

CHAPITRE X

EPURATION ET VIEILLISSEMENT ARTIFICIEL

La lenteur du vieillissement naturel oblige à conserver des stocks considérables, dont l'usure en liquide et en futailles s'ajoutant chaque année aux intérêts du capital immobilisé grève lourdement le prix de revient des eaux-de-vie. Aussi a-t-on cherché de tout temps à accélérer le vieillissement naturel.

En ce qui concerne le cas spécial des rhums, Charpentier de Cossigny indiquait déjà, à la fin du XIX^e siècle, un certain nombre de procédés.

« La chaux en nature, mêlée à la guildive ou au taffia, écrivait-il, diminue l'odeur nauséabonde de cette liqueur, mais ne la détruit pas entièrement. L'addition de l'huile de vitriol m'a paru avoir plus d'effet, mais il est à craindre qu'elle n'attaque les vaisseaux ; l'addition de sel marin réussit encore mieux. Il est à propos de n'employer ces deux derniers intermédiaires que lors de la rectification ; et je serais d'avis de n'ajouter la chaux soit vive, soit éteinte, qu'avec le produit de la première distillation. On décanteroit l'eau-de-vie après la précipitation de la chaux... »

« Il y a un autre moyen d'affaiblir l'odeur nauséabonde de ces eaux-de-vie : c'est de les exposer découvertes au soleil pendant un ou deux jours au plus, suivant qu'il est plus ou moins chaud. La partie la plus volatile s'évapore, c'est l'esprit recteur ; et l'eau-de-vie perd très peu de sa force. On a prétendu que les liqueurs fines, nouvellement préparées, acquéroient la qualité des vieilles, en mettant les vases qui les contiennent dans la glace pendant quelques heures. J'ai essayé ce moyen sans succès ; mais j'ai éprouvé que le feu produisoit cet effet. J'ai mis des bouteilles de liqueurs fraîches dans un poëlon rempli d'eau sur le feu ; au bout de quelques heures d'ébullition, elles avoient acquis les qualités que la vétusté leur donne, c'est-à-dire que toutes les substances qui les composent se sont combinées plus intimement qu'elles ne l'étaient ; d'où il résulte qu'elles ont une saveur plus agréable et plus moëlleuse ».

Ducœurjoly donne le procédé ci-après, « pour donner au nouveau rum, dans l'espace d'un mois, la couleur et le goût du rum le plus vieux » :

« Pour 300 gallons de rum, on prend : 1^o : 4 pains de boulanger, d'une livre chaque ; on les ouvre pour en ôter la mie ; on fait rôtir les croûtes jusqu'à ce qu'elles soient presque réduites en charbon ; on les laisse bien refroidir et on les concasse.

« 2ⁱ : 4 livres de raisins secs, tirés, s'il est possible, de Malaga ; si on manque de raisins, on prend des pruneaux secs que l'on concasse noyaux et pulpe ensemble.

« 3^o : 1 livre de thé verd.

« 4^o : Une douzaine d'ananas bien mûrs et de bonne qualité, concassés sans ôter la peau.

« On met, sur 300 gallons de rhum, tous ces ingrédients, partagés suivant la grandeur des futailles qui le contiennent. Ces futailles ne doivent pas être exactement remplies, afin qu'en les roulant et en les agitant fortement, on puisse brasser la liqueur : ce que l'on doit faire exactement au moins une fois en 24 heures, pendant 15 jours.

« On ne les bouche pas exactement, afin que les parties trop effervescentes puissent s'en évaporer. On les transvide ensuite, et on laisse reposer, pendant 15 autres jours, cette liqueur ; après ce temps, on peut la donner à boire comme vieille. »

Wray conseille de traiter le rhum fraîchement distillé par le charbon et la chaux. « La méthode que j'ai moi-même employée, écrit-il, et dont je sais que bien d'autres se sont également bien trouvés, c'est d'avoir une caisse en bois d'environ deux pieds de diamètre, ayant au centre une cloison qui règne jusqu'à un pouce du fond. On la remplit de charbon en poudre grossière, à travers lequel le rhum passe en sortant du serpentín ; le charbon absorbe une portion considérable de l'huile, et le rhum sort du filtre sensiblement purifié. Il se verse alors dans la jarre au rhum, contenant environ 300 à 500 gallons, placée à une élévation suffisante. Là le rhum est traité par la chaux vive ; on l'agite fortement, pour que la chaux soit bien répartie dans tout le liquide. Au bout de deux jours, on goûte le rhum ; s'il est bon, le contenu de la jarre est passé au filtre de charbon, comme la première fois, puis il est transvasé dans une autre jarre pour y prendre couleur. Si l'on reconnaît qu'on n'a pas employé assez de chaux, on en met un peu plus en mêlant bien le tout, et l'on goûte de nouveau le rhum au bout de deux jours. La chaux est alors au fond du vase, où elle s'est déposée après avoir formé avec l'huile essentielle un charbon insoluble.

« Par ce procédé soigneusement pratiqué, j'ai vu vendre des rhums d'un mois pour des rhums de deux ou trois ans, tant la saveur du rhum s'était améliorée. Il est cependant très essentiel de faire observer que, pour soumettre le rhum à cette opération, il faut autant de soins que de réflexion. Trop de chaux en ferait un esprit neutre, totalement dépourvu du goût bien connu qui appartient au rhum. Mais si le distillateur donne seulement le plus léger degré d'attention à sa besogne, il lui est impossible de se tromper à ce point ».

C'est surtout à l'époque moderne, où les exigences du commerce, la concurrence, souvent l'insuffisance de capitaux, obligent producteurs et négociants à vendre leurs produits dans le plus bref délai possible, que les méthodes de vieillissement rapide ont pris de l'importance. Une grande partie, sinon la majorité des rhums vendus sur certains marchés, notamment sur celui des États-Unis, ont subi une maturation artificielle.

Les procédés utilisés sont nombreux et variés. Ils visent tantôt à accélérer seulement l'œuvre du temps, en agissant sur les facteurs de vieillissement (température, oxydation, etc), tantôt à éliminer les substances qui donnent un goût désagréable aux eaux-de-vie jeunes (hydrogénation), tantôt enfin à modifier le bouquet des spiritueux et à leur communiquer un caractère de vétusté par addition d'ingrédients étrangers.

Si les produits obtenus n'atteignent pas la qualité des eaux-de-vie ayant subi le vieillissement naturel, ils sont cependant supérieurs aux spiritueux nouvellement distillés, dont les défauts se trouvent supprimés ou masqués. Vieillissement naturel et vieillissement artificiel sont d'ailleurs souvent associés, de façon à réduire la durée de la conservation en fûts.

Traitement au charbon

Filtration sur charbon de bois.

La filtration sur charbon de bois a été très employée autrefois, pour la purification des alcools industriels bon goût.

Le charbon, sous forme d'un mélange de poussier et de fragments de la grosseur d'une noix, était placé dans des cylindres verticaux en tôle, de 80 centimètres à 1 mètre de diamètre et de 4 à 6 mètres de hauteur, réunis en batterie de 5 à 10 éléments. L'alcool, dilué au préalable à 40-50°, parcourait successivement les différents cylindres, dont le premier contenait le plus ancien charbon et le dernier du charbon neuf. Lorsque le premier filtre était saturé, on le rechargeait de charbon frais et on le faisait passer en queue de batterie.

Le charbon épuisé était d'abord débarassé de l'alcool retenu, par distillation dans un courant de vapeur d'eau, puis revivifié par chauffage au rouge sombre dans des cornues de tôle ouvertes ou par traitement en vase clos avec de la vapeur surchauffée. On donnait la préférence aux charbons très légers (densité apparente 0.15), de saule ou de peuplier. Ceux-ci étaient préparés, non par calcination en meules, mais par chauffage dans des vases clos, analogues à ceux servant à préparer l'acide pyroligneux.

La filtration sur charbon, assez coûteuse (perte de 2 à 2.5 % d'alcool et consommation de 5 kilogs de charbon environ par hl de flegme à 40°), a été abandonnée dans la fabrication de l'alcool d'industrie, depuis que l'on dispose de colonnes rectificatrices puissantes, permettant une séparation parfaite des impuretés qui souillent l'alcool éthylique. Mais elle s'est maintenue dans la préparation de divers alcools de bouche, notamment de certains types de whisky et de rhum.

Le *Tennessee whisky*, par exemple, fabriqué aux Etats-Unis, est filtré, à la sortie de l'appareil distillatoire, sur charbon de bois. Celui-ci est préparé sur une aire en briques, en plein air et de préférence avec du bois d'érable, en poussant la carbonisation de façon à éliminer toutes les matières volatiles. Il est ensuite divisé en morceaux de la grosseur d'un grain de maïs et placé (en pressant bien les couches) dans des filtres tronconiques, mesurant environ 2.70 m. de haut sur 1.80 m. de diamètre à la partie supérieure et 1.50 m. à la base. On dispose généralement 6-7 filtres côte à côte. Le premier alcool qui passe est renvoyé à la colonne à distiller. Lorsque les carbonates alcalins contenus dans le charbon ont été bien lavés, soit après passage d'environ 12 barils d'alcool par filtre, le liquide qui s'écoule est envoyé au réservoir à whisky, pour être mis en fût et vieilli de la façon habituelle. Le charbon est renouvelé dès que le distillateur constate que le filtrat ne possède plus son odeur agréable caractéristique. Un filtre des dimensions indiquées ci-dessus, renfermant 80 boisseaux (2.900 litres) de charbon, permet de traiter environ 80 barils (17.000 l.) de whisky, et une batterie de 7 filtres de passer, compte tenu du temps exigé pour les opérations de vidange et de chargement, environ 3.600 litres de liquide par jour. La perte à la filtration est de 12 à 15 % (Dudley) (1).

A Cuba, le rhum est d'ordinaire passé, à sa sortie de l'appareil distillatoire, sur des filtres à charbon de bois. Il en est de même parfois en Guyane anglaise, où le charbon de goyavier est particulièrement apprécié à cet effet. Par contre, cette opération n'est jamais pratiquée dans les colonies françaises.

Le charbon exerce sur les spiritueux une action à la fois mécanique (absorption de certaines impuretés) et chimique (oxydation). Les expériences de Glasenapp (2) ont montré que cette dernière est prédominante. Une petite portion de l'alcool éthylique et des alcools supérieurs est d'abord transformée, par l'oxygène de l'air contenu dans le charbon, en aldéhydes ; puis celles-ci en acides gras. Les acides forment avec l'alcool des esters, ce qui explique l'amélioration du goût et de l'arôme de l'alcool filtré.

L'absorption s'exerce surtout vis-à-vis des aldéhydes, des acides et des esters, mais comme il se forme de nouvelles quantités de ces substances au cours de l'opération, leur taux dans l'alcool filtré peut aller en augmentant ou en diminuant suivant que le spiritueux brut en renferme de faibles ou de fortes proportions. Les alcools supérieurs, contrairement à ce que l'on a cru pendant longtemps, sont mal retenus par le charbon. Il peut y avoir cependant une certaine réduction du taux de ces derniers dans l'alcool filtré (oxydation), ou au contraire une augmentation, qui provient soit d'une saponification des esters soit de la formation de substances solubles dans le sulfure de carbone (3).

La nature des phénomènes physico-chimiques qui se manifestent au cours de la filtration paraît d'ailleurs dépendre de nombreux facteurs : composition

(1) J. Amer. Chem. Soc. XXX, 1784, 1908.

(2) Z. Angew. Chem. 1898, 617, 665.

(3) Glasenapp dans ses expériences a utilisé, pour le dosage des alcools supérieurs, la méthode de Böse.

du spiritueux brut, durée de la filtration, température, état d'épuisement du charbon, etc... L'action absorbante de ce dernier paraît notamment diminuer plus vite que son action oxydante, ainsi que le montre les chiffres ci-après obtenus par Glasenapp, en analysant les alcools fournis aux divers stades de la filtration, à l'usine Balk, de Riga.

	Alcool %	Fusel	Acides		Aldéhydes
			libres	estérifiés	
(% d'alcool)					
Alcool brut non filtré. . .	41.48	0.52	1.80	5.90	0.0038
— du 1 ^{er} filtre (épuisé). . .	42.23	0.70	3.31	7.34	0.0194
— du 2 ^e filtre	41.11	0.61	2.92	5.11	0.0058
— du 3 ^e filtre	41.21	0.60	1.94	5.82	0.0050
— du 4 ^e filtre	41.32	0.58	2.91	3.39	0.0046
— extrait du charbon épuisé.	53.01	0.97	1.89	21.51	0.1000

D'après Dudley, le whisky filtré sur charbon a une saveur et une odeur tout à fait différentes de celles du produit non filtré. Les goûts d'origine (variables suivant que l'alcool a été obtenu à partir du seigle, du maïs, etc.) disparaissent, et le bouquet devient uniforme, en même temps qu'il s'affine et s'adoucit. Le trouble qui apparaît lorsqu'on dilue le whisky brut avec de l'eau, ne se produit plus après filtration. Il semble en conséquence y avoir élimination des huiles essentielles provenant des grains. Le furfurool disparaît complètement. L'auteur donne, entre autres, l'analyse suivante d'un « Tennessee whisky », avant et après filtration :

	Acides	Esters	Aldéhydes	Alcools sup.
Non filtré.	5.9	21.4	2.4	113.0
Filtré.	2.2	25.4	2.5	108.3

D'après Krzyzanowski (1), la filtration sur charbon de bois améliorerait très nettement la saveur des spiritueux jeunes, qui deviendrait plus douce, mais n'aurait que peu d'action sur l'odeur du produit.

Le charbon, au lieu d'être utilisé pour la filtration, peut aussi être employé sous forme de poudre fine, que l'on mélange à l'alcool, après l'avoir diluée préalablement avec un peu d'eau-de-vie. On laisse en contact pendant un ou deux jours, en remuant de temps à autre, et, après dépôt du charbon, on sépare par décantation. On ajoute ordinairement 500 grammes de charbon par hectolitre d'eau-de-vie. Ce procédé, très utilisé autrefois pour la purification des alcools d'industrie, a fait place par la suite à celui de la filtration, plus facile. Aujourd'hui, on le réserve d'ordinaire au traitement des eaux-de-vie ayant mauvais goût.

Charbons divers.

On a aussi préconisé pour la purification des eaux-de-vie les charbons activés, le noir animal, etc., qui ont un pouvoir absorbant plus élevé que le charbon de bois. Il importe que les produits utilisés soient très purs, notamment les charbons d'os, lesquels renferment souvent des substances empyreumatiques qui communiquent un mauvais goût à l'alcool.

Zaharia, Angelescu et Motoc (2) ont étudié l'action absorbante du noir animal de Merk, dans des conditions empêchant l'oxydation : la durée du contact était réduite à 10 minutes, temps suffisant pour atteindre l'équilibre

(1) *Przemysl. Chem.* XXII, 171, 1938.

(2) *Chim. et Ind.* XXXI, N° spécial, 989, 1934, *Bul. Soc. Chim. Roumanie* XVI, 61, 1935.

d'absorption. Ils ont constaté que l'absorption était d'autant plus forte que la richesse en alcool était plus faible et le poids moléculaire des impuretés plus élevé.

Ci-après les taux d'absorption observés pour diverses impuretés des eaux-de-vie :

	Concentration alcoolique		
	12.5 %	25 %	50 %
Alcool isoamylique	70 %	45 — 60 %	—
— butylique	35 — 40 %	15 — 25 %	—
Furfurol		100 %	90 %
Acide acétique	11 — 32 %	6 — 15 %	2 — 9 %
Aldéhyde méthylique	20 %	20 %	10 %

Le traitement appliqué à une eau-de-vie de prunes de Roumanie a non seulement réduit le taux des impuretés connues, mais encore amélioré sensiblement l'arôme et le bouquet, bien qu'il n'y ait pas eu d'action oxydante ni estérifiante. Cette amélioration résulte de l'élimination de certaines substances inconnues, qui affectent défavorablement la saveur et l'odeur des eaux-de-vie.

Comparant l'action de divers charbons : charbon de bois, de sang, Norit actif et Pickes actif, les mêmes auteurs ont observé que le pouvoir absorbant à l'égard des alcools supérieurs, nul pour le charbon de bois, augmentait dans l'ordre : charbon de sang, Norit, Pickes. Le pouvoir d'absorption vis à vis des acides, des aldéhydes et des esters était, au contraire, élevé dans le cas du charbon de bois et du Norit, et faible pour les deux autres. L'absorption est proportionnelle à la concentration des impuretés, sauf pour l'acide acétique.

J. Caffre (1) a employé du charbon activé, à la dose de 500 grammes par hectolitre, pour traiter une eau-de-vie de mauvais goût, sur laquelle les absorbants usuels n'avaient produit aucun résultat. Il a constaté que non seulement les mauvais goûts disparaissaient, mais que les goûts de terroir trop prononcés et désagréables s'atténuaient. Le taux des impuretés diminue et la composition de celles-ci est modifiée. Une eau-de-vie du commerce ainsi traitée a donné à l'analyse les résultats suivants :

Perte de degré	6/10
Diminution des acides	92 %
— aldéhydes	10 —
— furfurol	27 —
— esters	46 —
— alcools supérieurs	Néant

L'extract sec disparaît et l'eau-de-vie perd une grande partie de ses qualités organoleptiques.

M. E. Barker a fait breveter en 1936 le procédé ci-après. L'eau-de-vie fraîchement distillée est agitée dans un récipient clos avec du charbon activé (2 - 5 kgs par hl), à la température de 90°. On introduit de petites quantités d'air au cours de l'opération, pour permettre la transformation des aldéhydes en acides. Ensuite, on traite l'alcool avec la même quantité de charbon activé, mais à la température de 40 - 50° et en l'absence d'air, de façon à estérifier les acides. Enfin pour développer la coloration et la saveur, le liquide est chauffé en présence de charbon obtenu en distillant du bois à 250-275°.

Traitement aux copeaux de chêne.

Un des procédés les plus fréquemment employés pour accélérer le vieillissement consiste à traiter les eaux-de-vie, par macération ou par filtration, avec des copeaux de chêne, frais ou carbonisés. L'extract sec et les acides, de même que la coloration, se trouvent augmentés, mais les esters et les alcools supérieurs sont peu ou pas modifiés. Si le traitement est trop poussé, l'eau-de-vie prend un goût boisé.

(1) *Viti-viniculture*, juil. 1927, 241.

Haüssler (1) a étudié les variations de composition d'un cognac conservé en bouteilles et dans lequel il avait été mis à macérer des copeaux de chêne, à raison de 400 grammes pour 3 litres d'eau-de-vie. Il a observé, après quelques mois, une diminution de la richesse alcoolique de 1-2 %, due sans doute à une oxydation et à une absorption de l'alcool par les copeaux. L'extrait sec était passé à 0.1-2.0 grammes par litre au bout de deux mois, et à 7.5 grammes après 15 mois. Les acides fixes et les acides volatils augmentaient régulièrement avec le temps. Les cendres subissaient aussi un léger accroissement ; toutefois, leur taux demeurait stationnaire au bout de quelque temps. Les alcools supérieurs et les esters subissaient des fluctuations, mais de faible amplitude, surtout les alcools supérieurs, qui augmentaient ou diminuaient suivant les cas.

Ci-après, d'après P. Valaer, la composition de deux rhums de mélasse de Pensylvanie, le premier non traité, le second ayant subi une filtration pendant 5 heures environ et à la température de 26°C, sur des copeaux de chêne grillés, à raison de 634 kilogs de copeaux par lot de 36.000 litres d'eau-de-vie à 50° :

	Alcool %	Coloration (degrés) Lovibond	pH	Extrait sec	Acides totaux	Acides volatils	Aldéhy- des	Furfurol	Alc. sup.
a	57.6	0.2	4.76	8	9.6	9.6	16.7	0.	123.2
b	51.5	2.0	4.66	28	16.8	9.6	16.7	0.6	123.0

D'après Valaer, les copeaux non brûlés cèdent à l'eau-de-vie plus d'extrait sec et d'acides que les copeaux brûlés ou grillés, mais moins de cendres et de matière colorante.

Aux Etats-Unis, les whiskies et les rhums, surtout les rhums légers livrés à la consommation immédiatement ou après une conservation de courte durée, sont fréquemment traités aux copeaux. Ceux-ci, d'ordinaire grillés ou légèrement carbonisés, sont placés dans des filtres, à travers lesquels on fait passer plusieurs fois le spiritueux, pendant un temps variable (généralement 5 ou 6 heures).

Les eaux-de-vie de vin ne sont pas soumises au traitement ci-dessus, qui leur communique un goût boisé trop prononcé. Parfois, on introduit une certaine quantité de copeaux frais légèrement grillés dans les fûts. On considère que cette addition donne de bons résultats, lorsque l'eau-de-vie ne doit pas être conservée plus de quatre années. Une dose de 4.5 kgs de copeaux par hectolitre de spiritueux est suffisante (Joslyn et Amérine) (2).

En France, le vieillissement par les copeaux, appliqué assez souvent aux eaux-de-vie communes, est pratiqué en mélangeant au spiritueux nouvellement distillé des eaux alcoolisées, dans lesquelles ont macéré des copeaux de chêne blanc non brûlés. Ceux-ci sont d'abord mis à tremper pendant une huitaine de jours. Après avoir éliminé la première eau, qui ne doit jamais être employée, on recouvre les copeaux avec de l'eau de pluie ou de source très pure, que l'on alcoolise à 20 ou 25 degrés. La proportion est de 10 kgs de copeaux pour un hectolitre d'eau. Parfois, on ajoute un peu de mélasse de canne à sucre (2-3 litres par hectolitre) ou de sirop de raisin (1-2 litres par hectolitre). Les tonneaux contenant l'eau alcoolisée sont bondés légèrement et conservés dans un local à température élevée, sans être ouillés, pendant un an ou deux généralement, mais jamais moins de six mois. Au bout de ce laps de temps, les petites eaux ont pris de la couleur et acquis un goût spécial dit de « rancio », une saveur franche et une odeur balsamique. Elles sont employées pour réduire les eaux-de-vie nouvelles titrant 67-70° et ramener leur titre à 50°.

Krebs et Mather (1935) ont proposé, pour faciliter la dissolution des principes du bois, de préparer les copeaux de chêne de la façon suivante. Après rotissage jusqu'à coloration brun clair, les copeaux sont lavés, à la tempé-

(1) Z. Offentl. Chem. XX, 134, 1914.

(2) California Agr. Exp. Sta. Bul. 652, 1941.

rature de 30-40°C, avec une solution de chlorure de magnésie (à 0.5 %) ou de chlorure de chaux (à 0.05 %), puis mis en contact avec une solution d'émulsine pendant un certain temps. Après macération dans de l'acide acétique dilué à 0.25 %, les copeaux sont mélangés avec de la farine de maïs, et le tout est conservé à l'état humide durant deux à quatre jours. Le produit est ensuite égoutté et mis à macérer dans l'eau-de-vie à vieillir, en deux fois (1 + 24 heures). Ce traitement activerait le développement des spores de champignons contenus dans le bois de chêne, ce qui fournirait divers produits (amino-succinamide, etc) contribuant à donner du corps aux spiritueux. En même temps, des substances aromatiques à odeur de fleur et de fruit se forment, tandis que les tanins sont dissociés; l'aldéhydification et l'estérification de l'alcool sont facilitées.

Malzevin a préconisé le remplacement des copeaux par les extraits de bois de chêne, qui permettent de doser plus facilement la quantité de principes extractifs à ajouter aux eaux-de-vie.

Coffre a proposé de traiter préalablement les copeaux de chêne, placés dans des paniers en osier, avec de l'air ozonisé.

Vieillessement par la température

Les phénomènes d'oxydation et d'estérification sont accélérés par l'élévation de la température, dont l'action sur le vieillissement des eaux-de-vie et des vins est connue depuis longtemps.

Il existe plusieurs façons d'appliquer la chaleur aux spiritueux : chauffage de l'eau-de-vie en vase clos, pasteurisation, chauffage des locaux de conservation, etc.

Ainsi que nous l'avons déjà indiqué, le *chauffage des chais* est couramment pratiqué aux Etats-Unis. La température est généralement maintenue aux environs de 20-25° pendant les mois froids de l'année, au moyen de serpentins à circulation de vapeur. D'après Brown, une température uniforme de 20-26° serait très favorable à la maturation des spiritueux. C'est ce qui explique que dans les pays tropicaux, où le thermomètre oscille ordinairement entre 25 et 30°, le vieillissement soit particulièrement rapide.

Le *tranchage* consiste à porter lentement (1° par minute) l'eau-de-vie à la température de 60-80°, dans un récipient clos, et à laisser ensuite refroidir lentement. On effectue généralement cette opération dans un *conge à trancher* constitué essentiellement par un réservoir cylindrique en cuivre, étamé à l'intérieur, muni à sa partie supérieure d'un couvercle fermant hermétiquement et pourvu d'une soupape de sûreté. A l'intérieur du récipient, se trouvent un serpentin à circulation de vapeur en cuivre étamé, et sur la face latérale un thermomètre qui donne la température atteinte par le liquide, ainsi qu'un regard en verre. Le tranchage est surtout utilisé pour donner de l'uniformité et du moelleux aux eaux-de-vie qui viennent d'être mélangées ou qui ont été additionnées de produits étrangers.

Fréquemment, la chaleur est associée à d'autres traitements : charbon de bois, oxydation par l'air ou l'oxygène, etc. Pinasseau (1910), par exemple, fait arriver l'alcool dans une colonne divisée en deux compartiments par un faux-fond perforé. Le compartiment supérieur est rempli de copeaux de chêne, et l'alcool, en passant sur ces derniers, est partiellement évaporé par un courant d'air chaud qui circule en sens inverse. Le mélange de vapeurs alcooliques et de vapeurs d'eau se rend, en quittant la colonne, dans un serpentin entouré d'un mélange réfrigérant : l'alcool est recueilli dans un récipient placé sous le serpentin, tandis que l'eau et les autres substances sont congelées et demeurent adhérentes aux parois du serpentin.

Dans un brevet récent pris par Caywood (1935), le liquide, placé dans un vase clos en contact avec du charbon, est agité en présence d'air. En même temps, la température est portée, de 43° environ, à un point légèrement inférieur au point d'ébullition de l'alcool, pendant une dizaine d'heures, en vue d'éliminer les impuretés à bas point d'ébullition. La température est ensuite maintenue à 35-36° durant 30 jours environ. Les vapeurs produites au cours du chauffage sont évacuées.

Barbet a donné le nom d'*alcool pasteurisé* au produit obtenu en renvoyant l'alcool, rassemblé dans le condenseur, à la partie supérieure de la colonne à distiller, où il est soumis à une vive ébullition et d'où il est dirigé ensuite sûr le réfrigérant. L'alcool peut aussi être recueilli au haut de la colonne par un robinet spécial; il tombe ensuite dans une boîte en cuivre, où il est soumis à un barbotage de vapeurs prélevées dans la chaudière de l'alambic. D'après Pacottet et Guittonneau, cette opération, qui épure l'eau-de-vie sans cependant lui enlever son bouquet d'origine, assure un vieillissement très appréciable, dû vraisemblablement à l'évaporation brusque de principes volatils qui auraient mis plusieurs années pour s'échapper à travers les douelles des fûts de conservation.

On a aussi préconisé de *pasteuriser les liquides fermentés* avant distillation, en présence de gaz carbonique, lequel jouerait, d'après certains auteurs, un rôle très important dans le genèse des esters et des parfums. On obtiendrait ainsi une estérification remarquable et un vieillissement appréciable de l'eau-de-vie (Barbet, Malvezin).

Barbet (1) a conseillé d'opérer de la façon suivante. A la suite des cuves de fermentation, on dispose plusieurs cuves fermées dont la capacité totale représente le travail d'une demi-journée. Chacune de celles-ci est précédée d'un calorisateur tubulaire, ou mieux, d'un serpentín alimenté par la vapeur d'échappement ou de la vapeur détendue, dont l'admission est réglée de manière à atteindre les températures reconnues les plus avantageuses. Le vin est aspiré par une pompe dans la cuve de fermentation et refoulé à travers le premier calorisateur dans la première cuve fermée (où la température pourra atteindre au moins 50°C). Il faut un passage continu et régulier du liquide dans les calorisateurs, pour assurer la régularité des températures choisies. A la suite du dernier vase de chauffage, est installé un autoclave en cuivre, timbré à 1 kg et muni d'une soupape de sûreté; sa capacité est, par exemple, la même que celle de la chaudière de l'alambic. Le gaz de fermentation est capté et refoulé dans un barboteur situé au fond de l'autoclave. Le vin chaud se sature de gaz carbonique sous pression, dont l'excédent sort par la soupape, et passe dans un réfrigérant tubulaire assez puissant pour condenser les vapeurs d'alcool et d'esters entraînées. Le liquide condensé est envoyé à l'éprouvette.

Aux Antilles françaises, les colonnes à distiller sont munies d'un double chauffe-vin de forte capacité (4-6 mq de surface de chauffe chacun pour une production de 100 litres de rhum à l'heure), ce qui permet de réaliser jusqu'à un certain point le préchauffage des moûts avant distillation.

Ricciardelli (2) a obtenu une amélioration sensible des eaux-de-vie de vin jeunes en exposant celles-ci, placées dans des bouteilles demi-pleines hermétiquement bouchées, en plein soleil. Il se produit une diminution de la teneur en alcool éthylique et en alcools supérieurs, une augmentation des acides, des esters, des aldéhydes et une clarification du liquide.

Enfin, Raoul Pietet a proposé la *congélation* comme procédé de vieillissement. Analysant les dépôts qui se font naturellement dans les tonneaux d'eaux-de-vie de cognac gardées pendant une vingtaine d'années dans les chais des Charentes, l'auteur a constaté qu'ils étaient identiques à ceux qui se forment dans les eaux-de-vie jeunes de même provenance, après une congélation portée jusqu'à -120 et -130°. Il résulterait de l'appréciation de divers experts, qu'au point de vue du vieillissement, l'action de la congélation équivaldrait à un séjour de 12 à 15 ans en tonneaux (de Lapparent). Ce procédé, qui coûte cher et est difficile à réaliser, n'a pas été mis en pratique. Cependant, certaines maisons de Cognac abaissent la température jusqu'à -10° pendant sept jours environ, pour hâter la stabilisation des eaux-de-vie.

Hydrogénation des spiritueux

L'hydrogénation a été préconisée pour éliminer les substances donnant aux eaux-de-vie jeunes une saveur et une odeur désagréables (verdeur). Au cours du vieillissement naturel ces dernières disparaissent souvent beaucoup plus

(1) C. R. 4. Cong. Int Chim Appl. II, 253, 1900.

(2) Staz. Exp. Agr. Ital. XLII, 880, 1909.

lentement que ne s'effectue le processus de maturation proprement dit (phénomènes d'oxydation, d'estérification et de polymérisation), qui donne aux eaux-de-vie du corps et du moelleux. Certains whiskies, par exemple, ne sont pas encore complètement dépouillés de leur verdeur, même après quatre ans de conservation (Hochwalt et Thomas). Comme les taux d'extrait sec, d'acides et d'esters augmentent surtout au cours des premiers temps de la mise en fûtaille, il serait en conséquence possible, en éliminant les corps qui affectent désagréablement le bouquet des spiritueux jeunes, de réduire considérablement la durée du vieillissement.

On a proposé d'utiliser dans ce but soit l'hydrogène naissant (Naudin), soit l'hydrogène en présence d'un catalyseur (Hochwalt et Thomas).

Procédé Naudin.

Vers la fin du siècle dernier, L. Naudin (1) a employé, pour réaliser l'épuration des flegmes industriels, l'hydrogène fourni par l'électrolyse de l'eau au moyen d'une pile à éléments zinc-cuivre. L'hydrogène produit est absorbé par l'alcool et l'oxygène se fixe sur le zinc (formation d'hydrate d'oxyde de zinc insoluble).

L'appareil imaginé par l'auteur est constitué par une cuve close en bois ou en tôle, dans laquelle on place des lames de zinc, les unes plates, les autres ondulées, alternativement. Ces lames sont percées de trous, pour permettre la circulation du liquide. On les recouvre de cuivre, en remplissant à plusieurs reprises la cuve avec du sulfate de cuivre : le cuivre se précipite à l'état pulvérulent et l'appareil est prêt à fonctionner. L'alcool arrive à la partie supérieure de la cuve et est repris dans le bas par une pompe, pour être de nouveau envoyé à la partie supérieure : il est évacué par une canalisation spéciale lorsque l'hydrogénation est suffisante.

Une batterie composée de 105 plaques peut traiter à la fois 150 kilogs d'alcool et représente une surface productrice d'hydrogène de 1.800 mq. Au-dessous de 5° C, la pile ne fonctionne plus et, au-dessus de 35° la réaction devient tumultueuse, ce qui détruit l'adhérence du cuivre sur le zinc. Entre ces températures limites, la durée de séjour des flegmes dans l'appareil varie de 6 à 48 heures, suivant la composition de l'alcool, la température et l'état d'entretien de la pile. Celle-ci peut fonctionner pendant un an et demi à deux ans, à la condition d'ajouter tous les 8 jours à une cuvée de flegmes quelques millièmes de HCl, en vue de dissoudre l'hydrate d'oxyde de zinc qui se forme pendant l'électrolyse.

Le procédé Naudin a été utilisé industriellement, avec des résultats favorables, pour la purification des alcools d'industrie, qui étaient soumis ensuite à une rectification. Il ne semble pas avoir été appliqué au traitement des alcools de bouche.

Procédé Hochwalt et Thomas.

Hochwalt et Thomas ont préconisé en 1934, l'emploi de l'hydrogène à l'abri de l'air et en présence d'un catalyseur (noir de platine ou poudre de nickel). L'eau-de-vie peut être traitée soit à l'état de vapeur, à la sortie de l'appareil à distiller, soit à l'état liquide.

Dans le premier cas les vapeurs d'alcool pénètrent, à la température de 80-90° C, dans un appareil spécial qu'elles parcourent de bas en haut. Celui-ci reçoit en même temps que l'hydrogène et, à sa partie supérieure, de l'eau contenant du nickel en suspension. Il suffit de 3 livres de nickel pour traiter 1.500 gallons de spiritueux. On peut aussi répartir le nickel sur de la pierre ponce ou tout autre agent diviseur (amiante, etc.). En ce cas, il est possible de chauffer les vapeurs alcooliques à 100-140°, ce qui détermine une certaine estérification.

(1) Mon. Se. Quesneville (3), XII, 238, 1882, ; XIII, 962, 1883.

Pour le traitement de l'alcool dans la phase liquide, il est préférable d'utiliser le noir de platine, moins soluble que le nickel, lequel communique aux eaux-de-vie un goût désagréable et demande par suite à être soigneusement éliminé. Le catalyseur est mis en suspension dans le liquide, et on agite vivement pendant qu'un courant d'hydrogène arrive par le bas du récipient. La durée de l'hydrogénation dépend de la quantité et de la qualité du catalyseur employé. En général, avec une dose de noir de platine de 1 gr pour 3 litres de spiritueux, l'opération est terminée au bout de 30 minutes environ. Mais il importe de prélever fréquemment des échantillons, pour se rendre compte de la disparition des mauvais goûts et suivre la marche de l'épuration. L'hydrogénation est moins rapide en présence du nickel que de platine, et il est avantageux, avec le premier catalyseur, d'opérer à une pression supérieure à la pression atmosphérique. L'opération terminée, le catalyseur est séparé par filtration. Le noir de platine peut être utilisé pour 14 traitements successifs, après quoi il importe de le revivifier.

D'après Hochwalt, Thomas et Dybdal (1), l'hydrogénation catalytique ne modifie par la teneur des spiritueux en impuretés, et ne hâte pas la maturation proprement dite au cours de la conservation ultérieure en fûts. Il ne peut être relevé de différences, ni par les méthodes de l'analyse physique (pH, indice de réfraction), ni par les méthodes chimiques (indice de brome, etc) entre les alcools traités et les alcools non traités. Seules les propriétés organoleptiques se trouvent modifiées : le goût d'acroléine, les odeurs de levure, de vinasse, etc et, d'une façon générale, les odeurs et saveurs qui constituent la verdeur des eaux-de-vie jeunes, disparaissent. La réaction serait analogue à celle qui se produit dans l'hydrogénation des huiles et graisses. Il est possible que les aldéhydes, acides et esters non saturés soient convertis en produits saturés correspondants, qui possèdent une saveur et une odeur moins irritantes et moins désagréables. Si l'hydrogénation est trop poussée, l'eau-de-vie prend une saveur « poivrée ».

Traitement par oxydation

On s'est de tout temps efforcé d'obtenir une accélération des phénomènes d'oxydation, qui jouent apparemment un rôle prédominant au cours du vieillissement. Les brevets pris dans ce but depuis un demi-siècle sont particulièrement nombreux. Ils utilisent l'action de l'air, de l'oxygène pur, de l'ozone ou de divers oxydants chimiques : eau oxygénée, permanganate, etc.

Aération.

Le procédé le plus simple pour réaliser l'oxydation consiste à augmenter la surface de contact entre l'air et l'eau-de-vie, par un brassage vigoureux de celle-ci.

On peut, par exemple, installer dans les foudres de conservation des agitateurs à ailettes, actionnés par des manèges ou des moteurs. En France, on utilise souvent dans le même but les foudres servant au coupage ou à la réduction des eaux-de-vie. On peut encore, pour réaliser une oxydation plus énergique, injecter de l'air sous pression dans le liquide, au moyen d'un tube à ouverture étroite. L'opération est renouvelée plusieurs fois par jour. Cette disposition est très en usage dans certaines maisons de Cognac, où elle donne de bons résultats (Pacottet).

D'après Krzyzanowski, l'aération provoquerait une amélioration assez importante de l'odeur, mais insignifiante du goût. Le taux des aldéhydes serait sensiblement réduit.

Oxygène pur.

L'oxygène pur a une action beaucoup plus énergique que l'oxygène de l'air, qui se dissout dans les liquides en quantité moindre, en raison de sa tension cinq fois moins grande.

(1) Ind. Eng. Chem. XXVII, 1404, 1935.

Dans l'appareil inventé par William Saint-Martin et construit par la Maison Deroy, l'eau-de-vie est refoulée par une pompe de compression dans un pulvérisateur formé de deux branches creuses, terminées chacune par un ajutage à petit diamètre, situées en regard l'une de l'autre. Les filets liquides horizontaux s'écrasent mutuellement, en produisant une sorte de disque rayonnant du centre des ajutages à la périphérie du mélangeur. On réalise ainsi un état de division moléculaire du liquide presque absolu et un contact intime avec l'oxygène sous pression. Le pulvérisateur est placé dans un mélangeur, constitué par un cylindre en cuivre plus grand en diamètre qu'en profondeur, fermé d'un côté par un fond hémisphérique et de l'autre par une glace épaisse, permettant de suivre l'opération. Les produits de celle-ci tombent dans un récipient en cuivre, portant un niveau d'eau, un tampon de vidange et un robinet destiné à l'évacuation des vapeurs éthérées, qu'on peut à volonté expulser ou recueillir.

Villon (1) a conseillé l'action combinée de l'oxygène sous pression et de la chaleur. Dans une cuve en cuivre hermétiquement close, pouvant supporter une pression de 10 Kgs par cm² et à double enveloppe, on introduit 200 litres d'eau-de-vie par un trou d'homme. On porte la température à 50°, en ouvrant le robinet du tuyau de vapeur et, par un tube, on fait arriver de l'oxygène à 3 Kgs de pression, tel qu'il sort des bouteilles à oxygène. On laisse dans cet état pendant 5 heures. Puis, on ferme le robinet à gaz et on élève la température à 75°. Le jour suivant, on recommence l'opération, et ainsi de suite 3 ou 4 fois, de façon à parvenir progressivement au degré de vieillissement désiré. La dépense en oxygène est de 125 à 140 litres par hl. d'eau-de-vie.

Malvezin a imaginé un appareil basé sur le même principe. Il est constitué par une grande cuve en tôle étamée, de 1.400 litres de capacité, très résistante à la pression, que l'on remplit aux trois-quarts d'eau-de-vie. Une hélice tournant dans un manchon fait remonter constamment le liquide, qui est projeté par une deuxième hélice tournant à fleur d'eau, dans la partie vide du récipient, saturé d'oxygène. L'oxygène, fourni par une bouteille, pénètre à la partie supérieure du liquide par une couronne percée de trous très fins. La masse du liquide est chauffée à 60° environ par un thermosiphon, qui envoie de l'eau chaude dans un serpentin ascendant placé à l'intérieur du récipient.

Wilkie réalise l'oxydation en amenant l'alcool à l'état de vapeur en contact intime avec de l'oxygène pur (ou de l'air) sous pression, en présence d'un agent diviseur chimiquement inerte, tel que le charbon poreux. Quelques secondes suffisent généralement pour assurer la transformation des impuretés indésirables (acroléine, etc.). Les vapeurs alcooliques sont ensuite condensées. L'appareil peut être placé entre la colonne à distiller et le réfrigérant, et la condensation être effectuée en présence de copeaux de chêne brûlés ou non, de façon à donner du corps à l'eau-de-vie.

Ozone.

L'ozone, dont le pouvoir oxydant est beaucoup plus considérable que celui de l'oxygène, a été souvent préconisé pour produire le vieillissement rapide des eaux-de-vie. C'est Pasteur qui a signalé pour la première fois la propriété que possède ce gaz d'épurer les alcools d'industrie.

Le procédé primitif imaginé par Broyer et Petit et appliqué par le D^r Teilard, à Tournus (France), consistait à faire passer de l'oxygène, électrisé au moyen des tubes de Houzeau, dans des cuves en bois contenant 500 litres d'eau-de-vie.

Villon (2) a perfectionné le procédé par l'emploi d'un ozoniseur électrique et d'une colonne à renflements, traversée par un axe vertical muni de plateaux et animé d'un mouvement rapide. L'eau-de-vie pénètre par la partie supérieure de l'appareil et est projetée par la force centrifuge contre les parois de la colonne, sous forme de gouttelettes très fines, subissant bien uniformément l'action de l'air ozonisé, qui circule de bas en haut. Le liquide, après avoir descendu les différents plateaux, sort par la base de la colonne.

Dans le procédé Eiseman, le produit à épurer est amené dans un bac fermé,

(1) *Bull. Soc. Chim.* (3), IX, 640, 1893.

(2) *Dictionnaire de chimie industrielle*, Paris 1902.

où il est porté à une température avoisinant le point d'ébullition de l'alcool. L'air ozonisé y est refoulé par un tuyau percé de trous. Il se rend, après avoir agi, dans un condenseur, où une partie des vapeurs se condense et rétrograde dans le bac, tandis que les produits non condensés vont à un réfrigérant, d'où ils coulent à l'éprouvette.

On trouve actuellement dans le commerce de nombreux modèles d'appareils producteurs d'ozone (ozoneurs Douzal, Siemens et Halske, etc.). Pour le traitement des eaux-de-vie, on utilise souvent des tubes émulse-diviseurs. Ceux-ci, fondés comme les injecteurs Giffard sur le principe des trompes, sont constitués par deux tubes terminés l'un et l'autre par un ajutage conique et disposés à angle droit dans une enveloppe tubulaire. L'ozone, envoyé sous pression dans le premier tube, détermine par son seul courant une aspiration dans le second, qui plonge dans l'alcool. Il se produit une ascension du liquide, lequel se trouvant en contact le courant gazeux, est divisé en gouttelettes très fines qui s'émulsionnent avec l'ozone. L'augmentation de la surface de contact ainsi réalisée détermine une oxydation beaucoup plus considérable.

Les avis sont assez partagés en ce qui concerne la valeur du traitement à l'ozone. Wildemann (1) signale avoir obtenu d'excellents résultats avec le whisky. « En décembre 1869, écrit-il, j'ai monté à Boston une usine où j'ai entrepris d'employer l'ozone, pour enlever au whisky, fabriqué soit avec de l'orge soit avec le maïs, son goût empyreumatique. Les résultats ont été surprenants : l'huile volatile a disparu après un simple contact avec l'ozone et, au bout de 20 minutes, il était, au dire des experts, égal à du whisky de 10 années,

Villon affirme avoir pu transformer de l'eau-de-vie des Charentes en un cognac vieux de 20 ans, par un traitement à l'ozone combiné avec l'addition de petites eaux vieilles en présence de copeaux. Il a utilisé le mode opératoire ci-après :

1°) Première oxydation de l'eau-de-vie à 67°, en lui faisant absorber 50 gr. d'oxygène ozonisé par 100 litres ; 2°) Repos de 3 jours ; 3°) Réduction à 50° avec des petites eaux vieilles artificiellement par de l'oxygène sous pression ; 4°) Repos de 3 jours ; 5°) Seconde oxydation, à raison de 50 gr. d'oxygène par 100 litres ; 6°) Repos d'un mois en fût ; 7°) Troisième oxydation ; 8°) Repos d'un mois ; 9°) Quatrième oxydation ; 10°) Repos de 3 mois en fût.

Pacottet et Guittonneau considèrent que le traitement des eaux-de-vie par l'ozone d'origine électrique est appelé à prendre un certain développement. « On arrive, écrivent-ils, en traitant ainsi des eaux-de-vie jeunes, non pas à obtenir des produits équivalents à ceux qui ont de 20 à 50 ans, mais à détruire les mauvais goûts, toujours exagérés à l'origine, et qui sont dûs à la chaudière, aux huiles essentielles ou autres impuretés de l'alcool, et à les vieillir de 5 ou 6 ans ».

Par contre, Malvezin affirme n'avoir pu arriver à un vieillissement appréciable par l'ozone, sans donner un goût fort désagréable à l'eau-de-vie ; des cognacs ainsi traités conservaient encore ce goût après deux ans.

Plus récemment, Diemair (2) a prétendu que l'ozonisation n'améliorait nullement la qualité de l'eau-de-vie. Elle communique au contraire aux spiritueux, même si elle est très ménagée, une saveur âpre et irritante. Ce défaut peut être corrigé par l'addition de MgO (0.5 à 1 gr. par litre), l'eau-de-vie continuant toutefois à manquer de finesse et de moelleux. Il n'existe pas de différences chimiques appréciables entre les alcools ozonisés et ceux qui n'ont pas subi le traitement. C'est seulement par l'emploi de MgO que l'on obtient des modifications, portant surtout sur les acides et, si la dose d'ozone est augmentée, sur les alcools supérieurs. Les matières aromatiques ne sont pas affectées.

Eau oxygénée.

Chauvin (3) a constaté que l'action de l'eau oxygénée était très irrégulière suivant la composition des spiritueux et la dose de réactif utilisée, mais que

(1) C. R. LXXV, 528, 1872.

(2) Wein u. Rebe XI, 460, 1900.

(3) Mon. de Queensville (4), XXIII, 567, 1909 ; GENV, 12, 1910.

d'une façon générale il y avait augmentation des esters et surtout des aldéhydes, diminution du furfurool, de l'extrait sec et de la coloration par suite de la destruction des tanins (le caramel est peu ou pas attaqué) et, du point de vue organoleptique, disparition des mauvais goûts et amélioration de la saveur et du bouquet. Nous donnons ci-après les résultats obtenus en traitant un échantillon de rhum avec des doses variables d'eau oxygénée du commerce chimiquement pure, à acidité faible et à 12 volumes d'oxygène. Les analyses ont été faites après conservation de 10 jours et 30 jours dans des bouteilles de 340 cc., hermétiquement bouchées.

H ₂ O ₂ ajoutée % en vol.	Alcool % en vol.	Extrait gr. par l.	Acides totaux	Acides volatils	Aldéhydes	Furfurool	Esters	Alcools sup.
<i>Après 10 jours</i>								
0	43.0	4.28	145.1	78.1	146.1	2.0	147.3	58.0
1	42.3	4.08	147.5	87.9	808.9	1.5	149.7	56.0
2	42.0	4.04	148.5	98.8	930.0	1.0	150.8	54.0
3	41.5	3.84	161.9	100.0	1.068.9	0.8	152.6	53.0
4	41.0	3.80	153.9	108.2	1.151.9	0.8	167.4	52.0
5	40.7	3.68	171.0	114.9	1.256.8	0.7	181.6	50.0
<i>Après 30 jours</i>								
1	42.3	4.12	192.9	90.7	599.7	1.8	204.0	80.0
2	41.8	3.80	195.2	103.3	670.1	1.0	210.5	74.0
3	41.3	3.56	197.5	119.1	699.0	0.9	213.0	70.0
4	41.0	3.42	199.0	122.9	812.2	0.7	214.6	69.0
5	40.5	3.40	201.6	130.6	845.5	0.4	217.2	68.0

Tous les échantillons donnent encore d'une manière très intense avec le gaiacol la réaction de l'eau oxygénée après 30 jours de conservation. A la dégustation, le produit présente un bouquet très fin (malgré la très grande quantité d'aldéhydes formées), avec une tendance à se rapprocher de l'eau-de-vie de vin, mais il reprend à l'air l'odeur et la saveur particulières des rhums.

Le même traitement appliqué à une eau-de-vie de vin du commerce a donné les résultats suivants, après 30 jours de conservation :

H ₂ O ₂ ajoutée % en vol.	Alcool % en vol.	Extrait gr. par l.	Acides totaux	Acides volatils	Aldéhydes	Furfurool	Esters	Alcools sup.
0	47.5	5.08	45.4	26.5	14.7	1.0	155.6	142.0
0.1	47.7	3.00	50.3	27.8	21.1	0.8	143.8	147.5
0.2	47.7	3.00	50.3	29.9	27.8	0.7	142.0	154.0
0.3	47.7	3.00	60.3	30.1	44.2	0.7	140.2	157.0
0.4	47.7	2.88	60.3	30.1	44.2	0.6	143.8	159.0
0.5	47.7	2.80	60.3	31.4	44.7	0.6	147.5	162.5
0.6	47.6	2.74	75.6	35.2	45.5	0.5	153.4	152.0
0.7	47.3	2.74	76.1	35.5	46.1	0.5	156.2	150.0
0.8	47.3	2.72	76.1	34.2	47.2	0.5	152.5	147.5
0.9	47.3	2.70	76.1	35.5	51.7	0.4	152.5	145.0
1	47.0	2.68	81.7	35.7	66.0	0.4	153.5	142.0
2	47.0	2.64	81.7	35.7	68.3	0.3	153.5	140.0
3	46.2	2.60	83.1	45.4	77.7	0.2	160.0	136.5
4	46.0	2.48	83.4	57.3	84.4	0.1	176.0	136.0
5	45.2	2.46	84.9	69.0	93.3	0.1	183.0	131.0
10	43.5	2.36	88.2	82.7	132.4	—	222.5	117.5

Pour les faibles doses d'eau oxygénée, il y a eu diminution du taux des esters et augmentation de celui des alcools supérieurs.

Permanganates et divers.

Les permanganates de potasse et de chaux ont été souvent préconisés pour l'amélioration des spiritueux. Chapman et Smith observaient dès 1867 que sous l'action du permanganate de potasse en solution aqueuse diluée, l'alcool éthylique donnait naissance à de petites quantités d'aldéhyde acétique, d'acide acétique et d'acide oxalique. Les impuretés sont plus facilement attaquées que l'alcool éthylique (Barbet).

Maumené (1) a utilisé l'un des premiers le permanganate pour l'épuration des alcools et des vins. Il conseille d'ajouter la solution aqueuse de MnO_4K en agitant, de manière à obtenir un mélange intime. Il se produit des flocons brun noir d'un oxyde de Mn, que l'on peut séparer après repos par simple filtration. Les mauvais goûts disparaissent. Les vins rouges traités ne perdent pas une proportion bien notable de leur couleur, ni même de leur bouquet, qui gagne en finesse.

Lavolley et Bougoïn (1900) ont préconisé de traiter l'alcool par un permanganate alcalino-terreux (permanganate de chaux, par exemple), en présence du courant électrique. L'opération est effectuée dans un bac électrolyseur sans cloisons poreuses. Les électrodes peuvent être en zinc. Le courant électrique est maintenu pendant 10 à 20 minutes, en agitant d'une façon continue.

Suivant un brevet de la « Florida Cane products Corporation » (1934), le spiritueux nouvellement distillé, placé dans un fût de chêne brûlé, est additionné d'une quantité convenable d'acide sulfurique et de permanganate de potasse en solution aqueuse. On met ensuite la bonde en place et on maintient à la température de 48-49°C pendant 2 jours pour le rhum et le brandy, et 3 jours pour le whisky. Les aldéhydes et les alcools supérieurs sont en partie éliminés, tandis que les esters ne sont pratiquement pas affectés. La couche carbonisée du fût absorbe aussi certaines impuretés. On ajoute alors de l'eau oxygénée, pour éclaircir la coloration et retarder les transformations. Après quoi, on conserve en fût pendant 6-8 semaines pour le rhum et le brandy, 6 mois pour les whiskies. La température doit être au début plus élevée que la température ambiante et être ensuite abaissée progressivement. On obtiendrait de la sorte des eaux-de-vie ayant le bouquet et le moelleux des produits soumis pendant 4 ans au vieillissement naturel.

D'après Krzyzanowski (2), l'oxydation par la permanganate donnerait de très bons résultats, en ce qui concerne à la fois la saveur et l'odeur des spiritueux rectifiés. Le bioxyde de sodium aurait une action analogue, mais encore plus accentuée. La teneur en aldéhydes est réduite d'environ 60 %.

Suivant Valaer, on utiliserait assez souvent à Porto-Rico le permanganate pour le vieillissement rapide du rhum. Cet auteur donne la composition suivante d'un rhum venant d'être distillé d'une part (a), traité au permanganate de potasse et à l'eau oxygénée en fût de chêne et dilué au degré marchand d'autre part (b) :

	Alcool %	pH	Extrait sec	Acides totaux	Acides volatils	Esters	Aldéhydes	Furfurol	Alcools sup.
(en gr. par hl. d'eau-de-vie)									
a	81.7	5.82	41.2	7.2	7.2	25.5	6.0	0.46	165.4
b	45.0	5.03	1031.6	26.4	24.0	29.9	46.7	0.32	112.6

Comme autres oxydants, on a encore proposé le bioxyde de sodium ; l'hypochlorite de chaux ; le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique ; le bichromate de chaux et l'acide sulfurique ; le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique, etc.

Oxydation catalytique.

L'oxydation des alcools en présence de catalyseurs, après avoir donné lieu au début du siècle à plusieurs brevets (Petersen et Schepelern, Schlichting et

(1) C. R. CXIX, 1894.

(2) Przemysł. Chem. XXII, 171, 1938.

Kohn, Pozzi-Escot, etc.) a été l'objet au cours des années récentes, de travaux qui laissent entrevoir des possibilités intéressantes.

Dans le procédé préconisé par Pozzi-Escot (1905), l'eau-de-vie est oxydée par l'air ou l'oxygène pur en présence de divers catalyseurs (oxydes de fer, de cuivre, de plomb, porcelaine charbon de bois etc.) dont le plus indiqué paraît être l'amiante platinisée. Ceux-ci sont disposés dans des paniers à fonds perforés, placés à l'intérieur d'une colonne entourée d'une double enveloppe, pour permettre de régler la température d'oxydation au moyen d'eau chaude ou de vapeur. L'eau-de-vie, contenue dans un bac en charge, est envoyée sous pression au sommet de la colonne, par une tubulure percée d'un orifice pour l'aspiration de l'air. Elle parcourt la colonne de haut en bas et se rend ensuite dans un pasteurisateur-estérificateur constitué par un récipient clos, dans lequel se trouve placé un serpentín de faible diamètre chauffé à la vapeur. Le liquide est finalement refroidi et les vapeurs condensées par passage dans un réfrigérant.

Toth (1), en 1929, a constaté, en faisant agir des mélanges d'alcool éthylique et d'eau d'une part, d'alcool éthylique et d'acide acétique d'autre part sur des oxydes de cuivre de nickel et de titane finement divisés, que l'oxydation commençait à se produire à 150° et qu'au-dessus de 200° il se formait des quantités déjà appréciables d'aldéhydes et d'acides. Le même auteur, en traitant de la sorte des vapeurs d'eau-de-vie, a obtenu une importante amélioration du bouquet. La température optima varie entre 150° et 180°C.

Von Sandor (2) a préconisé en conséquence de faire passer les vapeurs d'alcool, mélangées avec de l'air, dans un tube de verre renfermant le catalyseur porté à la température de 100-200°. Cette façon de faire présente, par rapport au procédé Pozzi-Escot, les avantages suivant: accroissement de la durée d'action des catalyseurs, dont l'activité se perd rapidement au contact des liquides; accélération des phénomènes d'oxydation et d'estérification; possibilité d'éliminer toute trace du catalyseur du liquide traité.

Von Sandor a expérimenté comme catalyseurs les oxydes de différents métaux (cuivre, plomb, étain, nickel, silicium, cobalt, cérium, vanadium, molybdène titane), obtenus en brûlant dans de l'oxygène de la pierre ponce, préalablement trempée dans le nitrate métallique correspondant.

Nous reproduisons ci-après quelques-uns des résultats obtenus par l'auteur avec diverses eau-de vie, avant et après oxydation catalytique:

Eaux-de-vie de ;	Catalyseur	Acides totaux	Acides volatils	Esters	Aldéhydes	Alcools sup.
Cerise : brute		10.00	9.13	48.08	8.09	378.4
traitée	Si O ₂	5.70	3.74	38.13	15.29	287.9
—	Ce O ₂	10.00	7.34	45.03	17.96	343.5
Merise : brute		6.56	6.35	98.54	12.80	197.9
traitée	Ce O ₂	6.77	7.35	88.79	30.10	198.9
—	Pb O	5.32	5.05	97.67	22.11	198.6
Abricot : brute		6.81	6.80	75.75	9.22	396.7
traitée	Cu O	6.06	5.84	67.03	11.04	308.0
—	Ni O	6.58	5.31	67.60	20.51	271.7
Poire : brute		6.70	5.83	59.53	20.12	486.7
traitée	Mo O ₃	6.04	5.54	57.24	35.17	468.3
Prune : brute		6.38	5.05	58.32	1.12	536.6
traitée	Si O ₂	3.88	3.81	42.81	0.55	517.1
—	Su O	10.20	5.10	177.80	165.20	514.0
Cognac : brute		122.80	76.43	100.10	73.35	610.1
—	U O ₂	49.97	45.18	97.53	160.52	433.6

(1) Magyar Chem. Folyóirat XXXVIII, 124, 1932.

(2) Z. Unters. Lebensm. LXIII, 333, 1937.

Les eaux-de-vie traitées avaient une saveur plus douce et plus agréable que les spiritueux primitifs.

Les résultats obtenus montrent que les coefficients d'impuretés sont peu modifiés ; que le coefficient d'oxydation total et le coefficient d'oxydation vrai sont en augmentation ; que la somme acides + esters, ainsi que les alcools supérieurs, diminuent. En ce qui concerne l'amélioration du goût, les oxydes de plomb, cuivre, nickel, molybdène, cobalt, titane et silicium se présentent comme les plus intéressants.

Procédés divers d'épuration et de vieillissement

En plus des produits chimiques déjà indiqués, on a utilisé pour réaliser l'épuration ou le vieillissement des eaux-de-vie, divers réactifs (acide sulfurique, carbonate de potasse ou de chaux, ammoniacque, etc.), ainsi que de nombreuses recettes empiriques.

Acide sulfurique.

L'acide sulfurique a été et est encore parfois employé en très petites quantités (1 %), pour développer le bouquet des spiritueux. Il accélère considérablement les réactions d'estérification. On s'en sert aussi pour saturer les alcools contenant des bases ammoniacales provenant de fermentations ou de distillations défectueuses. La présence d'acide sulfurique libre dans les eaux-de-vie n'indique d'ailleurs pas nécessairement une addition de ce produit à l'alcool. Lorsque les moûts renferment de l'anhydride sulfureux, ce gaz peut passer dans le distillat et subir ensuite une oxydation lente, qui le transforme en acide sulfurique (Valaer).

Alcalis.

Le carbonate de potasse ou de soude est employé pour neutraliser les acides libres existant en trop fortes proportions dans les spiritueux provenant de la distillation de moûts acétifiés. Il faut éviter de rendre la liqueur alcaline, les alcalis donnant avec les aldéhydes des matières amères et des odeurs infectes, dont on ne peut débarrasser l'alcool.

Pour corriger l'âpreté des eaux-de-vie nouvellement distillées et leur donner un caractère de vétusté, on ajoute assez fréquemment un peu d'ammoniacque (20 à 25 gr par hl), seule ou en mélange avec d'autres substances aromatiques. On utilise aussi parfois l'acétate d'Am.

Le traitement à l'ammoniacque doit être appliqué avec mesure, car il enlève au spiritueux une partie de son moelleux, le « sèche ». Pour redonner le moelleux, on ajoute quelquefois un peu de saccharine (05 gr. environ par hl.) ou de glycérine (5-6 gr. de glycérine pure, concentrée à 30°, par hl.)

Signalons, enfin, qu'autrefois on utilisait, pour donner aux eaux-de-vie l'onctuosité qui les caractérise quand elles sont vieilles et de bonne qualité, du mucilage de gomme adragante et du savon blanc.

Sulfites.

En vue de se débarrasser des aldéhydes, on a proposé de traiter les eaux-de-vie avec du sulfonate de phénylhydrazine (Hewitt) ; du phosphate d'aniline, à la température de 110-120° (Mohler) (1) ; ou encore des bisulfites alcalins (Guignard), qui forment avec les aldéhydes des composés cristallins peu solubles dans l'alcool et dans l'eau, pouvant être séparés par décantation ou filtration.

Rousseau, de Chanterac et de La Baume (1889) ajoutent d'abord au liquide alcoolique, jusqu'à réaction neutre et en mélangeant bien après chaque addi-

(1) Mohler a donné des analyses montrant qu'il y'aurait par ce traitement, enlèvement total des aldéhydes et des bases.

tion, de petites quantités d'un tartrate alcalin (de potasse ou de soude, ou mieux sel de Seignette). Après dépôt des impuretés, ce qui demande de quelques heures à plusieurs jours suivant les conditions, on introduit une quantité d'hyposulfite de Na ou de Ba, équivalente à peu près au tiers du tartrate employé. Le liquide est bien mélangé et abandonné à lui-même, jusqu'à ce que la partie claire puisse être décantée. Le bouquet des boissons alcooliques, particulièrement celui des rhums et des vins, serait par ce traitement fortement amélioré.

Argent.

Beavens, Goresline et Nelson (1) ont utilisé pour le vieillissement des eaux-de-vie l'argent ionisé. L'appareil de laboratoire dont se sont servi ces auteurs, était constitué par un récipient en ébonite, contenant des électrodes d'argent entre lesquelles passait le liquide à traiter. La solution d'argent ionisé était obtenue en déterminant un potentiel électrique d'environ 1.6 volt entre les électrodes. Les intensités de courant, au cours des essais effectués, ont été de 0.8 — 0.12 — 2.5 milliampères et la vitesse d'écoulement du liquide de 15-18 litres par heure.

Les eaux-de-vie traitées ne présentent pas de différences chimiques décelables par rapport aux témoins, mais le goût et le bouquet sont considérablement améliorés. L'âpreté et la verdeur du spiritueux jeune disparaissent et font place à une saveur moelleuse, douce et délicate. Lorsque l'eau-de-vie est traitée à 45°C, ou qu'elle est conservée par la suite à cette température, les résultats sont moins bons ; mais ils sont également satisfaisants et peu différents entre eux, si l'opération est faite à 15° ou à 25° et le produit conservé à 0°, 25° ou 35°C. Après un séjour de 11 mois en bouteilles, la saveur des eaux-de-vie traitées était la même qu'au bout d'une semaine de conservation.

Viande — Levures.

Un procédé couramment utilisé en Guyane anglaise pour améliorer le rhum venant d'être distillé consiste à introduire, dans les récipients de conservation, un morceau de viande fraîche (2 Kgs par hl.), que l'on suspend à l'aide d'une ficelle. Au bout d'une quinzaine de jours, la viande est enlevée. Le rhum ainsi traité est plus doux et plus moelleux.

Gonville (1912), pour améliorer le bouquet des eaux-de-vie et des autres boissons alcooliques, a conseillé d'ajouter, à un véhicule convenable (farine, sucre, levure, etc.), de l'extrait de viande de bœuf concentré et clarifié. Suivant la nature du véhicule choisi, le produit peut être introduit dans les cuves de fermentation ou dans les récipients de conservation.

En vue d'éliminer les aldéhydes, et plus particulièrement le furfurool, Norman (1902) a proposé d'employer un mélange d'albumine et de magnésie, qui exercerait une action sélective vis-à-vis de ces impuretés.

Rousset (1908) a préconisé, pour développer le bouquet de vétusté dans les vins et les alcools, de mélanger ceux-ci avec de la levure humide (100 à 1000 gr. par hl.) L'opération est faite dans un vase clos, en agitant pendant une durée de 8 à 12 heures. La levure est ensuite séparée par décantation et, dans le cas des eaux-de-vie, le liquide peut être distillé à nouveau. Le bouquet produit dépend de la race de levure employée et de la durée du mélange.

Plus récemment, Barbet (2) a également suggéré, pour incorporer à l'eau-de-vie des vitamines, de traiter les lies fraîches avec de l'alcool à bas degré et d'effectuer ensuite la distillation sous vide.

Cousins (1906), pour renforcer la proportion des esters existant naturellement dans le rhum, récupère les produits aromatiques restant dans les lies des alambics, fonds de cuve, etc. Ces liquides sont neutralisés avec de la chaux et évaporés jusqu'à siccité. L'extrait sec obtenu est introduit dans le spiritueux (généralement les « high wines » ou les « low wines » recueillis dans la méthode de distillation jamaïcaine). On ajoute un léger excès d'acide sulfurique

(1) Ind. Eng. Chem. XXIX, 623, 1937.

(2) Mém. Soc. Ing. Civ France XC, 793, 1937.

et on agite doucement le tout pendant 12-24 heures, pour favoriser l'estérification. Le spiritueux ainsi traité est filtré, s'il y a lieu, puis distillé. On aurait pu, par ce procédé, obtenir des rhums dosant jusqu'à 3500 gr. d'esters par hectolitre d'alcool à 100°.

Signalons encore, qu'autrefois, lorsque la législation sur la protection des eaux-de-vie naturelles était moins sévère en Europe, on préparait, à partir des lies de vin et particulièrement dans la vallée du Rhin, une essence de Cognac, destinée à relever le bouquet des eaux-de-vie et à fabriquer des cognacs d'imitation. Les lies liquides étaient soumises à la distillation, par chauffage direct ou en y faisant passer un courant de vapeur. L'essence brute, généralement colorée en vert par du cuivre et contenant une proportion élevée d'acides gras libres inodores, était parfois purifiée par agitation avec une solution d'acide tartrique (en vue d'éliminer le cuivre), puis par traitement avec une solution de carbonate de soude. Le produit était soumis à une nouvelle distillation. A l'état non dilué, cette essence de cognac a une odeur stupéfiante et désagréable.

Sauces.

Enfin, pour communiquer aux spiritueux jeunes un caractère de vétusté, ou accentuer leur bouquet, on a employé de nombreuses formules de sauces.

Zizine, par exemple, indique les formules suivantes utilisées autrefois à la Martinique pour le vieillissement des rhums :

A — Huile essentielle de canne	10 à 15 gr.
Ammoniaque	215 cc.
B — Baume du Pérou	215 cc.
Ammoniaque	215 cc.
C — Pruneaux	21 gr.
Coques d'amandes	9 s.
Ammoniaque	9 s.

Les quantités ci-dessus s'entendent pour 1000 litres d'eau-de-vie. En ce qui concerne les pruneaux et les coques d'amandes, il n'y a pas de dose bien déterminée, les quantités variant suivant la qualité du rhum à obtenir et le goût de l'opérateur.