005) 6265-6269.
- [53] Landau, L. et Lifchitz, E., *Mécanique Des Fluides*, Vol. 6 (Ellipses, ed.), Moscou, 1989. 752pp.
- [54] Langevin, D., *Influence of Interfacial Rheology on Foam and Emulsion Properties*, *Advances in Colloid and Interface Science* 88 (2000) 209-222.
- [55] Lao, C., Santamaria, A., Lopez-Tamames, E., Bujan, J., Buxaderas, S., et De la Torre-Boronat, M. C., *Effect of Grape Pectic Enzyme Treatment on Foaming Properties of White Musts and Wines*, *Food Chem.* 65 (1999) 169-173.
- [56] Laurent, M., et Valade, M., *La réactivation des bactéries malolactiques sur moût. Le vigneron Champenois*, 114 (1993) 6 : 5-17.
- [57] Lecourt, B., Blaudez, D., et Turlet, J. M., *Anisotropy in Langmuir-Blodgett Films Studied by Generalized Spectroscopic Ellipsometry*, *Thin Solid Films* 313-314 (1998) 790-794.
- [58] Lee, S.-D. et Yu, C.-J., *Optics of Organic Thin Films and Devices*, *Optical Materials* 21 (2003) 611-619.
- [59] Liger-Belair, G., *Champagne En Effervescence*, *Pour la Science* 303 (2003) 26-31.
- [60] Liger-Belair, G., *Close-up on Bubble Nucleation in a Glass of Champagne*, *Am. J. Enol. Vitic.* 53 (2002a) 3.
- [61] Liger-Belair, G., *La Physique Des Bulles De Champagne*, *Ann. Phys. Fr.* 27 (2002b) 5.
- [62] Liger-Belair, G., *The Physics and Chemistry Behind the Bubbling Properties of Champagne and Sparkling Wines: A State-of-the-Art Review*, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53 (2005) 2788-2802.
- [63] Liger-Belair, G., Parmentier, M., et Jeandet, P., *Modeling the Kinetics of Bubble Nucleation in Champagne and Carbonated Beverages*, *Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 21145-21151.
- [64] Liger-Belair, G., Vignes-Adler, M., Voisin, C., Robillard, B., et Jeandet, P., *Kinetics of Gas Discharging in a Glass of Champagne: The Role of Nucleation Sites*, *Langmuir* 18 (2002) 1294-1301.
- [65] Liger-Belair, G., Voisin, C., et Jeandet, P., *Modeling Nonclassical Heterogeneous Bubble Nucleation from Cellulose Fibers: Application to Bubbling in Carbonated Beverages*, *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 14573-14580.

- [66] Lopez-Barajas, M., Lopez-Tamames, E., Buxaderas, S., Suberbiola, G., et de la Torre-Boronat, M. C., *Influence of Wine Polysaccharides of Different Molecular Mass on Wine Foaming*, Am. J. Enol. Vitic. 52 (2001) 146-150.
- [67] D. Loyaux and J. Adda, The evolution of champagne volatiles during aging, *Journal of the Science of Food and Agriculture* 32 (1981), pp. 1254–1258.
- [68] Lucassen, J., *Dynamic properties of free liquid films and foams. Anionic surfactants-Physical chemistry of surfactant action*. In *Surfactant Science Series*, Vol. 11, (Schick ed.), New York, F.M 1981, p. 217-265.
- [69] Lucassen, J. et van den Tempel, M., *Dynamic Measurements of Dilational Properties of a Liquid Interface*, *Chemical Engineering Science* 27 (1971) 1283-1291.
- [70] Luguera, C., Moreno-Arribas, V., Pueyo, E., Bartolome, B., et Polo, M. C., *Fractionation and Partial Characterization of Protein Fractions Present at Different Stages of the Production of Sparkling Wines*, *Food Chemistry* 63 (1998) 465-471.
- [71] Machet, F., Robillard, B., et Duteurtre, B., *Application of Image Analysis to Foam Stability of Sparkling Wines*, *Sci. Aliments* 13 (1993) 73-87.
- [72] Malvy, J., Robillard, B., et Duteurtre, B., *Influence of Proteins on the Foam Behavior of Champagne Wines*, *Sciences des Aliments* 14 (1994) 87-98.
- [73] Malysa, K., Cohen, R., Exerowa, D., et Pomianowski, A., *Steady-State Foaming and the Properties of Thin Liquid Films from Aqueous Alcohol Solutions*, *Journal of Colloid and Interface Science* 80 (1981) 1-6.
- [74] Mann, E. K., Henon, S., Langevin, D., et Meunier, J., *Molecular Layers of a Polymer at the Free Water Surface: Microscopy at the Brewster Angle*, *Journal de Physique II* 2 (1992) 1683-1704.
- [75] Mann, E. K., Lee, L. T., Henon, S., Langevin, D., et Meunier, J., *Polymer-Surfactant Films at the Air-Water Interface. I. Surface Pressure, Ellipsometry, and Microscopic Studies*, *Macromolecules* 26 (1993) 7037-7045.
- [76] Marchal, R., Liger-Belair, G., Berthier, L., Brissonnet, F., Jeandet, P., Maujean, A., Robillard, B., Morard, C., Viaux, L., et Duteurtre, B., *Recent progress in the understanding of champagne wine foaming properties*. In Meeting "Bubbles in food" 9-11 Jun 1998, (UMIST, ed.), Manchester.
- [77] Maujean, A., *Histoire Des Bulles*, *Revue Française d'Oenologie* 120 (1989) 11-17.
- [78] Maujean, A.; Poinssaut, P.; Dantan, H.; Brissonnet, F.; Cossiez, E. Study of the performance and quality of the foam in sparkling wines. *Bull. O.I.V.* 1990, 61, 23.
- [79] Mercier, J. C., Maubois, J. L., Poznanski, S., et Ribadeau-Dumas, B., *Fractionnement Préparatif Des Caséines De Vache Et De Brebis Par Chromatographie Sur D.E.A.E. Cellulose, En Milieu Urée Et 2-Mercaptoéthanol*, *Bull. Soc. Chim. Biol.* 50 (1968) 521-530.

- [80] Meunier, J., *Liquid Interfaces: Role of the Fluctuations and Analysis of Ellipsometry and Reflectivity Measurements*, J. Physique 48 (1987) 1819-1831.
- [81] Morandi, V., Merli, P. G., et Quaglino, D., *Scanning Electron Microscopy of Thinned Specimens: From Multilayers to Biological Samples*, Appl. Phys. Lett. 90 (2007) 163111-163113.
- [82] Moreno-Arribas, V., Pueyo, E., Nieto, F. J., Martin-Alvarez, P. J., et Polo, M. C., *Influence of the Polysaccharides and the Nitrogen Compounds on Foaming Properties of Sparkling Wines*, Food Chem. 70 (2000) 309-317.
- [83] Narsimhan, G. et Ruckenstein, E., *Effect of Bubble Size Distribution on the Enrichment and Collapse in Foams*, Langmuir 2 (1986) 494-508.
- [84] Nee, S.-M. F. et Cole, T., *Effects of Depolarization of Polarimetric Components on Null Ellipsometry*, Thin Solid Films 313-314 (1998) 90-96.
- [85] Neethling, S. J., *Effect of Simple Shear on Liquid Drainage within Foams*, Physical Review E: Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Phys. Rev. E 73, (2006) 061401-061413.
- [86] Nishioka, G. M., *Stability of Mechanically Generated Foam*, Langmuir 2 (1986) 649-653.
- [87] Nishioka, G. M., Ross, S., et Whitworth, M., *The Stability of Foam: Comparison of Experimental Data and Computed Results*, Journal of Colloid and Interface Science 95 (1983) 435-442.
- [88] O.I.V, *Recueil des méthodes internationales d'analyses des vins et moûts* (officielle, ed.), Epernay, 1990.
- [89] Pauling, L., *General Chemistry*, Dover Publication Inc., New York, (1988) p. 706.
- [90] Péron, N., 2001, *Etude De Couches D'adsorption De Macromolécules À L'interface Champagne / Air: Application De La Méthode De La Goutte Pendante À La Préviation Des Propriétés Moussantes*, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris 6, Paris.
- [91] Péron, N., Cagna, A., Valade, M., Bliard, C., Aguié-Beghin, V., et Douillard, R., *Layers of Macromolecules at the Champagne / Air Interface and the Stability of Champagne Bubbles*, Langmuir 17 (2001) 791-797.
- [92] Péron, N., Cagna, A., Valade, M., Marchal, R., Maujean, A., Robillard, B., Aguié-Beghin, V., et Douillard, R., *Characterisation by Drop Tensiometry and by Ellipsometry of the Adsorption Layer Formed at the Air / Champagne Wine Interface*, Advances in Colloid and Interface Science 88 (2000) 19-36.
- [93] Péron, N., Cox, S. J., Hutzler, S., et Weaire, D., *Steady Drainage in Emulsions: Corrections for Surface Plateau Borders and a Model for High Aqueous Volume Fraction*, Eur Phys J E Soft Matter 22 (2007) 341-351.

- [94] Péron, N., Meunier, J., Cagna, A., Valade, M., et Douillard, R., *Phase Separation in Molecular Layers of Macromolecules at the Champagne-Air Interface*, *J. Microscopy* 214 (2004) 89-98.
- [95] Pezennec, S., Gauthier, F., Alonso, C., Graner, F., Croguennec, T., Brule, G., et Renault, A., *The Protein Net Electric Charge Determines the Surface Rheological Properties of Ovalbumin Adsorbed at the Air-Water Interface*, *Food Hydrocolloids* 14 (2000) 463-472.
- [96] Poinssaut, P., *Le Mosalux, appareil de mesure du pouvoir moussant d'un vin*, *Revue des Oenologues*, Vol. 59, 1991, p. 35-43.
- [97] Prigogine, I. et Kundepudi, D., *Thermodynamique, Des Moteurs Thermiques Aux Structures Dissipatives*, Jacob, Paris, 1999, 366pp.
- [98] Princen, H. M. et Mason, S. G., *Permeability of Soap Films to Gases*, *Journal of Colloid Science* 20 (1965) 353-375.
- [99] Prins A, van Marle JT. 1999. Foam formation in beer: some physics behind it. In: European Brewing Convention, Monograph 27, Beer Foam Quality. Amsterdam, The Netherlands. 26-34.
- [100] Prud'homme, K.; Khan, S. A. *Foams: theory, measurements and applications*; Marcel Dekker, Inc.: New York, 1995; p 595.
- [101] Puff, N., 2000, *Adsorption De Protéines À L'interface Air / Solution Hydroalcoolique. Application Au Champagne.*, Thèse de doctorat, INAPG, Paris.
- [102] Puff, N., Cagna, A., Aguié-Béghin, V., et Douillard, R., *Effect of Ethanol on the Structure and Properties of B-Casein Adsorption Layers at the Air-Buffer Interface*, *J. Colloid Interf. Sci.* 208 (1998) 405-414.
- [103] Puff, N., Marchal, R., Aguié-Béghin, V., et Douillard, R., *Is Grape Invertase a Major Component of the Adsorption Layer Formed at the Air / Champagne Wine Interface*, *Langmuir* 17 (2001) 2206-2212.
- [104] R. C. Jones, "A new calculus for the treatment of optical systems. I. Description and discussion of the calculus," *J. Opt. Soc. Am.* 31 (1941) 488-493.
- [105] Renard, D., Lavenant-Gourgeon, L., Ralet, M.-C., et Sanchez, C., *Acacia Senegal Gum: Continuum of Molecular Species Differing by Their Protein to Sugar Ratio, Molecular Weight, and Charges*, *Biomacromolecules* 7 (2006) 2637-2649.
- [106] Rice, J. et Faghri, A., *Analysis of the Marangoni Effect in Volatile Liquids Evaporating from Capillary Tubes Using a New Interface Tracking Method*, *Numerical Heat Transfer, Part A: Applications* 51 (2007) 445-468.
- [107] Robillard, B., Delpuech, E., Viaux, L., Malvy, J., Vignes-Adler, M., et Duteurtre, B., *Improvements of Methods for Sparkling Base Wine Foam Measurements and Effect of Wine Filtration on Foam Behavior*, *Am. J. Enol. Vitic.* 44 (1993) 387-391.

- [108] Robillard, B., Viaux, L., et Duteurtre, B., *La Mesure De La Mousse Par Vision Artificielle*, Le Vigneron Champenois 2 (1995) 17-25.
- [109] Rodriguez Patino, J. M., Carrera Sanchez, C., et Rodriguez Nino, M. R., *Morphological and Structural Characteristics of Monoglyceride Monolayers at the Air-Water Interface Observed by Brewster Angle Microscopy*, Langmuir 15 (1999) 2484-2492.
- [110] Rodriguez Patino, J. M., Sanchez, C. C., et Rodriguez Nino, M. R., *Structural and Morphological Characteristics of B-Casein Monolayers at the Air-Water Interface*, Food Hydrocolloids 13 (1999) 401-408.
- [111] Ronteltap, A. D., *Beer Foam Physics*, Ph.D thesis Agricultural University, Wageningen, 1989.
- [112] Ross, J. et Miles, G. D., *Apparatus for Comparison of Foaming Properties of Soaps and Detergents*, Oil and Soap 18 (1941) 99-102.
- [113] Rudin, A. D., *Measurement. of. the foam stability of beers*, J. Inst. Brew., 63, (1957), p. 506-509.
- [114] Sausse, P., 2003, *Effets De Composés Polyphénoliques Sur La Structure Et Les Propriétés De Couches D'adsorption De Caséine-B En Milieu Hydro-Alcoolique*, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), Paris.
- [115] Sausse, P., Aguié-Béghin, V., et Douillard, R., *Effects of Epigallocatechin Gallate on Beta-Casein Adsorption at the Air / Water Interface*, Langmuir 19 (2003) 737-743.
- [116] Senée, J. *Influence des macromolécules et des particules sur la stabilité des mousses de solutions hydroalcooliques complexes : Application aux vins de Champagne*. thèse, INPL, Nancy, France, 1996.
- [117] Senée, J., Robillard, B., et Vignes-Adler, M., *Films and Foams of Champagne Wines*, Food Hydrocolloids 13 (1998a) 15-26.
- [118] Senée, J. Robillard, B., Vignes-Adler, M., *Foaming of Glycoprotein Alcoholic Solution in Food Emulsions and Foams* (Eds E. Dickinson and J.M. Rodriguez Patino), Royal Society of Chemistry, Cambridge, England, (227) 140-150, 1999.
- [119] Senée, J., Robillard, B., et Vignes-Adler, M., *The Z-Potential of the Endogenous Particles of a Wine of Champagne in Relation to the Foaming Behaviour*, Colloids and Surfaces, B: Biointerfaces 21 (2001) 59-67.
- [120] Senée, J., Viaux, L., Robillard, B., Duteurtre, B., et Vignes-Adler, M., *The Endogenous Particles of a Sparkling Wine and Their Influence on the Foaming Behavior*, Food Hydrocolloids 12 (1998b) 217-226.
- [121] Shen, Q., Benattar, J. J., Li, X., et Liu, S., *X-Ray Reflectivity Investigation of the Foam Bilayer Film Formed by Hexaethylene Glycol Dodecyl Ether*, Chinese Science Bulletin 48 (2003) 1800-1802.

- [122] Somasundaran, P., Chandar, P., et Chari, K., *A Study of the Interactions between Particles and Bubbles in Surfactant Solutions*, *Colloids and Surfaces* 8 (1983) 121-136.
- [123] Surrel, J., *Optique Instrumentale. Optique De Fourier*, Ellipses, Paris, 1996; p 317.
- [124] Tominaga, T., Guimbertau, G., et Dubourdieu, D., *Role of Certain Volatile Thiols in the Bouquet of Aged Champagne Wines*, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51 (2003) 1016-1020.
- [125] Tompkins, H. G. et Irene, E., *Handbook of Ellipsometry*, William Andrew, Springer, USA, (2005) 903pp.
- [126] Tompkins, H. G.; McGahan, W. A. *Spectroscopic Ellipsometry and Reflectometry*; John Wiley & Sons: New York, 1999.
- [127] Tufaile, A., Sartorelli, J. C., Jeandet, P., et Liger-Belair, G., *Chaotic Bubbling and Nonstagnant Foams*, *Physical Review E: Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics* 75 (2007) 066211-066216.
- [128] Tusseau, D. et Van Laer, S., *Macromolecules in Wines of Champagne*, *Sciences des Aliments* 13 (1993) 463-482.
- [129] Verbist, G., Weaire, D., et Kraynik, A. M., *The Foam Drainage Equation*, *Journal of Physics: Condensed Matter* 8 (1996) 3715-3731.
- [130] Vernhet, A. et Moutounet, M., *Fouling of Organic Microfiltration Membranes by Wine Constituents: Importance, Relative Impact of Wine Polysaccharides and Polyphenols and Incidence of Membrane Properties*, *J. Membr. Sci.* 201 (2002) 103-122.
- [131] Viaux, L., Morad, C., Robillard, B., et Duteurtre, B., *The Impact of Base Wine Filtration on Champagne Foam Behavior*, *American Journal of Enology and Viticulture* 45 (1994) 407-410.
- [132] Voisin, C., 2005, *Quelques Aspects De La Nucléation Des Bulles De Champagne Dans Une Flûte Et De Leur Ascension À Petits Nombres De Reynolds.*, Thèse de doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne, Reims.
- [133] Voisin, C., Jeandet, P., et Liger-Belair, G., *On the 3d-Reconstruction of Taylor-Like Bubbles Trapped inside Hollow Cellulose Fibers Acting as Bubble Nucleation Sites in Supersaturated Liquids*, *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects* 263 (2005) 303-314.
- [134] Walstra, P., *Emulsions*, in *Fundamentals of Interface and Colloid Science*, edited by J. Lyklema (Elsevier, Amsterdam) (2005), Vol. 5, pp. 8/1–8/94.
- [135] Walstra, P., *Overview of Emulsion and Foam Stability*, *Royal Society of Chemistry*, 58 (1987) 242-257.
- [136] Walstra, P., *Principles of Foam Formation and Stability*, In *Wilson, Foams : Physics, Chemistry and Structure*, Springer Verlag, pp. 1-15, Berlin, 1989.

- [137] Wang, Z. et Narsimhan, G., *Rupture of Draining Foam Films Due to Random Pressure Fluctuations*, *Langmuir* 23 (2007) 2437-2443.
- [138] Weaire, D., and Hutzler, S., *The Physics of Foams*, Oxford University Press, Oxford (UK), 1999.
- [139] Wilt, P. M., *Nucleation Rates and Bubble Stability in Water-Carbon Dioxide Solutions*, *Journal of Colloid and Interface Science* 112 (1986) 530-538.
- [140] Yampolskaya, G. et Platikanov, D., *Proteins at Fluid Interfaces: Adsorption Layers and Thin Liquid Films*, *Advances in Colloid and Interface Science* 128-130 (2006) 159-183.
- [141] Yu, M. A. et Damodaran, S., *Kinetics of Protein Foam Destabilization: Evaluation of a Method Using Bovine Serum Albumin*, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 39 (1991) 1555-1562.





## Résumé

### **Caractérisation de la collerette du champagne : Relations entre les propriétés optiques de la couche d'adsorption, la stabilité des bulles et l'étendue de la collerette.**

Khalil ABOU SALEH, UMR Fractionnement des Agro-Ressources et Emballage (INRA / URCA), Reims

La collerette du champagne est un des éléments de son image de marque que la profession voudrait pouvoir maîtriser. Des données antérieures suggéraient une relation entre la présence d'une couche d'adsorption à l'interface champagne / air et la stabilité de la collerette. Cette relation est vérifiée dans le cas de champagnes expérimentaux à teneur contrôlée en macromolécules mais pas dans le cas de produits commerciaux. Partant du constat de la physique que les mousses sont des systèmes structurés à différentes échelles, nous avons développé une approche « multi-échelle » (macromolécules amphiphiles, couche d'adsorption, film liquide des bulles, collerette) pour mettre en évidence les effets de facteurs viti-vinicoles sur la stabilité de l'organisation de la collerette à ces échelles. Cette approche effectuée, dans la mesure du possible dans les conditions de la consommation du champagne a impliqué la mise au point de méthodes originales de caractérisation des macromolécules, de la couche d'adsorption, de la stabilité des bulles et de l'étendue de la collerette. Nous avons observé que certains facteurs expérimentaux stabilisent les bulles et la collerette, alors que des facteurs déstabilisant semblent exister dans les produits commerciaux. Les propriétés d'adsorption de macromolécules modèles ont été analysées par ellipsométrie et en microscopie à l'angle de Brewster pour étalonner les observations effectuées sur les vins. Il en ressort que la nature des molécules comme les conditions de solvant déterminent la morphologie des domaines bidimensionnels formés dans la couche d'adsorption.

**Mots clés.** Champagne, Microscopie à l'Angle de Brewster, ellipsométrie, macromolécules, interface, couche d'adsorption, bulles, collerette, adsorption de macromolécules,

## Summary

### **Characterization of the champagne bubble collar: relations between the optical properties of the adsorption layer, bubble stability and collar extend**

Khalil ABOU SALEH, UMR Fractionnement des Agro-Ressources et Emballage (INRA / URCA), Reims

The champagne bubble collar is a piece of its hallmark that champagne makers would like to control. Previous data suggested that there was a relation between the occurrence of an adsorption layer at the air / champagne interface and the stability of the bubble collar. Such a relation is confirmed in the case of experimental champagnes with a controlled concentration of macromolecules but not in the case of commercial products. Considering the standpoint of physics that foams are systems structured at several scales, we have developed a "multi-scale" approach (macromolecules, adsorption layers, liquid films of bubbles, collar) to evidence the effects of viticulture and of oenology on the stability of the collar organization at these scales. This approach was conducted, as far as possible, in the conditions of champagne service and implied the development of original methods for the characterization of the champagne macromolecules, of the adsorption layer, of the bubble stability and of the collar extend. It was observed that some experimental factors stabilize the bubbles and the collar, while some destabilizing factors seem to occur in commercial champagnes. The adsorption properties of model macromolecules have been analysed by ellipsometry and by Brewster angle microscopy to standardize the measurements performed on champagnes. It can be stated that the chemical structure of the macromolecules, as well as the solvent conditions determine the morphology of the two-dimensional domains formed in the adsorption layer.

**Key words.** Champagne, Brewster Angle Microscopy, ellipsometry, macromolecules, interface, adsorption layer, bubble, bubble collar, adsorption of macromolecules,