
UNIVERSITÉ DE BOURGOGNE FRANCHE-COMTÉ

École doctorale Environnements – Santé

THÈSE DE DOCTORAT

Discipline : Sciences de l'alimentation

**Propriétés mécaniques, structure interne et mécanismes de transfert
de l'oxygène dans le liège**

Par

Aurélie Lagorce-Tachon

Le 10/12/2015

Jury :

Pr. Gérard Liger-Belair	GSMA, Université de Reims	Rapporteur
Pr. Bart Nicolai	MeBioS, Université de Leuven (Belgique)	Rapporteur
Dr. Pascale Chalier	UMR IATE, Université de Montpellier	Examinatrice
Pr. Régis Gougeon	IUVV, Université de Bourgogne Franche-Comté	Directeur de thèse
Pr. Jean-Pierre Bellat	LICB, Université de Bourgogne Franche-Comté	Co-directeur de thèse
Dr. Thomas Karbowiak	Agrosup Dijon, Université de Bourgogne Franche-Comté	Co-directeur de thèse
Michel Valade	CIVC, Épernay	Membre invité
Jean-Philippe Gervais	BIVB, Beaune	Membre invité



Projet financé par :



région **BOURGOGNE
FRANCHE-COMTÉ**



«N'essaie pas! Fais-le ou ne le fais pas! Il n'y a pas d'essai.»

Maître Yoda

*« Maître Yoda n'a jamais fait de recherche,
sinon il saurait qu'il faut plus d'un essai pour avoir une bonne manipe... »*

Maître JP

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier M. Patrick Gervais, directeur de l'UMR PAM pour m'avoir acceptée au sein de l'équipe de recherche PAPC.

Je remercie également le conseil régional de Bourgogne, le Bureau Interprofessionnel des Vins de Bourgogne ainsi que le Comité Interprofessionnel du Vin de Champagne pour le financement de cette thèse.

J'adresse mes remerciements à M. Régis Gougeon qui a dirigé mon travail de thèse avec intérêt. Je te remercie pour les connaissances que tu m'as transmises, la confiance que tu m'as accordée au cours de ces trois années. J'espère vivement continuer à travailler à tes côtés.

Je voudrais maintenant exprimer ma profonde gratitude à M. Jean-Pierre Bellat pour m'avoir permis d'effectuer cette thèse au sein de l'équipe Adsorption sur Solides Poreux. Je te remercie pour l'attention avec laquelle tu as suivi mon travail, ta rigueur ainsi que pour les compétences pédagogiques et scientifiques que tu m'as transmises. J'ai vraiment apprécié travailler dans ton équipe, trois années de bonheur et peut-être plus.

Un très grand merci à M. Thomas Karbowiak qui a fait bien plus qu'encadrer ce travail. Je te remercie tout d'abord de m'avoir mise sur le chemin de cette thèse ainsi que pour ta disponibilité tout au long de ces trois années. Tes qualités pédagogiques, scientifiques et la pertinence de tes remarques m'ont permise d'avancer et de progresser tout au long de cette thèse.

Je souhaiterais adresser mes remerciements à M. Gérard Liger-Belair, M. Bart Nicolai et Mme. Pascale Chalié qui me font l'honneur de rapporter mon travail de thèse et de faire partie de mon jury de thèse.

Je tiens à remercier toute l'équipe ASP de m'avoir accueillie chaleureusement. Merci à M. Guy Weber, M. Igor Bezverkhyy et M. Jean-Marc Simon pour leurs aides, leurs conseils mais aussi pour les discussions scientifiques et amicales que nous avons partagés. Un grand merci à tous.

Je souhaiterais également remercier M. Christian Paulin. J'ai vraiment apprécié travailler à tes côtés. Je te remercie pour toute l'expérience que tu m'as apportée, tes conseils ainsi que ta disponibilité. Profite bien de ta retraite, tu l'as vraiment bien méritée !

Je remercie tous les membres de l'équipe PAPC. Un grand merci en particulier à Camille Loupiac, Dominique Champion et Alexandre Gaudry pour leurs implications dans ce travail de thèse. Merci également à Frédéric Debeaufort pour ses conseils, mais aussi pour m'avoir donné l'opportunité de réaliser des enseignements au sein de l'IUT Génie Biologique de Dijon.

J'adresse également mes remerciements à tous mes collègues, amis et doctorants pour leur amitié et leur soutien. Marie-Laure, Isabelle, Bernadette, Alexandra, Nassredine, Jean-Carlo, Kevin, Maciej, Frédéric, Stéphane, Céline, Anthony...ainsi qu'à tous ceux que j'aurais pu oublier !

Enfin, je voudrais dire un grand merci à toute ma famille. Vous avez toujours su me soutenir et m'encourager tout au long de mes études, même si Dijon ce n'est pas vraiment la porte à côté !

Un très grand merci également à mon mari, Stéphane. Tu es toujours présent, à l'écoute et tu sais comment me motiver quelles que soit les situations.

Un petit clin d'œil à toi aussi mon petit bouchon, qui vit cette fin de thèse de l'intérieur...

Résumé

Lors de la conservation des vins en bouteilles, des réactions d'oxydation prématurées peuvent se produire et les propriétés barrières à l'oxygène de l'obturateur en liège sont souvent mises en cause. À l'heure actuelle, aucune étude n'a permis de déterminer la structure interne du liège ou l'effet de l'hydratation sur ses propriétés mécaniques. Quant aux propriétés barrières à l'oxygène, l'étape limitante au transfert reste indéterminée ainsi que l'effet de la compression et le rôle de l'interface verre/liège.

L'étude de la structure interne du liège par imagerie a permis de visualiser la macroporosité du matériau et de conclure que pour les qualités de liège étudiées, les lenticelles ne sont pas interconnectées.

La caractérisation des propriétés mécaniques du liège a montré que le module de Young n'était pas affecté pour une humidité relative < 50 %. En milieu plus humide, ce dernier diminue à cause de la formation de clusters de molécules d'eau entre les chaînes de polymères constituant les parois cellulaires. En comparant le comportement du liège brut avec celui d'autres obturateurs, un effet de la taille des particules de liège et du ratio liège/additifs utilisés dans ces obturateurs, a également été mis en évidence.

Au regard du mécanisme de transfert de gaz, les mécanismes en jeu et en particulier l'étape limitante ont été clairement déterminés : il s'agit de la diffusion au travers des parois cellulaires selon la loi de Fick. L'effet de la compression du bouchon ne modifie pas significativement le transfert d'oxygène tandis que le rôle de l'interface verre/liège semble gouverner les transferts de gaz de l'extérieur vers l'intérieur de la bouteille.

Mots clés : liège brut, structure interne, macroporosité, propriétés mécaniques, hydratation, transfert de gaz, oxygène, diffusion Fick, compression, interface verre/liège

Abstract

During the post bottling aging, premature oxidation reactions could occur and the oxygen barrier properties of the stopper are often pointed out. Nowadays, the internal structure of this material or the effect of hydration on its mechanical properties are still undetermined. Moreover, regarding the barrier properties, the limiting step of the oxygen transfer was not yet fully understood as well as the effect of compression or the role of the glass/cork interface in a bottleneck.

The study of the internal structure of cork stopper allowed us to visualize the macroporosity of the material and conclude that there is no interconnectivity between lenticels, for the two qualities studied.

The effect of hydration on the mechanical properties of cork was also investigated. The results shown that the rigidity of the material was not significantly affected for relative humidity < 50 %. Above this hydration level, the Young's moduli decrease due to clusters formation of water molecules. Comparing the natural cork behavior to other stoppers, an effect of the particle size and the ratio cork/additives used in these stoppers was also highlighted.

Regarding the transport mechanism of gas through cork, the limiting step was clearly determined: it's the diffusion through the cell wall according to a Fickian mechanism. The compression of the stopper does not have a significant impact on the effective diffusion coefficient of oxygen. However, the role of the glass/cork interface is really important and seems to govern the gas transfer from the surrounding atmosphere into the bottle.

Key words: natural cork, internal structure, macroporosity, mechanical properties, hydration, gas transfer, oxygen, Fick diffusion, compression, glass/cork interface

liste des publications et présentations

2015 Publications

Lagorce-Tachon, A., Karbowiak, T., Champion, D., Gugeon R.D. and Bellat, J.P. (2016). How does hydration affect the mechanical properties of wine stoppers? *Journal of Materials Science* 51 : 4227-4237.

Lagorce-Tachon, A., Karbowiak, T., Loupiac, C., Gugeon, R.D. and Bellat, J.P. Caractérisation de la structure poreuse du liège par imagerie – Voyage au cœur du bouchon. (2015) *Revue des œnologues*. Article in press.

Lagorce-Tachon, A., Karbowiak, T., Champion, D., Gugeon R.D. and Bellat, J.P. (2015). Mechanical properties of cork: effect of hydration. *Materials & Design* 82 : 148-154

Lagorce-Tachon, A., Karbowiak, T., Loupiac, C., Gaudry, A., Ott, F., Alba-Simionesco, C., Gugeon, R.D., Alcantara, V., Mannes, D., Kaestner, A., Lehmann, E. and Bellat, J.P. (2015). The cork viewed from the inside. *Journal of Food Engineering* 149(0) : 214-221.

Lagorce-Tachon, A., Lequin, S., karbowiak, T., Simon, J.M., Gugeon, R.D and Bellat, J.P. (2015). Diffusion de l'oxygène dans le liège. *Revue des Oenologues* 154 : 46-50.

Présentations

Biopol 2015 : 5th International conference on biobased and biodegradable polymers (Saint-Sébastien, Espagne) – congrès international – [communication par affiche](#) – Rocca-Smith, J.R., Karbowiak, T., Lagorce-Tachon, A., Bellat, J.P., Marcuzzo, E., Sensidoni, A., Piasente, F. and Debeaufort, F. – *Effect of CO₂ sorption on PLA properties*

10^{ème} symposium international d'œnologie de Bordeaux (Bordeaux, 33) – congrès international – [communication orale](#) – Lagorce-Tachon, A., Karbowiak, T., Loupiac, C., Simon, J.M., Gugeon, R.D. and Bellat, J.P. – *Internal structure and gas transport through cork*

Forum des jeunes chercheurs 2015 (Dijon, 21) – congrès annuel de l'école doctorale – [communication orale](#) – Lagorce-Tachon, A., Karbowiak, T., Loupiac, C., Simon, J.M., Gugeon, R.D. and Bellat, J.P. – *Internal structure and gas transport through cork*

Matbim 2015 (Saragosse, Espagne) – congrès international – [communication par affiche](#) – Lagorce-Tachon, A., Karbowiak, T., Loupiac, C., Simon, J.M., Gougeon, R.D. and Bellat, J.P. – *Diffusion mechanisms in cork*

2014 Publications

Lagorce-Tachon, A., Karbowiak, T., Simon, J.M., Gougeon, R.D. and Bellat, J.P. (2014). Diffusion of Oxygen through Cork Stopper: Is It a Knudsen or a Fickian Mechanism? *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 62(37) : 9180-9185.

Roques, N., Mouchaham, G., Duhayon, C., Brandes, S., Tachon, A., Weber, G., Bellat, J.P. and Sutter, J.P. (2014). A Robust Nanoporous Supramolecular Metal-Organic Framework Based on Ionic Hydrogen Bonds. *Chemistry-a European Journal* 20(37) : 11690-11694.

Présentations

Neutrons & food (Paris, 75) – congrès international – [communication orale](#) – Lagorce-Tachon, A., Karbowiak, T., Loupiac, C., Gougeon, R.D. and Bellat, J.P. – *The cork viewed from the inside*

Forum des Jeunes Chercheurs (Besançon, 25) – congrès annuel de l'école doctorale – [communication orale](#) – Lagorce-Tachon, A., Karbowiak, T., Loupiac, C., Gougeon, R.D., Bellat, J.P. – *Le liège vu de l'intérieur* – **prix communication orale**

Wine Active Compounds (Beaune, 21) – congrès international – [communication par affiche](#) – Lagorce-Tachon, A., Karbowiak, T., Champion, D., Gougeon R.D. and Bellat, J.P. – *Mechanical properties of cork : effect of hydration* – **prix poster**

2013 Présentations

Forum des Jeunes Chercheurs (Dijon, 21) – congrès annuel de l'école doctorale – [communication par affiche](#) – Tachon, A., Karbowiak, T., Simon, J.M., Gougeon, R.D. and Bellat, J.P. – *Diffusion de l'oxygène dans le liège* – **prix poster**

2^{ème} journées de l'Association Française de l'Adsorption (Paris, 75) – congrès national – [communication orale](#) – Tachon, A., Karbowiak, T., Simon, J.M., Gougeon, R.D. and Bellat, J.P. – *Diffusion de l'oxygène dans le liège*

Table des matières

INTRODUCTION	1
PREMIÈRE PARTIE : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE	5
I.1 Le liège	7
I.1.1 Origine	7
I.1.2 Structure	8
I.1.3 Composition	11
I.1.4 Utilisations	16
I.1.4.1 Les obturateurs en liège	17
I.2 Propriétés thermomécaniques du liège	20
I.2.1 Propriétés mécaniques	20
I.2.2 Propriétés thermiques	25
I.3 Propriétés de sorption et réactivité du liège	25
I.3.1 Sorption de composés présents dans le vin	26
I.3.1.1 Sorption de composés purs : l'eau, l'éthanol, le dioxyde de soufre	27
I.3.1.2 Co-sorption de mélange : SO ₂ /eau, SO ₂ /éthanol	30
I.3.2 Sorption d'autres composés	31
I.4 Propriétés barrière des obturateurs en liège	33
I.4.1 Mécanismes de transfert de matière dans les solides	34
I.4.2 Techniques de mesures	39
I.4.3 Perméabilité aux gaz du liège	42
I.4.4 Comparaison avec les autres obturateurs	43

DEUXIÈME PARTIE : MATÉRIELS ET MÉTHODES	47
II.1 Les bouchons	49
II.1.1 Les bouchons en liège	49
II.1.2 Les autres types d'obturateurs.....	50
II.2 Les molécules adsorbables	51
II.3 Les produits chimiques	52
II.4 Techniques expérimentales	53
II.4.1 Microscopie électronique à balayage	53
II.4.2 Calorimétrie différentielle à balayage.....	53
II.4.3 Thermogravimétrie.....	53
II.4.3.1 Balance Mc Bain.....	54
II.4.3.2 Balance à suspension magnétique.....	56
II.4.4 Perméation	59
II.4.5 Propriétés mécaniques.....	61
II.4.5.1 Compression uniaxiale	61
II.4.5.2 Mesures en régime oscillatoire.....	63
II.4.6 Imagerie neutron.....	65
II.4.6.1 La radiographie neutron	66
II.4.6.2 La tomographie neutron	67
TROISIÈME PARTIE : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS	69
III.1 Hétérogénéité du matériau	71
The cork viewed from the inside	73
III.1.1 Introduction.....	74

III.1.2	Material and methods.....	76
III.1.2.1	Cork stoppers	76
III.1.2.2	Digital photography	76
III.1.2.3	Neutron radiography	76
III.1.2.4	Neutron tomography	77
III.1.2.5	Image analysis	77
III.1.3	Results and discussion.....	80
III.1.3.1	Cork surface image analysis	80
III.1.3.2	Neutron radiography of cork	83
III.1.3.3	Relationship between defects and density.....	88
III.1.3.4	Neutron tomography of cork	89
III.1.4	Conclusions.....	90
III.2	Propriétés mécaniques	93
	Mechanical properties of cork: effect of hydration	95
III.2.1	Introduction.....	96
III.2.2	Material and method	97
III.2.2.1	Cork	97
III.2.2.2	Hydration of cork	98
III.2.2.3	Mechanical properties of cork	98
III.2.2.4	Cell structure of cork.....	100
III.2.2.5	Phase transition of cork	100
III.2.3	Results and Discussion	100
III.2.3.1	Water sorption on cork.....	100
III.2.3.2	Effect of hydration on mechanical properties	102

III.2.3.3 Thermal properties of cork: effect of hydration	106
III.2.3.4 Dynamic mechanical and thermal properties of cork	108
III.2.4 Conclusions.....	111
How hydration affects the mechanical properties of wine stoppers?	113
III.2.5 Introduction.....	114
III.2.6 Experimental procedure.....	115
III.2.6.1 Stoppers	115
III.2.6.2 Samples preparation	116
III.2.6.3 Water vapor isotherms	117
III.2.6.4 Mechanical properties of cork	118
III.2.6.5 Stoppers structure	119
III.2.6.6 Thermal analysis of stoppers using DSC	119
III.2.7 Results and Discussion	119
III.2.7.1 Affinity of stoppers for water	119
III.2.7.2 Effect of hydration on mechanical properties of stopper in compression.....	121
III.2.7.3 Stopper structure under compression.....	125
III.2.7.4 Phase transition in stoppers	128
III.2.8 Conclusions.....	133
III.3 Mécanisme du transfert de gaz dans le liège	135
Diffusion of oxygen through cork stopper: Is it a Knudsen or a Fickian mechanism?	137
III.3.1 Introduction.....	138
III.3.2 Theory.....	140
III.3.2.1 Gas transport	140
III.3.2.2 Transition state theory.....	142

III.3.3	Material and method	143
III.3.3.1	Cork stopper.....	143
III.3.3.2	Sorption of oxygen	144
III.3.3.3	Oxygen transfer.....	144
III.3.4	Results and discussion.....	145
III.3.4.1	Sorption isotherm of oxygen	145
III.3.4.2	Fick or Knudsen regime?	146
III.3.4.1	Activation volume	149
	About the role of the glass bottleneck/cork interface on oxygen transfer.....	155
III.3.5	Introduction.....	156
III.3.6	Material and method	157
III.3.6.1	Cork stopper.....	157
III.3.6.2	Effect of compression	158
III.3.6.3	Role of the glass/cork stopper interface.....	158
III.3.6.4	Oxygen transfer measurements	159
III.3.6.5	Diffusion coefficient from wafers to a whole cork stopper.....	159
III.3.7	Results and discussion.....	160
III.3.8	Conclusion	163
	CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	165
	REFERENCES	175
	ANNEXES	193

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Superficie des suberaies et quantités de liège produites dans le monde (APCOR 2010) .	7
Tableau I.2 : Composition chimique du liège en pourcentage massique (Pintor et al. 2012)	11
Tableau I.3 : Principaux extractibles retrouvés dans le liège ($\mu\text{g.g}^{-1}$ de liège sec)	16
Tableau I.4: Modules de Young du liège obtenus en compression uniaxiale.	23
Tableau I.5 : Densité et conductivité thermique de différents isolants dont le liège (Silva et al. 2005; Pereira 2007a)	25
Tableau I.6 : Capacité d'adsorption de métaux lourds par de la poudre de liège ayant subi ou non des traitements chimiques (d'après Pintor et al. 2012)	32
Tableau I.7 : Grandeurs utilisées pour décrire les phénomènes de transfert de matière dans le liège	38
Tableau I.8 : Méthodes de mesure de la perméabilité à l'oxygène au travers d'obturateurs	41
Tableau I.9 : Vitesse de transmission de l'oxygène (OTR) au travers du liège en $\text{mg d'O}_2\text{.bouchon}^{-1}\text{.an}^{-1}$ en fonction de la méthode de mesure utilisée (d'après Karbowiak et al. 2010)	43
Tableau I.10 : Vitesse de transmission de l'oxygène pour différents obturateurs (en $\text{mg d'O}_2\text{.bouchon}^{-1}\text{.an}^{-1}$) (d'après Karbowiak et al. 2010).....	45
Tableau II.1: Caractéristiques des bouchons techniques, synthétiques et LA2R.....	51
Tableau II.2 : Principales caractéristiques physico-chimiques à 25°C des espèces étudiées (Breck 1974; Weast 1976)	52
Tableau II.3 : Liste des produits chimiques utilisés avec leurs fournisseurs et leurs puretés	52
Table III.1.1 : Surface defects (%) for different qualities of cork stoppers or cork planks (mean $\pm$ standard deviation).	84
Table III.1.2 : Surface and volume defects for different cork qualities determined from the distributions displayed in Figure III.1.3 and Figure III.1.5, respectively, for the same samples, and porous volume from neutron tomography on whole cork stoppers (see Figure III.1.7).	88
Table III.2.1 : Young's moduli and stress values at 23 % and 34 % strains obtained from unidirectional compression tests, for cork cubes equilibrated at different RH. Means of five samples and standard deviations are given. (superscript letters for the values of Young's moduli refer to a multiple mean comparison using Tukey test and p-value = 0.1 performed for each compression direction)	103

Table III.2.2 : Glass transition temperature T_g identified by DSC on cork as a function of relative humidity. Means of three samples and standard deviations are given.....	108
Table III.2.3: Characteristics of the samples used for the different experiments.....	117
Table III.2.4 : GAB parameters for sorption of water vapor on different types of stoppers at 25°C....	120
Table III.2.5: Young's moduli and stress values at 23, 34, 43 and 49 % strains obtained from unidirectional compression tests, for stopper materials equilibrated at different RH. Means of five samples with standard deviations are given. (Superscript letters refer to a multiple mean comparison using Tukey test and p-value = 0.1; each test for Young's moduli or force corresponding to σ 23; 34; 43 and 49 % was performed separately)	126
Table III.3.1 : Parameters of the FHH model for the sorption of oxygen by cork at 25°C.	146
Table III.3.2 : Activation volumes for diffusion in various solids.....	151

Liste des figures

Figure I.1 : Représentation schématique d'une coupe axiale d'un tronc de chêne liège <i>Quercus suber</i> L.	8
Figure I.2 : Représentation des trois axes du liège avec les observations par microscope électronique à balayage des plans cellulaires correspondants: (A) axial ; (R) radial ; (T) tangentiel.....	10
Figure I.3 : Représentation schématique d'une cellule de liège (Gibson et al. 1981)	10
Figure I.4 : Observation au microscope à fluorescence UV d'une cellule de liège mettant en évidence la structure des parois cellulaire (modifié à partir de Graça & Santos 2007).....	12
Figure I.5 : Modèle de la structure de la subérine du liège (modifié à partir de Gil & Moiteiro 2002; Silva et al. 2005) domaine poly-phénolique ; domaine poly-aliphatique	13
Figure I.6 : Monomères précurseurs de la lignine.....	13
Figure I.7 : Modèle de la structure de la lignine du liège, proposé par Gil & Moiteiro (2002) (Silva et al. 2005).....	14
Figure I.8 : Modèle de liaison entre le complexe ligno-cellulosique et la subérine dans les parois cellulaires du liège (Silva et al. 2005 d'après Kolattukudy 1980).....	15
Figure I.9 : Répartition des différents types d'obturateurs à base de liège (% en nombre d'unités vendues pour un marché global de 11,9 milliards obturateurs) (photos issues de la photothèque planète liège www.planeteliège.com)	19
Figure I.10 : Étapes du procédé de fabrication des bouchons en liège naturel.....	19
Figure I.11 : Exemple de courbe contrainte-déformation suite à une compression uni-axiale d'un échantillon de liège (d'après Gibson & Ashby 1997)	21
Figure I.12 : Isothermes de sorption-désorption (a) et enthalpies de sorption (b) de l'eau, de l'éthanol et du SO ₂ sur de la poudre de liège à 25°C (Lequin et al. 2009; Lequin et al. 2010; Lequin et al. 2013)...	27
Figure I.13 : Isothermes de sorption du SO ₂ à 298 K sur des plaques de liège sec o contenant de l'eau ● (4.8 mmol.g ⁻¹ soit 8,6 % m/m) ou de l'éthanol ● (0,5 mmol.g ⁻¹ soit 2,3 % m/m) (Lequin et al. 2011; Lequin et al. 2013).....	30
Figure I.14 : Sélectivité de sorption du dioxyde de soufre et de l'eau à 25°C sur de la poudre de liège (Lequin et al. 2011).....	31

Figure I.15 : Mécanisme de transport de gaz dans des solides.....	34
Figure I.16 : Mécanismes de transport de matière dans un matériau poreux; (a) convection libre, Darcy; (b) convection forcée, Knudsen ; (c) diffusion de surface, Fick ; d : diamètre du pore et l_p : libre parcours moyen de la molécule (modifié d'après Krishna & Wesselingh 1997)	35
Figure I.17 : Détermination du coefficient de diffusion D à partir d'une mesure de perméabilité par manométrie. (A) : suivi de la pression dans le compartiment C_1 en fonction du temps ; (B) : calcul du coefficient de diffusion D par résolution de la première loi de Fick ; (C) : isotherme de sorption de l'oxygène sur le liège à 25°C.....	37
Figure II.1 : Disque de liège de 3 mm d'épaisseur et de 24 mm de diamètre.	49
Figure II.2 : Cube de liège d'environ 15 mm de côté.....	49
Figure II.3 : Plaques de liège de 1 mm de côté (A : sens radial, B : sens tangentiel)	50
Figure II.4 : Représentation schématique et photographie d'une thermobalance Mc Bain	55
Figure II.5 : Représentation schématique de la balance à suspension magnétique (Rubotherm)	57
Figure II.6 : Mesure de la densité de la phase gazeuse par la thermobalance à suspension magnétique Rubotherm	58
Figure II.7 : (A) Montage manométrique utilisé pour la mesure de la perméabilité au gaz du liège ; (B) Bouchon de liège entier (48 mm) comprimé dans un goulot de bouteille en verre collé avec de l'araldite® dans une pièce en dural.	59
Figure II.8 : Modèle de courbe contrainte/déformation obtenu lors d'un test de compression uniaxial du liège	62
Figure II.9 : Contrainte (bleue) et déformation (rouge) d'un corps viscoélastique déformé en mode dynamique lors d'une mesure en régime oscillatoire	63
Figure II.10 : Analyseur mécanique dynamique Q800 (TA Instrument) en mode compression.....	65
Figure II.11 : Représentation schématique de l'installation pour la radiographie neutron	66
Figure II.12 : Principe de la reconstruction d'une image 3D à partir d'images 2D	67
Figure III.1.1 : Cork seen from the three directions, with the three corresponding scanning electronic microscopy pictures of the axial (A), radial (R) and tangential (T) sections.	74

Figure III.1.2 : Photography pictures of cork surfaces (24 mm diameter) with defect surface analysis, a: class 0; b: image analysis of a (3.5 % surface defects); c: class 4; d: image analysis of c (6.8 % surface defects).....	81
Figure III.1.3 : Distributions of surface defects determined from digital photography (bars = experimental data; line = fitting according to a normal distribution).	83
Figure III.1.4 : Neutron radiographs of 3 mm cork wafers of 24 mm diameter (c and f) with the corresponding pictures viewed from both sides (a & b and d & e, respectively), a & b : both sides of a class 0 (3.5 % and 3.1 % surface defects, respectively); c: neutron radiograph of the same class 0 (2.7 % volume defects); d & e : both sides of a class 4 (6.8 % and 1.4 %, surface defects, respectively); f: neutron radiograph of the same class 4 (2.6 % volume defects).	85
Figure III.1.5 : Distributions of volume defects determined from neutron radiographs (bars = experimental data; line = fitting according to a normal distribution).	87
Figure III.1.6 : Relationship between defects (surface or volume) and cork density (red: class 0; blue: class 4; o: surface defects from digital photography, mean of both sides per sample; x: volume defects from neutron radiography).	89
Figure III.1.7 : a: Visualization in 3 dimensions of a natural cork stopper (grade 0) obtained by neutron tomography; b: Histogram representing the differences of empty space content (or macroporous volume) between natural corks from grade 0 and grade 4.	90
Figure III.2.1 : Typical strain-stress curve of cork obtained by compression in tangential direction on a cork stopper equilibrated at 53 % RH. (strain is expressed as l/l_0 , with l_0 the initial dimension of the sample in the compression direction).....	99
Figure III.2.2 : (A) Sorption isotherms of water vapor on cork cubes of 15 mm edge at 25°C (n = 5), along with the GAB fitted model; (B) Effect of hydration on the Young's modulus determined from unidirectional compression along radial and tangential directions at 25°C (n = 5); (C) Sorption enthalpy (absolute value) of water vapor sorption on cork (powder) measured by calorimetry at 25°C (from Lequin et al. 2010).....	101
Figure III.2.3 : Scanning electron micrographs on radial section from cork cubes equilibrated at 0%, 53% and 100% of relative humidity before and after unidirectional compression tests with a 80 % strain.	105

Figure III.2.4 : Thermogram obtained at $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ on cork equilibrated at 53 % relative humidity (— : 1 st heating; — : 2 nd heating; — : 3 rd heating after 15 h at -30°C).....	107
Figure III.2.5 : DMTA spectra on a tangential cork samples ($13.0 \times 9.0 \times 1.6$ mm) equilibrated at 53 % RH for temperatures ranging between -100 and 100°C , and frequencies ranging from 1 to 18 Hz. (— : storage modulus; — : loss modulus; — : $\tan \delta$)	109
Figure III.2.6 : Sorption isotherms of water vapor on four different stopper materials at 25°C (m_a : mass sorbed by the sample). ($n = 5$) Samples have a cubic geometry of 15 mm edge. Symbols: experiments (○: natural cork; □: agglomerated cork; ◇: technical stopper; +: synthetic stopper); solid lines: GAB model.....	120
Figure III.2.7 : Strain-stress curves for different stoppers, obtained from uniaxial compression on samples equilibrated at 0 % RH at 25°C	122
Figure III.2.8 : Effect of hydration on the Young's modulus for the four different types of stoppers, as determined from uniaxial compression testing. (○: natural cork stopper, tangential compression; □: agglomerated cork; ◇ : technical stopper; +: synthetic stopper) ($n = 5$)	123
Figure III.2.9 : Observation by scanning electron microscopy of the different stoppers stored at 0 % RH and 25°C before and after unidirectional compression of 80 % strain.....	127
Figure III.2.10 : DSC curves obtained at $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ for the different stoppers previously equilibrated at 53 % relative humidity (at 25°C).	128
Figure III.2.11 : DMTA spectra of one stopper from each type equilibrated at 53 % RH for temperatures ranging between -100 and 100°C , and frequencies ranging from 1.2 to 18 Hz (one curve represents one frequency). Frequencies gap corresponding to α and β relaxations are also displayed in the figure. (— storage modulus, — loss modulus, — $\tan d$) (scale is different for synthetic stopper)...	132
Figure III.3.1 : Adsorption isotherm of oxygen on cork at 25°C (— , FHH model, o: experimental data Lequin et al. (2012)).	145
Figure III.3.2 : Dependence of the permeability of oxygen through 3 mm cork wafers on initial oxygen pressure at 25°C (o, cork wafer No.1; ◇, cork wafer No.2; — linear regression).....	147
Figure III.3.3 : Effect of the initial oxygen pressure on the diffusion coefficient (o, cork wafer No.1; ◇, cork wafer No.2; — exponential regression)	149

Figure III.3.4 : Schematic representation of oxygen diffusion through cork (l_{es} : the cell length, l_{cw} : the thickness of cell walls, D_{es}^0 and D_{cw}^0 : diffusion coefficients of oxygen in empty cell and cell walls respectively).	151
Figure III.3.5: Bottleneck inserted in a metal ring for oxygen transfer measurements.....	158
Figure III.3.6: Extrapolated distribution (—) of the logarithm of the effective oxygen diffusion coefficient corresponding to a whole cork stopper (of 48 mm length), calculated from the experimental distribution measured on a 3 mm cork wafer, at 298 K (—, n=15, data from Lequin et al. (2012))	160
Figure III.3.7 : Experimental distribution of the logarithm of the effective diffusion coefficient of oxygen in a 6 mm compressed cork wafer at 25°C (green). Purple line is the Gaussian distribution adjusted to these experimental values. The extrapolated distribution to a 48 mm stopper is shown in red. The statistical distribution on a 48 mm non-compressed cork (Lequin et al. 2012) was added in black.	161
Figure III.3.8 : Experimental distribution of the logarithm of the effective diffusion coefficient of oxygen in a 48 cork stopper compressed in a glass bottleneck at 25°C (red). Blue line is the Gaussian distribution adjusted to these experimental values. The statistical distribution on a 48 mm non-compressed corkLequin et al. 2012 was added in black.....	162

Liste des annexes

Annexe 1 : Roques, N., Mouchaham, G., Duhayon, C., Brandes, S., Tachon, A., Weber, G., Bellat, J. P., and Sutter, J. P. (2014). A Robust Nanoporous Supramolecular Metal-Organic Framework Based on Ionic Hydrogen Bonds, Chemistry-a European Journal 20(37): 11690-11694	195
Annexe 2 : Lagorce-Tachon, A., Lequin, S., Karbowiak, T., Simon, J-M., Gougeon, R., Bellat, J.P. (2015). Diffusion de l’oxygène dans le liège, Revue des œnologues (154) : 46-50.....	201
Annexe 3 : Lagorce-Tachon, A., Karbowiak, T., Loupiac, C., Gougeon, R., Bellat, J.P. (2015).Caractérisation de la structure poreuse du liège par imagerie : voyage au cœur du bouchon, Revue des œnologues (In press)	207

INTRODUCTION

Depuis près de 10 ans, trois équipes de recherches de l'Université de Bourgogne / Franche-Comté aux compétences très complémentaires travaillent en étroite collaboration afin de caractériser les propriétés physicochimiques du liège. L'équipe PAPC (Procédés Alimentaires et Physico-Chimie) de l'UMR PAM (Procédés Alimentaires et Microbiologiques) est spécialisée entre autres dans la caractérisation des propriétés physicochimiques des polymères d'origine biologique pour des applications alimentaires, pharmaceutiques ou œnologiques. L'Institut Universitaire de la Vigne et du Vin (IUVV) a été créé depuis plus de 20 ans et ses équipes de recherches sont très expérimentées dans le domaine de l'œnologie. Enfin, l'équipe ASP (Adsorption sur Solides Poreux) du Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne possède une excellente expertise dans le domaine de la réactivité des solides nanostructurés (sorption et diffusion). Cette collaboration autour du liège a débuté au milieu des années 2000 avec le travail de thèse de Sonia Lequin (soutenue en décembre 2010). Les caractéristiques physicochimiques, les propriétés de transfert et de sorption du liège étaient alors mal connues. Ces premiers travaux exploratoires, plus axés sur la sorption et le transfert de l'oxygène dans le liège brut, ont montré que le transfert de gaz était un élément clé à mieux comprendre dans la problématique d'oxydation des vins (la sorption de dioxyde de soufre, antioxydant exogène, par le bouchon en liège étant négligeable). La suite logique de ces travaux devait ainsi s'axer sur les propriétés de transfert du matériau en incluant l'effet de l'eau, de la pression d'oxygène, de la porosité du matériau, des propriétés mécaniques, de l'interface verre/liège, des traitements de surface appliqués sur le bouchon ou sur le verre... Le présent travail de thèse se situe en continuité des travaux déjà amorcés par ces trois équipes de recherches.

Lors de la conservation des vins en bouteilles, des transferts de matière ont lieu entre l'atmosphère environnante et le vin. Cet apport modéré en oxygène sur le long terme est recherché pour les vins de longue garde. La complexification du profil aromatique observée au cours du vieillissement s'explique,

entre autres, par des réactions d'oxydoréduction entre l'oxygène et des substrats tels que les composés phénoliques naturellement présents dans le vin. Néanmoins, si ces réactions d'oxydation sont trop importantes et/ou prématurées, l'effet inverse de celui escompté est observé. Ainsi, au lieu d'obtenir un vin au bouquet complexe, des modifications irréversibles des qualités organoleptiques (off flavors, modifications de la couleur) sont alors constatées, en particulier sur les vins blancs plus sensibles à l'oxydation que les vins rouges. De nombreux paramètres peuvent alors être en cause, comme les pratiques viticoles, une trop faible protection du vin...ou encore le choix de l'obturateur. En effet, lors du vieillissement en bouteille, c'est le bouchon qui est chargé d'assurer l'étanchéité du système. Cependant, comme tous les matériaux, les obturateurs sont perméables et permettent des échanges de gaz avec l'environnement extérieur. Ainsi le système *vin* n'est pas parfaitement isolé et des transferts de matière, notamment d'oxygène, peuvent avoir lieu au cours de sa conservation en bouteille. Le choix de l'obturateur fait donc partie des paramètres clés à maîtriser afin d'assurer la meilleure préservation du produit.

Grâce à ses propriétés remarquables (élasticité, faible perméabilité aux gaz et aux liquides, imputrescibilité,...), le liège est utilisé comme obturateur depuis plusieurs siècles. À ce jour, la majeure partie de ce matériau (68 %) est destinée au bouchage des bouteilles de vins. Le liège apparaît donc comme un matériau idéal pour l'obturation. Néanmoins, les bouchons en liège sont souvent pointés du doigt lorsqu'un vin est bouchonné. Ainsi, depuis une quinzaine d'années, de nouveaux obturateurs ont fait leur apparition sur le marché afin de palier ce défaut organoleptique. Des obturateurs en polymère synthétique ou bien à base de poudre de liège «décontaminée», c'est-à-dire traitée pour enlever les molécules responsables du goût de bouchon (trichloroanisoles) puis agglomérée à l'aide de polymères réticulants, font concurrence au liège.

Les premières études poussées sur le liège datent des années 1980 avec l'étude de Gibson *et al.* (1981) qui décrit la structure alvéolaire du liège et présente les premiers résultats relatifs aux propriétés mécaniques du matériau. Le liège a ensuite fait l'objet d'un réel engouement et les études qui lui sont consacrées fleurissent depuis les années 1990 avec un nombre de publications qui a été

multiplié par 5 en 15 ans (moins de 50 en 1995 ; proche de 250 en 2010) (Pintor *et al.* 2012). L'un des domaines d'étude principal relatif au liège est celui du transfert de matière, et notamment de l'oxygène. En effet, son application en tant qu'obturateur en fait un matériau sujet aux échanges de gaz. De nombreuses approches ont été mises en œuvre afin de quantifier et d'étudier ces transferts de matière.

Pour mieux appréhender les phénomènes de transferts de gaz au travers du liège, il est donc primordial de mieux caractériser le matériau. En effet, la structure interne du liège n'a pas encore été étudiée et son hétérogénéité reste toujours méconnue. En contrepartie, même si de nombreux travaux font références aux propriétés mécaniques du matériau ou à la perméabilité de ce dernier vis-à-vis de l'oxygène, les études présentant l'impact de paramètres environnementaux tels que la présence d'eau, sont peu nombreuses voire inexistantes. Enfin, la détermination de l'effet de la compression du bouchon dans le goulot ou encore du rôle de l'interface verre/liège n'a toujours pas été clairement mise en évidence. Autant de points encore méconnus qui justifient l'intérêt d'enrichir les connaissances sur ce matériau, toujours utilisé préférentiellement dans le secteur viticole.

La première partie de ce travail présente l'état actuel des connaissances sur les propriétés physicochimiques du liège en tant qu'obturateur, en se focalisant notamment (i) sur les propriétés thermomécaniques liées à la compression du bouchon de liège dans le goulot des bouteilles en verre, (ii) sur les capacités de sorption du matériau, en particulier vis-à-vis des molécules majoritairement présentes dans le vin et (iii) sur les phénomènes de diffusion, principalement l'oxygène, molécule clé dans les mécanisme d'oxydation des vins.

La deuxième partie est consacrée à la description des matériels et méthodes utilisés dans ce travail afin d'étudier la sorption des molécules, la diffusion de l'oxygène en phase gazeuse, les propriétés mécaniques du liège et sa structure interne.

La troisième partie regroupe sous forme d'articles, acceptés ou soumis, les principaux résultats obtenus avec les discussions associées. Cette partie est divisée en trois axes de recherches

correspondant chacun à une thématique définie : structure et hétérogénéité du matériau – propriétés mécaniques – transfert de l’oxygène.

Enfin, ce manuscrit s’achèvera par une discussion générale des résultats obtenus en mettant en évidence les avancées de ce travail de thèse pour la profession viticole. En dernier lieu, les perspectives s’ouvrant dans la continuité de ces travaux sur le liège seront présentées.

PREMIÈRE PARTIE : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 Le liège

I.1.1 Origine

Les forêts de chêne liège, appelées suberaies, sont présentes à des altitudes inférieures à 500 m, dans des régions au climat chaud et humique. Le chêne liège est cultivé dans le bassin méditerranéen, et plus particulièrement dans les régions méridionales de la Péninsule Ibérique soumises aux influences de l'océan Atlantique. La suberaie mondiale s'étend sur environ 2,28 millions d'hectares répartis sur sept pays : le Portugal, l'Espagne, l'Algérie, le Maroc, l'Italie, la France et la Tunisie (Tableau I.1).

Tableau I.1 : Superficie des suberaies et quantités de liège produites dans le monde (APCOR 2010)

Pays	Superficie* <i>hectares</i>	Production** <i>tonnes</i>
Portugal	736 700	157 000
Espagne	506 000	88 400
Algérie	414 000	15 000
Maroc	345 000	11 000
Italie	92 000	17 000
France	92 000	3 400
Tunisie	92 000	7 500
Total	2 277 000	300 000

* 2006 ; ** 2009

La production du Portugal représente plus de 52 % de la production mondiale annuelle de liège, qui atteint 300 000 tonnes. La France, quant à elle, en produit 3 400 tonnes, ce qui ne représente que 1,1 % de la production mondiale.

1.1.2 Structure

Le liège représente la partie externe de l'écorce du chêne liège *Quercus suber* L. Elle est constituée de cellules mortes subérisées produites par le phellogène (Figure 1.1) (Silva *et al.* 2005). Ce tissu constitue une barrière protectrice, entre les cellules vivantes de l'arbre et le milieu environnant, contre les agressions extérieures telles que les incendies (Pereira 2007a). Le liège naturel présente aussi des canaux cylindriques, appelés lenticelles, qui permettent de favoriser les échanges gazeux avec l'intérieur de l'arbre et assurer ainsi la survie et le renouvellement des cellules (Gil & Moiteiro 2002).

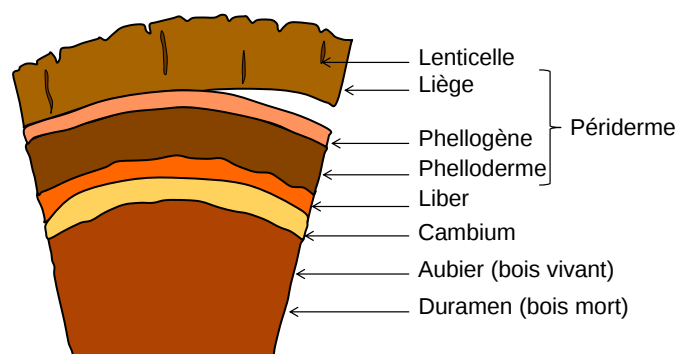


Figure 1.1 : Représentation schématique d'une coupe axiale d'un tronc de chêne liège *Quercus suber* L.

Le chêne liège a non seulement la faculté de reconstituer son écorce après récolte de cette dernière, mais est également capable de reproduire une épaisseur de liège suffisamment importante pour être utilisée en industrie (Teixeira & Pereira 2009). La récolte du liège sur l'arbre a lieu environ tous les neuf ans. Le premier écorçage, appelé démasclage, a lieu lorsque l'âge de l'arbre avoisine les 25-30 ans. Le premier liège récolté, appelé liège vierge, a une structure, une épaisseur et une densité si irrégulière que son utilisation pour la production d'obturateur est impossible. En revanche, le liège vierge peut être utilisé dans d'autres domaines tels que l'isolation ou encore la production de semelles de chaussures. Ce n'est qu'à partir de la troisième récolte que la qualité de l'écorce peut satisfaire à la production de bouchons. Un même arbre peut ainsi produire du liège pendant plus d'un siècle et demi en quantité et qualité suffisante pour la fabrication d'obturateurs, soit environ 16 récoltes.

Un des critères d'évaluation de la qualité du liège est la présence de lenticelles qui constituent la macroporosité du matériau. Moins elles sont nombreuses en surface et plus le liège est considéré comme de bonne qualité. Sur l'arbre, les lenticelles permettent les échanges de gaz de l'extérieur vers l'intérieur de l'arbre. Leur répartition dans le liège est une information capitale pour mieux appréhender les phénomènes de transfert lors de l'utilisation du liège en œnologie. À l'heure actuelle, peu d'études se sont intéressées à la structure interne du matériau (Brunetti *et al.* 2002; Donepudi *et al.* 2010; Teti *et al.* 2011) et seulement une très récente a permis de la caractériser (Oliveira *et al.* 2015). L'un des objectifs de cette thèse sera donc d'approfondir les connaissances sur la structure interne de ce matériau.

Comme mentionné précédemment, le liège est constitué de cellules mortes dépourvues de cytoplasme ou d'autres organites contenus habituellement dans les cellules vivantes. Leur structure a été observée pour la première fois au microscope dans les années 1660 par Robert Hooke, qui a donné par la suite le nom de « cellule » à l'unité biologique de tous les êtres vivants (Hooke 1664). Gibson *et al.* (1981) ont ensuite décrit la forme de ces cellules dans les trois axes du liège : axial, radial et tangentiel (Figure I.2).

Les cellules de liège ont une forme hexagonale et sont organisées selon une structure en nid d'abeille dans le plan radial. En revanche, dans les plans axial et tangentiel, elles présentent une forme plutôt parallélépipédiques (forme de briques), avec la présence d'ondulations sur la longueur dans la direction tangentielle. Ces deux structures cellulaires étant similaires, le liège est considéré comme un matériau isotrope, c'est-à-dire possédant des propriétés physiques très proches dans ces deux directions.

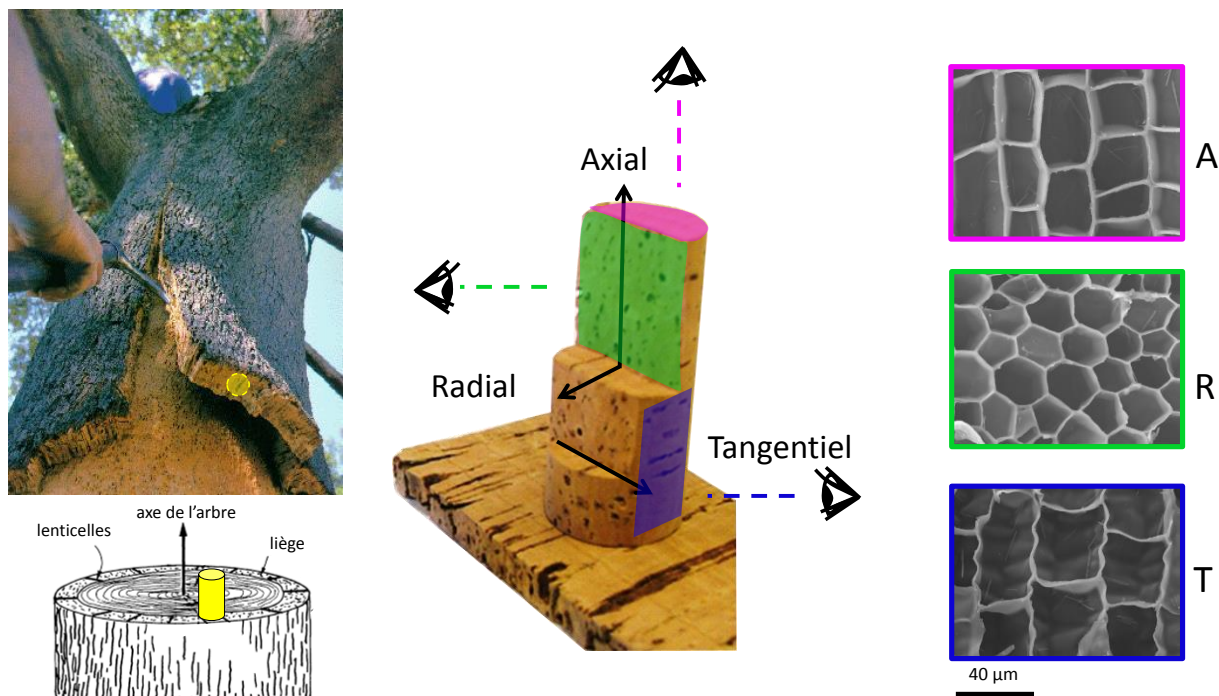


Figure I.2 : Représentation des trois axes du liège avec les observations par microscope électronique à balayage des plans cellulaires correspondants: (A) axial ; (R) radial ; (T) tangential.

La taille et la forme des cellules de liège sont très bien décrites dans la littérature (Gibson *et al.* 1981; Gibson 2005; Pereira 2007b; Gil 2009; Miranda *et al.* 2013). La Figure I.3 représente de manière schématique la structure d'une seule cellule avec ses dimensions caractéristiques ($\sim 40 \mu\text{m}$ de long pour $\sim 25 \mu\text{m}$ de large). Ces dernières peuvent varier en fonction de la saison ou encore de l'âge de l'arbre (diminution des dimensions d'un facteur 4 entre les cellules provenant d'un liège jeune et vieux).

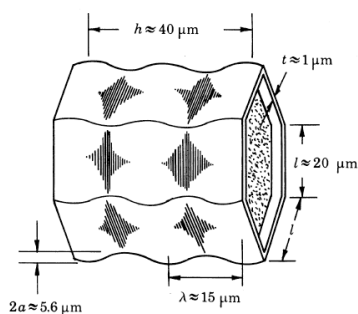


Figure I.3 : Représentation schématique d'une cellule de liège (Gibson *et al.* 1981)

La communication des cellules vivantes est assurée par le biais des plasmodesmes, petits canaux d'une centaine de nanomètres qui traversent les parois cellulaires. Lorsque les cellules meurent, comme dans le cas du liège, ces canaux sont obstrués par l'accumulation de subérine, ce qui coupe tout échange entre les cellules.

1.1.3 Composition

Le liège est un matériau alvéolaire peu dense, entre 120 et 240 kg.m⁻³ (en fonction de la qualité), qui comprend près de 80 % d'air (Silva *et al.* 2005; Pintor *et al.* 2012). Les parois cellulaires dont la densité est estimée à 1200 kg.m⁻³ (Gibson *et al.* 1981), sont principalement composées de subérine, de lignine et de cellulose, ainsi que de cires et de tanins. La quantité de ces constituants varie en fonction de nombreux paramètres tels que l'âge de l'arbre, la zone de production ou encore le climat (Pereira 1988; Conde *et al.* 1998; Bento *et al.* 2001; Pereira 2013). Néanmoins, une composition moyenne a pu être établie (Tableau I.2).

Tableau I.2 : Composition chimique du liège en pourcentage massique (Pintor *et al.* 2012)

Références	Subérine	Lignine	Polyosides (cellulose et hemicellulose)	Extractibles (cires et tannins)	Cendres (calcium, magnésium, aluminium...)
Liège vierge	38,8-45	21-27	12-28,2	10-20	0,7-5
Caldas <i>et al.</i> 1985; Silva <i>et al.</i> 2005	45	27	12	10	5
Pereira 1982	45	21	13	19	1,2
Pereira 1988	38,6	21,7	18,2	15,3	0,7
Liège de reproduction	33-62	13-26	6-26	11-15,8	0,85-3
Gil 1998a	42	21,5	16	13	-
Caldas <i>et al.</i> 1985; Silva <i>et al.</i> 2005	48	29	12	8,5	2,1
Parameswaran <i>et al.</i> 1981; Pereira 1984	33,5	26	26	13	2,5
Holloway 1972	33	13	-	24	-
Carvalho 1968	37	14,8	6	15,8	-
Pereira 1979	50	19	13	15	3
Conde <i>et al.</i> 1998	62	23	21	11	-
Jove <i>et al.</i> 2011	40	21	11	15	0,85

La répartition de ces composés dans les parois cellulaires a été décrite à plusieurs reprises dans la littérature (Gil *et al.* 1997; Bernards 2002; Silva *et al.* 2005; Graça & Santos 2007). Les parois cellulaires sont composées de plusieurs couches : la lamelle moyenne, est essentiellement composée de lignine ; la paroi primaire, très fine, riche en lignine et contenant aussi des polysides, permet de rigidifier la structure de la cellule ; la paroi secondaire, plus épaisse, est composée de subérine et de cire par couches alternées ; enfin, la paroi tertiaire est principalement constituée de polysides (Figure I.4). Cependant, l'étude de Pereira (1988) suggère que la paroi secondaire ne contient pas uniquement de la subérine et des cires, mais qu'elle inclue également de la lignine. La structure et la composition chimique des parois cellulaires du liège ne sont donc pas parfaitement établies. Même s'il semble y avoir certaines zones plus riches en lignine ou subérine, il est plus probable que les macromolécules du liège soient si intimement enchevêtrées, qu'il n'y ait pas de délimitation franche de composition entre les parois primaires, secondaire et tertiaires.

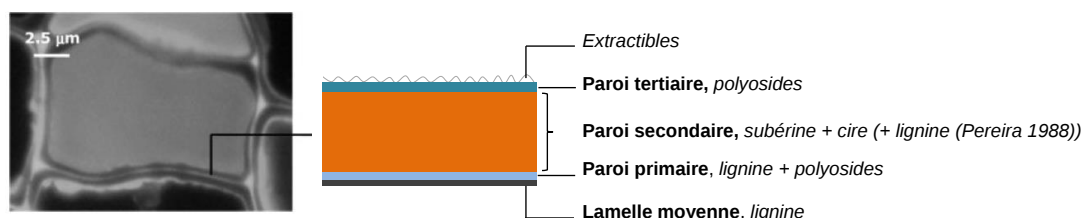


Figure I.4 : Observation au microscope à fluorescence UV d'une cellule de liège mettant en évidence la structure des parois cellulaire (modifié à partir de Graça & Santos 2007)

Le liège est principalement composé de subérine, environ 50 % en masse. Ce composé est hydrophobe et son rôle est de protéger la plante contre les agressions environnementales telles que les incendies. Même si à l'heure actuelle les monomères composant la subérine sont bien répertoriés, sa structure moléculaire très complexe reste encore mal connue, et ce malgré un nombre d'études important qui lui ont été consacrées (Cordeiro *et al.* 1998a; Lopes *et al.* 2000; Santos Bento *et al.* 2001; Bernards 2002; Silva *et al.* 2005; Graça & Santos 2007). Les différents auteurs s'accordent sur sa structure globale, à savoir, la présence de domaines poly-phénolique et poly-aliphatiques, bien qu'à l'origine le domaine poly-phénolique ait été assimilé à la lignine (Graça & Pereira 2000). La Figure I.5 présente la structure supposée de la subérine à partir des connaissances actuelle.

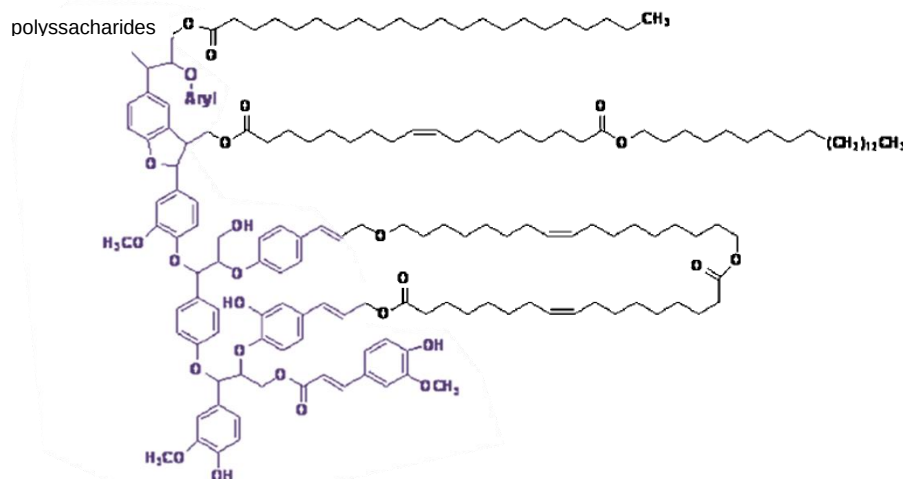
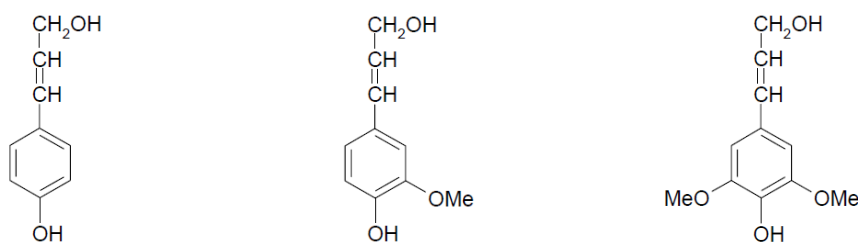


Figure 1.5 : Modèle de la structure de la subérine du liège (modifié à partir de Gil & Moiteiro 2002; Silva et al. 2005) *domaine poly-phénolique* ; *domaine poly-aliphatique*

Le deuxième composé majoritairement présent dans le liège est la lignine, environ 25 % en masse. Son rôle est d'apporter une certaine rigidité aux parois cellulaires en complément de la subérine. Tout comme la subérine, la structure de la lignine n'est toujours pas clairement établie. Cette macromolécule complexe est composée de différentes unités phénylpropanes (l'alcool p-cumarylique, l'alcool coniférylique et l'alcool sinapylique) (Figure 1.6) liées entre elles par des liaisons covalentes C-O et C-C (Montiès 1980).



Alcool p-cumarylique

Alcool coniférylique

Alcool sinapylique

Figure 1.6 : Monomères précurseurs de la lignine.

L'obstacle majeur limitant la connaissance de cette structure chimique, est la difficulté d'isoler la lignine du matériau sans pour autant la modifier, le mode d'extraction ayant toujours un impact sur la

structure de la molécule. Néanmoins, un modèle de structure proposé par Gil & Moiteiro (2002) est présenté dans la Figure I.7.

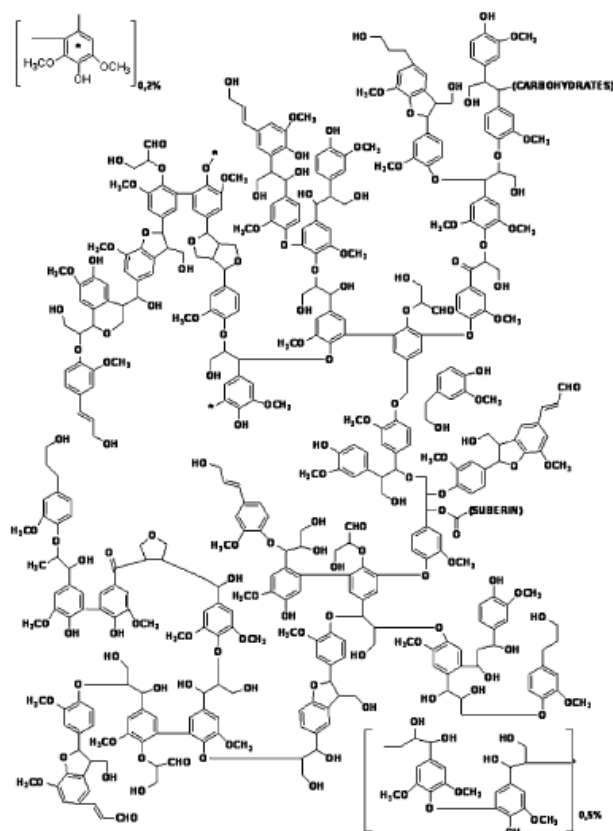


Figure I.7 : Modèle de la structure de la lignine du liège, proposé par Gil & Moiteiro (2002) (Silva et al. 2005)

Les polysides composant le liège sont principalement la cellulose (homopolymère) et l'hémicellulose (hétéropolymère). Ils représentent environ 20 % en masse de la composition chimique du liège. La cellulose, qui représente la moitié des polysides du liège, est un polymère composé d'unités de β -glucose reliées entre-elles par des liaisons β 1-4. L'hémicellulose quant à elle est constituée d'unités d'oses différentes comme l'arabinose, le xylose, le glucose ou encore le galactose. Trois types d'hémicelluloses peuvent être identifiées dans le liège : l'hémicellulose de type A et l'hémicellulose de type B (B1 et B2). Ces polymères diffèrent par le ratio de chaque ose (Asensio 1987; Asensio & Seoane 1987; Asensio 1988).

Ces trois constituants majoritaires du liège sont si intimement liés qu'on parle de matrice ligno-cellulosique pour le complexe formé de lignine et cellulose, auquel la subérine est liée via les groupements d'acides hydroxyliques et dicarboxyliques (Figure I.8).

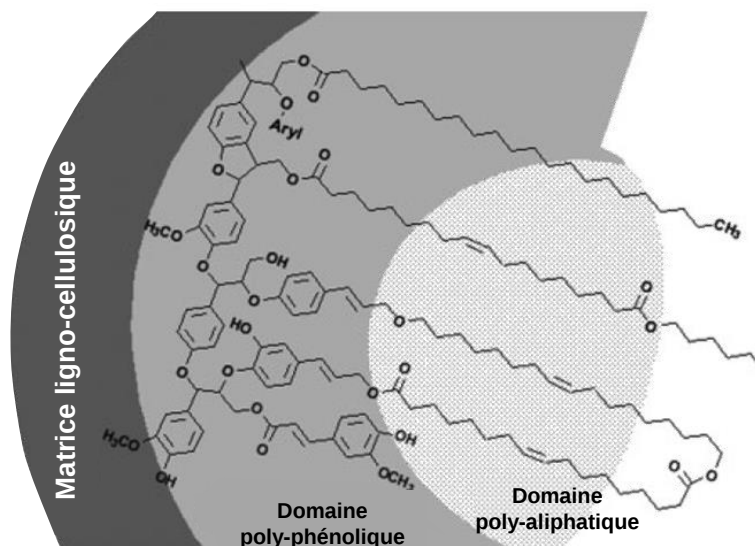


Figure I.8 : Modèle de liaison entre le complexe ligno-cellulosique et la subérine dans les parois cellulaires du liège (Silva *et al.* 2005 d'après Kolattukudy 1980)

Le liège contient également des composés extractibles, non liés chimiquement aux macromolécules constituant les parois cellulaires. Ces molécules de faibles masses moléculaires sont facilement extraites par des solvants (polaires ou apolaires) (Pena-Neira *et al.* 1999) et peuvent donc migrer dans le vin pour donner d'arômes particuliers (Varea *et al.* 2001). Ces composés phénoliques peuvent être répartis en deux familles, les cires et les tanins, en fonction de leur affinité respective pour les solvants apolaires et polaires. Des centaines de molécules différentes ont été répertoriées et celles présentes en quantité plus importante sont l'acide ellagique, l'acide protocatéchique ou encore l'acide vanillique (Tableau I.3) (Conde *et al.* 1997; Insa *et al.* 2006; Fernandes *et al.* 2011; Santos *et al.* 2013).

Tableau I.3 : Principaux extractibles retrouvés dans le liège ($\mu\text{g.g}^{-1}$ de liège sec)

Extractibles	Conde <i>et al.</i> 1997	Santos <i>et al.</i> 2013	Pena-Neira <i>et al.</i> 1999
Acide ellagique	228.4	1246.5	208
Acide protocatéchique	48.8	79.3	45.8
Acide vanillique	27.4	-	7.24
Acide gallique	18.3	736.5	155
vanilline	16.1	-	6.22
scopolétine	12.7	-	-
Acide caféique	12.1	-	23.1
coniferaldéhyde	11.2	traces	15.4
Acide ferulique	10.7	traces	32.4
Protocatéchique aldéhyde	8.1	-	6.87
aesculetine	7.5	391.6	11.1
sinapaldéhyde	4.5	-	-

À ces constituants, viennent s'ajouter des minéraux tels que le calcium, le magnésium, le cuivre, le sodium...(da Ponte-e-Sousa & Neto-Vaz 2009).

1.1.4 Utilisations

Les premières utilisations du liège remontent à l'antiquité, vers 3000 av. J-C. Durant cette période, ce matériau est employé comme flotteur pour les filets de pêche, comme semelle de chaussures ou encore comme obturateur pour boucher les amphores. Déjà le philosophe grec Théophraste (IV-III siècle av. J-C) avait remarqué la particularité du chêne liège à reformer son écorce après récolte de cette dernière (Théophraste , traduit et publié en 2010). Alors qu'au XVII^{ème} siècle le physicien Robert Hooke obtenait pour la première fois une image du liège au microscope (Hooke 1664), le moine bénédictin Dom Pierre Pérignon commençait à utiliser ce matériau comme obturateur pour les bouteilles de Champagne (Dossier de presse, 2011). Cependant, les bouteilles en verres sont coûteuses et donc peu répandues ce qui limite l'utilisation du liège comme obturateur. Il faudra

cependant attendre le développement de l'industrie du verre (fin XVII^{ème} début XVIII^{ème}) pour que son utilisation en tant qu'obturateur devienne incontournable.

Aujourd'hui le liège est présent dans les objets du quotidien et est utilisé dans des domaines d'applications très variés. En effet, il se retrouve aussi bien dans les bâtiments comme isolant acoustique ou agent anti-vibration, que dans le sport avec les balles de baby-foot ou les billes de sifflets. Plus récemment, le liège a également fait son apparition dans le monde de la mode et de la décoration intérieure. Il est également utilisé dans le domaine médical pour la fabrication de semelles orthopédiques ou de crème anti-âge, mais aussi dans la dépollution pour l'adsorption de métaux lourds ou des pesticides (Villaescusa *et al.* 2002; Chubar *et al.* 2003; Coquet *et al.* 2005; Domingues *et al.* 2005; Psareva *et al.* 2005; Pintor *et al.* 2012). Enfin, le liège peut également être employé pour la production de charbons actifs pour piéger des gaz (N_2 , CH_4 , CO_2 , C_2H_6 : $0,5 < n^a < 5 \text{ mmol.g}^{-1}$) ou bien des solvants (n-hexane ; cyclo-hexane : capacité de sorption comprises entre 0,2 et 0,6 $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ en fonction du procédé de fabrication du charbon actif) (Carvalho *et al.* 2003; Carvalho *et al.* 2004; Carvalho *et al.* 2006).

I.1.4.1 Les obturateurs en liège

I.1.4.1.1 Le marché des bouchons en liège

Malgré les utilisations diverses que le liège peut recouvrir, environ 68 % de la production est destinée à la fabrication de bouchons pour la filière viticole (Gil & Moiteiro 2002), ce qui représente près de 12 milliards d'unités produites par an (bouchons en liège naturel et alternatif). En effet, ce domaine est beaucoup plus rentable avec un prix au kg d'environ 4 € pour les bouchons, contre 0,4 € pour les autres (isolation, construction, secteur automobile...) (Courrier International, 2010). Environ 15 kg de liège sont nécessaires pour produire 1000 bouchons (Les professionnels du liège, 2011) et les prix des bouchons en liège varient d'un facteur sept, de 0,35 € à moins de 0,05 € en fonction de leur qualité (Gil & Moiteiro 2002). Cependant, le secteur des bouchons en liège génère beaucoup de déchets, 60 à 80 % de la quantité initiale. Le liège étant un matériau renouvelable, ces derniers

pourront être utilisés pour la production de liège aggloméré ou encore comme source d'énergie (Gil & Moiteiro 2002).

Les bouchons en liège représentent 69 % du marché mondial des obturateurs contre 17 % pour les synthétiques (3 milliards d'unités) et 13 % pour les capsules à vis (2,3 milliards d'unités) (Dossier de presse, 2011). D'après un récent sondage de l'Ipsos (2010), 89,3 % des français préfèrent les obturateurs en liège. Ces bouchons se déclinent sous différentes formes (Figure I.9) :

- *bouchons en liège naturels* ;
- *bouchons colmatés* : bouchons en liège naturel de moins bonne qualité qui présentent des défauts en surface. De la poudre de liège associée à de la colle sont ajoutées pour combler ces défauts ;
- *bouchons agglomérés* : obturateurs composés de particules de liège agglomérées entre elles et liées par des additifs, tels que les colles polyuréthanes ;
- *bouchons en liège traité* : bouchons constitués de poudre de liège préalablement traitée par des solvants ou du CO₂ supercritique pour éliminer les chloroanisoles responsable du goût de bouchon. Les particules de liège sont liées entre-elles par de la colle de polyuréthane. En fonction des producteurs, des microsphères de polymère peuvent également venir en compléter la structure ;
- *bouchons 1+1* : obturateurs en liège aggloméré avec aux extrémités deux rondelles de liège naturel ;
- *bouchons à tête* : bouchons en liège naturel de très haute qualité encastré dans une tête qui peut être une simple matière plastique ou faire l'objet d'une création qui personnalisera le flacon, utilisé pour le whisky, ou les liqueurs ;
- *bouchons pour vins effervescents* : composés d'un manche en liège aggloméré, auquel s'ajoute généralement deux rondelles de liège naturel.

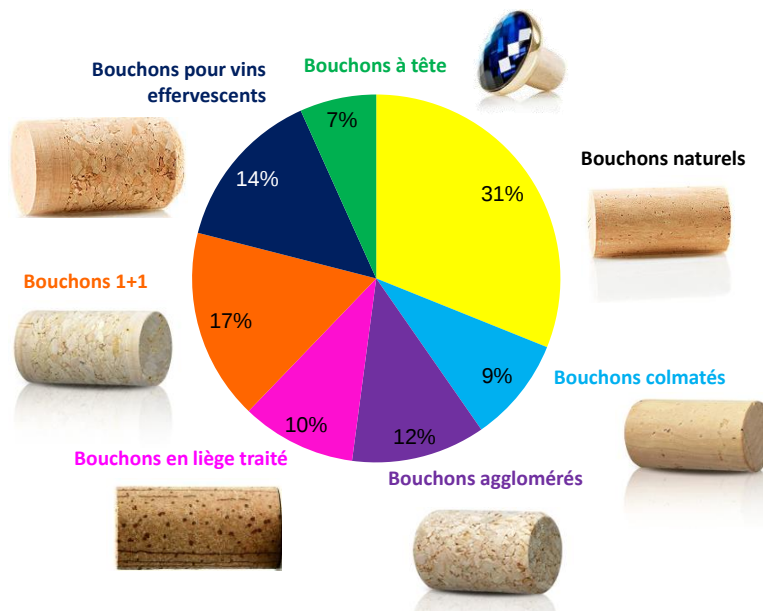


Figure 1.9 : Répartition des différents types d'obturateurs à base de liège (% en nombre d'unités vendues pour un marché global de 11,9 milliards obturateurs) (photos issues de la photothèque planète liège www.planeteliège.com)

I.1.4.1.2 Procédé de fabrication

Les étapes du procédé de fabrication des bouchons en liège naturel sont regroupées dans la Figure I.10.

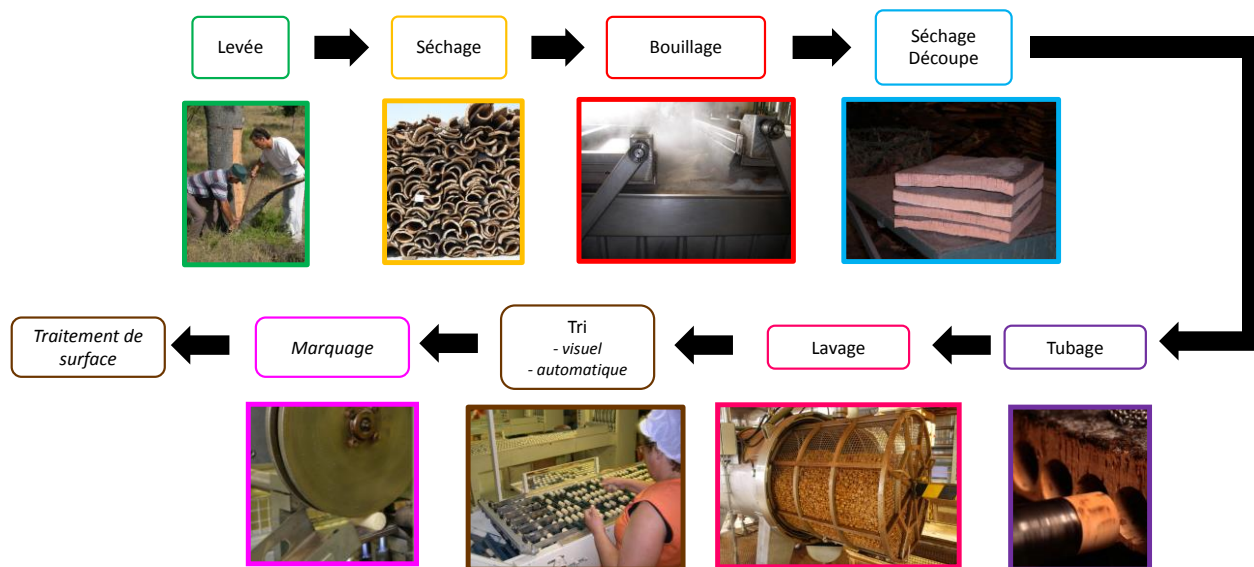


Figure 1.10 : Étapes du procédé de fabrication des bouchons en liège naturel

La première étape consiste à retirer l'écorce du chêne liège. Les planches de liège ainsi récoltées sont laissées à l'air afin de lixivier les composés hydrosolubles par les eaux de pluie. Le liège est ensuite plongé dans l'eau bouillante afin de le rendre plus facile à travailler. Lors de cette étape, le gonflement cellulaire permet d'augmenter les dimensions des cellules (Rosa *et al.* 1990) et de réduire la porosité du matériau (Cumbre *et al.* 2000). Les planches de liège sont de nouveau séchées pour atteindre une teneur en eau comprise entre 14 et 18 % puis découpées en bandes de largeur correspondant à la longueur d'un bouchon. Ces dernières sont tubées selon l'axe axial. Les bouchons formés sont ensuite rectifiés pour atteindre les bonnes dimensions puis lavés dans un tambour avec du peroxyde d'hydrogène ou de l'acide peracétique afin de réduire la population microbienne. Une étape d'application de traitement de surface (paraffine et/ou silicone), permettant notamment de faciliter le débouchage de la bouteille, peut venir compléter le procédé. Pour terminer, les bouchons sont triés en six ou sept qualités (Charte des bouchonniers liégeurs, 2006) en fonction de leurs défauts apparents en surface constituées surtout par les lenticelles. Ainsi, un liège de bonne qualité présentera un minimum de défauts. Cette classification est généralement effectuée visuellement par des opératrices, mais peut être également réalisée automatiquement par des systèmes de tri optique (Benkirane *et al.* 2001; Paniagua *et al.* 2009). Cette classification s'appuie dans les deux cas sur l'hypothèse suivante : la densité de défauts en surface reflète la densité de défauts à l'intérieur du bouchon. Pourtant, aucune étude scientifique approfondie n'a permis d'établir une telle corrélation. L'accès à la structure interne du bouchon et son éventuelle corrélation avec la densité de défauts en surface est donc un point clé pour la validation d'une telle méthode de tri.

I.2 Propriétés thermomécaniques du liège

I.2.1 Propriétés mécaniques

Lors de son utilisation dans le domaine de l'œnologie, l'obturateur en liège est comprimé dans le col d'une bouteille en verre et va demeurer ainsi jusqu'au débouchage. Au vu de cette application, une meilleure connaissance des propriétés mécaniques de ce matériau est donc fondamentale.

Les propriétés mécaniques d'un matériau sont liées à la résistance de ce dernier lorsqu'il est soumis à une force extérieure. Beaucoup d'essais de compression uniaxiale ont été réalisés sur le liège et de nombreux articles y font référence (Gibson *et al.* 1981; Pereira *et al.* 1992; Anjos *et al.* 2008; Giunchi *et al.* 2008; Anjos *et al.* 2014). Le liège est un matériau viscoélastique qui possède des propriétés mécaniques entre un solide élastique idéal et un liquide visqueux newtonien. Son comportement vis-à-vis d'une déformation en compression se rapproche de ceux observés pour les milieux alvéolaires et le bois (Gibson & Ashby 1997). La Figure I.11 représente une courbe typique contrainte-déformation pour le liège. Trois parties peuvent être distinguées : dans un premier temps, pour de faibles déformations ($< 7\%$), le liège a un comportement élastique (la déformation est proportionnelle à la contrainte et est réversible) ; cette phase est suivie d'un plateau où la contrainte varie peu jusqu'à environ 70 % de déformation, cette zone correspond à une déformation de plus en plus importante des cellules ; enfin, la contrainte augmente fortement au-delà de 70 % de déformation, et les cellules se collapsent progressivement. Cette région est appelée densification pour les mousses cellulaires. Les contraintes résultant de telles déformations sont assez élevées et voisines de celles qui sont obtenues pour le bois (Gibson & Ashby 1997). La contrainte est exprimée en MPa, force appliquée par unité de surface.

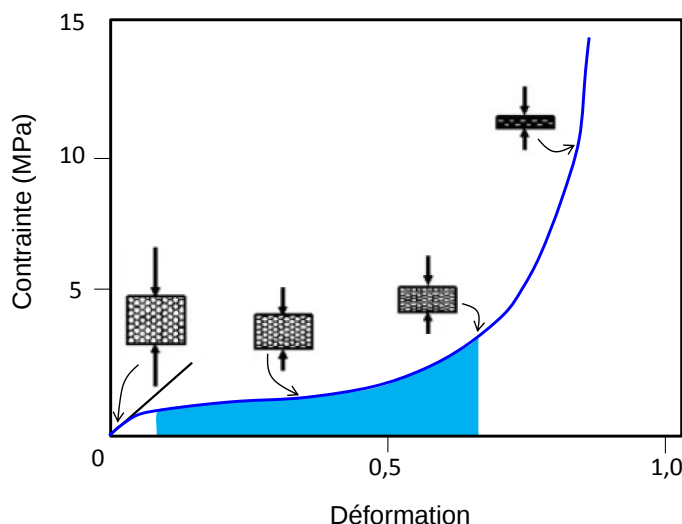


Figure I.11 : Exemple de courbe contrainte-déformation suite à une compression uni-axiale d'un échantillon de liège (d'après Gibson & Ashby 1997)

Le module de Young correspond à la pente de la courbe contrainte = $f(\text{déformation})$ dans la zone d'élasticité du matériau. Le module de Young est défini selon la loi de Hooke par l'Équation I.1.

Équation I.1 $E = \sigma/\varepsilon$

Où E représente le module de Young, σ la contrainte et ε la déformation.

Ce module correspond à la rigidité, plus il est élevé est plus le matériau est considéré comme rigide. Le liège étant un matériau anisotrope, le module de Young varie donc en fonction de la direction de compression. Cependant, en terme de structure cellulaire et d'orientation des lenticelles, les axes axial et tangentiel sont considérés comme équivalents au niveau de leurs propriétés mécaniques (Figure I.2 page 10) (Gibson *et al.* 1981; Pereira 2007a). Le Tableau I.4 regroupe les modules de Young référencés dans la littérature pour des essais en compression (réalisés dans la majorité des cas sur des cubes de liège de 20 mm d'arête).

Une certaine variabilité du module de Young est observée, 32 % et 28 % respectivement pour les sens radial et non radial, bien que l'ensemble des mesures aient toutes été effectuées dans des conditions équivalentes. En revanche, une variation au niveau des échantillonnages sont présentes. En effet, le module de Young dépend de certains paramètres tels que la densité ou encore la qualité du liège. D'autres facteurs comme l'origine géographique du liège (Oliveira *et al.* 2014), ou encore le bouillage du matériau comme prétraitement (Pereira 2007a) peuvent également jouer sur l'élasticité du matériau. Dans tous les cas, le module de Young est plus élevé dans le sens radial comparé aux autres axes du liège. Ce phénomène peut s'expliquer en partie par la structure en nid d'abeille des cellules, mais aussi par l'orientation des lenticelles (parallèle à la direction de compression) qui peuvent contribuer à renforcer la rigidité du matériau (Anjos *et al.* 2014).

Tableau I.4: Modules de Young du liège obtenus en compression uniaxiale.

Teneur en eau du liège %	Qualité/densité/calibre	Sens de compression	Module de Young MPa	Références
7	Qualité Grade 1	Radial	$17,9 \pm 2,9$	Anjos <i>et al.</i> 2008
		Axial	$16,6 \pm 1,8$	
		Tangentiel	$13,4 \pm 1,4$	
	Grade 4	Radial	$18,6 \pm 3,3$	
		Axial	$17,1 \pm 2,3$	
		Tangentiel	$11,2 \pm 1,7$	
5	-	Radial	20 ± 7	Gibson <i>et al.</i> 1981
		Tangentiel, axial	13 ± 5	
	Densité [0,11 ; 0,15]	Radial	$17,39 \pm 4,5$	
		Axial	$16,61 \pm 3,3$	
		Tangentiel	$14,39 \pm 4,8$	
6	[0,15 ; 0,19]	Radial	$22,7 \pm 5,1$	Anjos <i>et al.</i> 2014
		Axial	$16,26 \pm 2,6$	
		Tangentiel	$16,75 \pm 3,9$	
	[0,19 ; 0,25]	Radial	$26,12 \pm 4,5$	
		Axial	$18,53 \pm 18,5$	
		Tangentiel	$19,07 \pm 4,5$	
7	Calibre* Petit (10 % de défauts en surface)	Radial	$11,5 \pm 1,0$	Pereira <i>et al.</i> 1992
		Axial	$10,9 \pm 0,6$	
		Tangentiel	$8,6 \pm 0,7$	
	Moyen (11 % de défauts en surface)	Radial	$13,2 \pm 0,7$	
		Axial	$12,0 \pm 1,5$	
		Tangentiel	$9,6 \pm 1,4$	
	Grand (20 % de défauts en surface)	Radial	$9,9 \pm 0,4$	
		Axial	$9,2 \pm 0,5$	
		Tangentiel	$7,9 \pm 1,3$	
7	-	Radial	$10,4 \pm 3,0$	Oliveira <i>et al.</i> 2014
		Tangentiel, axial	$9,2 \pm 2,6$	

*: exprimé de cette manière par les auteurs

Même si la compression du liège a été amplement étudiée, d'autres travaux se sont intéressés aux propriétés mécaniques du matériaux en traction (Anjos *et al.* 2009; Anjos *et al.* 2010; Anjos *et al.* 2011) et flexion sur trois points (Fortes & Rosa 1992; Anjos *et al.* 2011). Les résultats se rapprochent

de ceux observés en compression. D'autres études ont également été menées afin d'évaluer le retour élastique du matériau ou encore la force nécessaire à l'extraction du bouchon comprimé dans le col d'une bouteille (Rosa & Fortes 1988; Silva *et al.* 2003; Mano 2007; Giunchi *et al.* 2008). L'étude de Silva *et al.* (2003) a notamment permis de mettre en évidence une décroissance linéaire du retour élastique des bouchons synthétiques en fonction du temps. Ce dernier est compris entre 95 % et 84 % pour des durées de bouchage allant de 5 et 25 mois avec une diminution de 0,428 % par mois au cours de cette période.

De nombreux tests ont donc été effectués en statique sur le liège, en revanche, très peu d'essais en dynamique ont été réalisés. Seul l'article de Mano en 2002 y fait référence. L'analyse thermomécanique dynamique (DMTA) est une technique de mesure permettant d'individualiser et de caractériser les modules visqueux et élastique d'un matériau. Contrairement aux essais statiques, une contrainte sinusoïdale à différentes fréquences est appliquée à l'échantillon (cf partie II.4.5.2 page 63). Dans son article, Mano a étudié les propriétés du liège en dynamique sur une gamme de température de -40 à 120°C pour une gamme de fréquence de contrainte allant de 0,6 à 30 Hz. Au cours des mesures en régime oscillatoire, les modules élastiques, visqueux ainsi que le module de perte (tangente δ), correspondant au rapport des deux, sont suivis. Un pic de la tangente δ est observé aux alentours de 20°C, et au vu de l'énergie d'activation qui lui est associée, 140 kJ.mol⁻¹, l'auteur attribue cette relaxation à une transition vitreuse de l'un des composés du matériau, la subérine. Cette hypothèse est néanmoins discutable étant donné qu'aucune transition vitreuse de la subérine n'a été clairement identifiée à ce jour (Cordeiro *et al.* 1998b). De plus, la gamme de température étudiée en calorimétrie différentielle à balayage (DSC), de 25°C à 100°C, sur le liège ne permet pas de confirmer cette hypothèse. Par ailleurs, l'auteur observe également un second pic de la tangente δ vers 50°C. L'hypothèse avancée pour expliquer ce phénomène est la désorption de l'eau qui jouerait un rôle d'anti-plastifiant.

Beaucoup d'hypothèses ont été émises pour interpréter le comportement mécanique du liège et davantage de résultats sont nécessaires à l'amélioration des connaissances sur ce matériau. Aussi, une partie de cette thèse sera consacrée à l'évaluation des propriétés mécaniques du liège : en

statique dans un premier temps avec notamment l'effet de la teneur en eau sur les propriétés mécaniques du matériau, inabordé à ce jour dans la littérature ; puis en dynamique en approfondissant les premiers résultats obtenus dans l'étude de Mano.

1.2.2 Propriétés thermiques

Malgré leurs importances certaines dans de nombreux domaines d'application, les propriétés physiques du liège autres que les propriétés mécaniques n'ont été que très peu étudiées. Sa structure cellulaire, comparable à celle des mousses cellulaires, lui permet ainsi d'être un bon isolant thermique. Le liège est un matériau alvéolaire contenant 80 % d'air et dont les dimensions cellulaires permettent d'éviter les phénomènes de convection. La conductivité thermique du liège est semblable à certains isolants alors que sa densité est bien plus importante (Tableau I.5).

Tableau I.5 : Densité et conductivité thermique de différents isolants dont le liège (Silva et al. 2005; Pereira 2007a)

	Densité $kg.m^{-3}$	Conductivité thermique $W.m^{-1}.K^{-1}$
Liège	120 – 240	0,040 – 0,045
Liège aggloméré expansé	100 – 120	0,035 – 0,070
Mousse de polyuréthane	20	0,025
Mousse de polystyrène	25	0,040
Laine de verre	25 – 30	0,030 – 0,045
Air	1,17 (25°C, HR = 50%)	0,025

1.3 Propriétés de sorption et réactivité du liège

Les propriétés de sorption d'un solide décrivent sa capacité à adsorber ou absorber et désorber des molécules en phase gazeuse ou liquide. L'adsorption se caractérise par un phénomène de surface. Les molécules adsorbables vont interagir avec la surface du matériau, dénommé adsorbant, pour s'y accumuler, et former la phase adsorbée dénommée adsorbat. Deux mécanismes d'adsorption peuvent alors avoir lieu : la physisorption, phénomène réversible, qui met en jeu des interactions de faible énergie ($< 100 \text{ kJ.mol}^{-1}$), de type Van der Waals ou électrostatiques, avec des sites d'adsorption spécifiques ou non ; la chimisorption, phénomène irréversible caractérisé par la formation de liaisons

covalentes entre l'adsorbat et l'adsorbant. Ces liaisons, plus énergétiques que pour la physisorption (entre 100 et 400 kJ.mol⁻¹), s'effectuent avec des sites spécifiques et leur cinétique de formation est généralement plus lente. L'absorption est un phénomène au cours duquel, les molécules d'adsorbat ne vont pas uniquement rester en surface, mais vont pénétrer au sein de la structure du solide. Comme en adsorption, des liaisons de faibles ou de fortes énergies peuvent être mises en jeu entre le matériau et les molécules gazeuses. Enfin, la désorption est la libération des adsorbables sorbées par le solide.

Cette partie sera consacrée aux capacités de sorption du liège en fonction de son utilisation : comme obturateur avec les molécules gazeuses présentes dans le vin ou bien comme dépolluant avec la sorption de métaux lourds ou d'autres polluants.

1.3.1 Sorption de composés présents dans le vin

Le vin est majoritairement composé d'eau (75-90 % masse/volume) et d'éthanol (8,5-17 % masse/volume) auxquels s'ajoutent du glycérol (0,5-1,2 % masse/volume), des composés volatils (0,16-0,52 % masse/volume), des acides organiques (0,082-0,36 % masse/volume), des composés phénoliques (0,04-0,4 % masse/volume), des polyosides (0,05-0,15 % masse/volume) et du dioxyde de carbone (0,02-0,07 % masse/volume, pour les vins tranquilles) (Ribéreau-Gayon *et al.* 2004). Le dioxyde de soufre (SO₂) est quant à lui ajouté au vin au pressurage, en cours d'élevage ou à la mise en bouteille dans le but de le préserver de l'oxydation à des concentrations ne devant pas excéder 150 mg.L⁻¹ et 200 mg.L⁻¹ pour les vins rouges (pour des teneurs en sucres < ou > à 5 g.L⁻¹ respectivement) et 250 mg.L⁻¹ pour les vins blancs et rosés (pour des teneurs en sucres < ou > à 5 g.L⁻¹ respectivement) (Institut français de la vigne et du vin, 2007).

À ce jour, très peu d'études concernant les capacités de sorption du liège vis-à-vis de ces molécules sont référencées dans la littérature. On peut citer une étude sur l'adsorption de composés phénoliques en phase liquide dans le liège (Karbowski *et al.* 2010a) et seulement trois autres sur la sorption de l'eau en phase gazeuse dans le liège entre 1990 et 2009 (Adrados & Haro 1994; Gil & Cortiço 1998b; Abdulla *et al.* 2009). Bien que ces travaux fussent les premiers dans ce domaine, ils

n'en demeuraient pas moins incomplets. Le constat était le même pour les autres molécules gazeuses comme l'éthanol ou encore le SO_2 , où aucun article n'était référencé dans la littérature. Il a fallu attendre les études de Lequin *et al.* (2009, 2010, 2011 et 2013) pour acquérir une compréhension plus approfondie des phénomènes de sorption dans le liège pour l'eau, l'éthanol et le dioxyde de soufre.

I.3.1.1 Sorption de composés purs : l'eau, l'éthanol, le dioxyde de soufre

La Figure I.12 constitue un récapitulatif des propriétés de sorption (capacités et enthalpies de sorption) du liège brut vis-à-vis de l'eau, de l'éthanol et du dioxyde de soufre (Lequin *et al.* 2009).

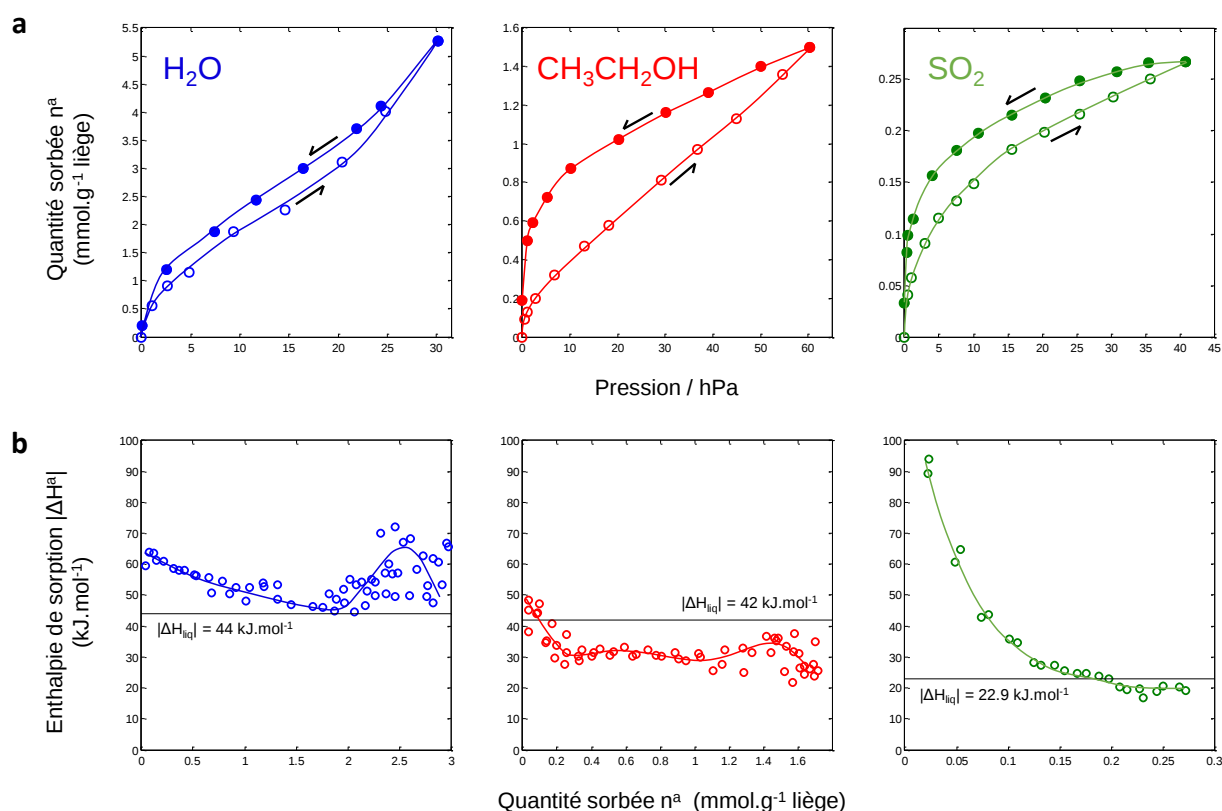


Figure I.12 : Isothermes de sorption-désorption (a) et enthalpies de sorption (b) de l'eau, de l'éthanol et du SO_2 sur de la poudre de liège à 25°C (Lequin *et al.* 2009; Lequin *et al.* 2010; Lequin *et al.* 2013).

- L'eau : l'allure de l'isotherme de sorption de l'eau par le liège est de type II selon la classification IUPAC (Sing *et al.* 1985). Ce type d'isotherme caractérise l'adsorption de molécules sur des solides non poreux ou macroporeux (diamètre de pore $> 50 \text{ nm}$). La quantité d' H_2O

maximale sorbée est de $5,2 \text{ mmol.g}^{-1}$ pour une humidité relative proche de la saturation, ce qui représente environ 10 % en masse du matériau. Cette quantité sorbée est relativement élevée pour un matériau hydrophobe. Par ailleurs, l'isotherme présente une hystérèse qui traduit un phénomène de gonflement du matériau. L'enthalpie de sorption à faible remplissage est peu élevée ($< 70 \text{ kJ.mol}^{-1}$) ce qui est associé un phénomène de sorption par un mécanisme de physisorption. Après une diminution de l'enthalpie de sorption entre 0 et $1,8 \text{ mmol.g}^{-1}$ de liège, cette dernière augmente jusqu'à $2,5 \text{ mmol.g}^{-1}$. La première partie de la courbe rend compte des phénomènes d'interaction entre l'eau et le liège alors que la seconde partie reflète les interactions adsorbat/adsorbat. Un mécanisme de sorption de l'eau sur le liège a ainsi pu être déterminé : les molécules d'eau s'adsorbent d'abord à la surface du liège sur les sites hydrophiles, qui sont probablement des groupements hydroxyles ou méthoxyles ; l'adsorption d'eau se poursuit ensuite par la formation de clusters autour de ces sites hydrophiles ; puis, à plus forte pression, l'eau s'absorbe par condensation capillaire entre les fibres de polymères du liège ce qui conduit au gonflement du matériau.

- L'éthanol : l'isotherme de sorption de l'éthanol sur la poudre de liège présente également une allure de type II avec une forte hystérèse, traduisant un gonflement important du matériau. La pente de l'isotherme est assez faible ce qui caractérise une faible affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant. La quantité d'éthanol sorbée sur le liège est non négligeable et représente $1,5 \text{ mmol.g}^{-1}$ pour une pression de 60 hPa d'éthanol, soit 7 % en masse. Cependant, la non réversibilité de cette isotherme traduit un phénomène de chimisorption entre l'éthanol et le liège. La courbe représentant les enthalpies de sorption peut être séparée en trois parties : la première partie ($0 < n^a < 0,25 \text{ mmol.g}^{-1}$) avec des enthalpies d'adsorption allant de 50 à 30 kJ.mol^{-1} correspondrait à la chimisorption de l'éthanol sur le liège ; pour la seconde partie ($0,25 < n^a < 1,2 \text{ mmol.g}^{-1}$) les enthalpies d'adsorption sont constantes de l'ordre de 31 kJ.mol^{-1} et seraient attribuées à un phénomène de physisorption de l'éthanol ; enfin la troisième partie ($n^a > 1,2 \text{ mmol.g}^{-1}$) révèle une augmentation des interactions éthanol/éthanol au sein de la phase adsorbée.

- Le dioxyde de soufre : la quantité de SO₂ sorbée sur le liège est très faible, 0,27 mmol.g⁻¹ soit 1,7 % en masse pour une pression de 40 hPa (la pression partielle de SO₂ dans l'espace de tête d'une bouteille de vin étant de 5 hPa pour une concentration de 400 mg.L⁻¹). De plus, l'isotherme de sorption dont la désorption n'est pas complète, présente une hystérèse. Au vue de la très faible quantité de SO₂ sorbée, l'effet du gonflement est dans ce cas négligeable. La présence de l'hystérèse serait plutôt due à de la chimisorption, ce qui est en accord avec la non réversibilité de l'isotherme. De plus, les valeurs élevées d'enthalpies de sorption ($|\Delta H^a| > 80 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour $n^a < 0,05 \text{ mmol.g}^{-1}$) sont des éléments supplémentaires qui renforcent cette hypothèse. Tout d'abord, une faible quantité de SO₂ interagit via des liaisons covalentes avec le liège, puis le phénomène de sorption se poursuit par un mécanisme de physisorption ($|\Delta H^a| < 30 \text{ kJ.mol}^{-1}$).

Ces trois études ont permis de mieux comprendre les mécanismes de sorption des composés majoritaires du vin sur le liège (eau, éthanol) ainsi que du dioxyde de soufre, antioxydant exogène ajouté lors du procédé de vinification. Ces travaux ont également montrés que les très faibles quantités de SO₂ sorbées sur le liège ne permettaient pas d'expliquer la diminution de sa concentration dans le vin au cours du vieillissement.

La sorption du SO₂ sur le liège contenant de l'eau et de l'éthanol a également été étudié dans les études de Lequin *et al.* (2011; 2013).

I.3.1.2 Co-sorption de mélange : SO_2 /eau, SO_2 /éthanol

La Figure I.13 regroupe les isothermes de sorption du SO_2 sur de la poudre de liège contenant de l'eau ou de l'éthanol.

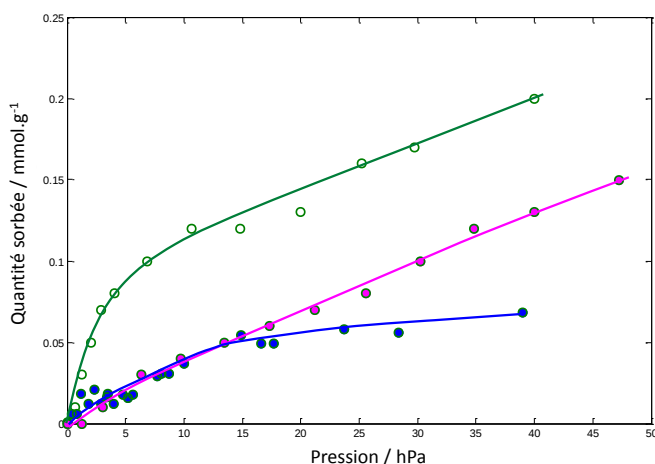


Figure I.13 : Isothermes de sorption du SO_2 à 298 K sur des plaques de liège sec $\circ$ contenant de l'eau $\bullet$ ($4,8 \text{ mmol.g}^{-1}$ soit 8,6 % m/m) ou de l'éthanol $\bullet$ ($0,5 \text{ mmol.g}^{-1}$ soit 2,3 % m/m) (Lequin et al. 2011; Lequin et al. 2013)

Dans les deux cas, la quantité de SO_2 sorbée diminue lorsque que le liège a été préalablement hydraté ou mis en présence avec de l'éthanol. La sorption de SO_2 est diminuée d'un facteur trois dans le cas du liège hydraté et d'un facteur 1,5 pour l'éthanol, pour une pression de SO_2 de 40 hPa. Il y a donc une sorption compétitive entre le dioxyde de soufre, l'eau et de l'éthanol. Les enthalpies d'adsorption correspondantes ont permis d'établir plus clairement les mécanismes de sorption de ces composés :

- $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{O}$: dans un premier temps, le processus de co-sorption est en faveur du SO_2 qui interagit via des interactions de plus fortes énergies (chimisorption) qu'avec l'eau. Lorsque tous les sites de chimisorption sont occupés par le dioxyde de soufre, la sélectivité bascule en faveur de l'eau qui est physisorbée (Figure I.14);
- $\text{SO}_2/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$: l'éthanol se fixe en priorité sur des sites d'adsorption spécifiques par chimisorption. Les données de calorimétrie révèlent que les enthalpies d'adsorption du SO_2

en présence d'éthanol sont faibles ($< 40 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Le SO_2 n'interagit plus avec le liège par des liaisons covalentes car les sites de chimisorption sont déjà occupés par l'éthanol, mais uniquement avec des liaisons de faibles énergies, sur des sites de physisorption.

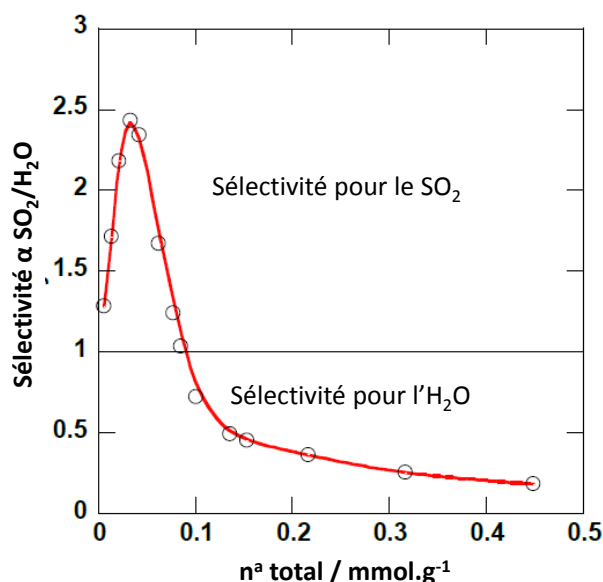


Figure I.14 : Sélectivité de sorption du dioxyde de soufre et de l'eau à 25°C sur de la poudre de liège (Lequin *et al.* 2011).

Les résultats de ces études ont permis de mieux appréhender les interactions entre l'obturateur en liège brut et les composés majoritaires du vin. Dans ces études sur le matériau brut, le lavage ainsi que les traitements de surface (paraffine, silicone...) des bouchons n'ont pas été pris en compte. Cependant, la majorité des obturateurs présentent ces traitements ce qui pourraient très certainement modifier les propriétés de sorption.

1.3.2 Sorption d'autres composés

La poudre de liège est également utilisée dans le domaine de la biosorption. La biosorption utilise de la biomasse morte, abondante dans la nature, provenant des déchets de l'agriculture ou de l'industrie et peu coûteux, pour capter les polluants par sorption (Pintor *et al.* 2012). La poudre de liège fait donc partie des candidats pour ce genre d'application, et de nombreuses études se sont intéressées à cette utilisation du liège.

La biosorption en phase liquide de métaux lourds est une alternative intéressante pour traiter les eaux usées contenant ces composés en faibles quantités lorsque les méthodes de précipitation chimique ou d'osmose inverse s'avèrent inefficaces. Deux phénomènes de sorption peuvent avoir lieu : la physisorption, rapide, entre l'adsorbat et l'adsorbant ; la chimisorption, plus lente, où les métaux lourds vont interagir via des liaisons covalentes avec l'adsorbant (Pintor *et al.* 2012).

L'adsorption de nombreux métaux lourds par le liège a été étudiée : cuivre (Villaescusa *et al.* 2002; Chubar *et al.* 2003; Hanzlik *et al.* 2004), zinc (Chubar *et al.* 2003), nickel (Villaescusa *et al.* 2002; Chubar *et al.* 2003), plomb (Lopez-Mesas *et al.* 2011), cadmium (Hanzlik *et al.* 2004; Lopez-Mesas *et al.* 2011), uranium (Psareva *et al.* 2005), chrome (Machado *et al.* 2002; Fiol *et al.* 2003), argent (Hanzlik *et al.* 2004). Le Tableau I.6 regroupe les capacités de sorption du liège vis-à-vis de ces métaux.

Tableau I.6 : Capacité de sorption de métaux lourds par de la poudre de liège ayant subi ou non des traitements chimiques (d'après Pintor *et al.* 2012)

Métaux	Granulométrie de la poudre de liège mm	pH optimal	Température °C	m ^a mg.g ⁻¹	Références
Cu(II)	0,05 – 0,1	5	25	20	Chubar <i>et al.</i> 2003
	0,425 – 0,85	6 – 7	25	2,96	Villaescusa <i>et al.</i> 2002
Zn(II)	0,05 – 0,1	5	25	25	Chubar <i>et al.</i> 2003
Ni(II)	0,05 – 0,1	5	25	10	Chubar <i>et al.</i> 2003
	0,425 – 0,85	6 – 7	25	4,10	Villaescusa <i>et al.</i> 2002
Cr(III)	0,200 – 0,355	4	22	6,3	Machado <i>et al.</i> 2002
Cr(VI)	1,0 – 1,5	2,0 – 4,7	25	17,0	Fiol <i>et al.</i> 2003
Pb(II)	1 – 2	3 – 3,5	–	5,3	Mota <i>et al.</i> 2006
	0,5 – 1	5	25	13,6	Lopez-Mesas <i>et al.</i> 2011
Cd(II)	0,5 – 1	5	25	2,4	Lopez-Mesas <i>et al.</i> 2011

Le pH ainsi que la taille des particules de liège ont un impact significatif sur les capacités de sorption, ce qui permet d'expliquer les différences obtenues d'une étude à l'autre. Les capacités d'adsorption du liège pour ces métaux lourds se rapprochent de celles de certaines argiles (Sen Gupta & Bhattacharyya 2012) et zéolites (Ok *et al.* 2007).

De nombreux autres composés tels que la bifenthrine ($\log P^1 = 7,30$), présente dans les pesticides, le paracétamol ($\log P = 1,08$) ou encore certains hydrocarbures (phénanthrène : $\log P = 8,02$; fluorène : $\log P = 4,16$; acénaphène : $\log P = 4,16...$) peuvent également être sorbés par le liège. Ces molécules hydrophobes peuvent interagir par des liaisons de faibles énergies avec le liège via les cycles aromatiques de la lignine ou de la subérine, principaux constituants de ce matériau (Pintor *et al.* 2012).

Enfin, concernant la sorption et la migration de trichloranisoles (molécule responsable du goût de bouchon) dans le liège, seules les études de Barker *et al.* (2001) et de Lopes *et al.* (2011) s'y sont intéressées. D'après les résultats obtenus, la sorption de cette famille de molécules est possible sur le liège mais les quantités sorbées restent faibles, de l'ordre de la centaine de nanogrammes par bouchon (dans les conditions expérimentales de ces études).

I.4 Propriétés barrière des obturateurs en liège

Les phénomènes de transfert de matière au travers des polymères ont été largement étudiés et constituent un domaine bien décrit dans la littérature (Crank 1975; Klopffer & Flaconnèche 2001; Dury-Brun *et al.* 2007; Stern & Fried 2007; Cussler 2009). De manière générale, le transfert de matière dans un solide comprend cinq étapes successives (Figure I.15) : la diffusion des molécules gazeuses aux abords de la couche limite ; l'adsorption de ces molécules sur le solide ; la diffusion au travers du solide ; la désorption des molécules gazeuses puis la diffusion dans la couche limite de l'autre côté du solide. Dans la majorité des cas, la formation de couche limite n'est pas observée dans le cas des gaz et ne constitue donc pas une étape limitante au transfert de matière (Klopffer & Flaconnèche 2001).

¹ Le $\log P$ permet de caractériser le caractère hydrophile ou hydrophobe d'une molécule. Ce dernier représente le logarithme du rapport des concentrations de l'espèce étudiée dans l'octanol et dans l'eau : $\log P = \log (C_{oct}/C_{eau})$. Un $\log P$ positif et élevé reflète l'hydrophobicité de la molécule.

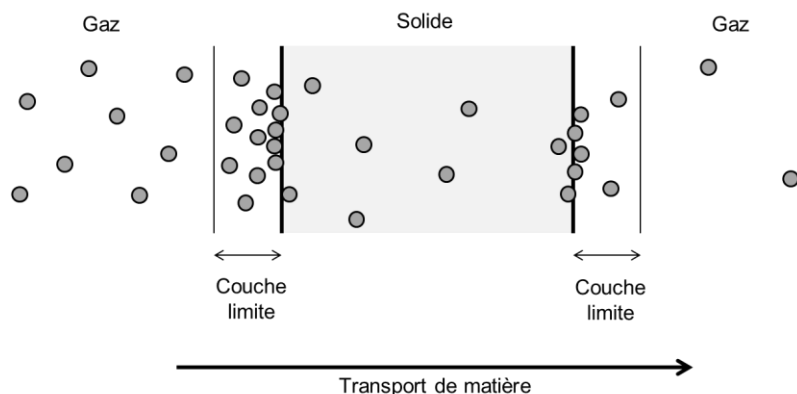


Figure I.15 : Mécanisme de transport de gaz dans des solides.

Alors que les phénomènes d'adsorption et désorption physiques sont généralement très rapides, la diffusion du gaz dans le solide constitue quant à elle l'étape limitante au transfert de matière.

I.4.1 Mécanismes de transfert de matière dans les solides

Dans les matériaux poreux comme le liège (si l'on se réfère aux lenticelles), les transferts de gaz peuvent s'effectuer selon deux modes : par convection (libre ou forcée) dans les macros et mésopores qui constituent les lenticelles et les plasmodesmes (si ces derniers ne sont pas obstrués) qui est décrite par les lois de Darcy et de Knudsen selon la taille des pores ; par diffusion moléculaire au travers des parois cellulaires obéissant aux lois de Fick.

La loi de Darcy s'applique lorsque le diamètre du pore est beaucoup plus important que le libre parcours moyen de la molécule (Figure I.16). Dans ce cas, les molécules interagissent majoritairement entre elles et peu avec les parois du pore. Le débit volumique du fluide circulant dans le pore peut être déterminé par l'équation suivante :

Équation I.2

$$Q = \frac{z}{\eta} \frac{\Delta p}{e} A$$

où Q représente le débit volumique du fluide ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), Δp la différence de pression de part et d'autre du solide d'épaisseur e (m) et de surface A (m^2), η la viscosité dynamique du fluide ($\text{Pa} \cdot \text{s}$), z le coefficient de proportionnalité relatif à la résistance du milieu à l'écoulement. En faisant intervenir la

masse volumique ρ (kg.m^{-3}) du fluide, le flux massique J ($\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) peut être alors calculé selon l'Équation I.3 :

Équation I.3

$$J = -\frac{z}{\eta} \rho \frac{\Delta p}{e} = -P_D \nabla p$$

En notant P_D la perméabilité ($\text{kg.m}^{-1}.\text{Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}$), $P_D = \frac{z}{\eta} \rho$.

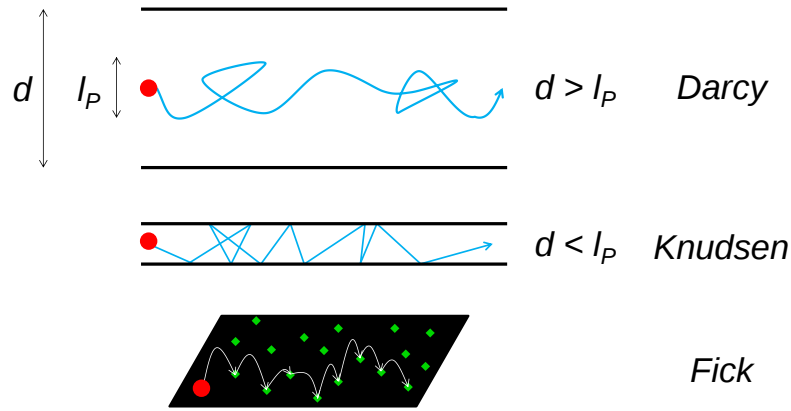


Figure I.16 : Mécanismes de transport de matière dans un matériau poreux; (a) convection libre, Darcy; (b) convection forcée, Knudsen ; (c) diffusion de surface, Fick ; d : diamètre du pore et l_p : libre parcours moyen de la molécule (modifié d'après Krishna & Wesselingh 1997)

Dans le régime de Knudsen, le libre parcours moyen de la molécule qui circule est plus important que le diamètre du pore. Les molécules entrent donc en collision avec les parois lors de leur transport (Figure I.16). Le flux massique circulant dans ce pore peut être déterminé d'après l'Équation I.4 (Crank 1975):

Équation I.4

$$J = -\frac{d}{3} \sqrt{\frac{8M}{\pi RT}} \frac{\Delta p}{e} = -P_K \nabla p$$

avec d le diamètre du pore (m), M la masse molaire du gaz (g.mol^{-1}), R la constante des gaz parfait ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), T la température (K).

La perméabilité définie selon Knudsen est notée $P_K = \frac{d}{3} \sqrt{\frac{8M}{\pi RT}}$ en $\text{kg.m}^{-1}.\text{Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

Enfin, la loi de Fick s'applique lorsque le diamètre du pore est proche du diamètre moléculaire. Les molécules « rampent » alors par sauts successifs d'un site d'adsorption à l'autre à la surface du pore (Figure I.16). Dans ce cas, le flux de matière diffusante est proportionnel au gradient de concentration du gaz dans le matériau. En régime stationnaire, lorsque le profil de concentration en adsorbat le long du matériau est linéaire, la première loi de Fick peut s'écrire :

Équation I.5
$$J = -D_F M \nabla C = -P_F \nabla p$$

où D_F représente le coefficient de diffusion du gaz ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) et C la concentration de gaz ($\text{kg}.\text{m}^{-3}$) et P_F la perméabilité selon Fick ($\text{kg}.\text{m}^{-1}.\text{Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}$), $P_F = \frac{D_F M}{RT} \Psi$ avec Ψ un facteur de concentration correspondant au rapport entre la concentration en adsorbat et la concentration en gaz.

En régime transitoire, avant que le régime stationnaire ne s'installe, c'est la seconde loi de Fick définie par l'Équation I.6 qui s'applique :

Équation I.6
$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_F \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

Dans une étude précédente, Lequin *et al.* (2012) ont déterminé un coefficient de diffusion de l'oxygène dans le liège par méthode manométrique (cf. partie II.4.4 page 59), en supposant un régime Fickien comme étape limitante au transfert de gaz. Après avoir validé par résolution numérique par différences finies de la deuxième loi de Fick que le régime stationnaire est atteint très rapidement, une solution analytique plus simple, dérivée de la première loi de Fick, a été proposée (Équation I.7).

Équation I.7
$$\ln \frac{p_i}{p_t} = \alpha D_F t \text{ avec } \alpha = \frac{S \Psi}{eV} \text{ et } \Psi = \frac{C_a}{C_g}$$

où p_i et p_t représentent les pressions initiale et à l'instant t , S la surface de l'échantillon en contact avec le gaz (m^2), e l'épaisseur de l'échantillon (m) et V le volume du compartiment contenant le gaz (m^3). Le facteur Ψ est déterminé expérimentalement par l'isotherme d'adsorption du gaz étudié, avec C_a la concentration de gaz adsorbée et C_g la concentration en phase gazeuse.

Ainsi le coefficient de diffusion correspond au coefficient directeur de la droite $\ln \frac{p_i}{p_t} = f(t)$ (Figure I.17).

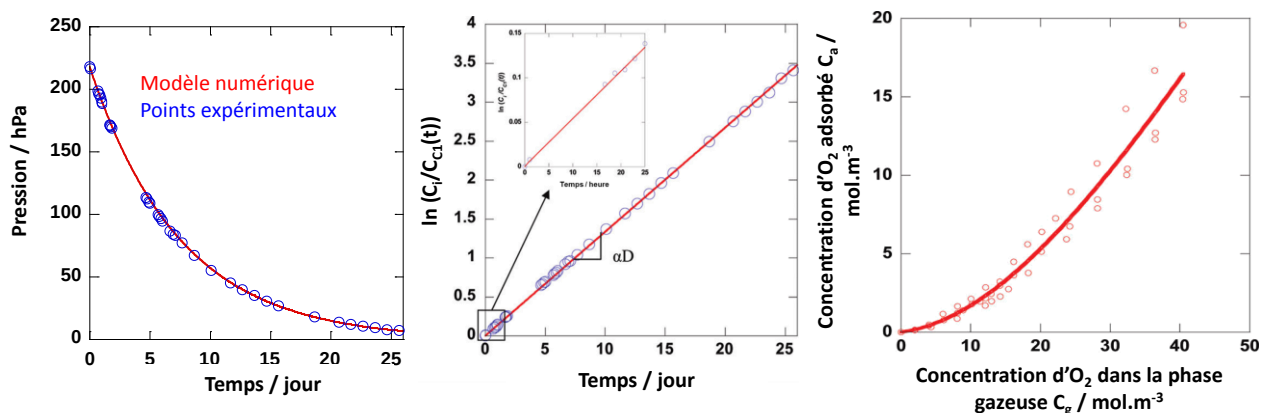


Figure I.17 : Détermination du coefficient de diffusion D à partir d'une mesure de perméabilité par manométrie. (A) : suivi de la pression dans le compartiment C_1 en fonction du temps ; (B) : calcul du coefficient de diffusion D par résolution de la première loi de Fick ; (C) : isotherme de sorption de l'oxygène sur le liège à 25°C.

Le Tableau I.7 résume les grandeurs utilisées pour définir les phénomènes de transfert de matière dans le liège.

Le liège est un matériau hétérogène qui présente de larges pores, les lenticelles (entre 200 μm et 1 mm de diamètre), des espaces vides formés par les cellules du liège (environ 50 μm de longueur) et des parois cellulaires plus denses d'1 μm d'épaisseur constituées de polymères (subérine, lignine, cellulose, hémicellulose...) enchevêtrés, entre lesquelles subsistent des espaces vides de taille nanométrique. Aussi les trois modes de transport obéissant aux lois de Darcy, Knudsen et Fick interviennent lors du transfert de gaz dans le liège. Cependant l'étape limitante à ce transfert n'est pas encore clairement identifiée. En effet, dans leurs travaux, Faria *et al.* (2011) et Brazinha *et al.* (2013) font l'hypothèse que l'étape limitante au transfert de gaz est le transport de l'oxygène via les plasmodesmes selon la loi de Knudsen. En revanche, Lequin *et al.* (2012) et Liger-Belair & Villaume (2011) soutiennent que l'étape limitante est le transfert des molécules au travers des parois cellulaires selon un mécanisme Fickien. En l'absence de consensus, la détermination de cette étape

limitante constitue donc un point essentiel à l'amélioration des connaissances sur les transferts de matière dans le liège. C'est pourquoi une partie importante de ce travail de thèse est dédiée au mécanisme de transfert de l'oxygène dans le liège.

Tableau I.7 : Grandeurs utilisées pour décrire les phénomènes de transfert de matière dans le liège

Grandeurs	Équations	Unités
Perméabilité	$P = -\frac{J}{\nabla p}$	kg.m ⁻¹ .Pa ⁻¹ .s ⁻¹
Darcy	$P_D = \frac{z}{\eta} \rho$	η : viscosité dynamique du fluide (Pa.s) z : coefficient de proportionnalité relatif à la résistance du milieu à l'écoulement ρ : masse volumique (kg.m ⁻³)
Knudsen	$P_K = \frac{d}{3} \sqrt{\frac{8M}{\pi RT}}$	d : diamètre du pore (m) M : masse molaire du gaz (g.mol ⁻¹) R : constante des gaz parfaits (8,314 J.mol ⁻¹ .K ⁻¹) T : la température (K).
Fick	$P_F = \frac{D_F M \Psi}{RT}$	D_F : coefficient de diffusion (m ² .s ⁻¹) M : masse molaire du gaz (g.mol ⁻¹) Ψ : facteur de concentration R : constante des gaz parfaits (8,314 J.mol ⁻¹ .K ⁻¹) T : la température (K).
Coefficient de diffusion	$D_F = \frac{eV}{S\Psi t} \ln \frac{p_i}{p_t}$	p_i : pression initiale p_t : pression à l'instant t S : surface de l'échantillon (m ²) e : épaisseur de l'échantillon (m) V : volume de gaz (m ³)

I.4.2 Techniques de mesures

Depuis une quinzaine d'années, les études consacrées aux propriétés barrière du liège vis-à-vis de l'oxygène sont de plus en plus nombreuses. C'est en 1998 avec l'étude de Sanchez et Aracil (1998) que les premières valeurs de perméabilités sont données. Depuis, plusieurs méthodes de mesures ont été développées, et à l'heure actuelle, cinq sont référencées (Tableau I.8 page 41) :

- **Méthode coulométrique** (Silva *et al.* 2003; Godden *et al.* 2005) : les conditions expérimentales sont fixées par la norme ASTM F1307-14 (2014). La mesure est réalisée à 23°C avec une humidité relative de 0 % et une différence de pression d'oxygène de 0-1000 hPa ou 0-212 hPa. Pour une mesure de perméabilité d'oxygène au travers d'un bouchon en liège, celui-ci peut être inséré dans le col d'une bouteille. Ce dernier est ensuite collé sur un support métallique connecté à l'appareil de mesure qui comprend deux compartiments séparés par l'échantillon. Le premier contient de l'oxygène tandis que l'autre est balayé par un gaz vecteur, l'azote. L'oxygène qui passe au travers de l'échantillon est ainsi transporté jusqu'au détecteur coulométrique. Une réaction d'oxydo-réduction a lieu au niveau du couple anode/cathode et la quantité d'électricité nécessaire à réduire l'oxygène est proportionnelle au transfert. Dans ce cas, le résultat prendra non seulement en compte le transfert de matière au travers du liège comprimé, mais aussi celui qui a lieu à l'interface entre le verre et le liège ;
- **Méthode colorimétrique** : C'est une méthode non destructive et peu coûteuse qui a été mise au point par Lopes *et al.* en 2005 et qui permet de se rapprocher des conditions réelles de conservation des bouteilles. Cette technique de mesure repose sur le changement de couleur d'un indicateur coloré, le carmin d'indigo. À l'état réduit, la solution est de couleur jaune alors qu'à l'état oxydé elle devient indigo. Les essais doivent impérativement être réalisés dans des bouteilles en verre incolore. Les bouteilles contenant la solution de carmin d'indigo réduite sont bouchées et ainsi, à partir d'une simple mesure de couleur (colorimètre), la quantité d'oxygène ayant traversé le système obturateur/col peut être estimée. Récemment, Brotto *et al.* (2010) ont apporté des modifications à cette méthode afin de réduire la durée d'expérimentation et de mettre ainsi en évidence la variabilité entre les obturateurs ;

- **Dosage du SO₂ libre** (Keenan *et al.* 1999) : le transfert d'oxygène au travers de l'obturateur est estimé par la perte de SO₂ dans le vin. Cependant, les valeurs de perméabilité se trouvent surestimées car la diminution de la teneur en SO₂ dans le vin n'est pas uniquement liée à la présence d'oxygène, mais peut provenir de différents schémas réactionnels (interaction avec des aldéhydes, des quinones ou encore des composés phénoliques tels que l'éthanal ou l'acide pyruvique) (Boulton *et al.* 1996) ;
- **Chimi-luminescence** (Sciacchitano 2009; Vidal *et al.* 2010) : cette méthode non destructive a été utilisée par la société Nomatic®. Elle permet de mesurer l'oxygène gazeux dans l'espace de tête et l'oxygène dissous dans le vin grâce à un système luminescent. Une pastille contenant un luminophore sensible à l'oxygène est placée dans la bouteille au niveau de l'espace de tête (oxygène gazeux) et au milieu (oxygène dissous) avant remplissage. Lors de la mesure, une fibre optique vient exciter le luminophore. L'intensité lumineuse traduit la quantité d'oxygène présente.

Ces quatre premières méthodes de mesures requièrent des temps d'expérimentations assez long, entre 2 et 24 mois, et leur utilisation est donc peu adaptée à des mesures de perméabilité de routine.

- **Méthode manométrique** (Sanchez & Aracil 1998; Rabiote *et al.* 1999; Lequin *et al.* 2012) : le montage est constitué de deux compartiments séparés par l'échantillon. Le principe de cette méthode est basé sur le suivi de l'augmentation ou de la diminution de pression dans l'un de des deux compartiments. Dans le premier cas, une pression d'oxygène est tout d'abord introduite dans un compartiment (1000 hPa), alors que l'autre est initialement sous vide (statique). L'augmentation de la pression dans cette dernière traduit donc les transferts de matière de la première vers la deuxième partie du système via l'échantillon (Sanchez & Aracil 1998; Rabiote *et al.* 1999). Une autre possibilité, permettant de réduire considérablement le temps d'analyse, est de maintenir le second compartiment sous vide dynamique. Dans ce cas-là, la diminution de la pression dans la première partie du montage est suivie (Lequin *et al.* 2012). De plus, dans cette étude, les auteurs ont montré qu'en mesurant la perméabilité à l'oxygène d'une tranche de liège de 3 mm d'épaisseur, une extrapolation à un bouchon entier de 48 mm était possible. Le temps

nécessaire à la mesure de la perméabilité à l'O₂ d'un échantillon est de 48 h (24 h de dégazage préalable et 24 h de mesure). Les résultats de perméabilité sont déterminés à partir de la première loi de Fick en régime stationnaire (d'après le modèle proposé page 37). Un autre avantage de cette méthode est la liberté de la forme de l'échantillon. En effet, ce système permet d'étudier le liège comprimé ou non, dans un col de bouteille ou non. Ainsi, les effets de la compression ou encore de l'interface verre/obturateur peuvent être appréhendés séparément.

Tableau I.8 : Méthodes de mesure de la perméabilité à l'oxygène au travers d'obturateurs

Méthodes de mesure					
	Coulométrie Silva <i>et al.</i> 2003	Colorimétrie Lopes <i>et al.</i> 2005	Dosage du SO₂ Keenan <i>et al.</i> 1999	Chimi-luminescence Vidal <i>et al.</i> 2010	Manométrie Sanchez & Aracil 1998; Rabiou <i>et al.</i> 1999; Faria <i>et al.</i> 2011; Lequin <i>et al.</i> 2012
<i>Compression du bouchon</i>	Oui			Non	
<i>Phase analysée</i>	Gaz	Solution aqueuse de carmin d'indigo	Vin	Eau ultra-pure	Gaz
<i>Durée de l'expérimentation</i>	-	De 2 à 24 mois	22 mois	2 mois	Quelques jours
<i>Dimensions du bouchon</i>	Bouchon entier				Bouchon découpé (quelques millimètres d'épaisseur)
<i>Humidité relative (%)</i>	Ambiante (~50)	65	-	Ambiante (~50)	0
<i>Avantages</i>	Normaliser pour les emballages	Méthode peu coûteuse	Mesure en conditions réelles	Dosage de l'oxygène dans l'espace de tête ou dans le vin	Temps d'expérimentation court
<i>Inconvénients</i>	Temps d'expérimentation long		Surestimation du transfert d'O ₂	Coût élevé	Méthode destructive

Les méthodes de mesures de la perméabilité à l'oxygène des obturateurs sont donc variées. Certaines utilisent de l'oxygène pur alors que d'autres de l'air, associant ou non l'interface verre/obturateur, ne contrôlant pas toujours l'humidité relative et le gradient de pression. Il semble donc important de bien comprendre le rôle de chaque paramètre indépendamment, afin de voir

l'influence de chacun sur les propriétés barrières du liège à l'oxygène. L'un des objectifs de ce travail de thèse est donc d'étudier l'effet de chaque paramètre (compression, hydratation, interface verre/liège) sur la perméabilité à l'oxygène du liège.

1.4.3 Perméabilité aux gaz du liège

Plusieurs études se sont intéressées à la perméabilité à l'oxygène des obturateurs en liège dans les conditions de pressions d'un vin tranquille : pression atmosphérique d'un côté de l'obturateur avec une pression partielle d'oxygène de 220 hPa, et considérée comme proche de 0 hPa de l'autre (dans le cas des vins effervescents les pressions totale et partielle d'oxygène reste inchangée, mais la pression totale dans l'espace de tête de la bouteille est d'environ 6 bars à 12°C (Liger-Belair & Villaume 2011)).

Cependant, les résultats sont exprimés dans des grandeurs et des unités très différentes : coefficient de diffusion ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$), perméabilité ($\text{kg}.\text{m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$), vitesse de transfert ($\text{mL d'O}_2.\text{jour}^{-1}$)... Afin de comparer ces études, les données du Tableau I.9 sont exprimées en vitesse de transmission de l'oxygène (OTR : Oxygen Transmission Rate) en mg d'O_2 par bouchon et par an, en indiquant également la différence de pression d'oxygène utilisée, la température, l'humidité relative, la compression et la méthode utilisée.

Les vitesses de transmission de l'oxygène au travers du liège sont très variables en fonction des études. L'hétérogénéité du liège n'est pas le seul facteur responsable de ces différences. En effet, le nombre important de méthodes de mesures mais aussi les conditions expérimentales dans lesquelles elles ont été réalisées (température, gradient de pression, humidité relative, forme de l'échantillon...) sont à prendre en compte. De plus, un autre paramètre bien souvent négligé entre également en compte : la réactivité du liège vis-à-vis de l'oxygène. Malgré son importance vraisemblable, cet aspect n'a pas encore été étudié. La compréhension de la réactivité des gaz vis-à-vis du liège permettrait d'améliorer les connaissances dans le domaine du transfert des molécules gazeuses.

Tableau I.9 : Vitesse de transmission de l'oxygène (OTR) au travers du liège ($\text{mg d'O}_2\text{.bouchon}^{-1}\text{.an}^{-1}$) en fonction de la méthode de mesure utilisée (d'après Karbowiak et al. 2010)

OTR $\text{mg O}_2\text{.bouchon}^{-1}\text{.an}^{-1}$	Δp O_2 hPa	Temps	Méthodes de mesure	T $^{\circ}\text{C}$	HR %	Compression	Grade/qualité	Ref**
40,67 à 43,28	-	-	coulométrique	23	amb*	-	-	1
2,19 ($\pm 1,46$) à 4,56 ($\pm 2,74$)	0 – 210	Entre 2 et 12 mois	colorimétrique	20	65	dans le goulot	meilleure qualité	2
0,05 à 1,41	0 – 210	Entre 2 et 24 mois	colorimétrique	20	65	dans le goulot	meilleure qualité	3
0,87	0 – 210	Plus de 22 mois	perte de SO ₂	13 à 31	-	dans le goulot	-	4
9,33 (0,05 à 64)	-	36 mois après bouchage	coulométrique	-	-	-	-	5
19.0 (3,2 – 125,8)	0 – 220	24 h	manométrique	25	0	non	grade 0	6
40.3 à 30 220	0 – 1000	8 h	manométrique	25	0	niveau de compression d'un goulot	-	10
180 à 121 000	0 – 1000	-	manométrique	25	0	niveau de compression d'un goulot	-	11
129	0 – 210	24 h	manométrique	23	0	non	-	12

- : non précisé par l'auteur ; *amb : ambiante ; **Références : 1 = Silva *et al.* 2003 ; 2 = Lopes *et al.* 2005 ; 3 = Lopes *et al.* 2006 ; 4 = Keenan *et al.* 1999 ; 5 = Godden *et al.* 2005 ; 6 = Lequin *et al.* 2012 ; 10 = Rabiote *et al.* 1999 ; 11 = Sanchez & Aracil 1998 ; 12 = Brazinha *et al.* 2013

I.4.4 Comparaison avec les autres obturateurs

Pour pallier à l'hétérogénéité des bouchons en liège mais également pour réduire les « goûts de bouchon » dus aux trichloroanisoles, de nouveaux obturateurs ont fait leur apparition sur le marché depuis une quinzaine d'années. De nombreuses études se sont intéressées aux propriétés barrière de ces nouveaux obturateurs (Tableau I.10).

Malgré la variabilité de certains résultats, la tendance suivante se dégage. Les capsules à vis semblent être moins perméables à l'oxygène que les autres types d'obturateurs, avec des OTR inférieurs à 0,61 mg d'O_2 par capsule et par an. Viennent ensuite les bouchons techniques et les couronnes avec des vitesses de transfert légèrement supérieures. Les bouchons en liège se situent dans une gamme de perméabilité intermédiaire alors que les obturateurs synthétiques possèdent les valeurs les plus importantes d'OTR proches de 10 mg d'O_2 par bouchon et par an.

Les capsules à vis sont de plus en plus nombreuses sur les marchés Australien et Néo-Zélandais pour lesquels elles représentent 60 et 90 % des obturateurs (Bembaron 2008). Bien que très peu perméables à l'oxygène, elles pourraient difficilement être utilisées pour les vins de garde qui ont besoin d'un certain apport en oxygène pour évoluer (Singleton *et al.* 1979; Ribéreau-Gayon *et al.* 1983). En effet, si l'apport en oxygène n'est pas assez important, des arômes indésirables tels que les goûts de réduction peuvent se développer (Godden *et al.* 2001; Skouroumounis *et al.* 2005). À contrario, les obturateurs synthétiques présentent des perméabilités relativement importantes. Ainsi, des phénomènes d'oxydations peuvent dans ce cas apparaître et altérer prématurément les propriétés organoleptiques du vin (Mas *et al.* 2002; Chatonnet & Labadie 2003; Karbowiak *et al.* 2010). Dans le cas des vins de garde, le bouchage liège reste le mode d'obturation le plus utilisé. Cependant, l'utilisation des obturateurs dits « techniques » tend à se développer, notamment parce que les risques d'apparition de « goût de bouchon » sont plus limités.

Tableau I.10 : Vitesse de transmission de l'oxygène pour différents obturateurs
(en mg d'O₂.bouchon⁻¹.an⁻¹) (d'après Karbowiak et al. 2010)

Type d'obturateur	OTR mg O ₂ .bouchon ⁻¹ .an ⁻¹	Différence de pO ₂ %	Temps	Méthodes de mesures	T °C	HR %	Références *
Technique « Altec »	0,52 (0,37 à 0,68)	-	36 mois après bouchage	coulométrique	-	-	5
Technique « Altec »	0,48	0 - 100	-	manométrique	25	0	9
Technique « aggloméré »	0,09 (± 0,18)	0 - 21	Entre 2 et 12 mois	colorimétrique	20	65	2
Technique « Neutrocork »	0,91 (± 0,18)	0 - 21	Entre 2 et 12 mois	colorimétrique	20	65	2
Technique « Twin top »	0,18 (± 0,09)	0 - 21	Entre 2 et 12 mois	colorimétrique	20	65	2
Technique « aggloméré »	0,05 à 0,47	0 - 21	Entre 2 et 24 mois	colorimétrique	20	65	3
Synthétique « Supremcorq »	13,69 (± 3,10)	0 - 21	Entre 2 et 12 mois	colorimétrique	20	65	2
Synthétique « Supremcorq »	5,94 à 6,36	0 - 21	Entre 2 et 24 mois	colorimétrique	20	65	3
Synthétique « Nomacorc »	7,76 (± 2,28)	0 - 21	Entre 2 et 12 mois	colorimétrique	20	65	2
Synthétique « Nomacorc »	4,07 à 4,69	0 - 21	Entre 2 et 24 mois	colorimétrique	20	65	3
Synthétique (sans diaphragme)	15,64 à 19,81	-	-	coulométrique	23	amb**	1
Synthétique (avec double diaphragme)	7,82 à 8,86	-	-	coulométrique	23	amb**	1
Capsule à vis « ROTE »	0,61	0 - 21	Plus de 22 mois	Perte de SO ₂	13 à 31	-	4
Capsule à vis « ROTE »	0,26 (0,10 à 0,42)	-	36 mois après bouchage	coulométrique	-	-	5
Capsule à vis « Saran tin » « Saranex »	0,73 ± 0,2 3,03 ± 0,6	0 - 21		Chimi- luminescence	20	amb**	13
Couronne (Champagne)	1,20 à 2,19	-	-	-	-	-	7
Couronne (Champagne)	0,31 à 0,99	0 - 21	-	coulométrique	-	-	8
Couronne (Champagne)	1,51 à 4,69	0 - 100	-	coulométrique	-	-	8

*Références : 1 = Silva et al. 2003 ; 2 = Lopes et al. 2005 ; 3 = Lopes et al. 2006 ; 4 = Keenan et al. 1999 ; 5 = Godden et al. 2005 ; 6 = Lequin et al. 2012 ; 7 = Vasserot et al. 2001 ; 8 = Valade et al. 2007 ; 9 = Rabirot et al. 1999 ; 13 = Vidal et al. 2010.
amb** : ambiante ; - : données non précisées par les auteurs.

Malgré un intérêt grandissant dans l'étude du domaine du liège, ce matériau reste encore peu caractérisé. En effet, sa structure interne et notamment la répartition de sa macroporosité est inconnue. Cette donnée apparaît cependant essentielle en vue de mieux caractériser ce matériau. Alors que les propriétés mécaniques en compression ont été très étudiées sur du liège conservé en conditions ambiantes ($T \sim 25^{\circ}\text{C}$, pour une humidité relative proche de 50 %), aucune étude ne rapporte l'effet de certains paramètres environnementaux tels que la teneur en eau ou en éthanol. Le même constat peut également être fait pour les autres types d'obturateurs présents à l'heure actuelle sur le marché (bouchons en liège aggloméré, bouchons techniques et synthétiques). Au regard de la perméabilité à l'oxygène du liège, plusieurs méthodes de mesures ont été développées pour mieux caractériser les propriétés barrière de ce matériau. En revanche, aucune étude n'a permis d'identifier clairement les mécanismes de transfert de gaz ainsi que l'effet de la compression du bouchon ou encore le rôle de l'interface entre le verre et le liège. D'autres paramètres tels que le lavage du liège (au peroxyde par exemple) ou encore les traitements de surface appliqués n'ont également pas été pris en compte.

Afin d'améliorer les connaissances de ce matériau et de ses propriétés en lien avec son usage dans le domaine de l'œnologie, le présent travail de thèse propose tout d'abord d'appréhender la structure interne du matériau par des techniques non invasives permettant ainsi de visualiser la macroporosité du liège sur un bouchon entier. Ensuite, les propriétés mécaniques du liège, mais aussi celles d'autres obturateurs, seront évaluées en fonction de la teneur en eau du matériau. Enfin, les propriétés barrière à l'oxygène du liège seront également mesurées. Dans un premier temps sur du liège brut non comprimé pour déterminer l'étape limitante au transfert, puis dans un second temps, sur du liège brut comprimé en prenant ou non en compte l'interface verre/liège.

DEUXIÈME PARTIE :

MATÉRIELS ET MÉTHODES

II.1 Les bouchons

II.1.1 Les bouchons en liège

Les bouchons en liège utilisés dans cette étude, sont issus du chêne liège *Quercus suber L*, de la zone de production de Mora au Portugal. Ce liège (grade 0 ou 4), est dit brut car il n'a subi ni lavage ni traitement de surface (paraffine ou silicone). Les bouchons ont été fournis par la société Trescases (Le Boulou, France) et leurs dimensions caractéristiques sont de 48 mm de longueur pour 24 mm de diamètre.

Les bouchons ont été utilisés sous différentes formes dans le cadre de cette étude :

–Des **disques** de liège de 3 mm d'épaisseur ont été découpés à sec (Figure II.1), perpendiculairement au sens axial du liège, à l'aide d'une machine de découpe Mecatome T201 munie de disques en résine de 180 mm de diamètre et 0,5 mm d'épaisseur (Presi S.A, France). La vitesse de rotation du disque était fixée à 3000 tours.min⁻¹ avec une vitesse d'avancement de 6 mm.min⁻¹, afin d'éviter que le matériau ne s'échauffe.



Figure II.1 : Disque de liège de 3 mm d'épaisseur et de 24 mm de diamètre.

–Des **cubes** de liège, d'environ 15 mm d'arête, ont été découpés à partir des bouchons, en utilisant le même équipement que pour les disques de liège (Figure II.2).



Figure II.2 : Cube de liège d'environ 15 mm de côté

–Des **plaques** de liège de différentes épaisseurs (entre 1 et 3 mm) ont également été utilisées (Figure II.3). Les découpes ont été réalisées perpendiculairement aux axes radial et tangentiel.



Figure II.3 : Plaques de liège de 1 mm de côté (A : sens radial, B : sens tangentiel)

– De la **poudre** de liège a été obtenue en râpant manuellement les bouchons de liège. La poudre est ensuite tamisée sur une plaque vibrante pendant une nuit à l’aide d’un tamis de 400 μm . La poudre de liège ainsi récupérée a une taille de particules $\leq 400 \mu\text{m}$.

– Le **bouchon entier comprimé dans un goulot de bouteille en verre** a été utilisé pour certaines mesures de perméabilité. Le diamètre du bouchon, initialement de 24 mm, est réduit à 18.5 mm. Le bouchage a été réalisé au centre technique du Bureau Interprofessionnel des Vins de Bourgogne (BIVB) à l’aide d’une boucheuse industrielle à quatre mors (marque GAI). Le goulot en verre, contenant le bouchon, a ensuite été découpé avec une scie circulaire munie d’un disque diamant.

II.1.2 Les autres types d’obturateurs

Au cours de cette étude, différents obturateurs ont été utilisés : des bouchons pour vins effervescents (LA2R), des bouchons techniques et synthétiques.

– Les **bouchons LA2R** (Liège Aggloméré 2 Rondelles) sont composés d’une partie agglomérée, appelé le manche, et de deux disques de liège (tubées dans la direction radiale). Le manche contient des granulés de liège, de 2 à 8 mm, ainsi que de la colle polyuréthane pour lier les agglomérats ;

– Les **bouchons techniques** étudiés, sont produits à partir de poudre de liège préalablement traitée au CO_2 supercritique, afin d’extraire les molécules responsables du goût de bouchon dans les vins, les bromo et trichloroanisoles. Cette poudre de liège est ensuite associée à des microsphères ainsi qu’à une colle polyuréthane pour former le bouchon. Un traitement de surface avec un mélange de silicone et de paraffine est ensuite appliqué ;

– Les **bouchons synthétiques** en polyéthylène sont fabriqués à partir de matière lignocellulosique provenant de canne à sucre. Après une étape de fermentation permettant de transformer le glucose en éthanol, ce dernier est déshydraté afin de d’obtenir de l’éthylène. La polymérisation de ce composé conduit à la formation de polyéthylène.

–

Les dimensions caractéristiques de ces bouchons sont regroupées dans le Tableau II.1.

Tableau II.1 : Caractéristiques des bouchons techniques, synthétiques et LA2R.

	Technique	Synthétique	LA2R
			
Diamètre (mm)	24,2	23,5	33
Longueur (mm)	44	44	38

Ces différents bouchons ont été découpés, selon la méthode décrite dans la partie II.1.1 (page 49) sous forme de cubes, disques et planchettes.

II.2 Les molécules adsorbables

Au cours de cette étude, la diffusion et la sorption de différents composés ont été étudiées. Les caractéristiques de ces molécules sont regroupées dans le Tableau II.2. L'eau distillée utilisée pour la réalisation d'un point froid a préalablement été dégazée. Les niveaux de pureté des bouteilles d'oxygène et de dioxyde de carbone sont respectivement de 99,995 et 99,99999 %. L'oxygène contient moins de 3 ppm d'eau.

Tableau II.2 : Principales caractéristiques physico-chimiques à 25°C des espèces étudiées (Breck 1974; Weast 1976)

	Eau	Oxygène	Dioxyde de carbone
Masse molaire / g.mol ⁻¹	18	32	44
Masse volumique / g.cm ⁻³	0,9971	0,0013	0,2387
Pression de vapeur saturante / hPa	31,66	-	6,43.10 ⁴
Diamètre cinétique de Lennard-Jonnes / nm	0,264	0,346	0,330
Longueur (selon Pauling) / nm	0,39	0,39	0,51
Largeur (selon Pauling) / nm	0,32	0,28	0,37

II.3 Les produits chimiques

Les origines commerciales des produits chimiques utilisés pour la préparation des solutions salines saturées (contrôle de l'humidité relative des échantillons), sont regroupées dans le Tableau II.3.

Tableau II.3 : Liste des produits chimiques utilisés avec leurs fournisseurs et leurs puretés

Produit chimique	Formule	Fournisseur	Pureté
Pentoxyde de phosphore	P ₂ O ₅	Sigma aldrich	≥ 99 %
Chlorure de lithium	LiCl	Sigma aldrich	≥ 99 %
Acétate de potassium	KC ₂ H ₃ O ₂	VWR	≥ 99,99 %
Chlorure de magnésium	MgCl ₂ , 6 H ₂ O	Sigma aldrich	≥ 99,99 %
Carbonate de potassium	K ₂ CO ₃	Merck	≥ 99 %
Nitrate de magnésium	Mg(NO ₃) ₂	Sigma aldrich	99 %
Iodure de potassium	KI	Sigma aldrich	≥ 99,5 %
Bromure de potassium	KBr	Sigma aldrich	≥ 99,5 %
Sulfate de potassium	K ₂ SO ₄	Sigma aldrich	≥ 99 %

II.4 Techniques expérimentales

II.4.1 Microscopie électronique à balayage

Cette technique a été utilisée afin de déterminer la morphologie, la taille, ainsi que l'organisation des cellules du liège. Avant d'être observés, les échantillons ont été préalablement recouverts d'une couche de carbone de 15-20 nm d'épaisseur. Ces observations ont été effectuées à l'aide d'un microscope électronique à balayage Jeol JSM 7600F (15 kV). Lors d'une observation au microscope électronique à balayage (MEB), l'échantillon carboné est balayé par un faisceau d'électrons accélérés. Ces derniers vont interagir avec le matériau et émettre ainsi différents types de signaux. Les électrons secondaire de plus faibles énergies sont détectés et convertis afin d'obtenir une image de l'échantillon.

II.4.2 Calorimétrie différentielle à balayage

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC : Differential scanning calorimetry), est une technique d'analyse thermique qui compare les différences d'échanges de chaleurs entre une cellule échantillon et une cellule de référence quand un balayage en température est réalisé. Cette méthode d'analyse permet de mettre en évidence les transitions de phases d'un matériau lors d'une variation de température.

Les mesures de DSC ont été réalisées à l'aide d'un calorimètre différentiel à balayage Q20 (TA Instruments, France). La gamme de température étudiée varie de -80 à 100°C avec une rampe de température de 10°C.min⁻¹. L'échantillon est placé dans une capsule en aluminium scellée pouvant contenir environ 5 mg de liège, tandis qu'une capsule vide est utilisée comme référence. Deux cycles de balayage de température sont effectués : le premier pour effacer l'histoire thermique du matériau, le second pour mettre en évidence les transitions de phases.

II.4.3 Thermogravimétrie

La thermogravimétrie est une technique de mesure permettant de suivre la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps au cours du phénomène de sorption ou de désorption sous température et pression de vapeur contrôlées. Deux types de d'appareillages ont été utilisés en fonction de la gamme de pression à étudier. Une balance de type Mc Bain (McBain & Bakr 1926) a été

employée pour des pressions inférieures à la pression atmosphérique, tandis qu'une balance à suspension magnétique (Rubotherm Gmb, Allemagne) a permis de déterminer les isothermes de sorption pour de plus hautes pressions, jusqu'à 45 bars dans le cas du CO₂.

II.4.3.1 Balance Mc Bain

La balance Mc Bain utilisée dans cette étude a été conçue et mise au point au laboratoire. La Figure II.4 représente les différentes parties de cette balance :

–1 : Un tube en verre à double paroi, thermostatée à 50°C, à laquelle est fixé un ressort hélicoïdal en quartz. L'échantillon de liège est directement suspendu à l'extrémité de ce ressort ;

–2 : Une enceinte thermostatée à 25°C par circulation d'eau pour maintenir l'échantillon à température constante. La température de l'échantillon est mesurée à l'aide d'un thermocouple placé à proximité de celui-ci ;

–3 : Une réserve d'eau liquide en équilibre avec sa vapeur permettant d'imposer dans l'enceinte une pression de vapeur saturante ;

–4 : Deux capteurs de pression à membrane Baratron MKS, permettant de couvrir les gammes de pressions allant de 10⁻⁵ à 10 hPa et de 10 à 1000 hPa ;

–5 : Un groupe de pompage à vide (Edwards, Werk Lauda, Allemagne) composé d'une pompe primaire sèche à spirale, permettant d'atteindre un vide à 10⁻² hPa, et d'une pompe turbomoléculaire poussant le vide à 10⁻⁵ hPa ;

–6 : Un système optique composé d'une source lumineuse, d'un cache à fentes solidaire du ressort, d'un miroir et d'une cellule photoélectrique reliée à un enregistreur Photodyne™ permettant de suivre les variations d'élongation du ressort proportionnelle à la prise ou la perte de masse de l'échantillon.

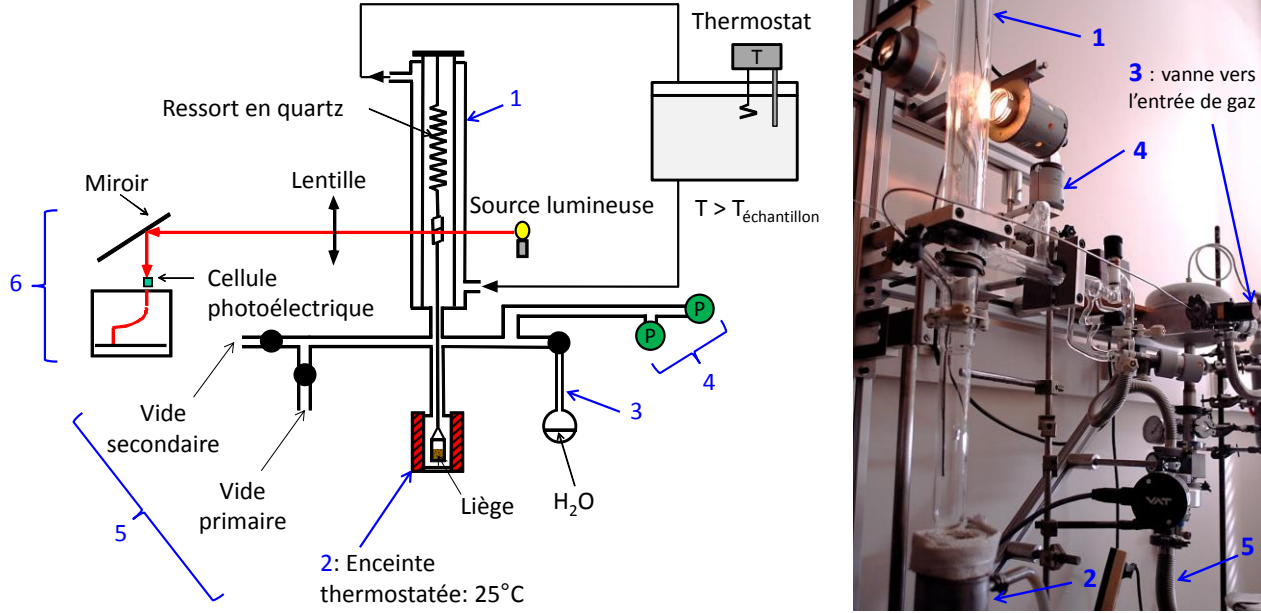


Figure II.4 : Représentation schématisée et photographie d'une thermobalance Mc Bain

Dans cette étude, la balance Mc Bain a été utilisée en mode isotherme à 25°C. Des plaques de différents types d'obturateurs dont la masse était comprise entre 30 et 60 mg ont été étudiées. Avant de débuter la mesure d'adsorption, les échantillons sont dégazés sous vide dynamique secondaire (10^{-5} hPa) à 25°C jusqu'à atteindre l'équilibre de masse. Cette étape permet d'éliminer les gaz adsorbés à température ambiante, notamment l'eau.

En mode isotherme, l'échantillon est maintenu à 25°C et est exposé à différentes pressions de gaz. L'échantillon subit une variation de masse, due à l'adsorption ou la désorption de la molécule adsorbable, jusqu'à l'obtention d'un équilibre caractérisé par un palier de masse. Une fois l'équilibre atteint, le prochain palier de pression est appliqué. La gamme de pression étudiée pour l'eau varie de 10^{-5} hPa à environ 28 hPa, la pression de vapeur saturante de l'eau à 25°C étant 31,66 hPa. L'erreur de mesure sur la variation de masse de la thermobalance est de l'ordre de 0,01 mg soit moins de 0,02 % de la masse de l'échantillon.

La quantité de matière adsorbée ou désorbée, exprimé en mol.g^{-1} de liège sec, est calculée d'après la relation suivante :

$$\text{Equation II.1} \quad n^a = \frac{\Delta l \rho + k(T_f - T_i) \rho + A \rho (p_f - p_i)}{m} \times \frac{1}{M}$$

Avec :

n^a : la quantité de matière adsorbées (mol.g^{-1}) ;

Δl : l'élongation du ressort (cm) ;

ρ : la constante de raideur du ressort (mg.cm^{-1}) ;

k : la constante d'élongation du ressort en fonction de la température ($\text{cm.}^\circ\text{C}^{-1}$) ;

T_f : la température d'activation ($^\circ\text{C}$) ;

T_i : la température de l'échantillon ($^\circ\text{C}$) ;

m : la masse de l'échantillon activé (g) ;

A : la correction de poussée d'Archimède (cm.Pa^{-1})

p_i : la pression à l'équilibre (Pa) ;

p_f : la pression à l'activation (Pa)

M : la masse molaire de l'adsorbat (g.mol^{-1}).

II.4.3.2 Balance à suspension magnétique

Les balances à suspension magnétique permettent de déterminer la masse des échantillons au cours du phénomène de sorption/désorption, sans que l'environnement de ce dernier soit en contact avec le système de mesure. Ces balances peuvent, par exemple, être utilisées pour des expérimentations en milieu corrosif. Le schéma de l'appareil est présenté dans la Figure II.5.

Cette balance est composée des parties suivantes :

- 1 : Une tête de balance Sartorius, solidaire d'un électro-aimant, permettant de mesurer la masse de l'échantillon au cours du temps ;
- 2 : Un mobile relié à un aimant permettant de soulever la nacelle contenant l'échantillon ;
- 3 : Un cylindre métallique de volume connu permettant de faire les mesures de densité du gaz environnant l'échantillon ;
- 4 : Une nacelle contenant l'échantillon (entre 50 et 100 mg) ;
- 5 : Un système de régulation à double paroi permettant de maintenir une température constante au cours de la mesure ;
- 6 : Une bouteille de gaz de CO_2 permettant d'imposer la pression dans l'enceinte de mesure ;

–7 : Une pompe primaire sèche à spirale (Edwards) permettant d’atteindre un vide primaire de 10^{-2} hPa.

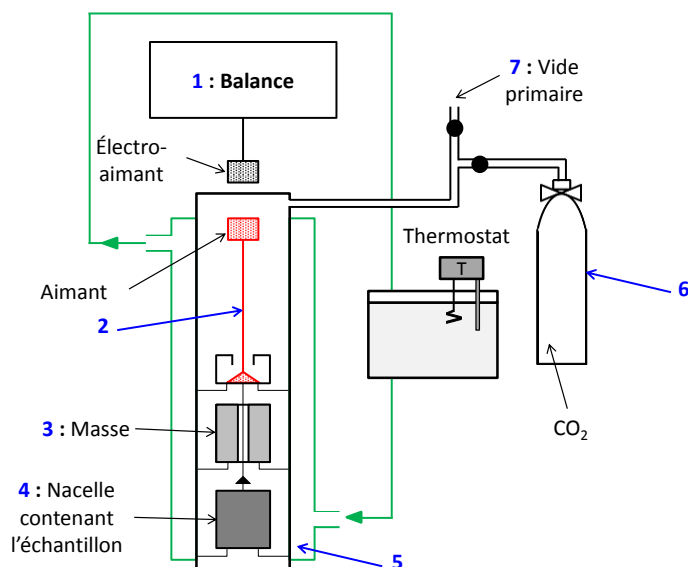


Figure II.5 : Représentation schématique de la balance à suspension magnétique (Rubotherm)

Cette balance à suspension magnétique a été utilisée dans cette étude pour la mesure d'isotherme d'adsorption de CO_2 sur de la poudre de liège à 25°C , pour une gamme de pression allant de 1 à 45 bars. Comme pour la balance Mc Bain, l'échantillon doit être préalablement activé en maintenant ce dernier sous vide dynamique primaire jusqu'à stabilisation de la masse. Lorsque l'équilibre est atteint, une pression de CO_2 est imposée dans l'enceinte. L'enregistrement de la masse de l'échantillon au cours du temps permet de suivre la quantité de matière sorbée/désorbée. Cette dernière est calculée à l'aide de la relation suivante :

$$\text{Equation II.2} \quad n^a = \frac{m_{Ar} - m}{m} \times \frac{1}{M}$$

Avec n^a : la quantité de matière adsorbée (mol.g^{-1} d'échantillon) ;

m_{Ar} : la masse d'échantillon corrigée de la poussée d'Archimède (g) ;

m : la masse de l'échantillon activé (g) ;

M : la masse molaire de l'adsorbat (g.mol^{-1}).

Pour prendre en compte la poussée d'Archimède et ainsi corriger la masse de l'échantillon, la densité de la phase gazeuse est mesurée pour chaque point de l'expérience à l'aide d'un cylindre étalon. Cette mesure, automatique, est réalisée en trois étapes (Figure II.6).

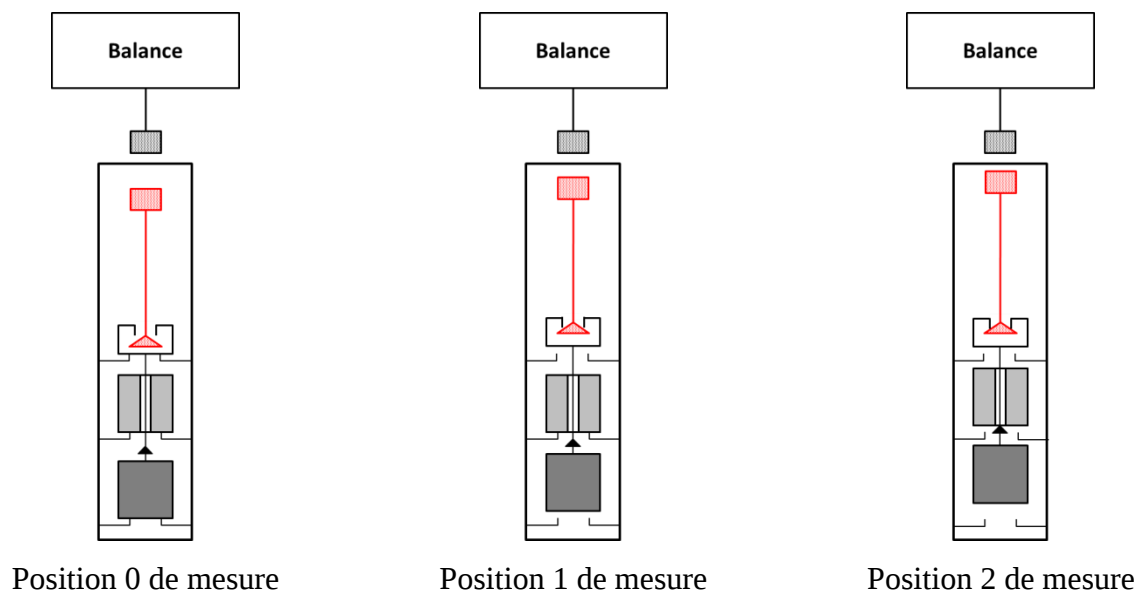


Figure II.6 : Mesure de la densité de la phase gazeuse par la thermobalance à suspension magnétique Rubotherm

Dans un premier temps, le mobile relié à l'aimant va se soulever seul en laissant le cylindre étalon et la nacelle posés sur leurs supports. Dans cette position 0 de mesure, la microbalance est considérée comme vide et une calibration ainsi qu'une tare est effectuée. Dans un second temps, la nacelle contenant l'échantillon va également être soulevée, position 1 de mesure. La masse de l'échantillon est alors enregistrée. Enfin, le cylindre de volume connu, va à son tour être maintenu hors de son support en même temps que la nacelle contenant l'échantillon, position 2 de mesure. La balance va peser la masse de ce volume connu dans l'enceinte contenant une pression de gaz et qui va être influencée par la poussée d'Archimède. La mesure de la densité de la phase gazeuse va ainsi être calculée selon ce principe.

Ainsi, la masse corrigée par la poussée d'Archimède est calculée avec l'Equation II.3 :

$$\text{Equation II.3} \quad m_{Ar} = m_{app} + d_p (V_n + V_e) - m_n - d_{air} (V_n + V_e)$$

Où :

m_{app} : la masse apparente de l'échantillon avec la nacelle (g) ;

d_p : la densité mesurée par l'appareil pour une pression p (g.cm^{-3}) ;

V_n : le volume de la nacelle (cm^3) ;

V_e : le volume de l'échantillon (cm^3) ;

m_n : la masse de la nacelle vide (g) ;

d_{air} : la densité mesurée par la balance sous air (g.cm^{-3}).

II.4.4 Perméation

La mesure de la perméabilité du liège à différents gaz est effectuée par une méthode manométrique mise au point au laboratoire (Lequin et al. 2012). Ce système, similaire à celui développé par Sanchez & Aracil (1998), est représenté dans la Figure II.7.

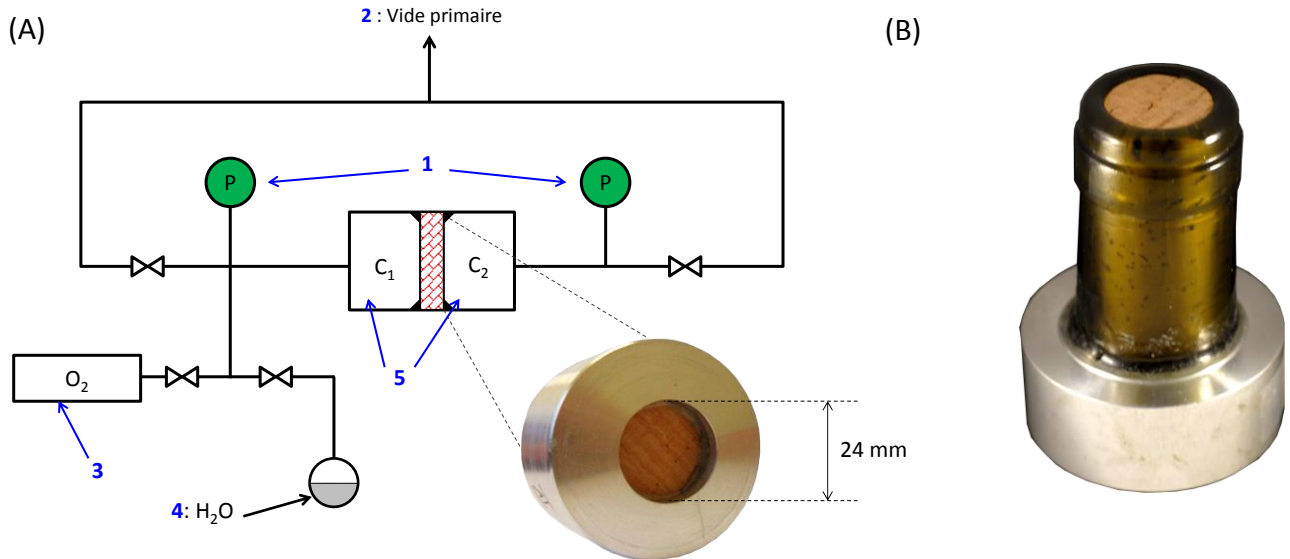


Figure II.7 : (A) Montage manométrique utilisé pour la mesure de la perméabilité au gaz du liège ; (B) Bouchon de liège entier (48 mm) comprimé dans un goulot de bouteille en verre collé avec de l'araldite® dans une pièce en dural.

Ce montage comporte les éléments suivants :

- 1 : Deux capteurs de pression à membrane, Baraton MKS, d'une précision de 0,1 hPa couvrant la gamme 0-1000 hPa ;
- 2 : Une pompe sèche à spirales permettant de créer un vide primaire dans l'enceinte (10^{-2} hPa) ;
- 3 : Une bouteille d'oxygène permettant d'introduire une pression lors de la mesure ;
- 4 : Un point froid d'eau ;
- 5 : Deux compartiments, C_1 et C_2 , de volumes connus séparés par l'échantillon de liège.

La température du système est maintenue à $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ dans une pièce climatisée.

La préparation des échantillons s'effectue 24 h avant le début de l'expérience. Les pièces en dural sont tout d'abord nettoyées à l'alcool. Les disques de liège sont ensuite collés avec de l'araldite® afin d'éviter les phénomènes de transfert à l'interface liège/dural. Après 24 h de séchage, l'échantillon est placé dans le montage manométrique pour être activé sous vide à 25°C . Un vide primaire dynamique est appliqué dans les deux compartiments pendant 24 h, afin d'éliminer les composés gazeux sorbés par le matériau. Une pression de gaz (O_2 ou H_2O) est ensuite introduite dans le compartiment C_1 , tandis que le compartiment C_2 est maintenu sous vide dynamique. La diminution de la pression dans C_1 , qui traduit le transfert des molécules de C_1 vers C_2 au travers du liège, est enregistrée au cours du temps.

Les calculs de la perméabilité et du coefficient de diffusion sont effectués d'après les Équations II.4 et II.5, respectivement :

$$\text{Equation II.4} \quad P = - \left(e \frac{VM}{RST} \right) \times \left(\frac{d \ln p}{dt} \right)$$

Avec, P : la perméabilité ($\text{kg.m}^{-1}.\text{Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}$) ;

e : l'épaisseur de l'échantillon (m) ;

V : le volume du C_1 (m^3) ;

M : la masse molaire du gaz (g.mol^{-1}) ;

R : la constante des gaz parfait ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) ;

S : la surface de l'échantillon en contact avec la phase gazeuse (m^2) ;

T : la température (K) ;

p : la pression (Pa) ;

t : le temps (s).

Equation II.5
$$\ln\left(\frac{p_i}{p(t)}\right) = \alpha Dt$$

Avec, D : le coefficient de diffusion ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) ;

p_i : la pression initiale (Pa) ;

$p(t)$: la pression à l'instant t (Pa) ;

α : un facteur calculé d'après l'Equation II. 6 :
$$\alpha = \frac{S}{eV} \times \frac{C_a}{C_g} ;$$

Avec, C_a : la concentration de gaz adsorbée par le liège ($\text{mol}.\text{m}^{-3}$) ;

C_g : la concentration de gaz dans le compartiment C_1 ($\text{mol}.\text{m}^{-3}$).

Les valeurs de C_a et C_g sont déterminées à partir des isothermes de sorption du gaz dans le liège à 25°C .

II.4.5 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques du liège ont été étudiées, en réalisant deux types de tests : un test de compression uniaxiale, pour évaluer l'élasticité du polymère par la mesure du module de Young ; une mesure en régime oscillatoire à température à température variable afin d'estimer l'influence de cette dernière sur les modules de conservation et de dissipation.

II.4.5.1 Compression uniaxiale

Les essais en statique ont été réalisés sur des échantillons de liège cubique de 15 mm d'arête à l'aide d'un analyseur de texture TA-HD⁺ (Swantech, France) muni d'un capteur de force de 100 kg et d'un mobile P50 (cylindre de 50 mm de diamètre). La vitesse de descente est maintenue à $1 \text{ mm}.\text{s}^{-1}$ tout au long de la durée du test avec une déformation de l'échantillon de 80 % et une force seuil de 0,05 N.

Le type de courbe obtenu est représenté dans la Figure II.8.

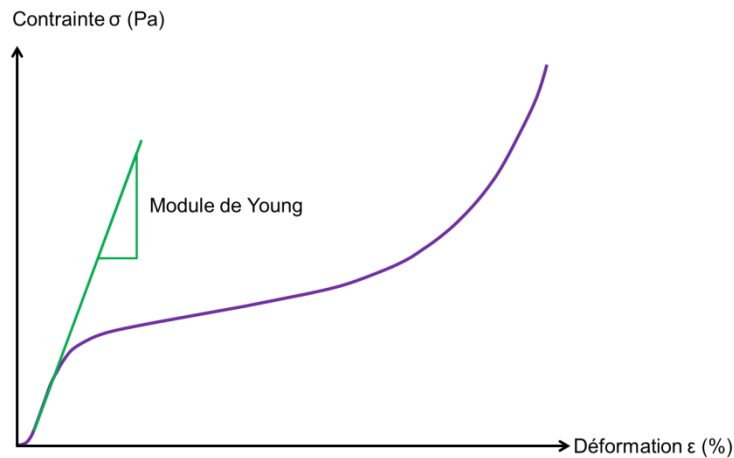


Figure II.8 : Modèle de courbe contrainte/déformation obtenu lors d'un test de compression uniaxial du liège

Le module de Young est calculé à partir la pente dans la zone élastique de la courbe (Equation II.7).

Equation II.7
$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$$

Avec, E : le module de Young (Pa) ;

σ : la contrainte (Pa) ;

ε : la déformation.

La contrainte ainsi que la déformation sont calculées de la manière suivante :

Equation II.8
$$\sigma = \frac{F}{S}$$

où F représente la force (N) et S la surface de l'échantillon en contact avec le mobile (m^2).

Equation II.9
$$\varepsilon = \frac{l}{l_0}$$

Avec l_0 la hauteur de l'échantillon avant compression (m) et l la hauteur de l'échantillon au cours de la compression (m).

II.4.5.2 Mesures en régime oscillatoire

Lors des mesures de spectrométrie mécanique, une déformation sinusoïdale $\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t)$ de pulsation $\omega = 2\pi f$ (de fréquence f), est imposée à l'échantillon (Figure II.9).

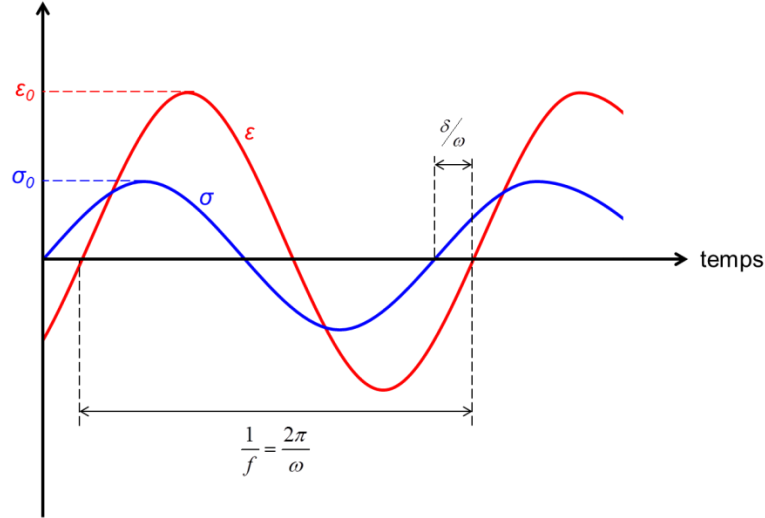


Figure II.9 : Contrainte (bleue) et déformation (rouge) d'un corps viscoélastique déformé en mode dynamique lors d'une mesure en régime oscillatoire

La contrainte résultant de cette stimulation de l'échantillon, est mesurée tout au long de l'expérience (Equation II.10).

$$\text{Equation II.10} \quad \sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta)$$

Les corps viscoélastiques ont un comportement intermédiaire entre un solide Hookien, où la contrainte est en phase avec la déformation, et un liquide newtonien où la contrainte est en opposition de phase avec la déformation. Il existe un angle de déphasage δ , également appelé angle de perte, entre la déformation et la contrainte.

Lorsque l'Equation II.10 est développée, l'Equation II.11 est obtenue :

$$\text{Equation II.11} \quad \sigma = \sigma_0 \sin(\omega t) \cos \delta + \sigma_0 \cos(\omega t) \sin \delta$$

La contrainte est donc composée de deux termes :

$$\text{Equation II.12} \quad \sigma = \varepsilon_0 E' \sin(\omega t) + \varepsilon_0 E'' \cos(\omega t)$$

Avec:

$$\text{Equation II.13} \quad E' = \left(\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \right) \cos \delta$$

et

$$\text{Equation II.14} \quad E'' = \left(\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \right) \sin \delta$$

Les modules E' et E'' sont ainsi calculés. Le module E' , appelé module de conservation, correspond à l'énergie conservée par l'échantillon. Le module E'' , module de perte, est associé au caractère visqueux de l'échantillon et reflète l'énergie dissipée par le matériau lors de sa déformation. La tangente de l'angle de perte δ est obtenue en faisant le rapport de ces deux modules :

$$\text{Equation II.15} \quad \tan \delta = \frac{E''}{E'}$$

Les propriétés viscoélastiques du liège ont été mesurées sur des plaques de liège de 1,5 mm d'épaisseur à l'aide d'un analyseur mécanique dynamique Q800 (TA Instrument, USA) en compression, en balayant la gamme de fréquences de 1 à 15 Hz (Figure II.10). La température de l'échantillon est contrôlée par un flux d'air permettant de couvrir la gamme de -100 à 120°C. Dans cette étude, les mesures sont effectuées par palier de 5 ou 10°C. Le test est à déformation imposée, 0,7 %, avec une force statique de 0,3 N pour éviter la chute de l'échantillon au cours de la mesure en compression.



Figure II.10 : Analyseur mécanique dynamique Q800 (TA Instrument) en mode compression.

II.4.6 Imagerie neutron

L'imagerie neutron a été utilisée dans cette étude pour caractériser la structure interne du matériau. Cette méthode non destructive, permet de sonder le matériau à l'échelle microscopique ($\sim 80 \mu\text{m}.\text{pixel}^{-1}$).

Les neutrons libres sont des particules neutres instables. Contrairement aux rayons X qui interagissent avec les électrons de la couche externe du noyau atomique, les neutrons réagissent directement avec le noyau des atomes. Cette réaction varie en fonction du type de noyau atomique et de l'énergie du neutron. Certains éléments comme l'hydrogène, réagissent particulièrement bien aux neutrons, alors que d'autres tels que l'aluminium ou le plomb n'ont quasiment aucune interaction. Ainsi, l'imagerie neutron est très utilisée pour sonder la migration de l'eau dans les matériaux (Warren *et al.* 2013).

La production de neutrons peut être effectuée via un réacteur nucléaire (CEA, Saclay) ou une source à spallation (Institut Paul Scherrer, Suisse). Les expérimentations ont donc été réalisées sur deux sites : au Laboratoire Léon Brouillon (LLB) du Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA) de Saclay (Gif-sur-Yvette, France), pour la radiographie neutron, et à l'Institut Paul Scherrer (Villigen, Suisse) pour la tomographie neutron.

II.4.6.1 La radiographie neutron

La radiographie neutron permet d'obtenir une image en deux dimensions à partir d'un objet en trois dimensions. La Figure II.11 représente un schéma de l'installation de la station d'imagerie Imagine du LLB (CEA), guide de neutron froid G3bis.

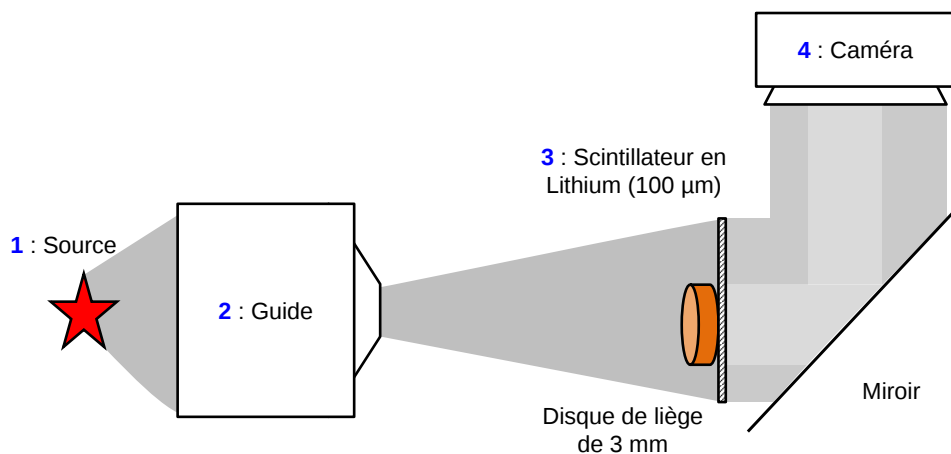


Figure II.11 : Représentation schématique de l'installation pour la radiographie neutron

L'installation est constituée de plusieurs éléments :

- 1 : Une source de neutron, permettant d'approvisionner les guides en particules ;
- 2 : Un guide qui conduit les neutrons de la source vers l'appareil de mesure ;
- 3 : Un scintillateur en lithium qui va interagir avec les neutrons qui seront passés au travers de l'échantillon ;
- 4 : Une caméra (sCMOS, Photonic science) permettant de visualiser le signal.

La gamme de longueur d'onde disponible est comprise en 3 et 20 Å. Dans cette configuration, le scintillateur se trouve à environ 4 m de la sortie du guide et le diamètre d'ouverture est de 18 mm. Le champ d'acquisition de la caméra est de $70 \times 70 \text{ mm}^2$ et le flux de neutrons de $2 \times 10^7 \text{ neutrons.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$. La résolution des images obtenues est de $200 \text{ µm.pixel}^{-1}$. Un temps d'exposition de 7 s est appliqué avec une accumulation de 32 images pour en augmenter la qualité de la représentation. Cette dernière a une taille de 2048×2048 pixels. Avant de traiter l'image, le bruit de fond de la caméra (image sans les neutrons) ainsi que le faisceau vide (image avec les neutrons

mais sans l'échantillon) sont soustraits afin d'obtenir uniquement le signal résultant de l'interaction des neutrons avec l'échantillon.

II.4.6.2 La tomographie neutron

La tomographie neutron est une acquisition successive d'images en 2 dimensions, qui sont ensuite reconstruites à l'aide d'un logiciel pour obtenir une représentation en 3 dimensions du matériau. Le principe est le même que la radiographie neutron, sauf que l'échantillon tourne sur lui-même au cours de l'exposition aux neutrons. La Figure II.12 représente le principe de reconstruction d'une représentation en 3 dimensions à partir d'images en 2 dimensions. Cette dernière a été réalisée avec le logiciel Octopus.

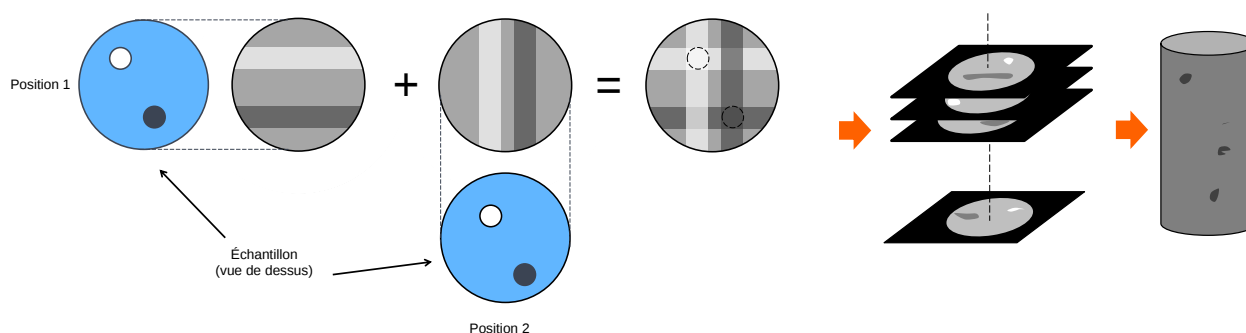


Figure II.12 : Principe de la reconstruction d'une image 3D à partir d'images 2D

Dans cette étude, la tomographie a été réalisée à l'Institut Paul Scherrer (Villingen, Suisse) sur la station d'imagerie Neutra sur des bouchons de liège entier (diamètre : 24 mm, longueur : 48 mm). Sur Neutra, le flux de neutrons est d'environ $7,5 \times 10^6$ neutrons.cm⁻².s⁻¹.mA⁻¹ et la résolution est de 63 µm.pixel⁻¹. Un scintillateur en lithium de 100 µm est également utilisé. Le temps d'exposition est de 10 s et 625 acquisitions d'images ont été réalisées lors de la rotation à 360° de l'échantillon.

TROISIÈME PARTIE :

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

TROISIÈME PARTIE : RÉSULTATS ET DISCUSSION

Le liège est un matériau très hétérogène et à ce jour, la répartition volumique des lenticelles qui constituent la macroporosité du liège demeure mal connue. La connaissance de la structure interne du matériau est pourtant une information primordiale pour mieux comprendre les phénomènes de transfert de matière au travers du liège.

Les bouchons en liège sont classés visuellement en 7 ou 8 catégories en fonction de leurs défauts apparents. Plus il y a de lenticelles en surface, plus le liège est considéré comme de mauvaise qualité. L'objectif de cette étude est donc d'identifier et de quantifier les défauts de deux catégories de bouchons de liège par deux approches : la photographie (correspondant à un tri optique classique) et l'imagerie neutron (permettant de sonder la structure interne du matériau). Pour l'imagerie neutron, deux techniques ont été utilisées : la radiographie (obtention d'une image en deux dimensions à partir d'une tranche de liège de 3 mm) et la tomographie (visualisation de la structure en trois dimensions d'un bouchon entier).

Les photographies ont permis de quantifier la densité défauts présents à la surface des bouchons. Le grade 0 (la meilleure qualité de liège) présente 4,1 % de défauts tandis que le grade 4 en compte 6,7 % (surface de défauts/surface du bouchon). La radiographie neutron quant à elle permet de quantifier non seulement les défauts présents à la surface, mais aussi ceux à l'intérieur du matériau invisible à l'œil nu. Cette technique a permis de comptabiliser 5,9 % de défauts en volume pour le grade 0 et 7,5 % pour le grade 4. La tomographie neutron a permis d'observer la répartition des défauts le long du bouchon, mais aussi de montrer qu'il n'y avait pas d'interconnexion entre eux dans le volume du bouchon.

Les résultats de cette étude ont montré que la densité de défauts en surface est analogue à la densité de défauts en volume. La méthode de tri visuel actuellement utilisée sur ligne de production est donc appropriée. L'absence d'interconnectivité entre les lenticelles permet également de conclure que l'oxygène ou tout autre gaz, lors de sa traversée du bouchon dans la

direction axiale, sera inévitablement obligé de traverser les parois et les cellules du liège. Il ne peut pas diffuser uniquement via les macropores que constituent les lenticelles.

The cork viewed from the inside

Aurélie Lagorce-Tachon, Thomas Karbowiak, Camille Loupiac, Alexandre Gaudry, Frédéric Ott,
Christiane Alba-Simionesco, Régis D, Gougeon, Valentin Alcantara, David Mannes, Anders
Kaestner, Eberhard Lehmann and Jean-Pierre Bellat

Journal of food engineering, 2015, 149, 214-221

Abstract

Cork is the natural material stripped from the outer bark of cork oak. It is still the most used stopper to seal wine bottles and to preserve wine during storage. Cork stoppers are sorted in different classes according to apparent defects, named lenticels, which can be related to the cork macroporosity. The more lenticels there are, the worst cork quality is. The present work aims at investigating defects analysis of cork stoppers from two classes by comparing images recorded by digital photography and neutron imaging. Surface analysis of defects obtained from photography leads to more surface defects in class 4 (6.7 %) than in class 0 (4.1 %). Neutron radiography and tomography are powerful methods that really show the defects inside the material. From neutron radiography and tomography, class 4 contains 7.5 % of volume defects and class 0 5.9 %. Moreover, tomography also allows observing defects distribution along the whole stopper and possible interconnectivity.

Keywords: cork, defect detection, image analysis, neutron imaging, porosity, tomography

III.1.1 Introduction

Cork was one of the first materials put under the microscope. The first depiction dates back to the years 1660, when Robert Hooke drew the scheme of its very characteristic cellular organization, giving the term cell to the basic biological unit (Hooke 1664). More recently, Gibson *et al.* (1981) described the geometry of cork cells in three different sections: axial, radial and tangential (Figure III.1.1).

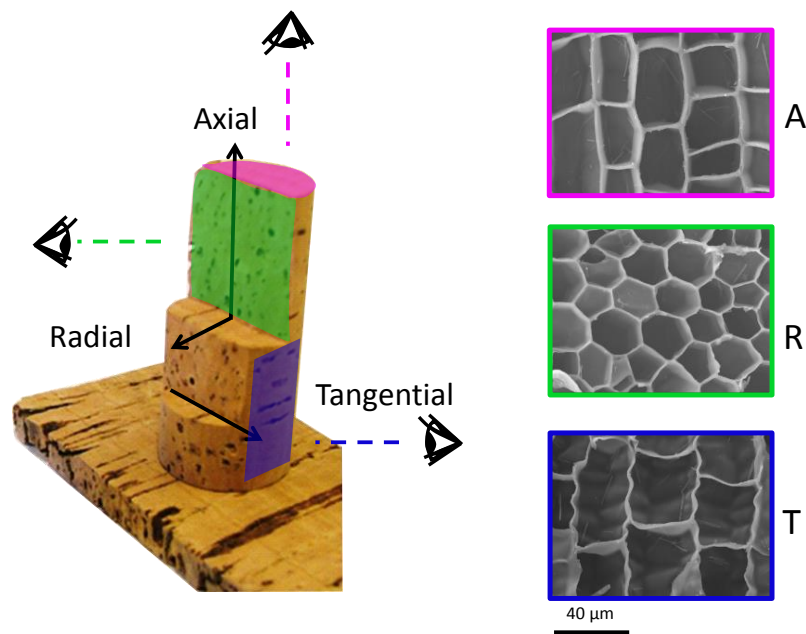


Figure III.1.1 : Cork seen from the three directions, with the three corresponding scanning electronic microscopy pictures of the axial (A), radial (R) and tangential (T) sections.

Cork was the prime candidate for sealing of beverages from amphorae at the Roman age up to wine bottle with a marked increase since the industrialization of the glass processing in the 19th (Karbowski *et al.* 2010). Nowadays, it is also used in a large range of applications such as floor covering, activated carbon, acoustic and thermal insulation (Silva *et al.* 2005; Gil 2009). In its use as sealing, cork is sorted in different classes according to a main characteristic: the proportion of lenticular channels. These defects can be considered as the macroporosity. The more lenticels there are, the worst cork quality is. The knowledge of the structure is important to better understand the mass transfer properties in its use as a sealing material (Giunchi *et al.* 2008; Karbowski *et al.* 2010; Lequin *et al.* 2010). Cork is generally sorted visually by hand or by

optical analysis (Pereira *et al.* 1996; Prades *et al.* 2010) as a function of its overall outside general aspect, considering the defects viewed from the outside are a good estimation of the inside. Some other technics such as X-ray or Terahertz imaging were recently used to get a better understanding of the inner structure of cork samples or to perform 3D reconstructed images by tomography (Brunetti *et al.* 2002; Donepudi *et al.* 2010; Teti *et al.* 2011). Neutron imaging is another non-destructive and non-invasive method which allows characterizing materials structure and defects at the microscopic length scale (Lehmann *et al.* 2011). Whereas light can only probe the inside of transparent materials, neutron and X-rays penetrate most materials to depths of several centimeters, X-rays are scattered by atomic electrons whereas neutrons are scattered by atomic nuclei. This results in a number of differences between the two methods, perhaps the most important being in the scattering from light elements. For example the hydrogen nucleus scatters neutrons strongly and aluminium only slightly. These last properties allow the observation of defects or fluid migration in biological materials (if one plays with the thickness of the samples). Structural studies inside usually opaque materials or during processes can also be easily performed (Tanoi *et al.* 2009). Classically, neutron imaging has been used for quality control purposes in industries that require precision machining such as aircraft, motor engineering, metallurgy or material science (Kardjilov *et al.* 2009; Boillat *et al.* 2010; Warren *et al.* 2013). However, to study the microstructure of complex materials with a higher resolution (few μm), X-ray and neutron imaging experiments have to be performed in large scale facilities.

Whatever the technique used, cork stoppers are grading in different classes. Generally there are 7 or 8 qualities (Ferreira *et al.* 2000; Benkirane *et al.* 2001; Fédération française des syndicats du liège 2006), but there is no well-defined standard (Pizzurro *et al.* 2010). Class 0 represents the best quality while 6 or 7 (depending on the classification used) is the poorest. The aim of this study is to identify and quantify defects present in different classes of cork stoppers with two techniques: digital photography and neutron imaging (radiography and tomography).

III.1.2 Material and methods

III.1.2.1 Cork stoppers

Raw natural cork stoppers, from *Quercus suber* L, oak trees in the Mora (Portugal) production area, were supplied by Bouchons Trescases S.A. (Boulou, France). Two qualities of cork stoppers were chosen: high quality (class 0) and lower quality (class 4). Stoppers were neither washed nor surface treated (with paraffin or silicone) prior to use. Cork stoppers of 24 mm diameter were cut with a cutting machine, Mecatome T201 with resinoid cut-off wheels of 180 mm diameter and 0.5 mm thickness (Presi S.A, France). They were cut following the axial section, which means the section corresponding to the surface in contact with the wine, which is perpendicular to the axial axis. Cork wafers were of 24 mm diameter and 3 mm thickness. For each quality, 12 wafers from 12 different stoppers and 12 wafers from a single stopper were used, in order to compare the variability between stoppers and within a single stopper along its axial direction. For such a heterogeneous natural material, it is obviously not possible to consider only few samples, but it requires a large enough set of individuals to truly depict it.

III.1.2.2 Digital photography

The surface of cork wafers was observed by taking pictures of the axial section. The image acquisition was made with a Nikon D200 camera equipped with a micro Nikkor 55 mm f2.8 objective. Cork samples put on a black background were lit with two indirect optical fibers as a light source, giving an intensity of 70 lux at the surface of the samples. Aperture 4 was chosen, iso sensitivity was set to 100 and the picture was slightly underexposed (-1 IL) in order to achieve good image quality and good contrast. The original image size was 3872 × 2592 pixels, with 32 bits per pixel.

III.1.2.3 Neutron radiography

The neutron radiography experiments were performed on the new cold neutron imaging station (IMAGINE) at the Laboratoire Léon Brillouin. The station is located in the neutron guide hall on the cold guide G3bis. The available neutron spectrum extends from 3 to 20 Å. The detector position was at around 4 m from the aperture of the source, and the diameter of the

aperture was 18 mm. In this configuration, the field of view on the detector was around 70 by 70 mm² and the neutron flux was 2×10^7 neutron.s⁻¹.cm⁻². A sCMOS camera from photonics science coupled with a 100 µm lithium scintillator has been used for image acquisition. Spatial resolution was around 200 µm.pixel⁻¹. Exposure time was 7 s by image and an average of 32 images was performed to increase the quality of the image. The image size was 2048 × 2048 pixels. Background noise and open beam were measured at the beginning of each series of samples under the same experimental conditions.

III.1.2.4 Neutron tomography

The neutron tomography experiments have been performed on the thermal neutron imaging station NEUTRA at the Paul Scherrer Institute. On Neutra, the neutron flux on the detector is around 7.5×10^6 neutrons.cm⁻².s⁻¹.mA⁻¹. The maximum field of view at the better resolution was 150 × 150 mm². Six tomographies were performed on three full cork stoppers for each of the two qualities studied. A lithium 6 scintillator (100 µm thickness) was used. The pixel size was 63 µm, 625 projections were taken all around the samples (360° rotation) and the exposure time was 10 s.

III.1.2.5 Image analysis

From photography

Images from digital photography were firstly cropped to 1992 × 1992 pixels around the region of interest (cork surface) without resizing. Hough transform was used to detect the edge of the cork disc in order to crop a square centered on the cork disc. This image was then converted into gray scale in 8 bits. A threshold of gray level value of 65 was chosen for binarization. Such high value was used to only have lenticels appearing out of the image, without any false positive. False positives mean some darker parts of the cork (such as ring growths), which would appear as black areas and be considered in the following as lenticels. Image treatment of the binarized image was then done applying an algorithm based on morphological erosion with an elliptical kernel of 5 × 19. This operation enables a better filling of the lenticels regions by taking the information and texture of the surrounding area and gives a result very close to the

original image. The “defects” of the material, defined as the percentage of lenticels present onto the surface, was expressed as the percentage of the number of black pixels over the total number of pixels in the full disc (corresponding to the initial cork surface). This last value is the sum of white and black pixels of the full image, the outside of the cork disc appearing as a grey mask in order not to be taken into account in this calculation (see Figure III.1.2).

This surface defects detection and quantification was determined for four cork series (class 0 or class 4, from a same stopper or from different stoppers). For each series, a Lilliefors test was first performed in order to test the normality of the distribution, and the data were then fitted using maximum likelihood estimation with normal distribution. Data analyses and modeling were performed using Matlab software (The Mathworks, Natick, MA).

From neutron radiography

Data were analyzed using the free access software, Image J, for the image processing. Analyzing radiographies consists in analyzing grey values. However, those grey values cannot be directly compared because the neutron beam is not constant over time and the number of incoming neutrons varies from a radiography to another one. The parameter to analyze is the attenuation of the incident beam by the sample. This attenuation coefficient follows the attenuation law (Mannes *et al.* 2009) describes in Equation 1:

$$I = I_0 \cdot e^{-\Sigma z} \quad (1)$$

where I is the intensity of the transmitted beam measured on the scintillator, I_0 the intensity of the incident beam, Σ the attenuation coefficient (cm^{-1}) and z the sample thickness (cm).

The attenuation coefficient Σ depends on the chemical composition of the material. Neutrons strongly interact with nuclei like hydrogen. This means that when there is a high density of hydrogen nuclei in the material, neutrons are absorbed and the attenuation coefficient increases.

Neutrons radiographies cannot be analyzed and directly compared from each other. Image processing consisting in standardization of neutron beam have firstly to be performed. Image referencing macro (Kaestner, PSI homepage, download) on Image J software was used to analyze neutron radiographs. This macro takes into account the open beam (neutron beam without sample) and the dark current bind to the background noise camera, as displayed in Equation 2.

$$-\Sigma.z = \log\left(\frac{I - I_{bgn}}{I_0 - I_{bgn}}\right) \quad (2)$$

where Σ is the attenuation coefficient which depends on the elemental composition of the sample (cm^{-1}), z the sample thickness (cm), I the intensity of the transmitted beam measured on the scintillator, I_{bgn} the intensity bind to the background noise and I_0 the intensity of the incident beam.

Photograph analysis, as previously described, allows to evaluating defects present on the material surface. On neutron radiography, defects on surface and inside the material become visible. This 2D picture is the sum of all defects present in the entire volume of the sample. Therefore, it becomes possible to evaluate the percentage of defects in volume from neutron radiographs and to compare it with surface defects from photographs for the same four cork samples series.

A first basic approach to evaluate defects in volume is to consider lenticels as cylinders. Outlines of lenticels appear denser in neutron radiography than the others parts of the material. Thus, it is possible to identify the shape of lenticels and to evaluate their volume considering each lenticular pore as a perfect cylinder. The sum of all lenticel volumes over the total volume of the cork wafer is taken as the percentage of defects. This approach is only a coarse evaluation of the material porosity. Neutron tomography will bring more information about defects distribution along the cork stopper and a better estimation of the porosity.

From neutron tomography

The Octopus software was used for the reconstruction with the parallel mode. Reconstructions were filtered with the Kiptool software and the empty space content in the sample was estimated by the visualization software VGStudio. This evaluation consists in selecting a grey value range corresponding to the empty spaces (lenticels) and in calculating the number of voxels for which the grey value belongs to this range.

III.1.3 Results and discussion

III.1.3.1 Cork surface image analysis

Two pictures of cork wafers from class 0 and 4 are shown in Figure III.1.2.a and c. These digital photographs (cropped around the region of interest) clearly display the cork surface of the 24 mm diameter axial section for a representative sample of the class 0 (Figure III.1.2.a) and another one for the class 4 (Figure III.1.2.c). Also displayed in this Figure III.1.2 is the resulting image from surface analysis performed after binarization and image treatment (Figure III.1.2.b and d). In this axial view of cork, lenticels appear as vertical lines, being most often of around 1 mm thick. They can be more easily visualized as black pixels after such image analysis. Some imperfections can however remain, as exemplified in Figure III.1.2.d. in the case of some big lenticels which may not be completely filled. In that case, this leads to a slight underestimation of the surface defects. Anyhow, this classical method of image analysis, as already described for cork in the literature with only binarization but no further image treatment (Pereira *et al.* 1996; Benkirane *et al.* 2001), allows us to quantify the surface defects, taken as the percentage of lenticels (appearing as black parts) over the cork disc surface. The selected samples presented here in Figure III.1.2 have 3.5 % and 6.8 % surface defects for class 0 and class 4, respectively, which corresponds to mean values observed for these two classes.

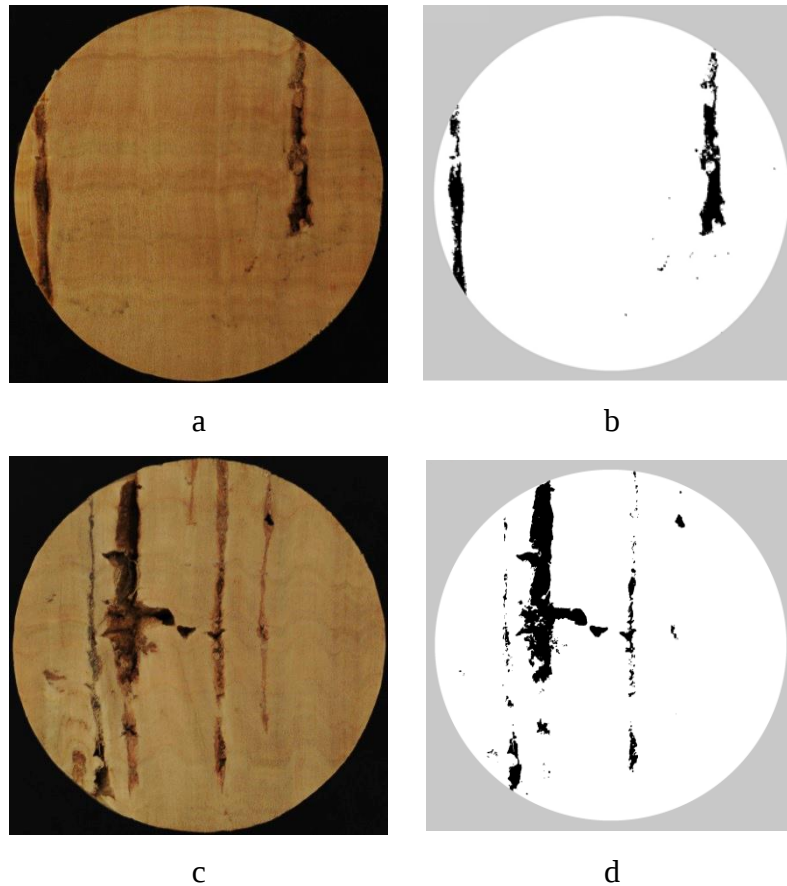


Figure III.1.2 : Photography pictures of cork surfaces (24 mm diameter) with defect surface analysis, a: class 0; b: image analysis of a (3.5 % surface defects); c: class 4; d: image analysis of c (6.8 % surface defects).

The surface image analysis was applied to all of the cork stoppers chosen for this study: the 12 wafers from 12 different stoppers and the 12 wafers from a single stopper, for each of the two classes 0 and 4, so in total four different series. Both sides of each cork wafer were taken into account, which means 24 pictures for each of the four series. Results are presented as histograms of the surface defects in Figure III.1.3. The Lilliefors test also revealed that all of these four series can be considered as normal distributions (largely significant taking a p-value of 5%). Thus the data from each individual series were then fitted using maximum likelihood estimation with normal distribution. This modeling is also displayed, along with the histograms in Figure III.1.3. Distribution of surface defects percentage spreads between 0.1 % and 8.5 % for class 0 stoppers and between 1.7 % and 20.5 % for class 4 stoppers. We obviously find here the difference based on which the visual sorting is done. More surprisingly, for these two classes,

the same variability is observed whatever the samples originate from 1 cork stopper sliced into 12 cork wafers or from 12 cork wafers sliced from 12 different stoppers. From the fitted distribution displayed in Figure III.1.3. it is also possible to extract the two parameters: mean and standard deviation. These values are given in Table III.1.1. For class 0, the mean values are 3.8 % and 4.4 % surface defects for the distributions corresponding to 1 stopper and 12 stoppers, respectively. The same two mean values rise to 7.2 % and 6.2 % for class 4. One-way ANOVA and multiple comparison procedure were performed on this set of parameters extracted from the surface defect distributions. Data show that class 0 stoppers are significantly different (at $\alpha = 0.12$) from class 4 stoppers. These results reflect the high heterogeneity of the material and the difficulty of sorting cork by visual classification (Gonzalez-Adrados *et al.* 2000). It is also worthy to note that there is no significant difference between 1 and 12 stoppers, for both classes. This clearly means that the inter-individual variability from stoppers to stoppers is as important as the intra variability within a single stopper, considering here surface defects.

Other authors such as Pereira *et al.* (1996), Gonzalez-Adrados *et al.* (2008), Oliveira *et al.* (2012) or Costa & Pereira (2007) evaluated surface defects on cork planks and cork stoppers, also called porosity coefficient in some of these works. Different qualities and cork sections (tangential, transversal, and even the top of the cork) were studied. Data from these studies are summarized in Table III.1.1, along with values from the present work. For the best quality of cork stoppers, surface defects vary from 1.6 % to 6.9 % (depending on the study and on the cork section analyzed) and for lower qualities between 6.7 % and 10.4 %. These variations are rather large due to the heterogeneity of defects distribution in the material. Moreover a small number of samples leads to a result with a large error.

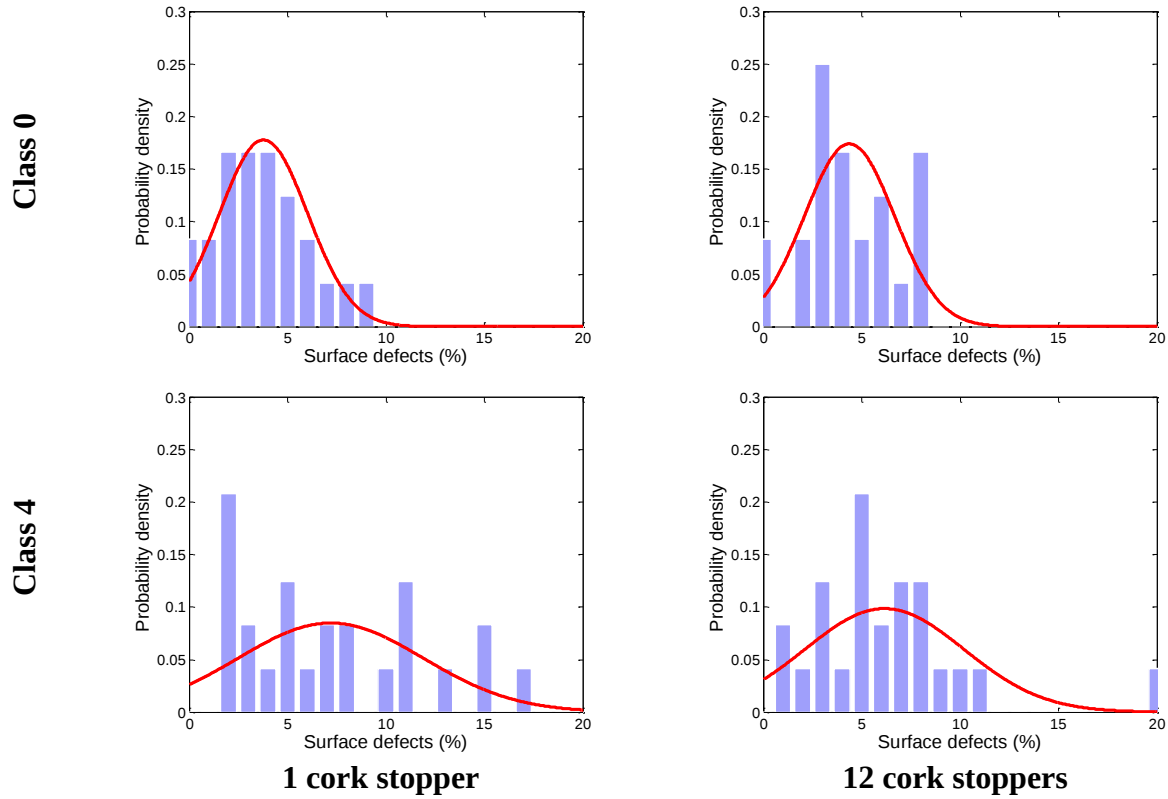


Figure III.1.3 : Distributions of surface defects determined from digital photography (bars = experimental data; line = fitting according to a normal distribution).

III.1.3.2 Neutron radiography of cork

Neutron radiographs of two different cork wafers are shown in Figure III.1.4 with the corresponding photographs. Neutron radiographies are greyscale images. Sample attenuation is almost directly proportional to the quantity of hydrogenated matter in which neutrons went through. The denser is the material, the higher is the grey value. As a consequence, denser parts of the material appear darker on the radiograph and, obviously, holes are brighter. Two parameters influence the neutron attenuation absorption by the sample: on the one side the chemical composition and, on the other side, the thickness of the sample. In our case, the thickness is the same along the whole wafer (except if considering defects as voids), so the chemical composition is the main factor which affects the neutron attenuation.

Table III.1.1 : Surface defects (%) for different qualities of cork stoppers or cork planks (mean $\pm$ standard deviation).

	Type of samples	Cork section	Quality / classes			Number of samples	References
			Superior class 0	Standard classes 2-3	Inferior classes 4-5		
Surface defects (%)	stoppers	axial	3.8 $\pm$ 2.2 ^a 4.4 $\pm$ 2.3 ^b	-	7.2 $\pm$ 4.7 ^a 6.2 $\pm$ 4.0 ^b	24	This work
	planks	tangential	3.3 $\pm$ 1.2	4.5 $\pm$ 0.9	6.7 $\pm$ 2.0	40	Pereira <i>et al.</i> 1996
	planks	axial	6.9 $\pm$ 3.3	10.4 $\pm$ 4.2	15.3 $\pm$ 4.0	60	Gonzalez-Adrados <i>et al.</i> 2008
		tangential	3.8 $\pm$ 1.3	6.7 $\pm$ 3.0	10.5 $\pm$ 6.3		Oliveira <i>et al.</i> 2012
	stoppers	axial	2.1 $\pm$ 1.3	3.1 $\pm$ 1.8	3.7 $\pm$ 2.0	300	Costa & Pereira 2007
	stoppers	tangential	1.6 $\pm$ 0.8	4.6 $\pm$ 1.9	7.4 $\pm$ 2.7	72	

^a From 1 cork stopper

^b From 12 cork stoppers

Figure III.1.4.c shows different attenuation levels depending on the type of defect. As an example, the lenticel visible in Figure III.1.4.b at the bottom right, appears on the radiography as a darker and thus denser area (Figure III.1.4.c). Also, in Figure III.1.4.a. there is a lenticel on the right side, which appears as a bright tube on the corresponding radiograph (Figure III.1.4.c). It is moreover noticeable that there is a denser area in the material at the edge of lenticels. Noteworthy is the number of lenticels in this radiograph: around 6 lenticels can be seen on it whereas only 2 are visible on the photograph. This clearly shows that all these defects cannot be revealed by a simple analysis with digital photography even if the sample is as thin as 3 mm.

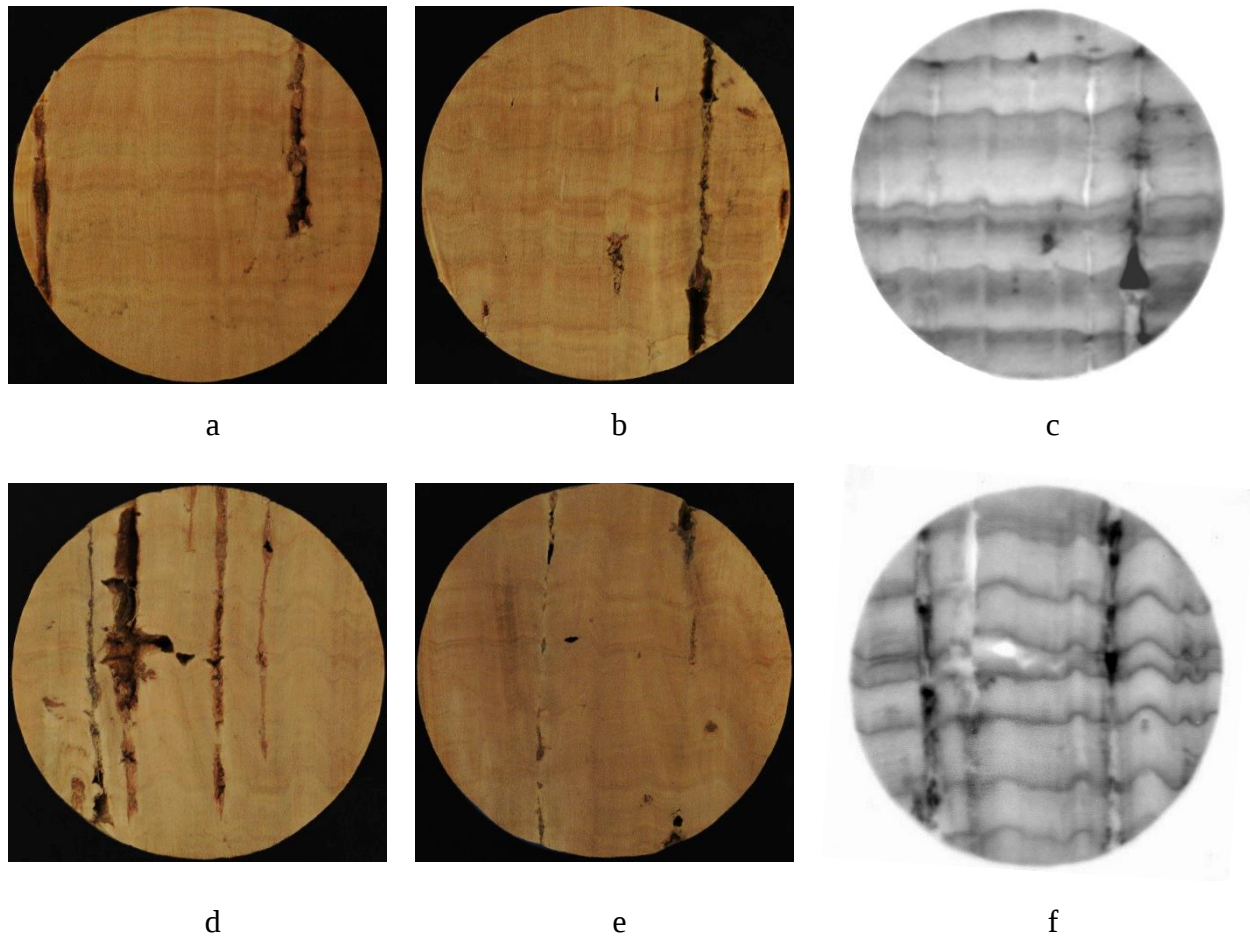


Figure III.1.4 : Neutron radiographs of 3 mm cork wafers of 24 mm diameter (c and f) with the corresponding pictures viewed from both sides (a & b and d & e, respectively), a & b : both sides of a class 0 (3.5 % and 3.1 % surface defects, respectively); c: neutron radiograph of the same class 0 (2.7 % volume defects); d & e : both sides of a class 4 (6.8 % and 1.4 %, surface defects, respectively); f: neutron radiograph of the same class 4 (2.6 % volume defects).

The same phenomenon is observed in Figure III.1.4.f. Denser regions appear in dark and a big hole can also be seen in bright. Moreover, while Figure III.1.4.e only shows few surface defects, neutron radiograph reveals the presence of many lenticels. The systematic comparison of such images recorded on the same cork wafers by digital photography and by neutron imaging, clearly shows the ability of neutrons to probe the defects inside the material.

This macroporosity is not the only information that can be derived from these radiographies. Growth rings, which are lines perpendicular to lenticels, are easily visible. Each growth ring is represented by a darker horizontal line, which comes from the density variation in the cork cells

over the year. Growth profile of wafers in Figure III.1.4.c and Figure III.1.4.f are really different. In the first one, there is a progressive densification on the material for most of them. For the second one, growth rings are better defined and tighter. These radiographs show the heterogeneity of cork growing from different trees. This “vintage effect” can be explained by climatic conditions (Caritat *et al.* 2000; Leal *et al.* 2008; Pizzurro *et al.* 2010) and silvicultural treatment (Ahmed 1994; Pizzurro *et al.* 2010).

To quantify the defects from these radiographs, lenticels are considered in a first coarse approach as cylinders (Silva *et al.* 2005). The percentage of volume in the sample is taken as the sum of all cylinder volumes (corresponding to each individual lenticel) divided by the total sample volume. Figure III.1.4.c and Figure III.1.4.f have 2.7 % and 2.6 % of volume defects respectively. This analysis was performed for all wafers. Figure III.1.5 shows the distributions of volume defects for each series. The Lilliefors test revealed that all of these four series can be considered as normal distribution (largely significant taking a p-value of 5 %). This normal distribution modeling is displayed along with the histograms in Figure III.1.5. Distribution of volume defects spread between 2.7 % and 9.9 % for class 0 stoppers and between 1.9 % and 15.9 % for class 4 stoppers. As previously observed for these two classes with photographs analysis, the same variability is observed wherever the sample originates from: a single stopper or different stoppers. The mean values and standard deviations extracted from these distributions are displayed in Table III.1.2. For class 0, the mean value for volume defects is 5.4% for both the distributions corresponding to 1 stopper and 12 stoppers. For class 4, the mean value rises to 7.2 % and 5.9 % for 1 and 12 stoppers, respectively. One-way ANOVA reveals that there is in this case no significant difference between these two classes. Therefore, by considering volume defects inside the material, it seems more complicated to clearly differentiate stoppers visually sorted as class 0 and class 4.

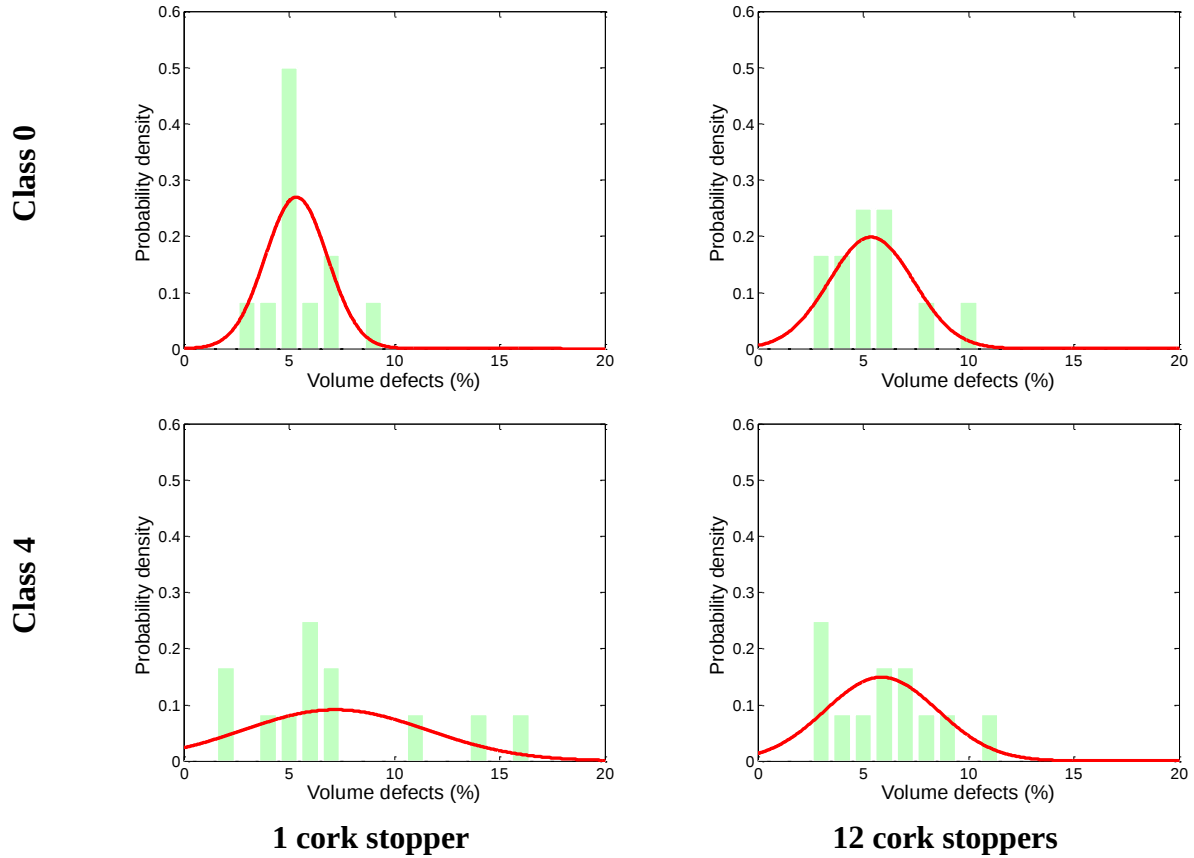


Figure III.1.5 : Distributions of volume defects determined from neutron radiographs (bars = experimental data; line = fitting according to a normal distribution).

By comparing results from photographs and from radiographs (Table III.1.2), it firstly seems that more defects are detected from radiography than from photography in the case of class 0, but not in the case of class 4. However, considering each individual series analyzed by photography and from radiography, there is no significant difference (even up to $\alpha = 0.15$) between surface defects and volume defects. Nevertheless, the diameter of the lenticels tends to be reduced in the case of class 0 compared to class 4. Thus, a surface analysis on a sample which thickness is about the size of the defects will match the volume analysis, whereas it does not when the size becomes smaller.

This evaluation of volume defects from neutron radiography is obviously a first coarse approach to calculate the macroporosity inside cork. Neutron tomography gives more accurate information about the amount of defects and their distribution.

Table III.1.2 : Surface and volume defects for different cork qualities determined from the distributions displayed in Figure III.1.3 and Figure III.1.5, respectively, for the same samples, and porous volume from neutron tomography on whole cork stoppers (see Figure III.1.7).

Cork quality	Type of sample	Number of samples	Photography Surface defects (%)	Neutron radiography Volume defects (%)	Neutron tomography Volume defects (%)
Class 0	1 cork stopper	3 mm cork wafer n = 24 (both sides of 12 wafers)	3.8 ± 2.2	5.4 ± 1.5	-
	12 cork stoppers	3 mm cork wafer n = 12	4.4 ± 2.3	5.4 ± 2.0	-
	3 cork stoppers	whole stopper n = 3	-	-	5.9 ± 1.0
Class 4	1 cork stopper	3 mm cork wafer n = 24 (both sides of 12 wafers)	7.2 ± 4.7	7.2 ± 4.4	-
	12 cork stoppers	3 mm cork wafer n = 12	6.2 ± 4.0	5.9 ± 2.7	-
	3 cork stoppers	whole stopper n = 3	-	-	7.5 ± 0.9

III.1.3.3 Relationship between defects and density

Figure III.1.6 displays the relationship between the percentage of defects, calculated from digital photography (surface defects, mean of two sides) and from neutron radiography (volume defects), and the density of each corresponding cork wafer. It is worthy to note that most of class 0 stoppers have a density ranging between 135 and 165 kg.m⁻³ and class 4 between 165 and 240 kg.m⁻³. It seems at first glance surprising because the more lenticels there are, the more voids should thus be present inside cork, and therefore the lower the density should be. However, the inner wall of lenticels is constituted by a higher density of matter, as previously observed by neutron imaging, which explains this difference in density and the observed trend in Figure III.1.6. Moreover, from the density discrimination, this difference between class 0 and

4 is significant at a α level of 8 %. This means that a classification of cork stoppers based on that criterion would be in the same confidence range to as their surface defects (for which α was previously 12%). On that basis, the density of cork stoppers is therefore another criterion that could be used to sort them in different classes.

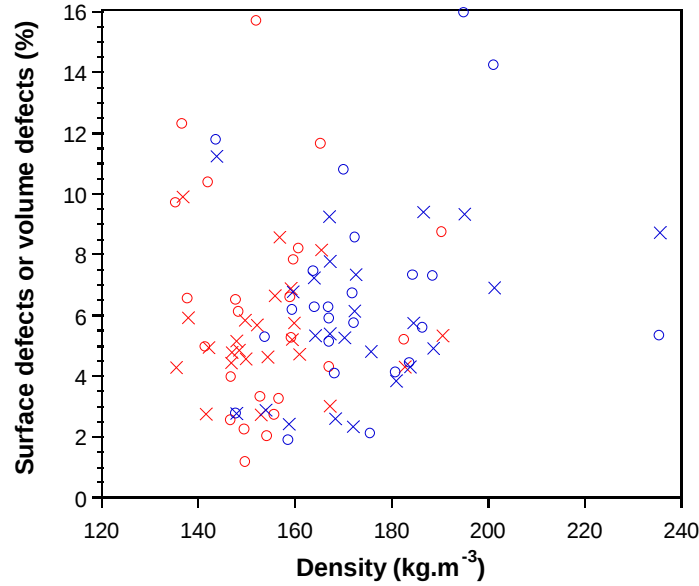


Figure III.1.6 : Relationship between defects (surface or volume) and cork density (*red*: class 0; *blue*: class 4; *o*: surface defects from digital photography, mean of both sides per sample; *x*: volume defects from neutron radiography).

III.1.3.4 Neutron tomography of cork

Neutron tomography was performed on three full stoppers of each class (6 stoppers in total) to better quantify the defects inside the whole samples. For these experiments, 625 projections (radiographs, as previously) were taken all around the samples (rotation of 360°) and the 3D image was reconstructed by using the octopus software. An example of visualization in 3 dimensions of a natural cork grade 0 stopper is presented in Figure III.1.7.a. The percentage of defects (macroporous volume of lenticels) has been quantified using the VGStudio 3D image treatment software. This software builds the volume of the sample from the stack of reconstructed slices. Each part which composes this volume is a cube called voxel and each voxel has a specific grey value. The range of grey values corresponding to lenticels was isolated

(in yellow) in Figure III.1.7.a and the number of voxels comprised in this range is then calculated to determine their porous volume.

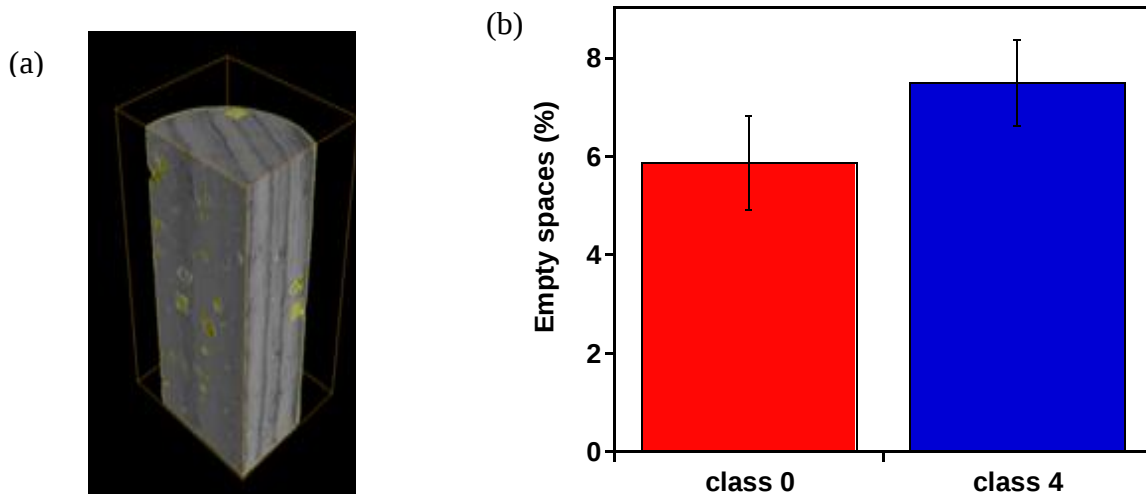


Figure III.1.7 : a: Visualization in 3 dimensions of a natural cork stopper (grade 0) obtained by neutron tomography; b: Histogram representing the differences of empty space content (or macroporous volume) between natural corks from grade 0 and grade 4.

As shown in Figure III.1.7.b, the level of empty space is significantly higher in the lower quality cork than in the cork grade 0 (see histogram). This means macroporous volume represents 7.5 % of the total volume in the natural cork grade 4 whereas it is 5.9 % for the grade 0. These values correlate well with the previous ones determined from 2D radiographs on cork wafer. Moreover it also appears that there is no interconnectivity between these lenticular channels pores. In order to go further, the spatial distribution of these empty spaces and the morphological homogeneity can also bring further interesting information.

III.1.4 Conclusions

In this work, the defects of cork stoppers from two classes, represented by their lenticular channels, were analyzed by conventional digital photography as well as by neutron imaging. These techniques allows identifying and quantifying the defects from the surface and from the inside of the material, respectively. In most of cases, the neutron radiography or the neutron tomography take more defects into account than the photography analysis. Comparing the two

qualities of stoppers, photography analysis and neutron tomography permit to differentiate these classes: around 4.1 % and 5.9 % of defects for class 0 stoppers, and 6.7 % and 7.5 % for class 4 stoppers, respectively. Furthermore, tomography also allows observing defects distribution along the whole stopper and possible interconnectivity. Lenticels in a cork stopper are in a great majority not interconnected. It is also worthy to note that the inter-individual variability from stoppers to stoppers is as important as the intra variability within a single stopper. The next step to this work will consist to bridge the gap between imaging investigation and functional properties of cork.

TROISIÈME PARTIE : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

III.2 Propriétés mécaniques

Le liège est un matériau connu pour son imputrescibilité, sa faible perméabilité aux gaz et aux liquides, mais aussi pour sa remarquable élasticité. L'ensemble de ses propriétés en ont fait le matériau de choix pour le bouchage des bouteilles de vins tranquilles et effervescents. Alors que les propriétés mécaniques du liège ont été très étudiées en traction et compression, notamment en fonction de sa densité, de sa qualité ou encore après traitements thermiques, aucune étude n'est référencée à ce jour concernant l'effet de l'humidité relative de stockage. Les travaux présentés ci-après s'intéressent à l'impact de la teneur en eau du liège naturel et que d'autres types d'obturateurs (liège aggloméré, bouchons techniques et synthétiques co-extrudés) sur les propriétés mécaniques en compression. Tout d'abord en statique avec la mesure du module de Young à 25°C pour des humidités relatives comprises entre 0 et 100 %, puis en dynamique afin de mieux comprendre les changements de structure du matériau.

La direction de la compression du liège naturel a un effet significatif sur le module de Young avec des valeurs plus élevées selon l'axe radial. Cette orientation correspond au sens de croissance des lenticelles, qui renforcent la rigidité du matériau. L'effet de l'eau sur les propriétés mécaniques est quant à lui plus surprenant. Les modules de Young mesurés dans les directions radiale et tangentielle sur le liège naturel présentent la même évolution lorsque l'humidité relative augmente. Dans un premier temps, le module de Young reste constant jusqu'à 50 % d'humidité relative avec des valeurs moyennes respectives de 37 MPa et 22 MPa selon les axes radial et tangentiel. Dans un deuxième temps, l'augmentation de la teneur en eau conduit à une diminution de la rigidité du matériau, associée à la formation de clusters de molécules d'eau. Ces derniers se forment entre les constituants des parois cellulaires, affaiblissant alors les interactions entre ces polymères et conduisant à un effet plastifiant. L'anisotropie du liège est également réduite pour de fortes teneurs en eau avec des modules de Young de 10,5 MPa et 6,6 MPa selon les axes radial et tangentiel respectivement. En ce qui

concerne les autres types d'obturateurs, un comportement similaire à celui du liège est observé pour les bouchons en liège aggloméré. Les valeurs du module de Young avoisinent les 14 MPa pour de faibles HR et deviennent inférieures à 10 MPa pour des teneurs en eau plus élevées. Les bouchons techniques révèlent une faible dépendance à l'humidité relative avec des modules de Young proches de 5 MPa, quelle que soit l'humidité relative. Quant aux bouchons synthétiques, principalement composés de polyéthylène, leurs propriétés mécaniques en compression ne sont pas affectées par la teneur en eau.

L'utilisation de la calorimétrie différentielle à balayage ainsi que l'analyse thermomécanique dynamique (DMTA) ont permis de mettre en évidence une transition vitreuse dans le liège naturel, variant de -8°C à 3°C en fonction de l'humidité relative de l'échantillon pour la DSC et s'étalant entre 0 et 20°C pour la DMTA. Une transition secondaire a également pu être observée à -80°C pour un échantillon équilibré à 50 % HR. Pour les bouchons à base de liège (liège aggloméré et bouchon techniques), une température de transition vitreuse a été identifiée vers -45°C attribuée à la colle de polyuréthane utilisée dans ce type de matériau.

L'ensemble des données obtenues dans ces études ont permis de comparer pour la première fois l'effet de l'hydratation sur les propriétés mécaniques de différents obturateurs utilisés en œnologie, ainsi que de mettre en évidence un éloignement progressif d'un comportement de type liège pour aller vers un comportement de type colle quand cette dernière est ajoutée à la poudre de liège.

Mechanical properties of cork: effect of hydration

Aurélie Lagorce-Tachon, Thomas Karbowiak, Dominique Champion, Régis D. Gougeon and

Jean-Pierre Bellat

Materials and Design, 2015, 82, 148-154

Abstract

Cork is known to exhibit low permeability to liquids and gases, imputrescibility and good mechanical properties, with a remarkable elasticity. These properties make this material particularly interesting for sealing wine. We focused in this study on the compression properties of cork along the radial and tangential direction at 25°C under atmospheric pressure when cork is stored in various relative humidity environments, from 0 % to 100 %.

The direction of compression significantly affected the Young's modulus, with a higher value for the radial direction. This corresponds to the orientation of the lenticels which reinforce the rigidity of the material when the strain is applied along their growth direction. More surprising is the effect of water sorption in cork on its mechanical property. Both radial and tangential directions exhibit the same behavior when the relative humidity is increasing. First the Young's modulus is constant up to 50 % relative humidity (RH) with mean values around 37 MPa and 22 MPa for radial and tangential directions, respectively. Then, above this point, the increase in water content leads to a decrease in material rigidity which is attributed to water clusters formations. For high moisture contents, the anisotropy of cork is reduced: Young's moduli are of 10.5 MPa and 6.6 MPa for radial and tangential orientations, respectively.

Differential scanning calorimetry and dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) allowed to identify a glass transition temperature (T_g) in cork over a broad range of temperatures, depending on the moisture content and giving a T_g -midpoint from -8°C to 3°C. Moreover, a secondary transition was observed by DMTA at approximately -80°C, for 50 % RH.

Keywords: cork, mechanical properties, water, visco-elasticity, plasticization, glass transition

III.2.1 Introduction

Cork is the outer bark of cork oak tree *Quercus suber* L. This natural polymer has an alveolar cellular structure with an interesting set of properties: low permeability to gas and liquid (Karbowski *et al.* 2010; Lequin *et al.* 2012), chemical and microbiological stability (Pereira 2007a), low conductivity (Mano *et al.* 1995) and remarkable elasticity with dimensional recovery (Rosa & Fortes 1988; Anjos *et al.* 2008; Anjos *et al.* 2014). In view of these features, cork is used in many fields such as insulation (Abenojar *et al.* 2014), shoes insole (Reiber *et al.* 2002), adsorption of pollutants (Pintor *et al.* 2012) and obviously as stopper to seal wine bottles (Gibson *et al.* 1981; Culleré *et al.* 2009).

Due to the geometry of the cells, arranged in a honeycomb alveolar structure, cork is an anisotropic material. Tridimensional cells are empty, but there is no intercellular void space. However, lenticular channels, so called lenticels, crossing cork along the radial direction, constitute a heterogeneous macroporosity. Chemical composition of cork mainly depends on the geographic origin, the age of the tree (virgin or reproduction), the genetic origin and growth conditions (Gil *et al.* 1997; Maga & Puech 2005; Silva *et al.* 2005; Pereira 2007a; Pereira 2013). Nevertheless, the following average composition can be established. The major component is suberin (40-45 wt%) a polyester similar to cutin, composed of long fatty acid chains, hydroxyl fatty acids and phenolic acids linked by ester groups (Cordeiro *et al.* 1998a; Bernards 2002; Silva *et al.* 2005; Santos *et al.* 2013). Lignin represents 22-27 wt% of the material. It is a rigid and hard polymer, with covalent bonds, known to be responsible for wood resistance to compression (Pereira 1988). Cellulose and hemicellulose, accounting for 9-12 wt%, are the structural components of the cell walls. Finally, cork contains some other components, such as waxes and tannins, which are not linked to the main structure and thus easily extractable. These extractives represent 10-12 wt% and some of them are known to take part in the organoleptic properties of wine (Varea *et al.* 2001).

Although half of cork components are hydrophobic, it can sorb around 10 wt% of water for a relative humidity close to saturation at 25°C. Sorption of water on cork occurs by a mechanism

of physisorption (with clustering), associated to a swelling of the material (Lequin *et al.* 2010). Even if a slight hysteresis between sorption and desorption is noticeable, the phenomenon is reversible and associated with a low enthalpy of sorption at low filling, around -60 kJ.mol^{-1} .

Surprisingly, if the interaction of water with wood has been extensively studied (Barkas 1937; Simpson & Liu 1991; Stark 2001; Nakano 2003; Sombatsompop & Chaochanchaikul 2004), data related to the effect of water on physical properties of cork are scarce. Mechanical properties of cork have been mostly studied in compression (Gibson *et al.* 1981; Rosa & Fortes 1988; Anjos *et al.* 2008; Anjos *et al.* 2014; Oliveira *et al.* 2014). They have also been determined in tension, but to a lower extent (Anjos *et al.* 2010; Anjos *et al.* 2011). These studies of mechanical properties were essentially focused on the effect of cork quality and density (Anjos *et al.* 2008; Anjos *et al.* 2010; Anjos *et al.* 2011; Anjos *et al.* 2014), as well as process parameters (boiling treatment) (Rosa & Fortes 1989; Rosa *et al.* 1990). To our knowledge, there is no data in the literature reporting the effect of hydration on the mechanical properties of cork. This study aimed at evaluating the compression properties of cork – when stored under various relative humidity environments, from 0 % to 100 % at 25°C – along the radial and tangential directions, which correspond to compression directions in the bottleneck.

III.2.2 Material and method

III.2.2.1 Cork

Natural raw cork stoppers, from *Quercus suber* L. oak trees in the Mora (Portugal) production area, were supplied by the company Bouchons Trescases S.A. (Boulou, France). The best quality of cork stoppers was chosen (class 0). Stoppers were neither washed nor surface treated (with paraffin or silicone) prior to use. Cork stoppers of 24 mm diameter and 48 mm height were cut with a cutting machine (Mecatome T201 with resinoid cut-off wheels of 180 mm diameter and 0.5 mm thickness, Presi S.A, France).

For unidirectional compression testing, cork was cut into 15 mm edge cubes. For each of the compression direction studied (radial and tangential) and each of the relative humidities (RH),

five cubes from five different cork stoppers were prepared and stored until equilibrium under the corresponding controlled humidity before analysis.

For Dynamic Mechanical Thermal Analysis (DMTA), cork stoppers were cut into sheets following the tangential axis. These cork were 1.5 mm thick, 8 mm height and 12 mm long.

III.2.2.2 Hydration of cork

Cork samples were equilibrated under various relative humidity environments, from 0% to 100% in air-tight containers over P_2O_5 or various saturated salt solutions (LiCl, $KC_2H_3O_2$, $MgCl_2$, K_2CO_3 , $Mg(NO_3)_2$, KI, KBr, K_2SO_4) or water, at 25°C, in order to fix 0 %, 22.6 %, 32.7 %, 43.8 %, 53.5 %, 68.7 %, 80.7 %, 96.9 % and 100 % RH, respectively. Equilibrium was considered to be achieved when the weight variation did not exceed 0.05 wt% over two weeks.

Sorption isotherm of water vapor on cork was well fitted by the GAB model:

$$\frac{m_a}{m_m} = \frac{CK(p/p_s)}{[1-K(p/p_s)][1-K(p/p_s)+CK(p/p_s)]} \quad (1)$$

where m_a is the amount of water adsorbed by the cork (wt%), m_m is the amount of water adsorbed on the equivalent monolayer (wt%), p/p_s is the relative pressure (RH/100) defined as the ratio between the pressure at equilibrium and the pressure at saturation (for water $p_s = 31.66$ hPa at 25°C), C and K are constants related to the adsorption energy for the first and second layers and second and subsequent layers, respectively.

III.2.2.3 Mechanical properties of cork

Static measurement

Cork cubes were submitted to a unidirectional compression test using texture analyzer TA-HD+ (Swantech, France) with a 100 kg load cell and a P50 probe. The test was performed with constant crosshead speed of 1 mm.s^{-1} up to 80 % strain. Compression was performed following the radial or the tangential axis. Strain-stress curves were analyzed as follows: Young's modulus was calculated from the slope in the elastic region and stress at 23 % and 34 % of strain were

also noted (Figure III.2.1). These last two values correspond to the compression of cork in the bottleneck (initial stopper diameter: 24 mm; final diameter in the bottleneck: 18.5 mm) and during the bottling process (compressed diameter before insertion: 15.8 mm) respectively (Charte des Bouchonniers liégeux, 2006).

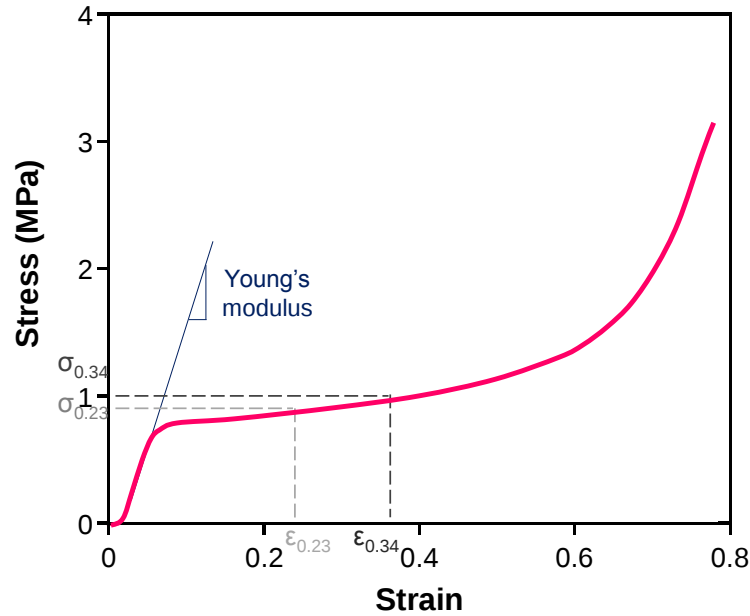


Figure III.2.1 : Typical strain-stress curve of cork obtained by compression in tangential direction on a cork stopper equilibrated at 53 % RH. (strain is expressed as l/l_0 , with l_0 the initial dimension of the sample in the compression direction)

Dynamic measurement

The viscoelastic properties were measured using a dynamic mechanical analyzer Q800 (TA Instrument, USA) operating between 1 and 18 Hz in compression mode. Samples were submitted to a 0.7 % strain which corresponds to the elastic region with 0.3 N preload force in order to prevent any sample fall. The range of temperatures for dynamic mechanical and thermal analysis (DMTA) spreads from -100°C to 100°C. Isothermal steps were performed every 10°C, except in the range of temperatures between -80°C and -60°C as well as between 0 and 30°C, where transitions were identified, in order to achieve higher sensitivity. The viscoelastic behavior was investigated by following the evolution of the storage modulus E' , loss modulus E'' and the loss factor $\tan \delta$ ($\tan \delta = E''/E'$) as a function of temperature.

III.2.2.4 Cell structure of cork

Some cork samples after the static compression test were observed by scanning electron microscope (SEM), using a Jeol JSM 7600F (15 kV). Prior to observation, 1 mm thick cork samples were cut with a razor blade and coated with carbon (15-20 nm).

III.2.2.5 Phase transition of cork

Differential scanning calorimetry (DSC) measurements were carried out using a Q20 calorimeter (TA Instruments, France), calibrated in temperature and energy with the melting of pure indium ($T_m = 156.7^\circ\text{C}$ and $\Delta H_m = 28.4 \text{ J.g}^{-1}$). Around 4 mg of cork were placed in a sealed aluminum pan and scanned at $10^\circ\text{C.min}^{-1}$ in the range -80°C to 100°C . An empty pan was used as reference. Samples were submitted to two heating and cooling cycles: the first heating to erase the thermal history of the material and the second one to probe any glass transition temperature (T_g). If present, T_g was determined from the midpoint of the measured heat flow change.

III.2.3 Results and Discussion

III.2.3.1 Water sorption on cork

Sorption isotherm of water vapor on cork cubes at 25°C is shown in Figure III.2.2A. According to the IUPAC classification (Sing *et al.* 1985), it displays a type II shape, characteristics of a nonporous or a macroporous solid. This isotherm is well fitted by the GAB model, with $m_a = 2.30 \text{ wt } \%$, $C = 15.72$ and $K = 0.85$. The data are in very good agreement with those previously obtained by Lequin *et al.* (2010), on cork sheets from another harvest.

Equilibration times for cork cubes around 15 mm edge are very slow and in this study, 3-4 months were needed to obtain equilibrium for cork cubes while less than 24 h were enough for cork sheets (data not shown).

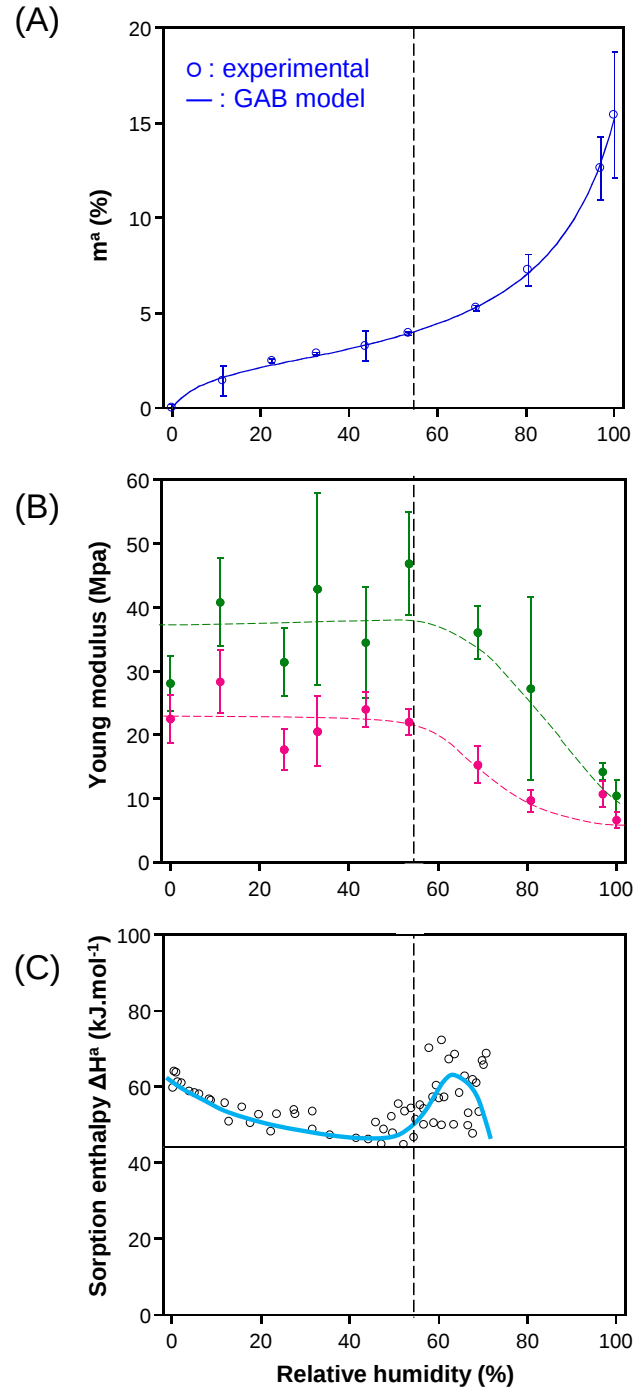


Figure III.2.2 : (A) Sorption isotherms of water vapor on cork cubes of 15 mm edge at 25°C (n = 5), along with the GAB fitted model; (B) Effect of hydration on the Young's modulus determined from unidirectional compression along radial and tangential directions at 25°C (n = 5); (C) Sorption enthalpy (absolute value) of water vapor sorption on cork (powder) measured by calorimetry at 25°C (from Lequin et al. 2010)

III.2.3.2 Effect of hydration on mechanical properties

Typical stress-strain curves for the compression of cork were obtained in this study (Figure III.2.1), consistently with those already reported by many authors (Rosa & Fortes 1989; Anjos *et al.* 2008; Anjos *et al.* 2014; Oliveira *et al.* 2014). They are characterized by three steps: an elastic region up to a strain around 5 % followed by a large plateau between 5 % and 60 % which corresponds to the progressive buckling of cell walls, and finally above 70 % a sharp increase in stress corresponding to the densification of the material.

The effect of hydration on Young's modulus is shown in Figure III.2.2B for the radial and tangential directions of compression. Results obtained in this work are in good agreement with values from the literature (Rosa & Fortes 1988; Rosa *et al.* 1990; Anjos *et al.* 2008; Anjos *et al.* 2014). For instance, at about 80 % RH (6.8 % water sorbed) Young's moduli were 27.3 ± 14.4 MPa and 9.7 ± 1.7 MPa and decreased to 14.2 ± 1.3 MPa and 10.7 ± 2.0 MPa at about 97 % RH (12.6 % water sorbed) for radial and tangential compressions, respectively (Table III.2.1). The Young's modulus significantly depends on the compression direction, with a higher value in radial compression, as reported for the first time by Gibson *et al.* (Gibson *et al.* 1981). The radial direction corresponds to the orientation of lenticels, which reinforce the rigidity of the material. Therefore lenticels lead to an increase in stress when the strain is applied along their growth direction. Moreover, the variability of distribution in number and size of these lenticels in the samples partly accounts for the large standard deviations observed in the radial compression (Anjos *et al.* 2008; Anjos *et al.* 2014; Oliveira *et al.* 2014). In contrast, the variability in tangential compression was largely reduced. Similar results were observed given the influence of variability of distribution in number and size of these lenticels regarding tensile (Anjos *et al.* 2010; Anjos *et al.* 2011) and bending properties (Anjos *et al.* 2011).

Although not measured in the present work, a Poisson effect has already been reported for cork. The Poisson ratio represents the effect of compression on the variation in the two other dimensions perpendicular to the compression direction. In most cases, it is an expansion in compression, or a contraction in tension. For example, Jardin *et al.* (2015) followed the change

in dimensions of agglomerated cork samples during compression test. They determined a Poisson ratio close to 0.15 at the beginning of the compression, which decreases to 0.05 at 50 % strain. Contrarily to agglomerated cork, which can be considered as isotropic, natural cork is anisotropic, at least in one direction compared to the two others. Thus, two different Poisson ratios can be considered. For natural cork at low strain (1-2 %), a radial/non radial and a non radial/radial Poisson ratio of 0.097 and 0.064, respectively, was reported by Fortes and Nogueira (Fortes & Teresa Nogueira 1989). This behavior is characteristic of a weak deformation of cork cells during the compression, which leads to a small expansion of the sample.

Table III.2.1 : Young's moduli and stress values at 23 % and 34 % strains obtained from unidirectional compression tests, for cork cubes equilibrated at different RH. Means of five samples and standard deviations are given. (superscript letters for the values of Young's moduli refer to a multiple mean comparison using Tukey test and p-value = 0.1 performed for each compression direction)

RH (%)	Radial compression			Tangential compression		
	Young's modulus (MPa)	σ_{23} (MPa)	σ_{34} (MPa)	Young's modulus (MPa)	σ_{23} (MPa)	σ_{34} (MPa)
0	28.1 ^{b,c} ± 4.3	1.5 ± 0.05	1.9 ± 0.13	22.5 ^{f,g} ± 3.8	1.4 ± 0.18	1.5 ± 0.20
11.2	40.8 ^{a,b} ± 6.9	1.7 ± 0.24	2.1 ± 0.33	28.3 ^e ± 4.9	1.5 ± 0.22	1.6 ± 0.25
25.5	31.4 ^{a,b} ± 5.3	1.2 ± 0.13	1.4 ± 0.13	17.7 ^{g,h} ± 3.2	1.1 ± 0.23	1.2 ± 0.24
33.0	42.9 ^{a,b} ± 15.1	1.5 ± 0.46	1.6 ± 0.41	20.6 ^{f,g,h} ± 5.5	1.0 ± 0.09	1.1 ± 0.10
43.8	34.5 ^{a,b} ± 8.7	1.4 ± 0.21	1.7 ± 0.25	24.0 ^{e,f} ± 2.7	1.1 ± 0.21	1.2 ± 0.24
53.5	46.9 ^a ± 8.1	1.9 ± 0.32	2.3 ± 0.46	22.1 ^{f,g} ± 2.0	1.0 ± 0.09	1.1 ± 0.10
68.9	36.1 ^{a,b} ± 4.2	1.5 ± 0.29	1.8 ± 0.43	15.3 ^{h,i} ± 2.9	0.8 ± 0.04	0.8 ± 0.04
80.7	27.3 ^{b,c} ± 14.4	1.1 ± 0.32	1.3 ± 0.36	9.7 ^{i,j} ± 1.7	0.6 ± 0.01	0.7 ± 0.02
96.9	14.2 ^{c,d} ± 1.3	0.7 ± 0.08	0.9 ± 0.12	10.7 ^{i,j} ± 2.0	0.6 ± 0.15	0.7 ± 0.17
100	10.5 ^d ± 2.5	0.5 ± 0.05	0.6 ± 0.06	6.6 ^j ± 1.3	0.4 ± 0.02	0.5 ± 0.02

For the lower range of relative humidity (0 to 53 %), the radial Young's modulus exhibited values around 37 MPa and then decreased to 10.5 MPa at 100 % RH. The same behavior was observed for tangential compression, with a Young's modulus close to 22 MPa from 0 to 53 % RH, which decreased to 6.6 MPa at saturation. These results clearly indicate that the Young's modulus is not affected by water in the 0-53 % RH range. However, above that point which

corresponds to a critical sorbed water content of $\sim 4 \%$ (at $\sim 55 \%$ RH), its resistance to compression decreases and the difference between radial and tangential compression finally vanishes compared to low water sorbed amounts (Pereira 2007a). This phenomenon is usually described as the plasticization effect of water as already reported for many other materials such as wood (Obataya 1998), poly(d,l-lactide-co-glycolide) (Blasi *et al.* 2005), cereal (Marzec & Lewicki 2006) and food models (Roos & Karel 1991). Concerning cork, Lequin *et al.* (2010) suggested that, when the relative humidity is increasing, water molecules firstly adsorb on hydrophilic sites and then form clusters around these sites. This mechanism can be explained by the evolution of the sorption enthalpy with the relative humidity recalled in Figure III.2.2C. Sorption enthalpy starts at around -60 kJ.mol^{-1} at 0% RH and then decreases to around -44 kJ.mol^{-1} at 50% RH, which corresponds to the liquefaction enthalpy of water. Beyond this hydration state, sorption enthalpy increases again. The first part of this curve, below 50% RH, corresponds to the sorption of water molecules on hydrophilic sites of cork. Then, the second part is characterized by clusters formation, which leads to an increase in water-water interactions. The evolution of the Young's modulus with relative humidity is compared with the sorption enthalpy of water in cork (Figure III.2.2C). Young's modulus and sorption enthalpy are in very good agreement. So, it could be suggested that at low relative humidity, water molecules are sorbed on hydrophilic sites inducing a water-mediated hydrogen bond network between polymer chains. This further reduces the free volume in the material, leading to an increase in the stiffness (Marzec & Lewicki 2006; Pittia & Sacchetti 2008). This antiplasticization effect of water is however difficult to identify with our results. Then, at higher moisture content, clusters of water molecules destabilize the polymers chains tangle, which lead to a softness of the material.

Table III.2.1 summarizes the values of Young's modulus and stresses obtained at 23% and 34% of strain (σ_{23} and σ_{34}) at different relative humidities and for radial and tangential compressions. Similar behaviors could be observed for σ_{23} , σ_{34} , and for Young's modulus, with no apparent variation between 0 and 53% RH and a decrease above. For radial compression, σ_{23} and σ_{34} stresses were close to 1.6 MPa and 1.8 MPa for low water sorbed (below 4% , $< 53 \%$

RH), and decreased to 0.5 MPa and 0.6 MPa, respectively, at 100 % RH. For tangential compression, mean stress values for σ_{23} and σ_{34} were 1.2 MPa and 1.3 MPa, below 53 % RH and 0.4 MPa and 0.5 MPa, respectively for 100 % RH.

Static compression tests performed on cork revealed a noticeable effect of water on the mechanical properties. In order to visualize the cell structure after such compression tests, three cork samples equilibrated at 0 %, 53 % and 100 % were observed by scanning electron microscopy (SEM) before and after compression (Figure III.2.3).

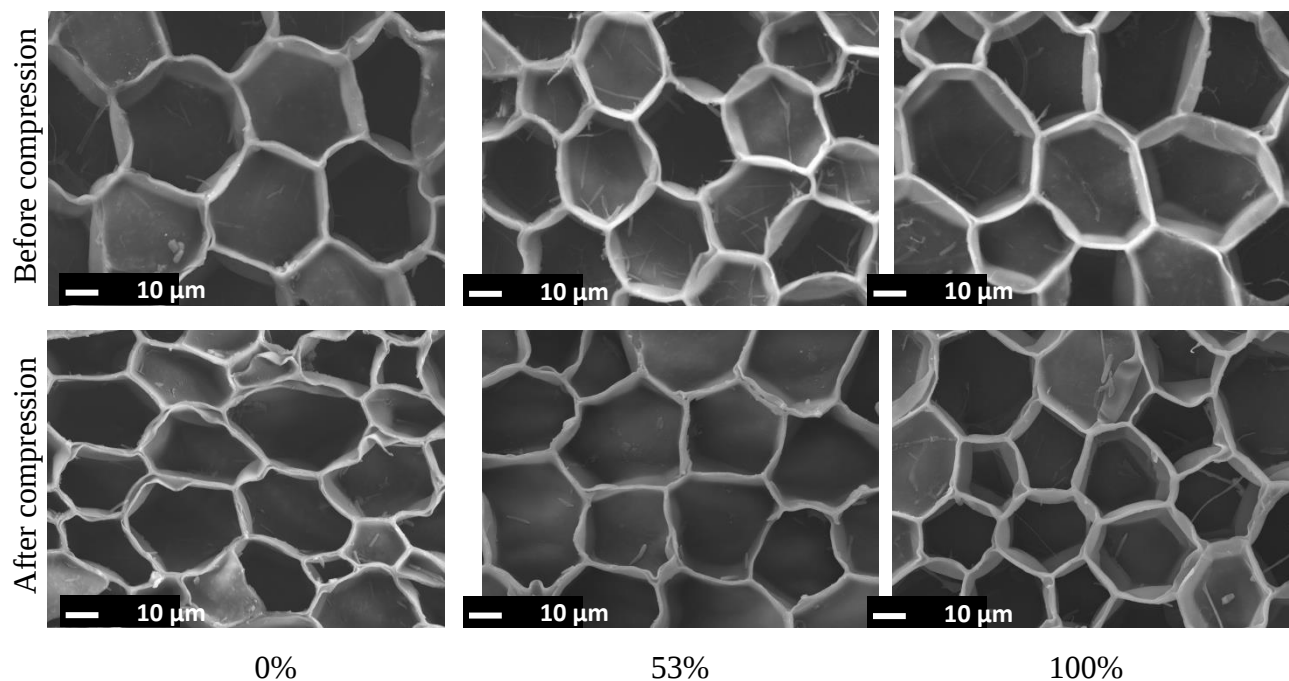


Figure III.2.3 : Scanning electron micrographs on radial section from cork cubes equilibrated at 0%, 53% and 100% of relative humidity before and after unidirectional compression tests with a 80 % strain.

At 0 % RH, cells were strongly damaged after compression compare to other samples, with an apparent delamination of the cell walls. Delamination suggests a loss of integrity of cell wall. In contrast, after compression at 53 % RH, there is a few visible cell wall separation, and the integrity of cell walls appears fully preserved at 100 % RH. The increase in moisture content tends to preserve a higher mobility within polymer chains, which can easily rearrange

themselves and therefore maintain the integrity of both cell walls and the cell shapes upon compression.

III.2.3.3 Thermal properties of cork: effect of hydration

Differential scanning calorimetry was used in this study to probe phase transitions. Figure III.2.4 shows a representative thermogram obtained on a cork sample equilibrated at 53 % RH (~ 4 wt % water sorbed). Three scans were carried out: the first one to erase the thermal history of the material, the second one to highlight phase transitions and the third one after a storage below T_g (in this study -30°C during 15 h), to increase the relaxation phenomenon associated to a glass transition.

All these three scans were characterized by a large endothermic peak starting around 50°C and finishing close to 90°C with a maximum at approximately 75°C , which could probably be attributed to suberin melting. Cordeiro *et al.* (1998b) also observed such broad endothermic peak on suberin extracted from cork, with a maximum at 40°C . This temperature is much lower than those observed in our study. However, during suberin extraction some modifications in the molecular structure can occur, which can obviously modify thermal properties. Suberin in cork is bonded with other components such as lignin (Lopes *et al.* 2000), and particular arrangements of the molecules can indeed shift properties compared to the extracted and purified molecule.

Figure III.2.4 did not allow to immediately identify a glass transition temperature (T_g) from the two first heating. Looking at the insert in Figure III.2.4, a variation in the heat flow could be seen, likely due to a glass transition occurring below 0°C at this 53 % RH. One characteristic of a glass transition is the reversibility of the phenomenon. The same behavior was obtained for both the first and second heating, which is in favor of the existence of a T_g in this region. Another characteristic of the glass transition is the relaxation of this phenomenon. After maintaining the sample just below the beginning of the supposed glass transition, there was an unambiguous amplification in the heat flow variation, which could be clearly associated with a characteristic relaxation enthalpy peak, as displayed in the third heating in Figure III.2.4. It can

thus be concluded that cork equilibrated at 53 % RH is characterized by a glass transition occurring at -10°C .

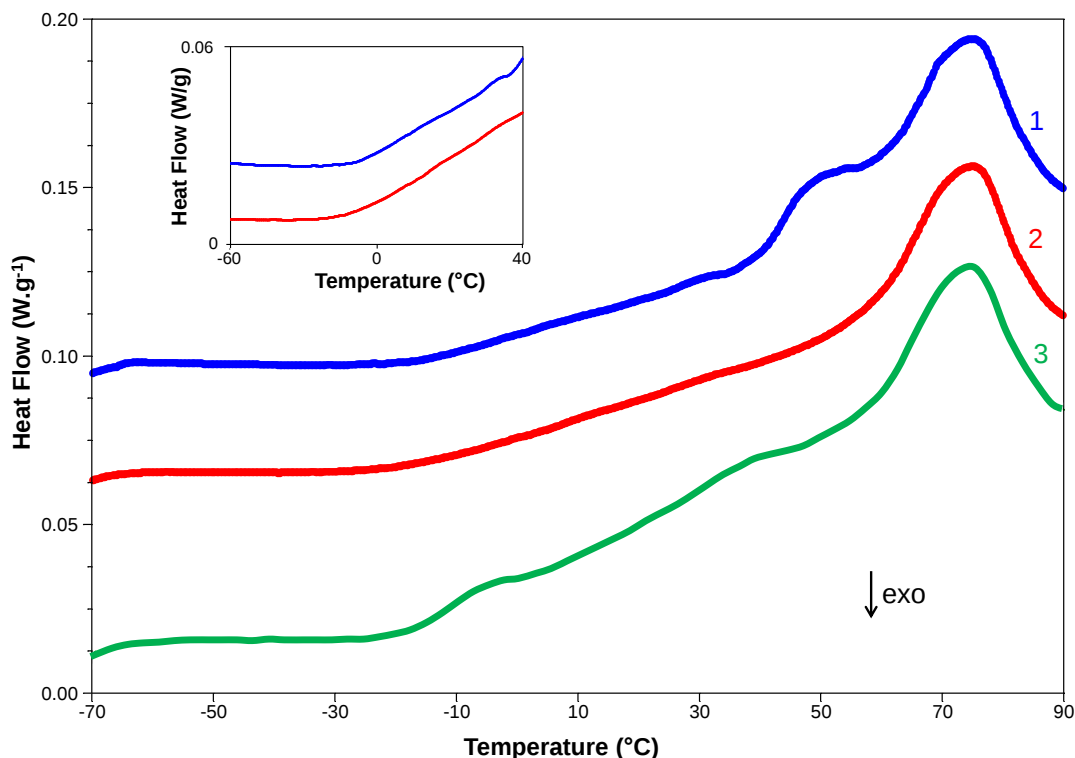


Figure III.2.4 : Thermogram obtained at $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ on cork equilibrated at 53 % relative humidity (— : 1st heating; — : 2nd heating; — : 3rd heating after 15 h at -30°C)

The glass transition temperature in amorphous polymers is known to be highly dependent on the moisture content of the material Zeleznak 1987; Hancock & Zografis 1994 and Table III.2.2 presents the evolution of the previously identified T_g for the whole range of relative humidity studied.

It was rather surprising to observe such distribution of T_g values as a function of moisture content. For dry cork T_g was indeed very high at 26.5°C , compared to other RH. Then, T_g remained on average at 3°C , for RH between 11 % and 44 %, and suddenly decreased down to -7°C and even -9°C near saturation. For each T_g measured, ΔC_p was close to $0.1 \text{ J.g}^{-1}.\text{C}^{-1}$ with a large spreading of temperature around $15\text{--}20^{\circ}\text{C}$. Cork is a complex mixture of four main polymers (suberin, lignin, cellulose and hemi-cellulose) and their structure, bonding and

molecular organization, which can actually have an impact on the water-dependance of T_g are not yet fully elucidated. However, to our knowledge, this is the first time that the effect of moisture content on the glass transition temperature of cork is reported. Only one paper pointed out the existence of a T_g in cork close to 18°C (Mano 2002), as determined by dynamic mechanical analysis (DMA).

Table III.2.2 : Glass transition temperature T_g identified by DSC on cork as a function of relative humidity. Means of three samples and standard deviations are given.

RH (%)	T_g (°C)
0	26.5 ± 1.3
11.2	3.2 ± 0.5
25.5	2.9 ± 0.3
33.0	2.8 ± 0.3
43.8	3.0 ± 0.2
53.5	-6.8 ± 2.5
68.9	-8.3 ± 2.8
80.7	-7.8 ± 2.8
96.9	-9.5 ± 1.5

III.2.3.4 Dynamic mechanical and thermal properties of cork

In order to better understand thermal properties of cork, dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) of cork was investigated. When measured at different frequencies, this technique allows the characterization of relaxational processes according to their kinetic behavior.

Figure III.2.5 represents the DMTA of the tangential section of cork samples equilibrated at 53 % RH. The storage modulus decreases with temperature due to an increase in molecular mobility leading to a softening of the material. At 25°C the complex modulus E^* ($E^* = E' + iE''$) was close to 20 MPa, which is in very good agreement with the Young's modulus (22.1 MPa) measured on compression at the same RH (Table III.2.1).

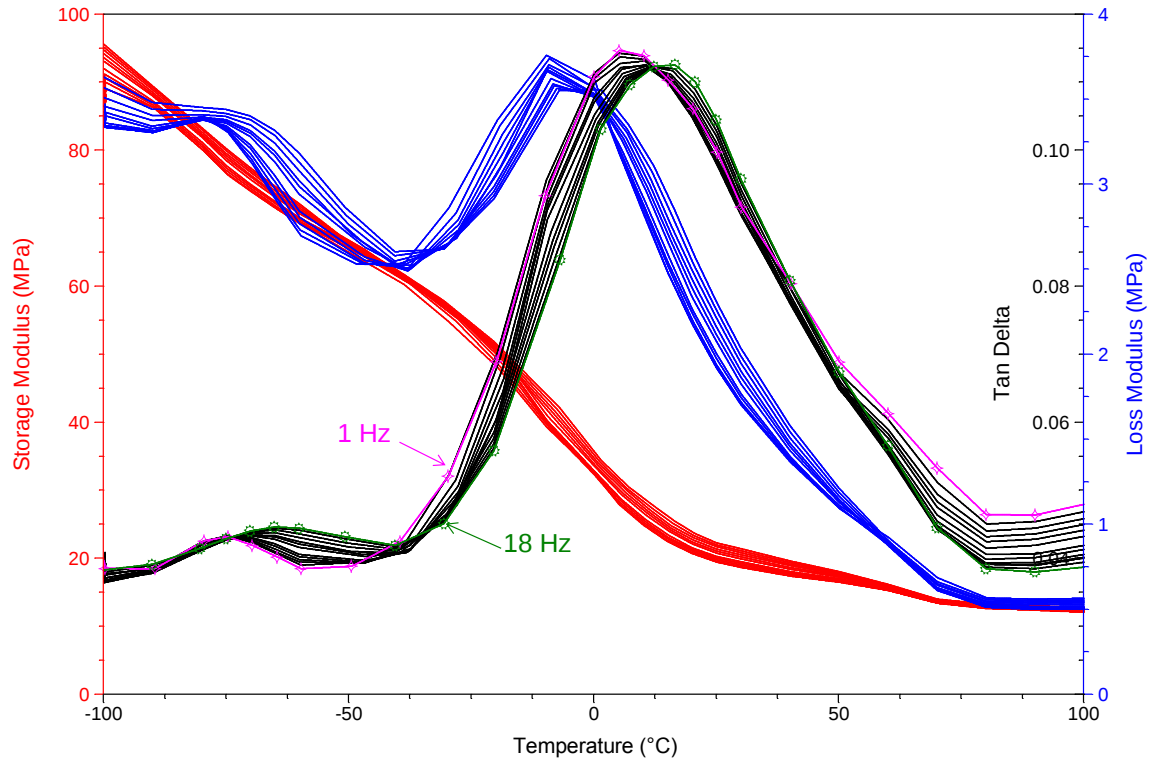


Figure III.2.5 : DMTA spectra on a tangential cork samples ($13.0 \times 9.0 \times 1.6$ mm) equilibrated at 53 % RH for temperatures ranging between -100 and 100°C , and frequencies ranging from 1 to 18 Hz. (— : storage modulus; — : loss modulus; — : $\tan \delta$)

The loss modulus (E'') and $\tan \delta$ behaviors were characterized by two peaks. For $\tan \delta$ measured at 1 Hz, the maxima are observed at -75°C and 10°C , respectively. At these temperatures, there was a dependence of the relaxational process on frequencies, leading to a shift in frequency. The same behavior was also observed for cork by Mano (2002) in the temperature range -40°C to 100°C by DMTA analysis. However the temperature range studied by this author did not allow to observe any change at -80°C . The slope of the Arrhenius plot $\ln(f) = f(1/T_{\max})$, where f is the experimental frequency (Hz) and $T_{\max}$ the maximum temperature (K) of the $\tan \delta$ peaks, allows to estimate the apparent activation energy (E_a) of the relaxational processes. For cork at 53 % RH, activation energies of 72 kJ.mol^{-1} and of 201 kJ.mol^{-1} were obtained for frequency shifts at -80°C and 0°C , respectively. According to these values, corresponding dynamic transitions can be assigned to a β relaxation process for the

lowest E_a (72 kJ.mol⁻¹) and to an α relaxation, associated with the glass transition of some components in cork for the highest E_a (201 kJ.mol⁻¹).

The identification of a glass transition in cork by DMTA unambiguously confirmed the previous results obtained by DSC. The glass transition can be related to one of the major components of cork: suberin, lignin, cellulose or hemicellulose. Suberin DSC analysis in Cordeiro *et al.* (1998b) study did not allow to properly identify a glass transition. Considering lignin, Rohella *et al.* (1996) used X-ray diffraction and confirmed that lignin is an amorphous polymer. However, glass transition of wood lignin, as reported by Irvine Irvine 1985 is around 100°C. For cellulose, the glass transition temperature reported by Szczesniak *et al.* (2008) strongly depends on temperature but below 10% moisture content, T_g is higher than 10°C. Therefore, the literature on phase transition determined for each of cork major components did not allow to fully understand and assign which polymer accounts for this dynamic transition.

Below T_g , large scale motions of polymers are almost impossible, but local motion of part of the chains can occur. The β relaxational transition corresponds to this local mobility. In cork, these motions take place at around -80°C. According to Montes *et al.* (1997) working on cellulose from Buckeye, this secondary relaxation could be assigned to the motion of hydroxymethyl groups of cellulose in interaction with water molecules. However it is not possible to solely attribute this β relaxation to a single component of cork. It can be a contribution of various localized motions from several polymers.

Local motions started to appear around -80°C which is far from usual temperatures of cork uses. Considering for example 25°C, which is above T_g whatever the RH (except for 0 %) cork polymers are in a rubbery state. Thus, when used as sealing, cork stoppers are close to these conditions, where polymer chains are rather movable, which is interesting for the compression at bottling, but which may also favor the transport of molecules such as oxygen through cork polymer.

III.2.4 Conclusions

Mechanical properties of cork have been shown to be highly dependent on the hydration state of the material, with a Young's modulus determined from unidirectional compression remaining constant below 53 % RH, and decreasing for higher RH, due to clustering of water molecules. Consequently, when bottles are sealed with cork stoppers stored below 50 % RH, cork stoppers are compressed when the material is the stiffest. DSC analyses performed in the temperature range -80°C to 100°C for cork samples equilibrated at the same relative humidity allowed to identify a glass transition temperature which depends on the moisture content. These results are in line with those obtained by DMTA, where two dynamic transitions could be observed. The first one was attributed to a glass transition around 0°C, thus indicating that at any ambient RH conditions the amorphous fraction of cork is in rubbery state at 25°C. The second dynamic transition, close to -80°C, was assigned to a secondary relaxation process. However, the complex structure and chemical composition of cork did not allow to attribute the relaxation process to a well identified polymeric fraction composing the material. Altogether, our results show for the first time that environmental parameters associated with the use of cork, can have significant impact on the mechanical properties of this wine sealer.

How hydration affects the mechanical properties of wine stoppers?

Aurélie Lagorce-Tachon, Thomas Karbowski, Dominique Champion, Régis D. Gougeon and

Jean-Pierre Bellat

Journal of Materials Sciences - DOI 10.1007/s10853-015-9669-6

Abstract

Data related to the comparison of the mechanical properties of the different stoppers used in the wine industry are scarce. This study aims at comparing the effect of hydration (from 0 % to 100 % RH at 25°C) on the mechanical properties for four widely used types of stoppers: natural cork, agglomerated cork, technical and synthetic (coextruded) stoppers.

For both natural and agglomerated cork, the Young's modulus was significantly and similarly affected by hydration, with a constant plateau value up to 50 % relative humidity (RH) and a mean value around 22 MPa and 14 MPa, respectively. For higher RH, the increase in water content leads to a decrease in the material rigidity (Young's modulus < 10MPa), which is attributed to water clusters formation between polymeric chains. Technical stoppers revealed a similar profile, but with a much smaller impact of the water content and with overall lower Young's moduli values, around 5 MPa, throughout the RH range. Stiffness of synthetic closures was not affected by hydration, in agreement with the hydrophobic behavior of polyethylene. Differential scanning calorimetry (DSC) and dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) allowed us to identify one glass transition temperature (T_g) in cork (around 0°C), and another one in agglomerated cork and technical stopper (close to -45°C, corresponding to additives). All together, the data highlight for the first time the comparative mechanical properties of such materials of the wine industry, and the progressive loss of the "cork-like" behavior of cork composites when other components are mixed with cork.

Keywords: cork, cork composite, synthetic closure, mechanical properties, water, visco-elasticity

III.2.5 Introduction

In 2012, the global wine consumption was around 24.5×10^9 liters which is equivalent to 32×10^9 wine bottles (Barjonet 2013). USA, France and Italy were the main consumers of wine in 2014, with a 11.6 % increase for USA between 2009 and 2013 (Cougard 2015). Nowadays, regarding the global market of closures, cork is still the most used material to seal wine bottles (Carvalho 2009). While natural corks has been used for many centuries, more recently, cork-based stoppers have been developed and represent currently more than half of the cork stoppers sales (Dossier de presse, 2011). Alternative stoppers, made of synthetic polymers, have also been used as closures, which represent 17 % of the global stoppers market (Dossier de presse 2011). While some studies were focused on the barrier properties of these alternative stoppers to evaluate their performance against oxygen transfer (Rabiot *et al.* 1999; Silva *et al.* 2003; Godden *et al.* 2005; Lopes *et al.* 2005; Lopes *et al.* 2006; Karbowiak *et al.* 2010), only a few were interested in their mechanical properties (Giunchi *et al.* 2008; Jardin *et al.* 2015). In the work of Giunchi *et al.* (2008), synthetic and natural cork stoppers were compared against different test such as compression, relaxation (to evaluate the resilience of the material after compression) and extraction tests to measure the force needed to extract the closure from the bottleneck. Nevertheless, this study does not display any thermal or dynamic measurements and Young's moduli are not reported. In the work of Jardin *et al.* (2015), only agglomerated corks are studied and the effect of cork particles size, binder quantity and processing methods were investigated. However, the agglomerated corks studied are not those used in the wine industry and results may therefore differ.

Cork is an anisotropic material due to its specific cells structure. Moreover, the presence of lenticels, running radially, can also reinforce the rigidity of the material when cork is compressed along their growth direction (Pereira 2007). Mechanical properties of cork were already studied in compression (Gibson *et al.* 1981; Rosa & Fortes 1988; Fortes & Teresa Nogueira 1989; Anjos *et al.* 2008; Anjos *et al.* 2014; Oliveira *et al.* 2014) as well as in tension (Anjos *et al.* 2010; Anjos *et al.* 2011). The behavior of this material against such strains is well known. The typical strain-stress curve displays three distinct parts, described as the elastic

region ($< 10\%$ strain), the progressive buckling ($10\% < \text{strain} < 60\%$) and the buckling of the cells ($\text{strain} > 60\%$). In its use for sealing, the stopper is compressed in the bottling machine and then in the bottleneck, with respective applied strains (in the radial and tangential direction for cork) of 23% and 34% for still wine and 43% and 49% for sparkling wine. This corresponds to the intermediate part of the stress-strain curve when the progressive buckling of cells occurs, well above the elastic region.

In a previous study (Lagorce-Tachon *et al.* 2015), we investigated the effect of hydration on the mechanical properties of natural corks. It revealed a significant decrease of the Young's modulus for relative humidity above 50% . For the first time, a glass transition of the material was also identified, between -8°C and 3°C , depending on the relative humidity. In the continuation of this work, this study seeks to investigate how water can affect the mechanical properties of alternative stoppers compared to natural cork, namely: agglomerated cork, technical stoppers and synthetic stoppers. The aim is to evaluate the performance of these four types of stoppers as regards to their mechanical properties, paying particular attention to the cork particles size used in the cork-based stoppers, as well as to the presence of additives.

III.2.6 Experimental procedure

III.2.6.1 Stoppers

Natural cork stopper

Natural cork stoppers from the oak trees *Quercus suber* L. were produced in the Mora (Portugal) production area and the best quality of cork stoppers was studied (class 0). Natural corks were neither washed nor surface treated (with paraffin or silicone) prior to use.

Agglomerated cork stoppers

These closures are used for sealing sparkling wine and are composed of two different parts. The first and upper part is composed of agglomerated cork, with particles size around $2\text{--}8\text{ mm}$, bound together with polyurethane adhesive. The final dimension of this part is 39 mm in length

with a 33 mm diameter (CIVC, 2009), while the second part is made with two cork wafers (6 mm thickness) cut in the radial direction. In this study, only the agglomerated part was analyzed.

Technical stoppers

Technical stoppers were processed from cork powder (particle size around 1 mm) previously treated with supercritical carbon dioxide to remove molecules responsible for cork taint, such as chloro- and bromo-anisole. The treated powder is then mixed with other compounds (e.g., polyurethane adhesive, polyacrylonitrile micro-sphere, etc.) molded and heated.

Synthetic stoppers

Synthetic stoppers are co-extruded and made with polyethylene produced from sugar cane. Cellulose from this plant is submitted to a fermentation process to produce ethanol. Then, ethanol is dehydrated to produce ethylene which is polymerized into polyethylene. The characteristic dimensions of these stoppers are 44 mm length and 23.5 mm diameter. A difference could be noticed between the inside and the outside of the material. Inside, the alveolar structure was easily identifiable, whereas the outside showed the label of the company and looked smooth.

III.2.6.2 Samples preparation

All the stoppers were cut with a cutting machine (Mecatome T201 with resinoid cut-off wheels of 180 mm diameter and 0.5 mm thickness, Presi S.A, France) in two different shapes according to the experiment performed (static or dynamic measurement). In both cases and for all the stoppers, only the inside of the stoppers was selected, without taking into account the external surface. For unidirectional compression testing, the stoppers were cut into cubes having edges of 15 mm. For each type of stoppers, forty five cubes were obtained from fifteen different stoppers stored until equilibrium under the corresponding controlled relative humidity (RH) before analysis. For dynamic mechanical and thermal analysis (DMTA) measurements, stopper plates of 3 mm thick were used (length = 35 mm; height = 13 mm). For differential scanning calorimetry (DSC) analysis, as for the previous other experiments, only the inside of

the stoppers was considered for sampling. All experimental details concerning the samples geometry and repetitions are summarized in Table III.2.3.

Table III.2.3: Characteristics of the samples used for the different experiments.

	Natural cork	Agglomerated cork	Technical stopper	Synthetic stopper*
				
Density kg.m^{-3}	166.9 ± 20.6	274.4 ± 12.5	261.5 ± 7.1	257.7 ± 3.8
Uniaxial compression	Geometry: cubes having 15 mm edge 5 cubes for each RH** (45 samples for each type of stopper corresponding to 5 cubes per each of the HR)			5 cubes for RH = 53 % and 5 for RH = 97 %
DMTA measurements	Geometry: plates of 35 x 13 mm and 3 mm thick 2 plates for each type			
DSC analysis	≈ 4 mg of stopper in aluminum pan (3 repetitions for each type)			

*synthetic stopper: only the stopper core was considered for this study

**RH: 0 %, 11 %, 23 %, 33 %, 44 %, 54 %, 69 %, 81 %, 97 %

III.2.6.3 Water vapor isotherms

The samples were stored at 25 °C until equilibrium under nine relative humidity atmospheres, from 0 to 97 % (0, 11, 23, 33, 44, 54, 69, 81, 97 %) in air-tight containers over P_2O_5 (≈ 0 % RH) or over various saturated salt solutions, already described in detail in our previous work (Lagorce-Tachon *et al.* 2015). Equilibrium was considered to be reached when the weight variation, measured by weighing on an analytical balance with a precision of 10^{-2} mg, did not exceed 0.05 weight % (wt%, i.e., g/100 g sample) over 2 weeks.

The sorption isotherms of water vapor on each stopper can be well described according to the GAB (Guggenheim- Anderson-de Boer) model (Anderson 1946; Quirijns *et al.* 2005):

$$\frac{m_a}{m_m} = \frac{CK(p/p_s)}{[1 - K(p/p_s)][1 - K(p/p_s) + CK(p/p_s)]} \quad (1)$$

where m_a is the amount of water adsorbed by the stopper (wt% dry basis), m_m is the amount of water adsorbed on the equivalent monolayer (wt%), p/p_s is the relative pressure (RH/100) defined as the ratio between the pressure at equilibrium over the pressure at saturation (for water $p_s = 31.66$ hPa at 25°C), C and K are constants related to the adsorption energy for the first and second layers and second and subsequent layers, respectively.

III.2.6.4 Mechanical properties of cork

Uniaxial compression

Stopper cubes (of 15 mm edge) were submitted to a unidirectional compression test using a texture analyzer TAHD + (Swantech, France) with a 980 N load cell and a P50 probe. The assays were performed using the same parameters as those described in a previous work of Lagorce-Tachon *et al.* (2015), focusing on natural cork stoppers. Although both radial and tangential compressions were studied in the former study, only the compression following the tangential axis is reported in the present paper.

Dynamic measurement

The viscoelastic properties of the stoppers were determined using a dynamic mechanical analyzer Q800 (TA Instrument, USA), operating between 1.2 and 18 Hz (13 different frequencies were applied: 1.2, 1.5, 1.9, 2.4, 3.0, 3.8, 4.8, 6.0, 7.6, 9.5, 12.0, 15.0, 18.0) in single cantilever mode. In our previous study (Lagorce-Tachon *et al.* 2015), the compression mode was used to investigate the viscoelastic properties of cork. However, this kind of experiment was not well adapted to the material behavior due to the relaxation of some samples leading to their fall during measurement. The single cantilever mode gave the same results as the compression mode and was not affected by the latter phenomenon. The temperature investigated by dynamic mechanical and thermal analysis (DMTA) covered the range from -100 to 100 °C using 10 and 5 °C steps when a transition was expected. Samples (dimensions = 35 x 13 x 3 mm) were submitted to 250 μ m strain (8.3 %), corresponding to the elastic region of each material. The viscoelastic behavior was investigated by following the evolution of the storage modulus E' , the

loss modulus E'' and the loss factor $\tan \delta$, which represents the ratio between E'' and E' (namely $\tan \delta = E''/E'$), as a function of temperature.

III.2.6.5 Stoppers structure

In order to visualize how compression may affect the structure of materials, stoppers equilibrated at 0 % RH were observed by scanning electron microscopy (SEM) before and after compression testing, using a Jeol JSM 7600F (15 kV). Prior to imaging, specimens were cut with a razor blade to have a final thickness of 1 mm, and they were coated with carbon (15–20 nm).

III.2.6.6 Thermal analysis of stoppers using DSC

Differential scanning calorimetry (DSC) measurements were carried out using a Q20 calorimeter (TA Instruments, France), in the range of -80 to 100 °C. Around 4 mg of sample were placed in a sealed aluminum pan and scanned at 10 °C min⁻¹. Samples were submitted to two heating and cooling cycles as already reported in Lagorce-Tachon *et al.* (2015).

III.2.7 Results and Discussion

III.2.7.1 Affinity of stoppers for water

Figure III.2.6 displays the sorption isotherms of water vapor on natural corks, agglomerated corks, technical stopper and synthetic stopper at 25°C. Isotherms for natural cork-based materials (*i.e.* natural corks, agglomerated corks and technical stoppers), have similar shape with sorption capacities which lie between 8 to 13 wt% (dry basis) close to saturation. These three samples present a type II shape of the IUPAC classification (Sing *et al.* 1985), typical of the sorption on nonporous and macroporous materials. The presence of additional components to cork such as glue or polymer micro-sphere used in agglomerated and technical stoppers, slightly reduces the water sorption capacity. Looking at the GAB parameters displayed in Table III.2.4, a decrease is also noticeable in m_m and C parameters. For both agglomerated and technical stoppers, the values of m_m and C are close to 1.8 wt% and 7.9, respectively, while natural corks display higher values (2.4 wt% and 13.2 for m_m and C , respectively). Such decrease in the sorption capacity as well as changes observed in m_m and C from GAB modeling, are in line with

the hydrophobic character of the additives used, i.e., polyurethane adhesive and micro-spheres of poly(acrylonitrile). Rodriguez *et al.* (2003) already studied the sorption and diffusion of water vapor in poly(acrylonitrile) (PAN). At 35°C and for a high water activity (0.9), PAN only sorbs a small amount of water, around 2 wt% (dry basis). Another study focusing on water sorption by polyurethane block polymers Pissis *et al.* (1996) at 20°C, showed very small sorption of water, around 1.6 wt% (dry basis). Synthetic stoppers, composed of polyethylene, are highly hydrophobic and do not sorb any water.

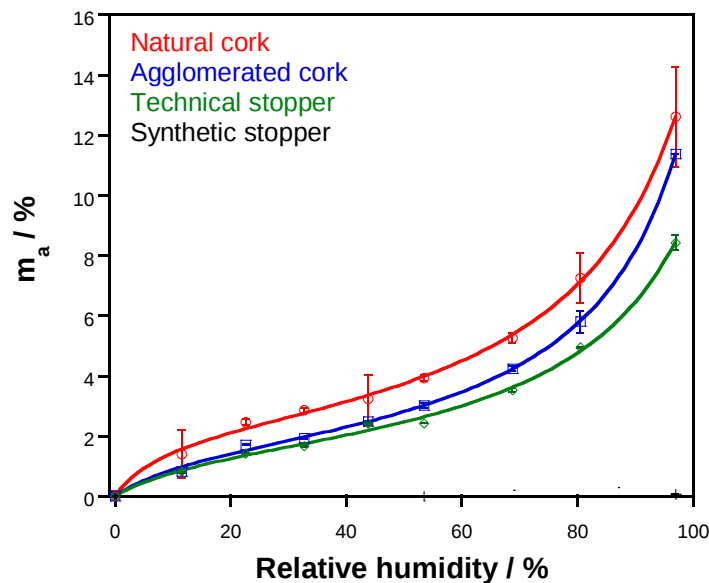


Figure III.2.6 : Sorption isotherms of water vapor on four different stopper materials at 25°C (m_a : mass sorbed by the sample). ($n = 5$) Samples have a cubic geometry of 15 mm edge. Symbols: experiments (○: natural cork; □: agglomerated cork; ◇: technical stopper; +: synthetic stopper); solid lines: GAB model.

Table III.2.4 : GAB parameters for sorption of water vapor on different types of stoppers at 25°C.

Stoppers	m_m (wt%)	C	K
Cork	2.40	13.24	0.84
Agglomerated cork	1.85	7.95	0.87
Technical stopper	1.70	7.84	0.83

III.2.7.2 Effect of hydration on mechanical properties of stopper in compression

Figure III.2.7 displays typical strain–stress curves obtained from the compression of the four different types of stoppers equilibrated at 0 % RH. All of them are characterized by three steps, which have already been reported several times in the literature for natural corks (Gibson *et al.* 1981; Anjos *et al.* 2008; Anjos *et al.* 2014; Oliveira *et al.* 2014; Lagorce-Tachon *et al.* 2015), cork agglomerates (Jardin *et al.* 2015) as well as alveolar materials (Gibson & Ashby 1997). The first part of the curve (strain between 3 and 10 %) represents the elastic region of the material (below 3 % strain, the impact of the surface sample is too important to be considered). The second part (between 10 and 50 % strain) corresponds to the progressive buckling of the cells, or alveoli in the case of synthetic stoppers. The third part (strain > 50 %) corresponds to a progressive densification of the material characterized by cells or alveoli buckling. It is worthy to note that the two stoppers made with cork particles (agglomerated corks or technical stoppers) exhibit the same behavior as natural corks, for the first and the last part of the strain–stress curve. However, they do not present the typical second part related to the progressive buckling of the cork cells. The stress is twice as much when the strain is increased from 10 to 50 %, while it remains almost constant for natural corks or for synthetic stoppers. This behavior for agglomerated and technical stoppers is unambiguously related to the presence of additives such as glue or polymers which ensure the integrity of the stopper.

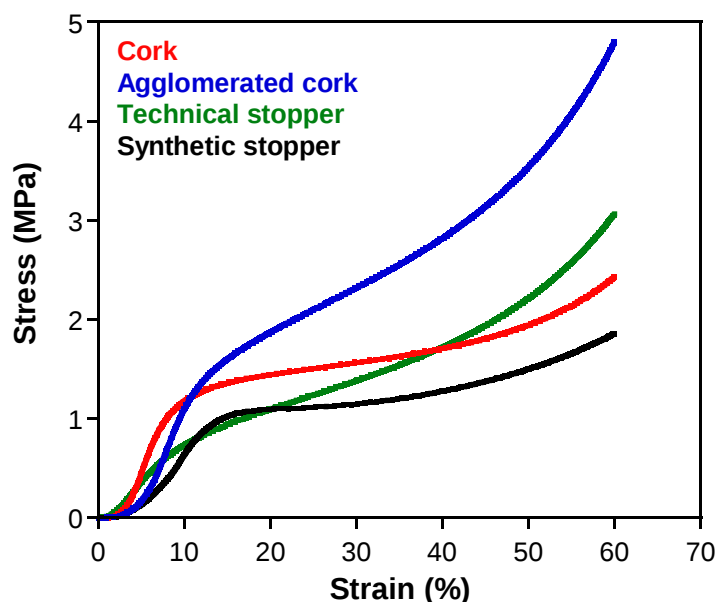


Figure III.2.7 : Strain-stress curves for different stoppers, obtained from uniaxial compression on samples equilibrated at 0 % RH at 25°C

Figure III.2.8 shows the effect of the relative humidity on the Young's modulus for natural cork stoppers (tangential compression), agglomerated cork stoppers, technical stoppers and synthetic stoppers. The Young's modulus was calculated from the slope of the strain–stress curve in the elastic region. As already reported in our previous work on the mechanical properties of natural cork stoppers (Lagorce-Tachon *et al.* 2015), the evolution of the Young's modulus follows two steps according to the relative humidity. Firstly, when the relative humidity is lower than 50 %, the Young's moduli are rather constant (≈ 22 MPa), meaning that the water content (< 4 wt%) of the material corresponding to such humidity conditions does not affect the mechanical properties of the material submitted to compression. Secondly, for a higher relative humidity (> 50 %, corresponding to 4–12 wt% water content), Young's moduli decrease to 6.6 MPa, close to saturation, which is attributed to the formation of water molecule clusters between polymer chains (Lequin *et al.* 2010; Lagorce-Tachon *et al.* 2015). These two steps are also noticeable for agglomerated stoppers: for $RH < 50$ % Young's modulus is close to 17 MPa and it decreases to 5.8 MPa close to saturation. For the whole range of RH studied, it is worthy to note that Young's moduli for agglomerated corks are lower than for natural corks.

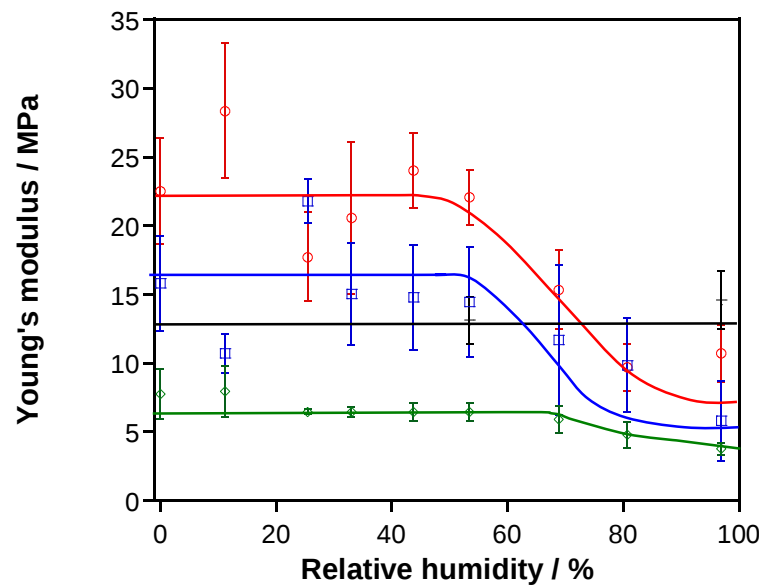


Figure III.2.8 : Effect of hydration on the Young's modulus for the four different types of stoppers, as determined from uniaxial compression testing. ($\circ$: natural cork stopper, tangential compression; $\square$: agglomerated cork; $\diamond$: technical stopper; $+$: synthetic stopper) ($n = 5$)

Synthetic and technical stoppers clearly exhibit a behavior which is different from the behavior of natural and agglomerated corks. As previously described in Figure III.2.6, synthetic stoppers are hydrophobic materials which have a very weak affinity for water. Therefore, it is not surprising that Young's moduli remain almost constant, around 13 MPa, whatever the RH. However, results obtained for technical stoppers, made with cork particles, are more surprising. Firstly, Young's moduli are much lower than for natural corks, around 7 MPa for $RH < 50\%$ and 3.8 MPa when RH is close to saturation. Secondly, the resistance to compression is less affected by water than natural cork or agglomerated cork stoppers. Young's moduli for technical cork are reduced by a factor 3 and 1.8, for $RH < 50\%$ and at saturation, respectively, compared to natural cork. According to these data, technical stoppers deviate from a "cork like" behavior considering the studied mechanical behavior. These stoppers are made with cork powder (particle size of ≈ 1 mm) bounded with adhesives and polymers. Alternatively, agglomerated corkstoppers made with bigger selected particles, sizes of around 2–8 mm in diameter, exhibit such cork-like behavior (CIVC, 2009). Technical stoppers also contain poly(acrylonitrile) (PAN) polymer particles in addition to adhesives, contrary to agglomerated stoppers, which only

contain cork and adhesives. These PAN particles are easily identifiable on the SEM observations (Figure III.2.9). These last two parameters, smaller cork particle sizes and the presence of additional polymers, with obviously more glue surrounding the particles, both contribute to confer mechanical properties which are different from those of natural corks. Such results, which are reported here for the first time, suggest that there is a dimensional limit for agglomerated cork particles to exhibit cork-like mechanical properties. Finally, Figure III.2.8 also shows that when in contact with water vapor pressure close to saturation, synthetic stoppers will always exhibit a higher rigidity than all of the other stoppers. It is also worthy to note that the Young's modulus is not the only parameter characterizing the mechanical properties of the stopper. The elastic return (not investigated in this study) is also an important parameter to evaluate the performance of the various materials in their use as sealing (Mano 2007; Gonzalez-Hernandez *et al.* 2014). During the bottling process, stoppers are compressed in the bottling machine (34 and 49 % strain for still and sparkling wines, respectively) before being inserted the bottleneck (in which they remain compressed at 23 and 43 % strain for still and sparkling wines, respectively). Stresses at these different strains are displayed in Table III.2.5. They also represent interesting parameters to compare other materials with natural cork. Similar behaviors are observed for all strains for cork-based materials (natural, agglomerated, technical), with no apparent variation between 0 and 50 % RH and a decrease above. Synthetic stoppers do not display any significant difference with RH. Comparing the different stoppers, agglomerated corks presents higher stress values than natural corks for all RH except close to saturation where values are similar. On the contrary, values obtained for technical stoppers lie in the same range as natural corks, thus showing a cork-like behavior for strains representative of both the bottling process and the bottleneck. Regarding synthetic stoppers, stress values are slightly lower or close to those of natural corks for $RH < 50\%$ but become higher at saturation due to the invariability of their mechanical properties as a function of the relative humidity.

Static uniaxial compression tests performed on stoppers revealed a noticeable effect of water on the mechanical properties.

III.2.7.3 Stopper structure under compression

At 0 % RH and after compression of cork stoppers, cells were damaged and lost their initial shape (Figure III.2.9). As the material is previously completely dried before submitted to compression, the mobility of polymer chains may be considerably reduced, which prevents their rearrangement after compression. Regarding agglomerated corks, adhesives used to maintain the integrity of the whole stopper can easily be seen (Figure III.2.9). According to a first coarse approach, a ratio cork/adhesive of around 5.6 was determined from SEM observation (the surface area of additives was estimated and reported to the total surface area of the same SEM image). It is also worthy to note that there is no specific cell orientation in these stoppers, making them isotropic contrarily to natural cork stoppers (Fernandes *et al.* 2014). The mechanical properties are therefore the same whatever the compression axis, contrarily to natural corks, which display an anisotropy due to the specific cell orientation. Regarding the effect of compression, cells are damaged and it is even more visible on the cork piece with radial orientation (honeycomb structure). Moreover, the adhesive interface of each cork particle is less visible meaning that this additive is not able to return to its initial state after such compression. A similar behavior is noticed for technical stoppers. This closure also includes many polymer particles which seem to be unaffected by compression, contrarily to cork cells (Figure III.2.9). In that case, the ratio cork/additives is evaluated of around 9.2. Thus, this image also shows that the quantity of cork powder in such stoppers is much lower than in agglomerated corks, which could explain the difference observed in mechanical properties. Lastly, the structure of synthetic stoppers is totally different from the other closures studied, with a dense phase of polymer with many egg-shaped alveoli of around 300 μm diameters (Figure III.2.9). Moreover, after compression, the alveoli are strongly damaged and pressed together.

Table III.2.5: Young's moduli and stress values at 23, 34, 43 and 49 % strains obtained from unidirectional compression tests, for stopper materials equilibrated at different RH. Means of five samples with standard deviations are given. (Superscript letters refer to a multiple mean comparison using Tukey test and p-value = 0.1; each test for Young's moduli or force corresponding to σ 23; 34; 43 and 49 % was performed separately)

		Relative humidity (%)									
stopper		0	11.2	25.5	33	43.8	53.5	68.9	80.7	96.9	
Young's modulus (MPa)	natural - Tan	22.5 ^{abc} ± 3.8	28.3 ^a ± 4.9	17.7 ^{bcd,def} ± 3.2	20.6 ^{bcd,de} ± 5.5	24.0 ^{ab} ± 2.7	22.1 ^{bcd} ± 2.0	15.3 ^{de,fg} ± 1.7	9.7 ^{ghijkl} ± 2.0	10.7 ^{ghijkl} ± 1.3	
	agglomerated	15.8 ^{cde,fg} ± 3.5	10.7 ^{fghijkl} ± 1.4	21.8 ^{cde,fg} ± 1.6	15.0 ^{de,fg,hi} ± 3.7	14.8 ^{ef,gh} ± 3.8	14.4 ^{ef,gh,hi} ± 4.0	11.7 ^{fgh,ijk} ± 5.5	9.9 ^{ghijkl} ± 3.4	5.8 ^{kl} ± 3.4	
	technical	7.78 ^{ijkl} ± 1.8	7.96 ^{ghijkl} ± 1.9	6.46 ^{kl} ± 0.2	6.45 ^{ijkl} ± 0.4	6.45 ^{ijkl} ± 0.7	6.47 ^{ijkl} ± 0.7	5.90 ^{kl} ± 1.0	4.78 ^{kl} ± 1.0	3.78 ^l ± 0.4	
	synthetic					13.1 ^{fghij} ± 1.7				14.6 ^{ef,gh} ± 2.1	
σ_{23} (MPa)	natural - Tan	1.4 ^{bcd} ± 0.2	1.5 ^b ± 0.2	1.1 ^{def,gh} ± 0.2	1.0 ^{ef,gh,ij} ± 0.1	1.1 ^{cdef} ± 0.2	1.0 ^{ef,gh} ± 0.1	0.8 ^{hijkl} ± 0.0	0.6 ^{kl} ± 0.0	0.6 ^{kl} ± 0.2	
	agglomerated	1.8 ^a ± 0.3	1.5 ^b ± 0.3	1.5 ^{ab} ± 0.3	1.5 ^{ab} ± 0.2	1.4 ^{bc} ± 0.2	1.3 ^{bcd,de} ± 0.2	1.1 ^{ef,gh} ± 0.2	1.0 ^{fgh,ij} ± 0.0	0.6 ^{kl} ± 0.1	
	technical	1.0 ^{ef,ghi} ± 0.1	1.0 ^{fgh,ij} ± 0.1	0.8 ^{fgh,ijk} ± 0.0	0.8 ^{gh,ijk} ± 0.0	0.8 ^{h,ijk} ± 0.1	0.8 ^{hijkl} ± 0.0	0.7 ^{ijkl} ± 0.1	0.6 ^{kl} ± 0.0	0.5 ^l ± 0.0	
	synthetic					1.1 ^{cdef,gh} ± 0.0				1.1 ^{cdef} ± 0.0	
σ_{34} (MPa)	natural - Tan	1.5 ^{cde} ± 0.2	1.6 ^{bcd} ± 0.3	1.1 ^{fgh} ± 0.2	1.1 ^{fgh,ijk} ± 0.1	1.2 ^{ef} ± 0.2	1.1 ^{fgh,ij} ± 0.1	0.8 ^{hijkl} ± 0.0	0.7 ^{kl} ± 0.0	0.7 ^{kl} ± 0.2	
	agglomerated	2.3 ^a ± 0.3	1.9 ^{ab} ± 0.3	1.9 ^{ab} ± 0.3	1.9 ^{ab} ± 0.2	1.8 ^{bc} ± 0.2	1.6 ^{bcd} ± 0.1	1.4 ^{def} ± 0.2	1.2 ^{ef,fg} ± 0.0	0.7 ^{kl} ± 0.1	
	technical	1.3 ^{def} ± 0.1	1.3 ^{def} ± 0.2	1.1 ^{fgh,ij} ± 0.0	1.1 ^{fgh,ij} ± 0.0	1.1 ^{fgh,ij} ± 0.1	1.0 ^{fgh,ijk} ± 0.0	0.9 ^{gh,ijk} ± 0.1	0.8 ^{ijkl} ± 0.1	0.6 ^l ± 0.0	
	synthetic					1.2 ^{ef} ± 0.0				1.3 ^{ef} ± 0.0	
σ_{43} (MPa)	natural - Tan	1.7 ^{de,fg} ± 0.2	1.8 ^{de} ± 0.3	1.32 ^{ghijklm} ± 0.3	1.2 ^{ijklm,n} ± 0.1	1.3 ^{fgh,ijkl} ± 0.3	1.2 ^{ijklm} ± 0.1	0.9 ^{lmno} ± 0.1	0.8 ^{no} ± 0.0	0.8 ^{lmno} ± 0.2	
	agglomerated	0.9 ^a ± 0.3	1.9 ^{ab} ± 0.3	1.9 ^{abc} ± 0.4	1.9 ^{abc} ± 0.2	1.8 ^{bc} ± 0.2	1.6 ^{cd} ± 0.1	1.4 ^{def} ± 0.2	1.2 ^{ef,gh,ij} ± 0.1	0.7 ^{klmno} ± 0.2	
	technical	1.6 ^{de,fg} ± 0.1	1.6 ^{ef,ghi} ± 0.1	1.4 ^{fgh,ijk} ± 0.0	1.4 ^{fgh,ijk} ± 0.1	1.3 ^{gh,ijkl} ± 0.1	1.3 ^{ijklm} ± 0.0	1.1 ^{klmno} ± 0.1	0.9 ^{klmno} ± 0.1	0.8 ^{no} ± 0.0	
	synthetic					1.4 ^{ef,gh,ijk} ± 0.1				1.4 ^{ef,gh,ijk} ± 0.0	
σ_{49} (MPa)	natural - Tan	1.9 ^{ef,gh} ± 0.3	1.9 ^{def} ± 0.3	1.4 ^{hijklm} ± 0.3	1.2 ^{ijklm} ± 0.1	1.4 ^{gh,ijkl} ± 0.3	1.3 ^{ijklm} ± 0.1	1.0 ^{lm} ± 0.1	0.9 ^m ± 0.0	0.9 ^m ± 0.2	
	agglomerated	3.2 ^a ± 0.3	2.9 ^{ab} ± 0.3	2.8 ^{abc} ± 0.4	2.8 ^{b,cd} ± 0.2	2.6 ^{bc} ± 0.2	2.4 ^{cd} ± 0.2	2.1 ^{de} ± 0.3	1.8 ^{ef,ghi} ± 0.1	1.1 ^{klm} ± 0.2	
	technical	1.9 ^{de,fg} ± 0.1	1.8 ^{ef,ghi} ± 0.2	1.6 ^{fgh,ij} ± 0.1	1.6 ^{fgh,ij} ± 0.1	1.6 ^{fgh,ij} ± 0.1	1.5 ^{fgh,ijk} ± 0.1	1.3 ^{ijklm} ± 0.1	1.1 ^{klm} ± 0.1	0.9 ^m ± 0.1	
	synthetic					1.6 ^{fgh,ijk} ± 0.1				1.6 ^{fgh,ijk} ± 0.1	

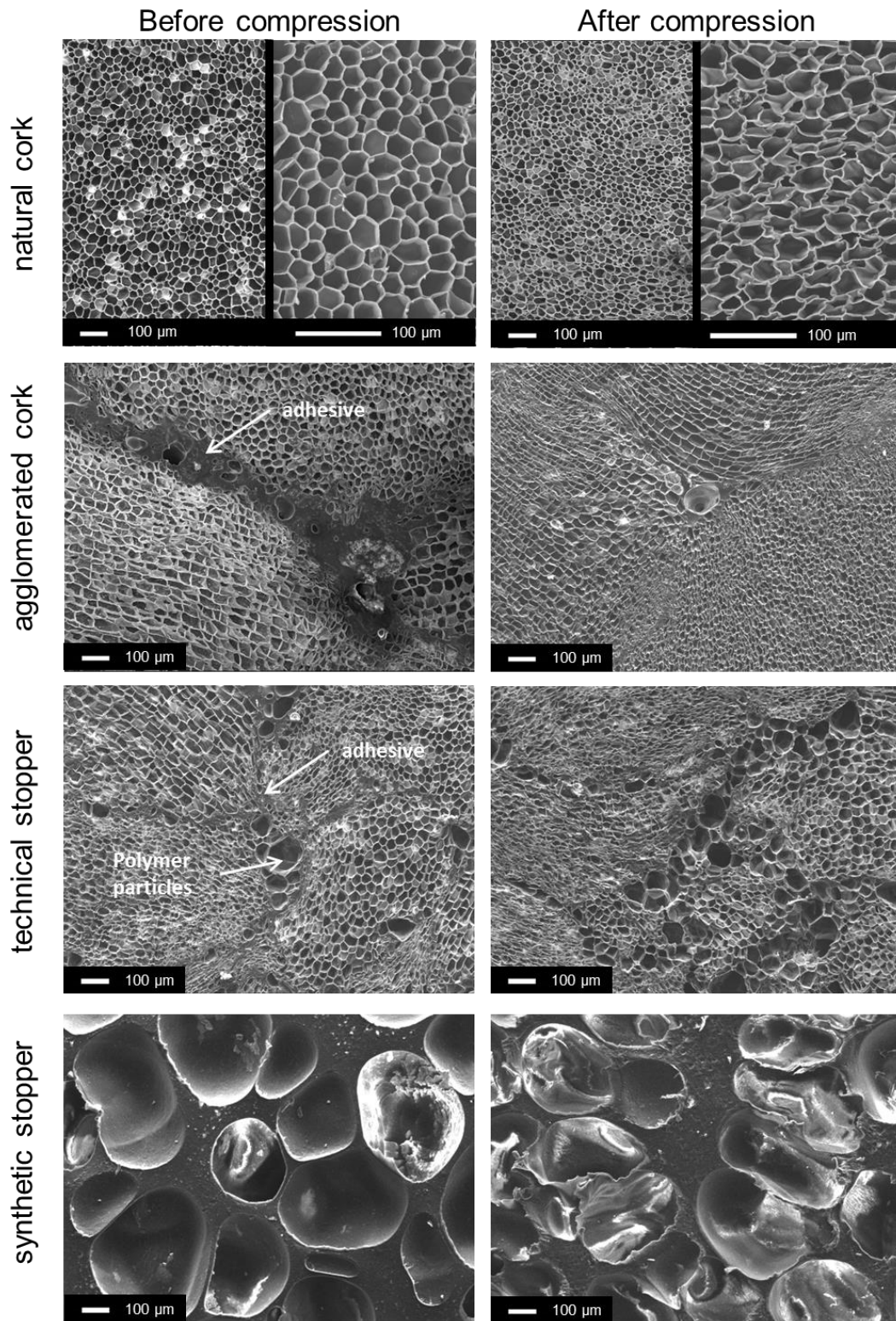


Figure III.2.9 : Observation by scanning electron microscopy of the different stoppers stored at 0 % RH and 25°C before and after unidirectional compression of 80 % strain.

III.2.7.4 Phase transition in stoppers

DSC analysis

Differential scanning calorimetry was first used in this study to probe phase transitions. Figure III.2.10 shows typical second heating curves obtained for the different stoppers, previously equilibrated at 53 % RH at 25 °C. This corresponds to a water content (dry basis) of 3.9; 3; 2.4, and 0 wt% for natural corks, agglomerated corks, technical stoppers and synthetic stoppers, respectively.

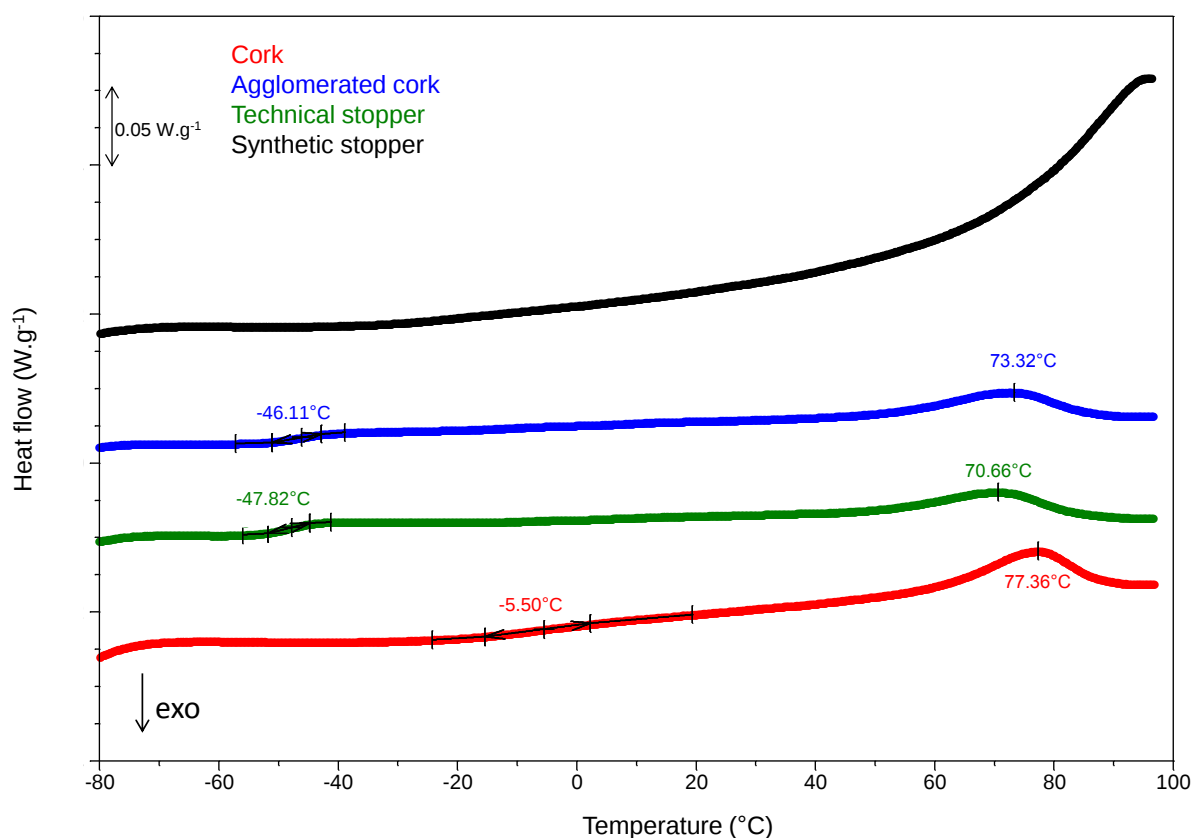


Figure III.2.10 : DSC curves obtained at 10°C.min⁻¹ for the different stoppers previously equilibrated at 53 % relative humidity (at 25°C).

Stoppers made of cork or cork particles were characterized by a large endothermic peak starting from around 50 °C and finishing close to 90 °C with a maximum at approximately 75 °C. This peak was also observed during the first heating and was reversible. This phase transition could be attributed to suberin melting. However, no data are available in literature to clearly

attribute such phase transition in natural cork. Only a few authors, such as Cordeiro *et al.* (1998b) observed a similar endothermic peak for suberin extracted from cork but around 40°C. Suberin extraction process from cork powder requires successive steps with different solvents (Cordeiro *et al.* 1997), which could likely modify the intrinsic properties of suberin in cork.

Another reversible endothermic event occurring at -5.5°C can also be observed for natural cork, as already reported by Lagorce-Tachon *et al.* (2015). Even if such a glass transition was identified in cork, its origin could not be attributed to a single polymer because the complex structure of cork (mainly composed of suberin, lignin, cellulose, and hemi-cellulose) is not yet fully understood. Regarding the other closures made with cork particles, the glass transition observed for cork at around -5 °C could not be clearly identified. However, a glass transition is unambiguously detectable at a temperature of around -45 °C for both agglomerated corks and technical stoppers. This dynamical transition is attributed to the polyurethane adhesive used in these two closures to maintain the cohesion of cork particles (Nabeth *et al.* 1996; Mark 1999; Pérez-Limiñana *et al.* 2005). Moreover, the melting temperature of this adhesive is known to occur at around 50°C (Pérez-Limiñana *et al.* 2005) or more (Mark 1999), but is merged in the present case with the endothermic peak of suberin. Regarding synthetic stopper, no phase transition could clearly be identified. Only a slight deviation leading to a progressive increase of the heat flow is observed. However, around 70°C, an increase in the heat flow is observed, probably due to the progressive softening of the polymer ($T_m > 100^\circ\text{C}$) (Mark 1999).

Dynamic mechanical and thermal analysis

Dynamic mechanical and thermal analysis (DMTA) also allows the characterization of relaxational process according to the kinetic behavior of stoppers. Figure III.2.11 shows the DMTA spectra of natural corks, agglomerated corks, technical stoppers, and synthetic stoppers, previously equilibrated at 53 % RH at 25 °C. For all the samples, the storage modulus decreases with temperature due to an increase in molecular mobility leading to a softening of the material. At -100 °C the storage modulus is much higher for synthetic stoppers (≈ 400 MPa) due to the increase of the stiffness close to T_g (between -130 and -120 °C, depending on the

polyethylene density and composition) (Mark 1999). Technical stoppers also present a higher storage modulus (~ 130 MPa) than cork (~ 90 MPa) and agglomerated cork (~ 100 MPa). This could be attributed to the presence of both polyurethane and poly-acrylonitrile which are in the glassy state at this temperature ($T_g \sim -45^\circ\text{C}$ and -100 to -80°C for polyurethane and poly-acrylonitrile, respectively) (Mark 1999). The same behavior is observed when comparing agglomerated ($E' \sim 100$ MPa) cork to natural cork stoppers ($E' \sim 90$ MPa).

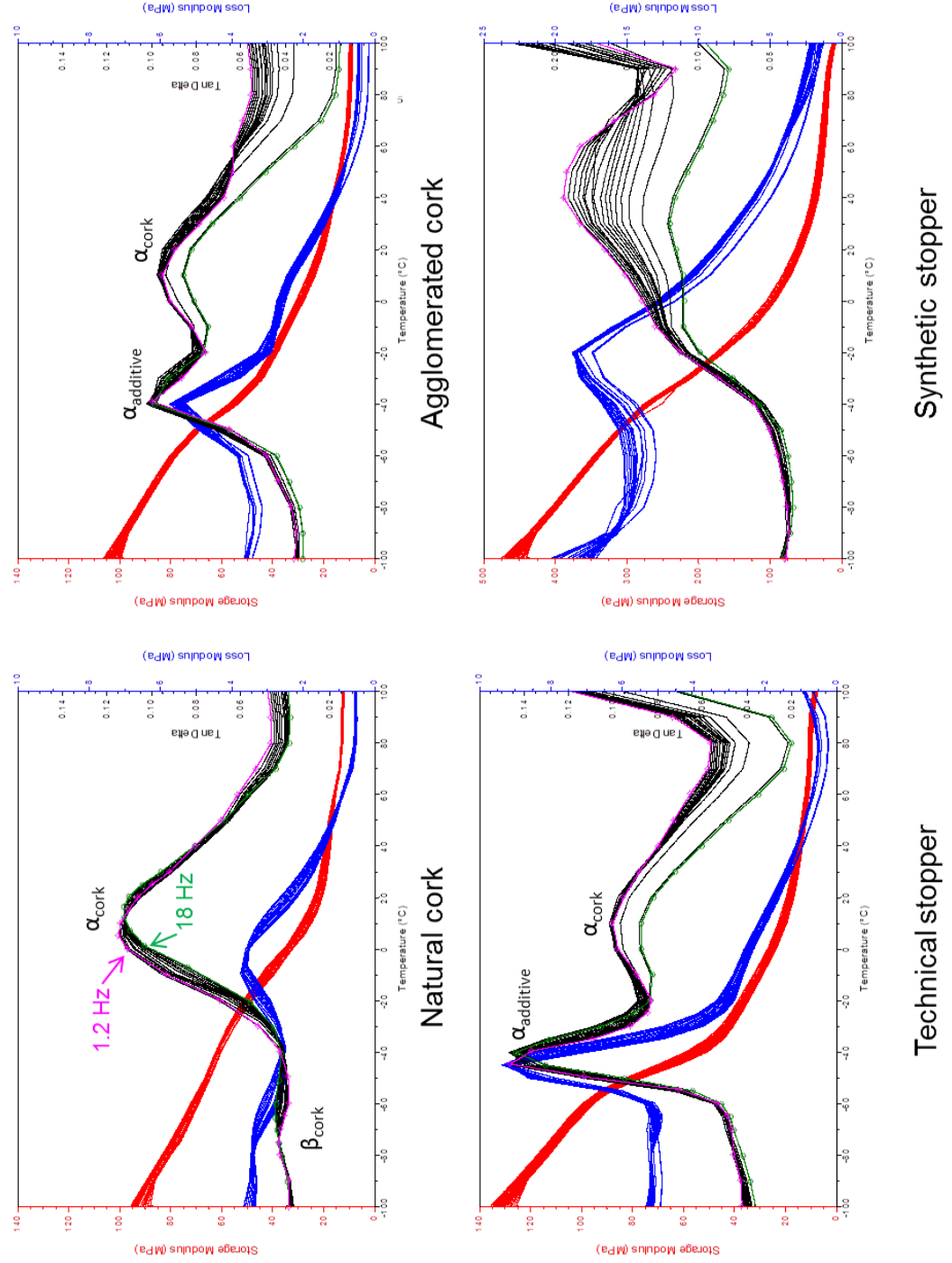
Loss modulus of natural cork is characterized by two peaks, at -75°C and 10°C , with a dependence of the relaxation process on the frequency. These phenomena have already been described by Mano (2002) and Lagorce-Tachon *et al.* (2015). They are attributed to a secondary (named β) and a primary (named α) relaxation of the material, respectively, the last one being associated to a glass transition of some of the cork components. This glass transition was also previously characterized by DSC analysis at -5°C (Figure III.2.10).

Agglomerated corks and technical stoppers are also characterized by a frequency gap occurring for both of them at around -40°C . This is related to an α relaxation associated to a glass transition of the polyurethane adhesive, as previously highlighted by DSC. The transition from the glassy to the rubbery state of some additives used in such cork composites increases the molecular mobility in the system, and leads to a decrease of the loss modulus. However, the β and α transitions previously observed in natural cork do not appear so clearly. There is still an increase in $\tan \delta$ in the same temperature range corresponding to the α transition (giving a maximum peak position at around 10°C). However, in that case, we do not detect any frequency dependence. Nevertheless, the similarity with the spectra of natural cork unambiguously reveals the signature of the cork particles composing such materials. Reticulating polymers constituting the framework of these two stoppers, agglomerated and technical, govern the mechanical behavior as determined by DMTA. Surprisingly, above 80°C and for technical stoppers only (compared to natural corks and agglomerated corks), an increase in the loss modulus and consequently in $\tan \delta$ is noticeable (Figure III.2.11). Such phenomenon has also been observed by Suresh *et al.* (2008) and Bashir *et al.* (2005) for

polyacrylonitrile at 78°C and 72°C, respectively. This temperature corresponds to the ordering of paracrystalline regions which increases the stiffness of the material.

The behavior of synthetic stoppers is completely different to that of the other materials studied. An increase of $\tan \delta$ and a decrease of the storage modulus are noticeable at around -20°C, probably due to the transition of a plasticizer or another additive used in polyethylene to improve functional properties, the T_g of PE being of -130°C to -120°C (Mark 1999). Then, above 40°C, a separation of frequencies curves and a decrease of $\tan \delta$ is observed. At this temperature, the material starts to soften and the deformation applied is no more in the elastic region.

Figure III.2.11 : DMTA spectra of one stopper from each type equilibrated at 53 % RH for temperatures ranging between -100 and 100 °C, and frequencies ranging from 1.2 to 18 Hz (one curve represents one frequency). Frequencies gap corresponding to α and β relaxations are also displayed in the figure. (— storage modulus, — loss modulus, — $\tan \delta$) (scale is different for synthetic stopper)



III.2.8 Conclusions

The mechanical and thermal properties of four different types of wine stoppers (natural corks, agglomerated corks, technical stoppers, and synthetic stoppers) were investigated in this study. The effect of hydration was also studied. Static uniaxial compression testing revealed similar dependence of the Young's modulus on the water content for natural corks (tangential compression) and agglomerated corks. Two distinct parts were noticeable for these two stoppers. Firstly, below 50 % RH, the Young's modulus remained constant. Secondly it decreased between three and five times for higher water content. This effect tends to vanish for technical stoppers, which also display much lower values of Young's modulus for the whole relative humidity range. Synthetic stoppers have mechanical properties which do not depend on the relative humidity. Moreover, they exhibit a higher rigidity than all of the other stoppers when in contact with water vapor pressure close to saturation. DMTA, in line with DSC analyses, revealed the existence of dynamic transitions for natural corks and cork-based stoppers (agglomerated and technical). On the contrary, synthetic stoppers, having a distinct chemical composition, obviously exhibit a very different behavior from other closures. Two dynamic transitions are noticeable for natural cork. They occur with maxima at around -75 and 10 °C. They are attributed to a secondary and primary relaxation (namely β and α , respectively) of the material. Only the α relaxation attributed to a glass transition of some of the cork components is detectable for agglomerated and technical stoppers, even if no frequency gap is clearly evidenced. Moreover, for these two closures a T_g around -45 °C is identified, which corresponds to polyurethane adhesive.

From this study focusing on the mechanical properties of wine stoppers, it seems that the size of cork particles, and obviously the ratio cork/additives, matter for changing from a "cork-like" material to a "glue-like" material. However, the present work could not clearly identify whether the particle size or the cork/additive ratio is the predominant factor impacting the mechanical properties.

TROISIÈME PARTIE : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

III.3 Mécanisme du transfert de gaz dans le liège

À ce jour, plusieurs méthodes de mesure de perméation des gaz au travers des obturateurs œnologiques ont été développées. Malgré cela et bien que plusieurs travaux aient permis d'estimer la perméabilité du liège à l'oxygène, aucun consensus n'a été établi quant aux mécanismes de transport et en particulier à l'étape limitante au transfert de gaz au travers de liège. De plus, l'effet de la compression du bouchon ou encore le rôle de l'interface verre/liège n'ont pas été clairement déterminés.

Les coefficients de transfert de l'oxygène ont été mesurés par une méthode manométrique à 25°C avec des pressions initiales d'oxygène allant de 50 à 800 hPa pour la détermination de l'étape limitante au transfert, et fixée à 200 hPa pour la suite de l'étude.

L'augmentation des valeurs de perméabilités en fonction de la pression initiale d'oxygène a permis d'exclure un mécanisme de transport selon Knudsen. L'étape limitante n'est donc pas la diffusion au travers des lenticelles ou des plasmodesmes (si ces canaux intercellulaires d'environ 100 nm ne s'obstruent pas lors de la subérisation des cellules), comme l'affirmaient certains auteurs (référence). C'est un mécanisme Fickien qui gouverne le transfert de matière au travers du liège, avec pour étape limitante la diffusion des molécules au travers des parois des cellules de liège.

La dépendance du coefficient de diffusion à la pression initiale d'oxygène a permis d'accéder au mécanisme de diffusion de l'oxygène au travers des cellules de liège. En appliquant la théorie du complexe activé, un volume d'activation apparent de $45 \pm 4 \text{ nm}^3$ a pu être calculé. Cette valeur, très proche du volume qu'occupe une molécule d'oxygène dans un gaz parfait à 25°C sous une pression de 1000 hPa (41 nm^3), indique que l'oxygène passe d'un site d'adsorption à un autre via une phase gazeuse (cellules, lenticelles) avant de diffuser à nouveau au travers des parois cellulaires, étape limitante au transfert.

Par ailleurs, la compression du bouchon, pour des déformations identiques à celles appliquées dans un goulot de bouteille, n'affecte pas de manière significative le transfert de l'oxygène. La distribution statistique des coefficients de diffusion apparents s'étend de 10^{-11} à $10^{-7} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$, similaire à celle observée pour des bouchons en liège non comprimés (valeurs comprises entre 10^{-10} et $10^{-8} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$). En revanche, l'interface verre/liège semble jouer un rôle déterminant, avec une moyenne de coefficient de diffusion apparent de $5 \times 10^{-7} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. Bien que cette valeur ait été obtenue dans des conditions expérimentales s'éloignant de celles existantes en œnologie (liège sec sans traitement de surface, avec une pression d' O_2 de 200 hPa d'un côté et maintenue sous vide dynamique de l'autre), l'interface verre/liège constitue dans ce cas le chemin de diffusion préférentiel de l'oxygène et gouverne les transferts de ce gaz du milieu environnant vers l'intérieur de la bouteille.

Diffusion of oxygen through cork stopper: Is it a Knudsen or a Fickian mechanism?

Aurélie Lagorce-Tachon, Thomas Karbowiak, Jean-Marc Simon, Régis Gougeon
and Jean-Pierre Bellat

Journal of agricultural and food chemistry, 2014, 62 (37), 9180-9185

Abstract

The aim of this work is to identify which law governs oxygen transfer through cork: Knudsen or Fickian mechanism. This is important to better understand wine oxidation during post-bottling aging. Oxygen transfer through cork wafers is measured at 25°C using a manometric permeation technique. Depending on the mechanism, we can extract the transport coefficients. Increasing the initial pressure of oxygen from 50 to 800 hPa leads to a change in the values of the transport coefficients. This implies that oxygen transport through cork does not obey the Knudsen law. From these results, we conclude that the limiting step of oxygen transport through cork occurs in the cell wall following Fickian law. From the diffusion dependence's coefficients with pressure, we can extract by applying transition state theory an apparent activation volume of $45 \pm 4 \text{ nm}^3$. This high value indicates that oxygen molecules also diffuse from one site to another by passing through a gas phase.

Keywords: diffusion, cork stopper, oxygen transport, permeation, activation volume

III.3.1 Introduction

Currently, natural cork stoppers are used to close more than 66 % of wine bottles (Carvalho 2009). This material is compressible and elastic, has a low permeability to gases and liquids, but presents a high heterogeneity (Mano 2002; Anjos *et al.* 2008). There are different cork qualities divided in classes, sorted by hand according to their apparent defects, with class 0 being the best quality and class 6 the poorest quality (Fédération française des syndicats du liège 2006).

During post bottling aging of wine, oxygen transfer through the stopper occurs depending on the permeability of the sealing material used (Karbowski *et al.* 2010). This can lead to oxidation reactions, involving in particular phenolic compounds. A final result of such reactions is color changing (browning) (Skouroumounis *et al.* 2005; Lambri *et al.* 2012) and off-flavor appearance (Lee *et al.* 2011), which modify the organoleptic properties of wine. Therefore, it is important to understand how the transport of gases, particularly oxygen, occurs through cork stopper.

A large number of methods has been used for measuring oxygen transfer through stoppers: coulometric detection (Silva *et al.* 2003), colorimetric measurement (Lopes *et al.* 2005; Brotto *et al.* 2010), titration of sulphur dioxide (Keenan *et al.* 1999), chemiluminescence (Bunner *et al.* 2010; Vidal *et al.* 2010) , mass spectrometry detection (Faria *et al.* 2011; Brazinha *et al.* 2013) and manometric technique (Rabiot *et al.* 1999; Lequin *et al.* 2012). In general the mass transfer is expressed in terms of oxygen transmission rate (OTR), permeability, or diffusion coefficient of oxygen through cork. The OTR is directly expressed from experimental data as the ratio of oxygen quantity over surface area and time. However, giving a permeability or a diffusion coefficient means that a mechanism of transport has been assumed.

Different laws can be used to model mass transfer through porous solid: Darcy, Knudsen and Fick (Cussler 2009). These three models have different meaning depending on pore diameter. Darcy's law applies when molecules mainly interact with themselves. This is the case for large pores which have a diameter above the mean free path of oxygen molecule, in the case of oxygen above 1 μm (Lequin *et al.* 2012). The Knudsen regime occurs when molecules mainly interact with pore walls without adsorption. In this case, the mean free path is higher than the

pore diameter. Fick's law applies when accessible volume is close to molecule size, below 1 nm for oxygen.

Recent studies from Faria *et al.* (2011) and Brazinha *et al.* (2013), devoted to this subject, suggest that gas transport in cork occurs through plasmodesmata, which are channels of approximately 100 nm of diameter that cross the cell walls of the living cells. According to these authors, gas transport follows Knudsen mechanism of diffusion. In their latter work, permeability of oxygen through cork is found to be $2.8 \times 10^{-14} \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$.

In our previous work Lequin *et al.* (2012), we claimed that the limiting step of oxygen transfer through cork is the diffusion across the cell wall according to a Fickian mechanism. The same mechanism is also assumed by Liger-Belair & Villaume (2011) for CO₂ transport. Values of O₂ effective diffusion coefficients range between 2×10^{-10} and $10^{-8} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ for a cork stopper of 48 mm length at 25°C. This corresponds to permeability values between 5×10^{-16} and $2 \times 10^{-14} \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$, which is in agreement with the previously cited permeability data (Faria *et al.* 2011; Brazinha *et al.* 2013).

Beyond the values of the data (diffusion coefficient or permeability), understanding how the oxygen molecules cross the cork stopper is important, because it will help to better capture why some cork qualities are better than others and to find pertinent discriminant parameters. Moreover, the mechanism assumed in our previous work Lequin *et al.* (2012) contradicts Faria *et al.* (2011) and Brazinha *et al.* (2013). To clearly identify the limiting step of the oxygen transport through cork stopper, a further study is required. This work presents the effect of oxygen pressure on diffusion coefficient to determine the underlying transport mechanism, Fick or Knudsen.

To answer this question, measurements of oxygen transfer through the cork stopper have been performed for different pressure gradients. Data are analysed to determine permeabilities, effective diffusion coefficients, interpreted by means of activation theory.

III.3.2 Theory

III.3.2.1 Gas transport

Let us consider the diffusion of a gas through a semi-infinite wafer of solid when a pressure gradient of gas between the two sides of the wafer is imposed.

The permeability P is defined by the following general relationship:

$$P = \frac{-J}{\nabla p} \approx \frac{-Je}{\Delta p} \quad (1)$$

where J is the mass flow of gas diffusing through the membrane of thickness e , ∇p the pressure gradient, Δp the difference in pressure between the two sides of the membrane and p the pressure. If one side of the wafer is maintained under vacuum while the other side is in contact with a gas under pressure p , $\Delta p = -p$.

In steady state, the mass flow J can be calculated by doing a mass balance on the gas phase from the decrease in pressure as function of time, using the equation:

$$J = -\frac{VM}{RTS} \frac{dp}{dt} \quad (2)$$

where V is the gas volume on one side on the cork wafer, M the molecular weight of gas, R the gas constant, T the temperature, S the cork surface in contact with the gas, and dp/dt is the derivative of pressure with time t (Lequin *et al.* 2012).

This expression is the same whatever the transfer mechanism of gas through cork: Darcy's, Knudsen's or Fickian regime (or even a mix of them).

Therefore, combining equations (1) and (2) leads to the permeability expression as

$$P = - \left(e \frac{VM}{RST} \right) \left(\frac{d \ln p}{dt} \right) \quad (3)$$

Integration of equation (3) leads to the relationship

$$\ln \left(\frac{p_0}{p} \right) = kt \quad (4)$$

with p_0 the initial pressure and k the rate constant, which can be easily determined from measurements of the pressure with time by plotting $\ln \left(\frac{p_0}{p} \right) = f(t)$. The permeability can then be calculated from k with the equation:

$$P = \left(e \frac{VM}{RST} \right) k \quad (5)$$

In the Knudsen regime, the permeability is independent of the pressure as shown by the following expression of permeability, referred to as P_K :

$$P_K = \frac{d}{3} \sqrt{\frac{8M}{\pi RT}} \quad (6)$$

where d is the pore diameter in which the gas diffuses.

However, if the diffusion process follows a Fickian regime, the permeability, referred to in that case as P_F , can be dependent on the pressure according to the pressure range investigated and the shape of the adsorption isotherm of the diffusive species:

$$P_F = \frac{D\Psi M}{RT} \quad (7)$$

with the concentration factor $\Psi = \frac{C_a}{C_g} = \frac{C_a RT}{p}$ (8)

C_a is the concentration of gas adsorbed by the solid, and C_g is the gas concentration at equilibrium (oxygen in the present case). Both C_a and C_g are given by the sorption isotherm of gas on the solid, D is the diffusion coefficient, which can be calculated from k using the equation (5) and (7).

III.3.2.2 Transition state theory

In transition state theory, diffusion is considered as an activated process (Ito *et al.* 1987). Thus, the dependence of the diffusion coefficient on the temperature is defined by an Arrhenius-type equation:

$$D = D_0 e^{-\frac{\Delta G^*}{k_B T}} \quad (9)$$

where D_0 is a pre-exponential factor and ΔG^* the activation free enthalpy.

The activation free enthalpy ΔG^* corresponds to the energy barrier that the diffusing molecule has to get over for moving from one site to another one. As the free enthalpy is related to the pressure by the relationship:

$$dG = Vdp - SdT \quad (10)$$

at constant temperature the entropic term vanishes and the dependence of the activation free enthalpy on the pressure is:

$$\left(\frac{\partial G^*}{\partial p} \right)_T = \Delta V^* \quad (11)$$

where ΔV^* is the activation molecular volume.

By combining equations (9) and (11) we obtain the relationship between the diffusion coefficient and the pressure:

$$D = D_0 e^{-\frac{\Delta V^* p}{k_B T}} \quad (12)$$

$$\text{or in the linear form: } \ln D = \ln D_0 - \frac{\Delta V^*}{k_B T} p \quad (13)$$

Activation volume can be either positive (which means a decrease of D with increasing p) or negative (an increase of D with increasing p) (Mitha *et al.* 1996). ΔV^* is the molecular volume difference between the activated complex and the nonactivated state. It represents the free space needed by a molecule to move from one adsorption site to another. Molecular transport is due to a redistribution of free volume and not due to a thermal activation, according to the free volume theory. Molecules can move from one site to another only when the local free volume exceeds a certain critical volume (Klopffer & Flaconnèche 2001).

III.3.3 Material and method

III.3.3.1 Cork stopper

Raw natural cork stoppers, from *Quercus suber* L, oak trees in the Mora (Portugal) production area, were supplied by the company Bouchons Trescases S.A. (Boulou, France). Cork was of high quality (class 0). Stoppers were neither washed nor surface treated (with paraffin or silicone) prior to use. Two cork wafers were cut with a cutting machine, Mecatome T201, with resinoid cutoff wheels of 180 mm diameter and 0.5 mm thickness (Presi S.A, France). They were cut following the section perpendicular to the axial axis of stopper, which corresponds to the surface in contact with wine in a bottle. Cork wafers display a diameter of 24 mm and a thickness of 3 mm. Wafers were then inserted in a metal ring seal and stuck at the periphery of each axial section with Araldite 2012 glue to avoid gas transfer at the cork/ring interface. In this

experiment, the cork wafer is not compressed and offers an effective surface area for oxygen transfer of $4.52 \times 10^{-4} \text{ m}^2$.

III.3.3.2 Sorption of oxygen

Sorption of oxygen by cork was studied by means of a manometric device constructed in-house. The sorption isotherm of oxygen was measured on cubic pieces (around 3 mm edge) of cork at 25°C for pressure ranging from 0.1 to 1000 hPa. The mass of the sample was 1.028 g. Prior to sorption, cork was dehydrated at room temperature under vacuum (0.1 hPa) for 2 days.

III.3.3.3 Oxygen transfer

Transfer of oxygen through cork wafer is measured using a homemade manometric apparatus. The equipment and the procedure used to determine the permeability and then the diffusion coefficient have been described in details in a previous work (Lequin *et al.* 2012). For the present experiments, the initial pressure of oxygen is fixed between 50 and 800 hPa, at one side of the cork wafer, whereas the other side is maintained under dynamic vacuum (0.1 hPa). In the case of a bottle of wine, the partial pressure of oxygen is 210 hPa outside while it can be considered to be 0 inside (under the hypothesis that the oxygen immediately react with the liquid phase).

Temperature is kept constant at 25°C ($\pm 1^\circ\text{C}$), and the pressure sensor accuracy is 0.1 hPa. Moreover, the errors on thickness (e), surface (S) and volume (V) are negligible compared to instrumental error, $< 0.5 \%$. The maximum instrumental error is 1 %, and model fit lower than 0.5 %, which allows an error below 2 % on permeability and diffusion coefficient measurements.

In a previous work Lequin *et al.* (2012) focusing on a large number of samples in order to extract a statistical distribution for oxygen transfer through cork, we found that effective oxygen diffusion coefficients through 3 mm cork wafers were spread over four decades in the range from 10^{-10} to $10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ with a maximum between 10^{-9} and $10^{-8} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ (values were determined at $T = 298 \text{ K}$ and for an initial oxygen pressure of $p_i = 220 \text{ hPa}$). This is however largely reduced when considering the extrapolation to a full cork stopper of 48 mm, with effective diffusion coefficient values ranging from 2×10^{-10} to $10^{-8} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$, which corresponds to permeabilities

between 5×10^{-16} and $2 \times 10^{-14} \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$. In the present work, two cork wafers from two different cork stoppers were chosen according to this distribution, as two representative samples around the mean value. They are referred to as cork wafer 1 and 2. Their diffusion coefficients were 1.34×10^{-8} and $4.68 \times 10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$, respectively (for initial pressure, $p_i = 220 \text{ hPa}$ and $T = 25^\circ\text{C}$).

III.3.4 Results and discussion

III.3.4.1 Sorption isotherm of oxygen

The sorption isotherm of oxygen on cork at 25°C is shown on Figure III.3.1.

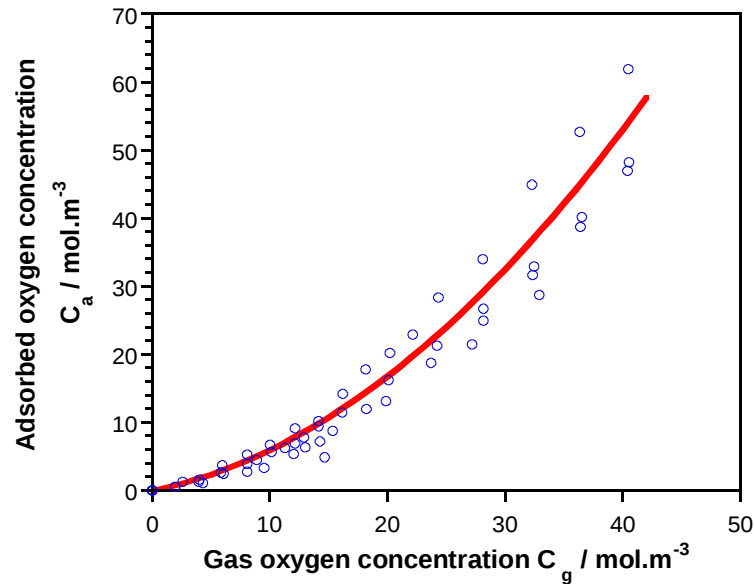


Figure III.3.1 : Adsorption isotherm of oxygen on cork at 25°C (—, FHH model, o: experimental data Lequin *et al.* (2012)).

It exhibits a type III shape of the IUPAC classification (Sing *et al.* 1985), characteristic of the sorption on a nonporous or macroporous material with a weak adsorption affinity. These data are in very good agreement with those of Lequin *et al.* (2012) obtained on cork powder coming from another harvest. Sorption isotherm is well fitted with the FHH model defined by the relationship:

$$\frac{C^a}{C_m^a} = \left[K_{FHH} \ln \left(\frac{C_s^g}{C^g} \right) \right]^{-1/s} \quad (14)$$

where C_m^a is the concentration of adsorbate in the “equivalent” monolayer, C_s^g is the concentration of gas in equilibrium with its liquid phase at the sorption temperature, K_{FHH} is an adjustable parameter taking into account the energy of sorption, and s is related to the nature of gas-solid interaction. Usually, $s = 3$. A deviation of s from this value is attributed to energy or geometric heterogeneity effects. Values of the FHH parameters are given in Table III.3.1.

Table III.3.1 : Parameters of the FHH model for the sorption of oxygen by cork at 25°C.

C_m^a (mol.m ⁻³)	K_{FHH}	C_s^g (mol.m ⁻³)	s
7.5478	0.1373	17303	0.0948

The low values of K_{FHH} and s compared to those found for water on polymers (0.7 and 2 respectively for a poly(styrenesulfonic acid), sodium salt for example, by Toribio *et al.* (2004)), show that the sorption process of oxygen on cork is highly heterogeneous and involves very weak gas-solid interactions.

III.3.4.2 Fick or Knudsen regime?

Figure III.3.2 displays the permeability of oxygen through cork wafer as a function of the initial pressure of oxygen at constant temperature, 25°C.

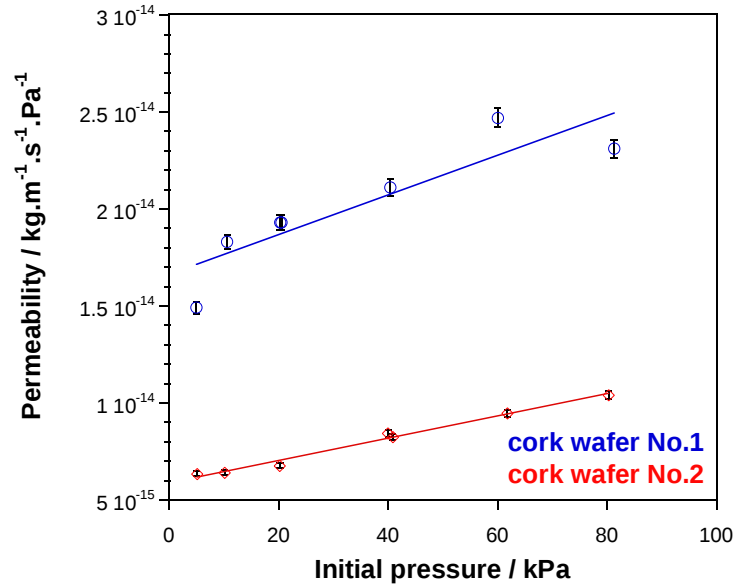


Figure III.3.2 : Dependence of the permeability of oxygen through 3 mm cork wafers on initial oxygen pressure at 25°C (o, cork wafer No.1; $\diamond$, cork wafer No.2; — linear regression)

For both cork samples, permeability is increasing with initial pressure, following a linear trend. For sample 1, permeability values range between 1.5×10^{-14} and $2.3 \times 10^{-14} \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$. For sample 2, values vary between 6.3×10^{-15} and $1.0 \times 10^{-14} \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ and are less dispersed.

As in the Knudsen regime the permeability is independent of the pressure (see equation (5)), the fact that we observe an increase in the permeability with the initial oxygen pressure means that the limiting step of oxygen transport in cork is not the transfer of gas through lenticels or plasmodesmata as claimed by other authors (Faria *et al.* 2011; Brazinha *et al.* 2013). Moreover, the permeability values are much too low to account for a gas transport in spaces as large as plasmodesmata (around 100 nm diameter). According to Knudsen law, permeability can be calculated following this equation:

$$P_k = \frac{d}{3} \sqrt{\frac{8M}{\pi RT}} \quad (6)$$

where d is the pore diameter, M the molar mass of O_2 , R the gas constant and T the temperature.

From the permeability range experimentally investigated, this would mean a pore diameter lying between 1.04×10^{-4} and 3.80×10^{-4} nm. These values are unrealistic. Cork is composed of empty cells (of characteristic dimension around 50 μm (Gibson *et al.* 1981)) separated from each other by cell walls of 1 μm thickness, and of large pores being lenticels (which are macroscopic defects between 200 μm and 1 mm). Even plasmodesmata, if not obstructed, are pores of 100 nm diameter. It is also worthy to note that the mean free path, which is a function of pressure and temperature (Karbowski *et al.* 2010), ranges between 130 nm and 2085 nm for oxygen pressures between 800 hPa and 50 hPa, respectively, at 25°C. Therefore, considering the characteristic dimensions of voids in cork, the limiting step of the transfer cannot be governed by Darcy or Knudsen's mechanisms.

In addition, the probability that a molecule passes from one side to the opposite side of a cork wafer having a thickness of 3 mm by diffusing only in large channels as lenticels or plasmodesmata is extremely low. When crossing the wafer, the oxygen molecule will inevitably encounter cork walls. Knudsen diffusion can occur in cork, but in any case it cannot be the limiting step. On the contrary, the dependence of the permeability on the pressure is well taken into account by the Fick law (equations (7) and (8)). These results reinforced what we still advanced in our previous paper (Lequin *et al.* 2012). The limiting step of oxygen transfer in cork is the diffusion between the polymeric chains of suberin, lignin, cellulose and hemicellulose, which constitute the cork walls.

All stoppers have basically the same chemical composition and the same cell size. However, the heterogeneity lies in the distribution in size and number of lenticels. For 3 mm thickness samples this heterogeneity is thus probed through the determination of an effective diffusion coefficient. This largely reduces when increasing the length of the sample (from 10^{-10} to $10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ for a 3 mm sample down to 2×10^{-10} to $10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ when extrapolated to a 48 mm stopper) (Lequin *et al.* 2012). Nevertheless, for values of effective diffusion coefficients in the

higher range of the distribution for 3 mm thickness sample, it tends to be out of the range for diffusion in solids, and obviously that could mean that another transport mechanism (Knudsen, Darcy) can occur. Very locally, at the millimeter scale, faster transport mechanism (Knudsen, Darcy) may significantly contribute, but for a bigger system size, a full cork stopper of more than twelve times this size, these faster steps become completely hidden by the slower Fickian diffusion regime. This is the dominating mechanism at the scale of a full length stopper.

III.3.4.1 Activation volume

The effect of initial pressure on the diffusion coefficient is displayed in Figure III.3.3, D being determined from equation (4).

For both samples, the diffusion coefficient is not constant, but varies with pressure. Diffusion coefficients decrease from 4.93×10^{-9} to $2.04 \times 10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$, and from 2.09×10^{-9} to $0.92 \times 10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ for the first and second cork wafers, respectively, for pressure increasing from 50 to 800 hPa . According to the semilog representation, this decrease is linear and the slopes are almost of the same order (-1.18×10^{-5} and $-1.00 \times 10^{-5} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ with coefficients correlation of 0.98 and 0.94 respectively). By applying the transition state theory, the activation volume can be determined from the slope of the curves $\ln(D) = f(p)$ according to equation (13).

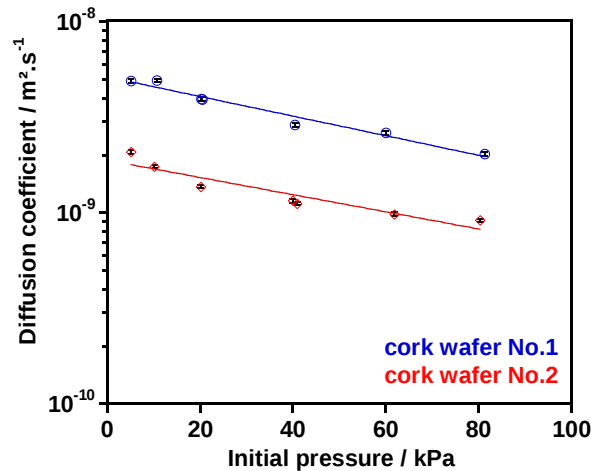


Figure III.3.3 : Effect of the initial oxygen pressure on the diffusion coefficient (o, cork wafer No.1; $\diamond$, cork wafer No.2; — exponential regression)

Surprisingly, the activation volumes are very high, 48 nm³ and 41 nm³ per oxygen molecule. These activation volumes are of the same order as that one found for an ideal gas at 25°C under 1 bar of pressure (41 nm³).

There are many scientific papers related to the effect of pressure on the diffusion coefficient and activation volume in metals and crystals (Table III.3.2) but not so much in natural polymer. As far as we know, there is no study reporting the dependence of diffusion coefficient on pressure in cork or other natural or synthetic polymeric materials having an alveolar structure.

Activation volumes in metals are very small, around 10⁻³ nm³, which is around 45 000 times smaller than in cork. Metals are dense and rigid, while cork has good elastic properties. Moreover, it is an alveolar solid containing more than 80 % of empty space (Teti *et al.* 2011). Such a high activation volume is closely related to this specific structure and the mechanism of diffusion of gas in this material. Therefore, it is worth noting that in the case of a heterogeneous material such as cork, ΔV^* must be considered as an apparent activation volume, ΔV_{app}^* , because the diffusion coefficients are not the same inside the alveolus and the cell walls. Figure III.3.4 represents a schematic view of the oxygen transfer through an alveolar structure such as cork. Such a system is composed of two environments (cork walls and alveolus) in which the resistances of mass transfer are different. Lenticels and plasmodesmatas are not taken into account in this very simple model, but they can be considered as empty spaces.

Table III.3.2 : Activation volumes for diffusion in various solids

Solid	Diffusant	T (°C)	Pressure range (Pa)	Activation volumes ΔV^* (nm ³)	References
cork	oxygen	299	$5 \times 10^3 < p < 80 \times 10^3$	45 ± 4	this work
germanium	arsenic	575	$0.1 \times 10^9 < p < 4 \times 10^9$	$-2.82 \times 10^{-3} \pm 2.32 \times 10^{-3}$	Mitha <i>et al.</i> 1996
amorphous Co ₁₈ Zr ₁₉	⁵⁷ Co	290	$3 \times 10^9 < p < 8 \times 10^9$	$(1 \pm 1.3) \times 10^{-4}$	Klugkist <i>et al.</i> 1998
(Fe _x Mg _{1-x})SiO ₄ olivine	Ni	1400	$6 \times 10^9 < p < 12 \times 10^9$	$9.0 \times 10^{-3} < \Delta V^* < 11.6 \times 10^{-3}$	Holzapfel <i>et al.</i> 2007
(Fe _x Mg _{1-x})SiO ₄ olivine	Mn	1400	$6 \times 10^9 < p < 12 \times 10^9$	$(7.6 \pm 2.8) \times 10^{-3}$	Holzapfel <i>et al.</i> 2007
silicon	boron	810	$10^9 < p < 5 \times 10^9$	-	Zhao <i>et al.</i> 1999

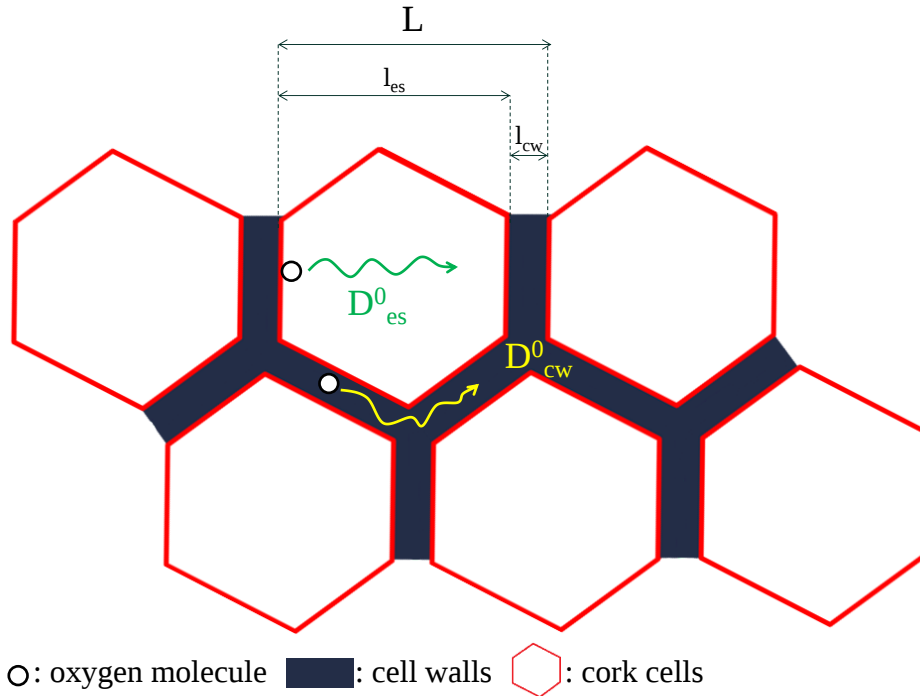


Figure III.3.4 : Schematic representation of oxygen diffusion through cork (l_{es} : the cell length, l_{cw} : the thickness of cell walls, D^0_{es} and D^0_{cw} : diffusion coefficients of oxygen in empty cell and cell walls respectively).

Therefore, following reference Lequin *et al.* (2012) , we can consider in this system two mass resistivities in series. As the mass resistivity is proportional to the length of the diffusing

environment and to the inverse of the diffusion coefficient and using equation (12), the mean diffusion coefficient, $\bar{D}$, can be written as a harmonic average of local diffusion coefficients:

$$\frac{L}{\bar{D}} = \frac{l_{cw}}{D_{cw}} + \frac{l_{es}}{D_{es}} = \frac{l_{cw}}{D_{cw}^0 e^{-\frac{\Delta V_{cw}^* p}{k_B T}}} + \frac{l_{es}}{D_{es}^0 e^{-\frac{\Delta V_{es}^* p}{k_B T}}} \quad (15)$$

where l_{cw} and l_{es} are respectively the thickness of the cell walls and the length of empty spaces, $L = l_{cw} + l_{es}$, $\bar{D}$ is the mean coefficient diffusion through cork, D_{cw} and ΔV_{cw}^* are the diffusion coefficient and the activation volume in cell walls, D_{es} and ΔV_{es}^* are the same for empty spaces.

Therefore, the apparent activation volume is composed of two terms: one related to the activation in the empty space and one to the polymeric phase. However, it is not possible to experimentally determine ΔV_{cw}^* or ΔV_{es}^* as well as the respective diffusion coefficients.

As a whole, this work clearly shows that the limiting step of oxygen transport through cork is the diffusion in cell walls according to a Fickian mechanism. Even if Knudsen diffusion can occur, it will not govern the oxygen transport through cork. The apparent activation volume for oxygen diffusion in cork is of $45 \pm 4 \text{ nm}^3$. This value is very close to the molecular volume of the ideal gas (41 nm^3). This means that oxygen molecules do not reside only within the cell walls moving through the polymeric chains. In such a case, activation volume would be much lower. The large value of activation volume suggests that oxygen molecules also diffuse through a gas phase in large spaces such as lenticels, plasmodesmatas (if not obstructed), or, more probably, inside the empty cells (which have a volume around $5 \times 10^4 \text{ } \mu\text{m}^3$) when moving from one site to another one. The limiting step of the transfer obviously remains the diffusion through the cell walls to cross cork. This better understanding of diffusion mechanism of oxygen through cork is therefore interesting for applying the right model for prediction purposes and to save time when doing permeation measurement on cork closures.

Évolution de la réflexion concernant ces résultats

Suite à la publication de cet article, nos confrères Portugais nous ont fait part de leur désaccord quant à notre interprétation des mécanismes de diffusion dans le liège (décembre 2015). O. Teodoro (Dr à l'Université de Lisbonne) affirme dans ses commentaires que le transfert de matière au travers du liège s'effectue via les plasmodesmes (canaux d'environ 100 nm de diamètre) selon un mécanisme de Knudsen, avec l'hypothèse que les plasmodesmes constituent une porosité ouverte. Considérant avec attention ces remarques pertinentes, nous avons réexaminé les résultats présentés dans cette étude et proposé de nouvelles pistes de réflexions.

Un transfert de matière selon la loi de Knudsen peut aussi bien décrire les résultats obtenus qu'une diffusion Fickienne. L'étape limitante au transfert demeure en revanche inchangée : il s'agit du franchissement des parois cellulaires (via les chaînes de polymères composant la paroi ou les plasmodesmes). Le débat concernant le mécanisme de diffusion de l'oxygène dans le liège reste donc ouvert.

La détermination de la loi gouvernant les transferts de matière dans ce matériau passe inévitablement par une meilleure caractérisation des plasmodesmes. En effet, à l'heure actuelle aucune étude n'a permis de mettre clairement en évidence leur état (obstrués partiellement ou non) alors que cette information est capitale pour expliquer le mécanisme de transport de l'oxygène dans le liège.

About the role of the glass bottleneck/cork interface on oxygen transfer

Aurélie Lagorce-Tachon, Thomas Karbowiak, Christian Paulin, Jean-Marc Simon,

Régis Gougeon and Jean-Pierre Bellat

Under review in Journal of Agricultural and Food Chemistry

Abstract

The transfer of oxygen through a corked bottleneck was investigated by using a manometric technique. First, the effect of cork compression on oxygen transfer was evaluated without considering the glass/cork interface. No significant effect of cork compression (at 23 % strain, corresponding to the compression level of cork in a bottleneck for still wines) was noticeable on the effective diffusion coefficient of oxygen. The mean value of the effective diffusion coefficient is equal to $10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, with a statistical distribution ranging from 10^{-11} to $10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, which is of the same order of magnitude as for the non compressed cork. Then, oxygen transfer through cork compressed in a glass bottleneck was determined in order to assess the effect of the glass/cork interface. In the particular case of a gradient-imposed diffusion of oxygen through our model corked bottleneck system (dry cork without surface treatment; 200 and ~ 0 hPa of oxygen on both sides of the sample), the mean effective diffusion coefficient is of $5 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, thus revealing an important role of the glass/stopper interface for controlling oxygen transfer.

Keywords: Diffusion, cork, oxygen transfer, glass/stopper interface, compression, wine

III.3.5 Introduction

The so called premature oxidation of wines is a phenomenon which is not yet fully understood. Different factors such as the wine making process, the wine composition, the bottling and the storage conditions as well as the stopper or even the bottle have been pointed out (Karbowski *et al.* 2010). When it relates to a few bottles coming from the same vintage and the same batch of wine that prematurely turn oxidized, one can wonder about the influence of the sealing system used (closure + bottle) may play.

During the post bottling aging of wine, oxygen transfer from the surrounding atmosphere to the wine occurs through the stopper. But it may also transfer through the interface between the glass and the stopper. Over the last fifteen years, different methods have been developed to evaluate the oxygen permeability of the stopper, taking into account or not the interface as well as the compression of the stopper. Five techniques have been used: colorimetry (Lopes *et al.* 2005; Brotto *et al.* 2010), titration of sulfur dioxide (Keenan *et al.* 1999), chemiluminescence (Bunner *et al.* 2010; Vidal *et al.* 2010), coulometric detection (Silva *et al.* 2003) (using isobaric conditions) and manometry technique (Rabiot *et al.* 1999; Lequin *et al.* 2012; Lagorce-Tachon *et al.* 2014) (based on pressure difference). The first three techniques are rather close to real post-bottling conditions since the glass bottle is first filled with wine or with a model aqueous solution and then sealed with a stopper inserted in the bottleneck. The two last ones are based on standard analyses already used for packaging (ISO 15105-1; ASTM F1927).

However with the first three techniques (colorimetry, titration of sulfur dioxide and chemiluminescence), it is rather difficult to evaluate what is the main route of the oxygen, and particularly the impact of the transfer possibly occurring at the interface between the glass and the stopper. To our knowledge, only two studies already reported such results. Lopes *et al.* (2007) as well as Waters *et al.* (2001) used polyurethanes varnish to cover the external surface of the stopper in contact with the surrounding atmosphere, including the glass/cork interface. Nevertheless, since only the upper part of the glass/cork interface was covered, their conclusion could not bring decisive information about the whole glass/cork interface. Moreover, the results

from those two studies showed different behaviours. According to Lopes *et al.* (2007) using a colorimetric method, the glass/cork interface does not play a significant role in the oxygen transfer into the bottle. On the contrary, in their study, Waters *et al.* (2001) revealed that the main route for oxygen entering into wine bottle is through the glass/cork interface. However, the oxygen transfer was not truly quantified in this study since only a lower browning (optical density at 420 nm) of the wine was observed when covering of the upper part of the cork. Moreover, it is not possible to estimate the proportion of oxygen transfer at the glass/cork interface without knowing how oxygen diffuses through cork.

In our previous studies (Lequin *et al.* 2012; Lagorce-Tachon *et al.* 2014), we have measured the intrinsic diffusion coefficient of oxygen through dry, crude and non compressed cork and we demonstrated that the limiting step of the oxygen transfer is the crossing of cell walls. The transfer of oxygen through the composite system bottleneck glass/cork stopper could be different from cork alone and needs to be investigated in detail. The aim of this study is to evaluate the effect of cork stopper compression on the oxygen transfer, as well as the role of the glass/cork interface, in the same context as our previous experiments, i.e. with dry cork without surface treatment (not in contact with wine) and a gradient-imposed diffusion (200 and ~0 hPa of oxygen on both sides of the sample). To that end, a manometric technique has been used in order to better understand the oxygen inlet from the air into the wine bottle. To investigate the transfer through the interface, the first step is the measurement of the intrinsic oxygen permeability through a compressed cork without taking into account the glass/cork interface. The second step is the measurement of the oxygen transfer through the whole system composed of the compressed cork and the glass/cork interface in order to evaluate the contribution of the latter.

III.3.6 Material and method

III.3.6.1 Cork stopper

Raw natural cork stoppers, from *Quercus suber* L. oak trees in the Mora (Portugal) production area, were supplied by the company Bouchons Trescases S.A. (Boulou, France). Cork was of high

quality (class 0). Stoppers were neither washed nor surface treated (with paraffin or silicone) prior to use.

III.3.6.2 Effect of compression

A professional bottling machine with 4 stainless steel jaws (GAI company) was used to compressed whole cork stoppers and to insert them into an aluminium ring having a diameter identical to the internal diameter of a bottleneck (18.5 mm, NF EN 12726 - 2000). In a second step the sample was adjusted to 6 mm length, in order to reduce the duration of the experiment for oxygen transfer measurements.

III.3.6.3 Role of the glass/cork stopper interface

Cork stoppers, of 49 mm length and 24 mm diameter, were inserted in empty glass bottles (Bourgogne Ecova evolution 75 cL, 63 mm, Verallia, France) using the same bottling machine as previously cited for compression effect. During the bottling, cork diameter is reduced to 15.8 mm prior to insertion in the bottleneck (Charte des bouchonniers liègeurs, 2006). The final diameter of the closure compressed in the bottleneck is $18.5 \text{ mm} \pm 0.5$. The bottling was carried out at ambient temperature ($\sim 298 \text{ K}$) with cork samples previously stored under ambient environmental conditions ($T \sim 298 \text{ K}$ with RH close to 50 %). After bottling, the glass bottles were cut with a circular saw equipped with a diamond cut-off wheel in order to further work with only the bottleneck containing the full stopper. These glass pieces including cork ($\sim 55 \text{ mm}$ length and 27.5 mm external diameter) were then inserted in a metal ring seal and stuck at the periphery with Araldite 2012 glue (Figure III.3.5).



Figure III.3.5: Bottleneck inserted in a metal ring for oxygen transfer measurements

III.3.6.4 Oxygen transfer measurements

The transfer of oxygen through the different cork samples was measured using a homemade manometric device. The equipment and the procedure used to determine the permeability and then the effective diffusion coefficient have been described in details in a previous work (Lequin *et al.* 2012). Basically, it is based on the knowledge of the oxygen sorption isotherm and on an analytical solution to the Fick's law applied to the steady state. For the present experiments, the initial pressure of oxygen was fixed at 200 hPa on one side of the sample, while the other side was maintained under dynamic vacuum (0.1 hPa). Temperature was kept constant at 298 K (± 1 K). The pressure sensor accuracy is 0.1 hPa. In order to obtain a statistical distribution of the results, the effective diffusion coefficient of 12 and 7 samples were measured to study the effect of compression and the role of glass/cork interface, respectively.

III.3.6.5 Diffusion coefficient from wafers to a whole cork stopper

Cork is a highly heterogeneous material and the diffusion coefficient of oxygen through a few millimeters thickness wafer is not representative of the diffusion coefficient in a whole cork stopper. To have an accurate estimation of the latter, the system has to be considered as a global resistance to mass transfer. In such a case, each cork wafer represents a local resistance, noted $R_i = 1/D_i$. The sum of these resistances arranged in series gives the global resistance of the system, i.e. the whole cork stopper, and thus the global diffusion coefficient. Considering a 48 mm length cork stopper, 16 values of diffusion coefficient through 3 mm cork wafers are required to calculate the global coefficient diffusion through the full cork stopper. The 48 mm length is chosen here as a multiple of 3 mm, which is the minimum cork thickness required for oxygen transfer measurement. Thus, in that case, 16 values from the statistical distribution of 3 mm cork wafers are randomly taken to calculate one value of the diffusion coefficient through a 48 mm cork stopper. In order to obtain a good statistical distribution of the diffusion coefficient of oxygen through a whole cork stopper, this step is repeated 10^6 times.

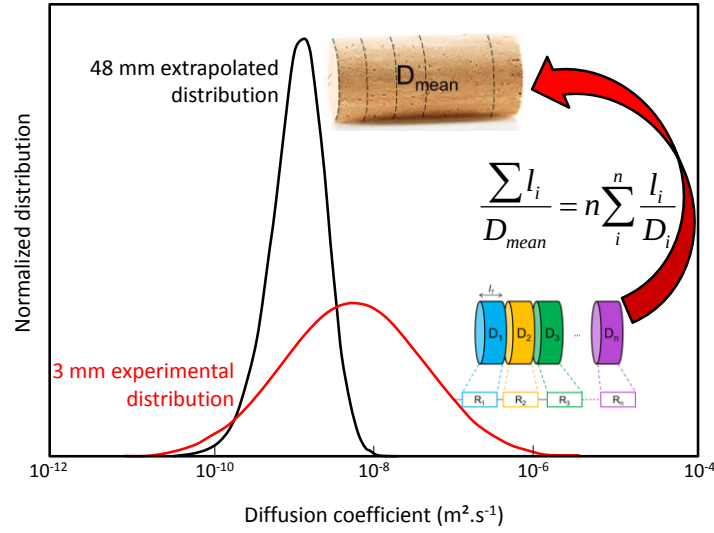


Figure III.3.6: Extrapolated distribution (—) of the logarithm of the effective oxygen diffusion coefficient corresponding to a whole cork stopper (of 48 mm length), calculated from the experimental distribution measured on a 3 mm cork wafer, at 298 K (—, $n=15$, data from Lequin *et al.* (2012))

III.3.7 Results and discussion

Figure III.3.7 displays the experimental distribution of the logarithm of the effective oxygen diffusion coefficient through a 6 mm compressed cork wafer. Values spread over six decades, from 10^{-11} to $10^{-5} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. When these data are extrapolated to a 48 mm stopper, the corresponding distribution is largely reduced and lies between 10^{-11} and $10^{-7} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$, with a maximum around $5.10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$, which reflects the high heterogeneity of the material. These results are very close to those previously determined by Lequin *et al.* (2012) which ranged between 10^{-10} and $10^{-8} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$, when considering extrapolated values to a 48 mm full stopper from experimental distribution from 3 mm non compressed cork wafers. It is worthy to note that the compression level used corresponds to the strain applied to the cork stopper into a bottleneck of a still wine. According to these results, the compression of the cork stopper does not significantly affect the effective diffusion coefficient of oxygen through cork. The compression of cork applied in the present study, of 23 % strain, is above the elastic region of the material and corresponds to the progressive buckling of the cells (Gibson *et al.* 1981). Nevertheless, there is no cellular damage at this strain level. The cell volume is thus reduced but

the cell wall thickness remains the same. As the geometry of the medium in which the oxygen diffuses does not change, it does not have any further effect on the effective diffusion coefficient.

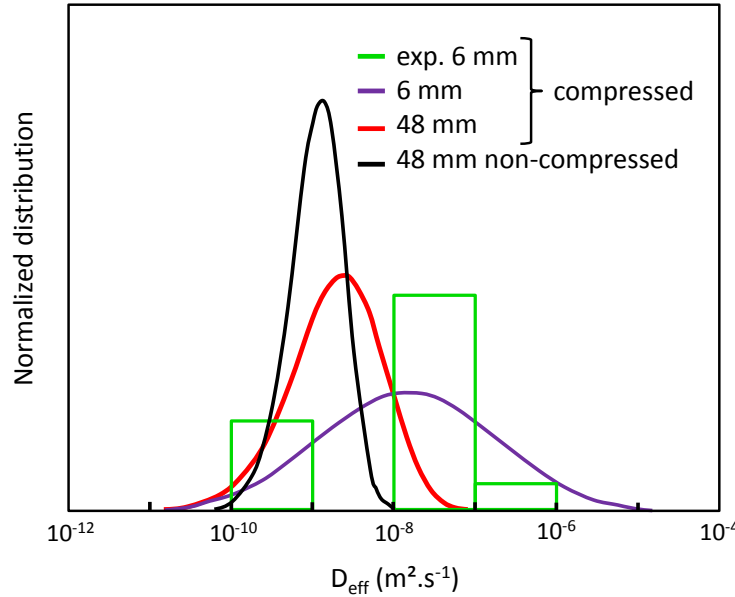


Figure III.3.7 : Experimental distribution of the logarithm of the effective diffusion coefficient of oxygen in a 6 mm compressed cork wafer at 25°C (green). Purple line is the Gaussian distribution adjusted to these experimental values. The extrapolated distribution to a 48 mm stopper is shown in red. The statistical distribution on a 48 mm non-compressed cork (Lequin *et al.* 2012) was added in black.

The experimental data and the corresponding statistical distribution of the effective diffusion coefficient of oxygen through a 48 mm natural cork stopper compressed in a glass bottleneck are shown in Figure III.3.8. The statistical distribution is narrow and centred at around $5.10^{-7} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. This effective diffusion coefficient is very high and comes closer to the diffusion coefficient of the molecular oxygen in air, *i.e.* $2.10^{-5} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. When comparing such results to those previously obtained by Lequin *et al.* (2012) for intrinsic diffusion of oxygen in cork being non compressed and without any transfer at the interface, the effective diffusion coefficient is much higher (2.5 decade) in the system composed of cork compressed in the glass bottleneck. This clearly means that under the experimental conditions used here (dry cork stopper without surface treatment, with 200 hPa of oxygen applied at one side and vacuum on the other side) the main route for oxygen transfer is through the glass/cork interface. However, these results

have to be considered with much caution for any extrapolation to oenological conditions because they are closely related to the experimental conditions used in this study. For example, the presence of water and ethanol in contact with cork during post bottling aging can influence the barrier properties of cork and must be taken into account. In addition, according to our previous studies, focusing on the effect of hydration on the Young's modulus (Lagorce-Tachon *et al.* 2015), the results obtained showed that the water content of natural cork have a significant effect on its mechanical properties. Such data may suggest that if the mechanical properties of the material are affected, the effective diffusion coefficient could also be modified. Moreover, the stoppers studied did not present any surface treatment prior to sealing, which can obviously have also an effect on the effective diffusion coefficient by modifying the glass/cork interface. Anyhow, these results obviously point out that the interface between the stopper and the bottleneck plays a key role in the transfer of gases.

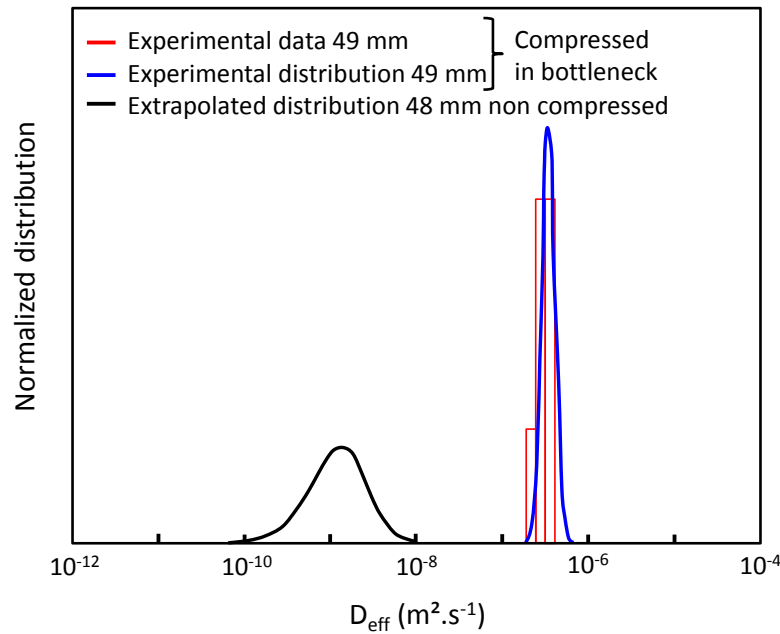


Figure III.3.8 : Experimental distribution of the logarithm of the effective diffusion coefficient of oxygen in a 48 cork stopper compressed in a glass bottleneck at 25°C (red). Blue line is the Gaussian distribution adjusted to these experimental values. The statistical distribution on a 48 mm non-compressed corkLequin *et al.* 2012 was added in black.

III.3.8 Conclusion

The effect of cork compression and the role of the glass/cork interface on the transfer of oxygen into a bottle were investigated. The compression does not significantly affect the effective diffusion coefficient of oxygen through crude cork. When considering the transfer of oxygen through the system composed of a natural whole cork stopper compressed in a glass bottleneck (dry cork without surface treatment; 200 and ~0 hPa of oxygen on both sides of the sample), the effective diffusion coefficient is increased by 2.5 decades. These results point out that the glass/cork interface plays a key role in the oxygen transfer. However, the values of effective diffusion coefficient of oxygen given in this study must not be generalized to real post bottling aging conditions. Such conditions should now be carefully considered using the same method in order to further evaluate the effect of environmental parameters such as water and ethanol contents.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Ce travail de thèse avait pour objectifs d'approfondir les connaissances sur la structure du bouchon en liège naturel, d'évaluer les propriétés mécaniques du liège et d'autres types d'obturateurs en fonction du taux d'hydratation, d'identifier définitivement l'étape limitante au transfert de l'oxygène au travers du liège et de déterminer l'effet de la compression ainsi que le rôle de l'interface verre/liège sur les transferts de gaz au travers du goulot d'une bouteille bouchée au liège.

Dans une première partie, la structure interne des bouchons en liège a été révélée par radiographie et tomographie neutron. Il s'agit de la première utilisation d'une telle technique pour l'analyse non destructive du liège. Cela a permis de dresser une représentation en trois dimensions de la structure interne du matériau. La quantification des défauts (les lenticelles) par imagerie neutron et par photographie sur les mêmes échantillons de liège, de bonne ou de moins bonne qualité, a permis de valider la méthode de tri visuel actuellement utilisée sur ligne de production. En effet, les défauts présents en surface de l'échantillon sont assez représentatifs de la macroporosité interne du bouchon. Cependant, cette technique utilisant les neutrons ne peut pas s'appliquer en industrie pour un système de tri automatisé. En effet, la production de ces particules neutroniques nécessite non seulement une infrastructure très imposante et des normes de sécurité très strictes, mais aussi des autorisations spécifiques qui sont relativement difficiles à obtenir. En revanche, une autre méthode non invasive permettant de traverser le matériau et donc d'avoir accès à sa structure interne, a également été étudiée dans le cadre de cette thèse (cf. Annexe 3 page 207). Il s'agit de la tomographie par rayons X (Figure IV.1).

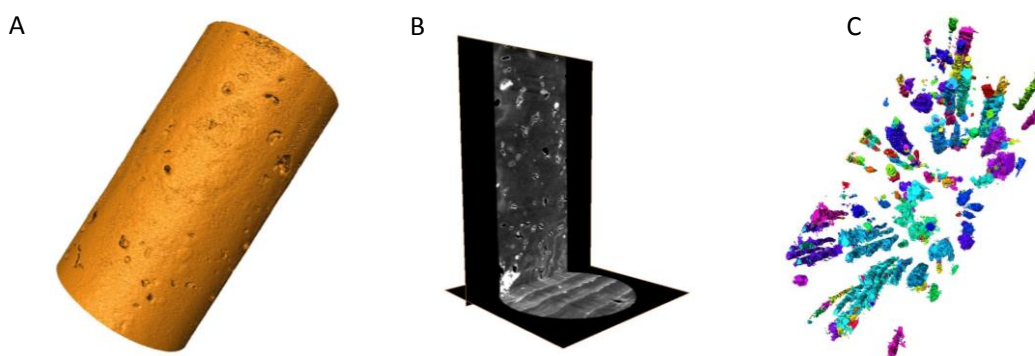


Figure IV.1: Tomographie aux rayons X d'un bouchon entier grade 0. (A) surface de l'échantillon ; (B) coupes axiale et radiale ; (C) lenticelles présentes dans le volume du bouchon

Cette technique permet également d'obtenir après reconstruction une représentation en trois dimensions de l'objet étudié. En fonction de la résolution souhaitée, la durée de la mesure peut varier de quelques heures (environ 2 h dans le cas de la micro-tomographie par rayons X pour un bouchon entier) à quelques minutes (cas des scanners médicaux). Dans ce dernier cas, la résolution est certes moins élevée qu'en micro-tomographie, mais permet néanmoins de visualiser la macroporosité du liège (~ 1 mm de diamètre). Cette technique était jusqu'à présent utilisée dans le domaine médical. Cependant, de récentes évolutions telles que la diminution de l'encombrement de l'appareil ou la réduction du coût d'achat (à partir de 250 000€), ont suscité l'intérêt de certains industriels notamment pour le contrôle qualité (dans les domaines de l'aérospatial ou de l'aéronautique par exemple). Même si cette technique semble difficilement utilisable à l'heure actuelle sur ligne de production, le contrôle de quelques unités dans un lot est tout à fait envisageable.

En deuxième lieu, les propriétés mécaniques ont été mesurées en fonction de la teneur en eau du liège. En dessous d'une humidité relative de 50 % la rigidité du matériau ne semble pas être affectée. En revanche, en milieu plus humide, elle diminue de manière significative (d'un facteur 4 environ) quelle que soit la direction dans laquelle la contrainte de compression est appliquée. Cette chute du module de Young est associée à la formation de clusters de molécules d'eau entre les chaînes de polymères constituant les parois cellulaires du liège. Une transition vitreuse a également pu être identifiée pour la première fois dans le liège. À humidité relative ambiante (environ 50 %), la température de transition vitreuse du matériau est assez voisine de la température de bouchage. Au vu de ces résultats, il est donc primordial de contrôler la température et l'humidité relative des bouchons lors de leur stockage avant embouteillage. Il existe une humidité relative seuil (50 %) en dessous de laquelle le matériau sera plus rigide et où le risque d'endommager les cellules est bien présent.

En continuité de cette première étude sur les propriétés mécaniques du liège naturel, d'autres types d'obturateurs ont été comparés au liège : les obturateurs à base de liège, aggloméré et techniques, ainsi que les bouchons synthétiques co-extrudés. Les résultats de compression ont révélé un comportement différent de celui du liège pour les obturateurs techniques et synthétiques. Pour les

bouchons synthétiques, les données présentées n'ont révélée rien de surprenant étant donnée leur composition chimique, principalement du polyéthylène. En revanche, les comportements observés pour les obturateurs à base de liège ont permis de mettre en évidence un effet de taille de particule de liège et/ou du ratio liège/additifs. Il semblerait que plus la taille de particules de liège diminue, ou plus le ratio liège/additifs décroît, et plus le comportement du matériau composite s'éloigne de celui du liège pour tendre vers celui du polymère jouant le rôle de liant.

Une troisième partie de l'étude s'est intéressée au mécanisme de transfert de l'oxygène au travers du liège brut. Les mesures de perméation réalisées en faisant varier la pression d'oxygène ont permis de déterminer que l'étape limitante au transfert est la diffusion au travers des parois cellulaire suivant la loi de Fick. De plus, la valeur élevée du volume d'activation laisse supposer que les molécules d'oxygène diffusent dans les parois cellulaires, puis passent en phase gazeuse avant de se fixer sur un nouveau site et de diffuser dans les parois. Connaissant ainsi les propriétés de transfert intrinsèques du matériau, l'étude de systèmes plus complexes a ensuite pu être réalisée comme par exemple, le cas du système constitué d'un bouchon de liège comprimé dans le goulot d'une bouteille en verre. Tout d'abord, le transfert d'oxygène au travers d'un bouchon comprimé, en s'affranchissant de l'interface verre/liège, a d'abord été mesuré. Il apparaît que le taux de compression étudié (23 %, correspondant au taux de compression du bouchon dans une bouteille en verre) ne modifie pas de manière significative le coefficient de diffusion apparent. En revanche, les résultats concernant les mesures de perméabilité à l'oxygène au travers du système complet bouchon comprimé dans le goulot, révèlent que le transfert de l'oxygène au travers d'un goulot semble gouverner par l'interface verre/liège. Au vu de ces résultats, qui représentent une situation extrême (bouchon sec, sans traitement de surface...), il apparaît donc primordial de s'intéresser de plus près à cette interface afin de caractériser plus précisément le transfert d'oxygène au travers d'obturateurs en conditions réelles de bouchage et de proposer ainsi de nouvelles solutions pour le limiter le transfert. Certaines pistes telles que le traitement de surface du liège ou du verre de la bouteille, la géométrie du bouchon ou du goulot de bouteille (diamètre, longueur) pourraient être exploitées.

Afin d'aller plus loin dans la caractérisation du matériau et de proposer des pistes possibles d'améliorations des obturateurs, il semble également important de s'intéresser à la teneur en eau du liège sur le coefficient de diffusion de l'oxygène. Afin de calculer ces coefficients de transfert, la sorption d'oxygène sur des échantillons de liège à différentes teneur en eau doit au préalable être déterminée. Des premières mesures ont été effectuées et les résultats sont présentés dans la Figure IV.2 ci-dessous.

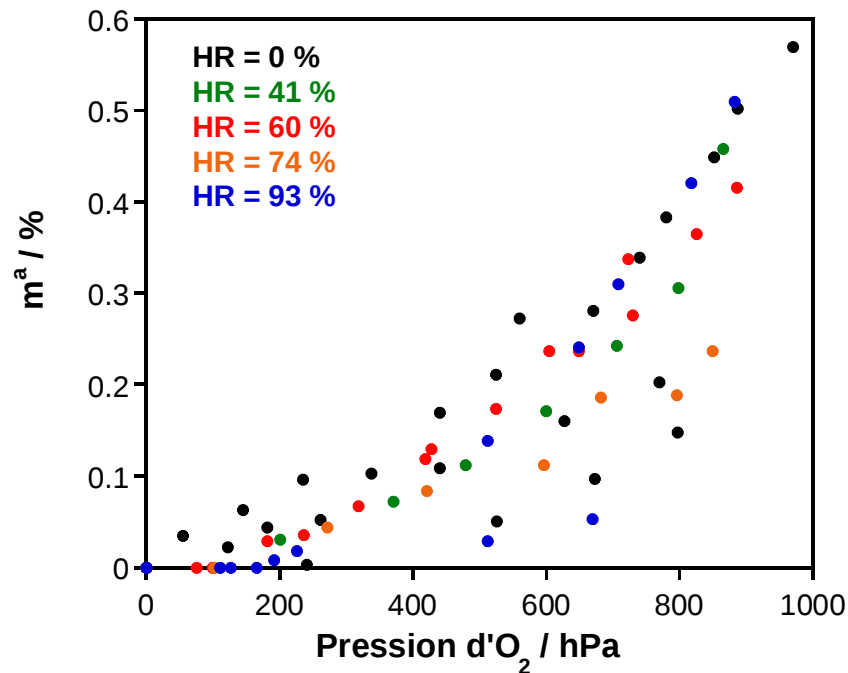


Figure IV.2 : Isotherme de sorption de l'oxygène à 25°C sur de la poudre de liège à différents taux d'hydratation.

D'après ces isothermes de sorption, la teneur en eau du liège ne semble pas affecter de manière significative la sorption d'oxygène qui reste très faible (< 0.6 % pour 1000 hPa d'oxygène). Des premières mesures de perméation à l'oxygène en présence d'eau ont également été réalisées pour des humidités relatives de 0 à 85 %. Elles sont présentées dans la Figure IV.3.

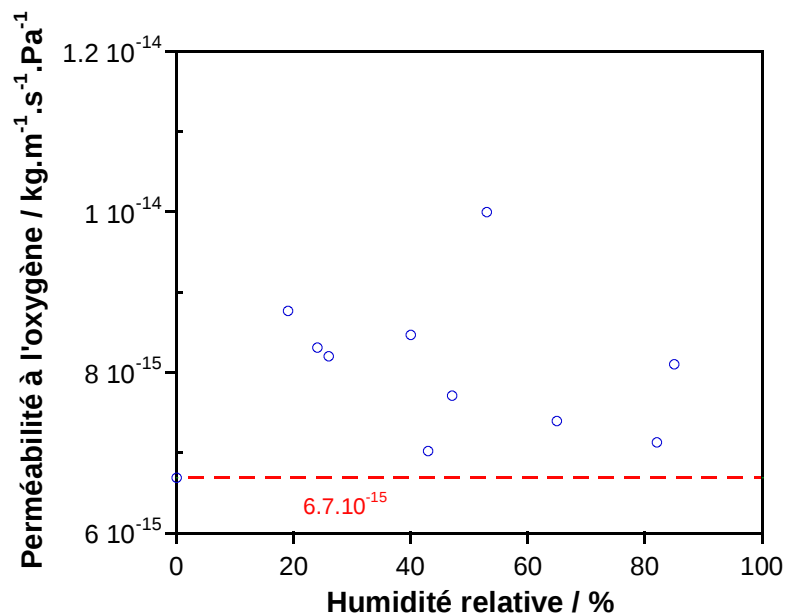


Figure IV.3 : Perméabilité à l'oxygène en présence d'eau d'une tranche de liège (de 3 mm d'épaisseur) à des humidités relatives de 0 à 85 % (à 25°C). (--- : perméabilité à l'oxygène de la tranche de liège à 0 % HR ; $6,7.10^{-15} \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$)

Ces résultats préliminaires ne permettent pas de mettre en évidence un effet marquant de l'hydratation, mais il semblerait que la perméabilité à l'oxygène du liège aurait tendance à augmenter avec le taux d'hydratation du liège. D'autres mesures sont cependant nécessaires avant d'émettre des conclusions sur ce sujet.

Un autre travail a été amorcé sur la caractérisation de la structure interne des obturateurs utilisés pour le bouchage des vins effervescent et du transfert de CO_2 dans ce type de bouchons. En effet, la structure interne du matériau a été appréhendée par tomographie neutron (Figure IV.4) et l'isotherme de sorption du CO_2 sous haute pression (jusqu'à 45 bars, la pression de CO_2 dans l'espace de tête d'une bouteille de vin effervescent avoisinant les 6 bars à 12°C) a également été déterminée (Figure IV.5).

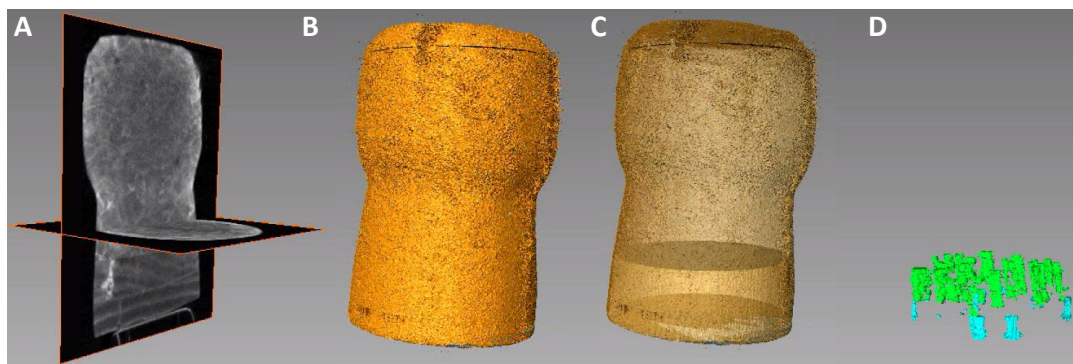


Figure IV.4 : Reconstruction en trois dimensions d'un bouchon LA2R (Liège Aggloméré 2 Rondelles) par tomographie neutron. (A : coupes transversale et longitudinale ; B : surface externe ; C : délimitation de la partie agglomérée et des deux rondelles de liège ; D : lenticelles des deux rondelles de liège)

Cette représentation permet de mettre en évidence les 3 parties de ce bouchon (manche aggloméré et les 2 tranches), l'orientation des lenticelles dans les deux rondelles de liège ainsi que leur différence de qualité. En effet, la rondelle de liège en contact avec le vin compte moins de lenticelles et provient donc d'un liège de meilleure qualité.

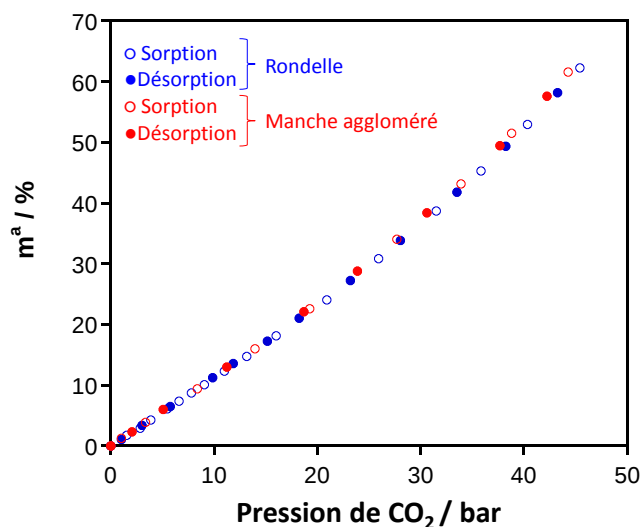


Figure IV.5 : Isothermes de sorption du CO₂ sous haute pression à 25°C pour les différentes parties du bouchon LA2R utilisé pour le bouchage des vins effervescents.

Enfin, il serait également primordial de s'intéresser à l'évolution des propriétés du matériau liège au cours du temps. En effet, les bouchons en liège sont voués à rester plusieurs années voire décennies dans le goulot d'une bouteille, en contact avec l'air ambiant d'un côté et avec le vin de

l'autre. Les propriétés physicochimiques du liège vont sans nul doute être affectées au cours du temps. Afin d'étudier un tel effet, plusieurs solutions sont envisageables. La première consiste à analyser des bouchons qui n'ont jamais été en contact avec le vin mais issus de lots plus ou moins récents. Seul le vieillissement du matériau, indépendamment d'autres paramètres tels que la teneur en eau ou en éthanol, pourrait alors être caractérisé. La deuxième solution consisterait à utiliser des obturateurs ayant servis à boucher des bouteilles de vin d'une même appellation, provenant idéalement d'une même parcelle, mais de différents millésimes. L'évaluation de leurs propriétés en conditions réelles de stockage pourraient alors être déterminées. Ces échantillons sont cependant plus rares et plus difficiles à récupérer. Néanmoins, deux verticales ont été réalisées au cours de ce travail de thèse et les bouchons récupérés seront très prochainement étudiés. Les résultats ainsi obtenus permettront de mieux évaluer le vieillissement du liège. Ce seront les premiers dans ce domaine.

REFERENCES

- A**bdulla, G., Belghit, A. and Allaf, K. (2009). Impact of Instant Controlled Pressure Drop Treatment on Moisture Adsorption Isotherm of Cork Granules. *Drying Technology* 27(2): 237 - 247.
- Abenojar, J., Barbosa, A. Q., Ballesteros, Y., del Real, J. C., da Silva, L. F. M. and Martinez, M. A. (2014). Effect of surface treatments on natural cork: surface energy, adhesion, and acoustic insulation. *Wood Science and Technology* 48(1): 207-224.
- Adrados, J. R. G. and Haro, R. M. C. (1994). Variacion de la humedad de equilibrio del corcho en plancha con la humedad relativa. Modelos de regression no lineal para las isothermas de adsorcion. *Investigación agraria. Sistemas y recursos forestales* 3(2): 199-209.
- Ahmed, Y. S. (1994). Influence sylvicole dans la production de liège de qualité. Simposio Mediterraneo sobre Regeneracion del Monte Alcornocal, Merida.
- Anderson, R. B. (1946). Modifications of the Brunauer, Emmett and Teller Equation¹. *Journal of The American Chemical Society* 68(4): 686-691.
- Anjos, O., Pereira, H. and Rosa, M. (2009). Tensile properties of cork in axial stress and influence of porosity, density, quality and radial position in the plank. *European Journal of Wood and Wood Products*.
- Anjos, O., Pereira, H. and Rosa, M. E. (2008). Effect of quality, porosity and density on the compression properties of cork. *European Journal of Wood and Wood Products* 66(4): 295-301.
- Anjos, O., Pereira, H. and Rosa, M. E. (2010). Tensile properties of cork in the tangential direction: Variation with quality, porosity, density and radial position in the cork plank. *Materials & Design* 31(4): 2085-2090.
- Anjos, O., Pereira, H. and Rosa, M. E. (2011). Characterization of radial bending properties of cork. *European Journal of Wood and Wood Products* 69(4): 557-563.
- Anjos, O., Pereira, H. and Rosa, M. E. (2011). Tensile properties of cork in axial stress and influence of porosity, density, quality and radial position in the plank. *European Journal of Wood and Wood Products* 69(1): 85-91.
- Anjos, O., Rodrigues, C., Morais, J. and Pereira, H. (2014). Effect of density on the compression behaviour of cork. *Materials & Design* 53: 1089-1096.

APCOR (2010). Le liège. Culture, nature, futur. Le liège en chiffre.

Asensio, A. (1987). Structural studies of a hemicellulose B fraction from the cork of *Quercus suber*. Carbohydrate Research 165(1): 134-138.

Asensio, A. (1988). Polysaccharides from the Cork of *Quercus suber*, II. Hemicellulose. Journal of Natural Products 51(3): 488-491.

Asensio, A. and Seoane, E. (1987). Polysaccharides from the Cork of *Quercus suber*, I. Holocellulose and Cellulose. Journal of Natural Products 50(5): 811-814.

ASTM-Standard-F1307-14 (2014). Standard test methos for oxygen transmission rate through dry packages using a coulometric sensor. West Conshohocken, PA, USA.

ASTM F1927 (2014). Standard Test Method for Determination of Oxygen Gas Transmission Rate, Permeability and Permeance at Controlled Relative Humidity Through Barrier Materials Using a Coulometric Detector.

Barkas, W. W. (1937). Wood-water relationships, part III. Molecular sorption of water by sitka spruce wood. Proceedings of the Physical Society 49(3): 237-242.

Barker, D. A., Capone, D. L., Pollnitz, A. P., McLean, H. J., Francis, I. L., Oakey, H. and Sefton, M. A. (2001). Absorption of 2,4,6-trichloroanisole by wine corks via the vapour phase in an enclosed environment. Australian Journal of Grape and Wine research 7(1): 40-46.

Bashir, Z. and Rastogj, S. (2005). The explanation of the increase in slope at the T-g in the plot of d-spacing versus temperature in polyacrylonitrile. Journal of Macromolecular Science-Physics B44(1): 55-78.

Bembaron, E. (2008). Les capsules à vis s'attaquent aux grands crus. Le Figaro.

Benkirane, H., Benslimane, R., Hachmi, M. H. and Sesbou, A. (2001). Possibilité de contrôle automatique de la qualité du liège par vision artificielle. Annals of Forest Science 58(4): 455-465.

Bento, M. F. S., Pereira, H., Cunha, M. A., Moutinho, A. M. C., van den Berg, K. J. and Boon, J. J. (2001). A study of variability of suberin composition in cork from *Quercus suber* L. using thermally assisted transmethylation GC-MS. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 57(1): 45-55.

Bernards, M. A. (2002). Demystifying suberin. Canadian Journal of Botany 80: 227-240.

Blasi, P., D'Souza, S. S., Selmin, F. and DeLuca, P. P. (2005). Plasticizing effect of water on poly(lactide-co-glycolide). *Journal of Controlled Release* 108(1): 1-9.

Boillat, P., Frei, G., Lehmann, E. H., Scherer, G. G. and Wokaun, A. (2010). Neutron Imaging Resolution Improvements Optimized for Fuel Cell Applications. *Electrochemical and Solid State Letters* 13(3): B25-B27.

Boulton, R. B., Singleton, V. L., Bisson, L. F. and Kunkee, R. E. (1996). The role of sulfur dioxide in wine. *Principles and practices of winemaking*. C. Hall. USA: 448-473.

Brazinha, C., Fonseca, A. P., Pereira, H., Teodoro, O. and Crespo, J. G. (2013). Gas transport through cork: Modelling gas permeation based on the morphology of a natural polymer material. *Journal of Membrane Science* 428: 52-62.

Breck, D. B. (1974). Adsorption by dehydrated zeolite crystals. *Zeolite molecular sieves*. New York, John Wiley & Sons: 637.

Brotto, L., Battistutta, F., Tat, L., Comuzzo, P. and Zironi, R. (2010). Modified nondestructive colorimetric method to evaluate the variability of oxygen diffusion rate through wine bottle closures. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 58(6): 3567-3572.

Brunetti, A., Cesareo, R., Golosio, B., Luciano, P. and Ruggero, A. (2002). Cork quality estimation by using Compton tomography. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 196(1-2): 161-168.

Bunner, D., Landrieux, A., Valade, M., Langleron, E., Tribaut-Sohier, I., Moncomble, D., Viaux, L., Bourdelet Walter, L., Chaperon, V. and Gouez, B. (2010). La mesure de l'oxygène dans les bouteilles par chimiluminescence. *Le Vigneron champenois* 131(1): 84-101.

Caldas, M. M., Ferreira, J. M. L. and Borges, M. A. (1985). About the chemical characterization of cork in the several stages of industrial processing. *Boletim do Instituto dos Produtos Florestais—Cortiça* 560: 549-569.

Caritat, A., Gutierrez, E. and Molinas, M. (2000). Influence of weather on cork-ring width. *Tree Physiology* 20(13): 893-900.

Carvalho, A. P., Cardoso, B., Pires, J. and Brotas de Carvalho, M. (2003). Preparation of activated carbons from cork waste by chemical activation with KOH. *Carbon* 41(14): 2873-2876.

Carvalho, A. P., Gomes, M., Mestre, A. S., Pires, J. and Brotas de Carvalho, M. (2004). Activated carbons from cork waste by chemical activation with K_2CO_3 : Application to adsorption of natural gas components. *Carbon* 42(3): 672-674.

Carvalho, A. P., Mestre, A. S., Pires, J., Pinto, M. L. and Rosa, M. E. (2006). Granular activated carbons from powdered samples using clays as binders for the adsorption of organic vapours. *Microporous and Mesoporous Materials* 93(1-3): 226-231.

Carvalho, F. J. (2009). L'avenir du liège dans le monde, Tlemcen, Amorim.

Carvalho, J. S. (1968). A quimica da cortiça Boletim da Junta Nacional da Cortiça 357: 3-11.

Chatonnet, P. and Labadie, M. D. (2003). Caractéristiques physiques et comportement vis-à-vis de l'oxydation du vin de différents types de bouchons chevilles. *Revue des Oenologues* 106: 13-20.

Chubar, N., Carvalho, J. R. and Correia, M. J. N. (2003). Cork biomass as biosorbent for Cu(II), Zn(II) and Ni(II). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 230(1-3): 57-65.

Conde, E., Cadahia, E., Garcia-Vallejo, M. C., Fernandez de Simon, B. and GonzalezAdrados, J. R. (1997). Low Molecular Weight Polyphenols in Cork of *Quercus suber*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 45(7): 2695-2700.

Conde, E., Cadahia, E., Garcia-Vallejo, M. C. and Gonzalez-Adrados, J. R. (1998). Chemical characterization of reproduction cork from Spanish *Quercus suber*. *Journal of Wood Chemistry and Technology* 18(4): 447-469.

Conde, E., Cadahia, E., GarciaVallejo, M. C., deSimon, B. F. and Adrados, J. R. G. (1997). Low molecular weight polyphenols in cork of *Quercus suber*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 45(7): 2695-2700.

Coquet, C., Bauza, E., Oberto, G., Farnet, A., Ferré, E., Peyronel, D., Dal Farra, C. and Domloge, N. (2005). *Quercus suber* cork extract displays a tensor and smoothing effect on human skin: an in vivo study. *Drugs under experimental and clinical research* 31(3): 89-99.

Cordeiro, N., Aurenty, P., Belgacem, M. N., Gandini, A. and Neto, C. P. (1997). Surface Properties of Suberin. *Journal of Colloid and Interface Science* 187(2): 498-508.

Cordeiro, N., Belgacem, M. N., Silvestre, A. J. D., Pascoal Neto, C. and Gandini, A. (1998a). Cork suberin as a new source of chemicals.: 1. Isolation and chemical characterization of its composition. *International Journal of Biological Macromolecules* 22(2): 71-80.

Cordeiro, N., Belgacem, N. M., Gandini, A. and Neto, C. P. (1998b). Cork suberin as a new source of chemicals: 2. Crystallinity, thermal and rheological properties. *Bioresource Technology* 63(2): 153-158.

Cork, les professionnels du liège (2011). Dossier de Presse : Le bouchon liège, partenaire naturel du vin.

Costa, A. and Pereira, H. (2007). Influence of vision systems, black and white, colored and visual digitalization, in natural cork stopper quality estimation. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 87(12): 2222-2228.

Courrier International (2010). Portugal. Le chêne-liège, outil de développement durable.

Crank, J. (1975). *The mathematics of diffusion*. Oxford, Clarendon Press.

Culleré, L., Cacho, J. and Ferreira, V. (2009). Comparative study of the aromatic profile of different kinds of wine cork stoppers. *Food chemistry* 112(2): 381-387.

Cumbre, F., Lopes, F. and Pereira, H. (2000). The effect of water boiling on annual ring width and porosity of cork. *Wood and Fiber Science* 32(1): 125-133.

Cussler, E. L. (2009). *Diffusion: mass transfer in fluid systems*. New York, Cambridge University Press.

Da Ponte-e-Sousa, J. C. A. d. C. C. and Neto-Vaz, A. (2009). Cork and metals: a review. *Wood Science and Technology* 45(1): 183-202.

Domingues, V., Alves, A., Cabral, M. and Delerue-Matos, C. (2005). Sorption behaviour of bifenthrin on cork. *Journal of Chromatography A* 1069(1): 127-132.

Donepudi, V. R., Cesareo, R., Brunetti, A., Zhong, Z., Yuasa, T., Akatsuka, T., Takeda, T. and Gigante, G. E. (2010). Cork Embedded Internal Features and Contrast Mechanisms with Deuterium Using 18, 20, 30, 36, and 40keV Synchrotron X-Rays. *Research in Nondestructive Evaluation* 21(3): 171-183.

Dury-Brun, C., Cile, Chaliér, P., Desobry, S., Phane and Voilley, A. (2007). Multiple Mass Transfers of Small Volatile Molecules Through Flexible Food Packaging. *Food Reviews International* 23: 199-255.

Faria, D. P., Fonseca, A. L., Pereira, H. and Teodoro, O. M. N. D. (2011). Permeability of cork to gases. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 59(8): 3590-3597.

Fédération française des syndicats du liège (2006). Charte des bouchonniers liègeurs.

Fernandes, A., Sousa, A., Mateus, N., Cabral, M. and de Freitas, V. (2011). Analysis of phenolic compounds in cork from *Quercus suber* L. by HPLC-DAD/ESI-MS. Food chemistry 125(Copyright (C) 2014 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.): 1398-1405.

Fernandes, F. A. O., Pascoal, R. J. S. and de Sousa, R. J. A. (2014). Modelling impact response of agglomerated cork. Materials & Design 58: 499-507.

Ferreira, A., Lopes, F. and Pereira, H. (2000). Characterization of cork growth and quality in one region of production. Annals of Forest Science 57(2): 187-193.

Fiol, N., Villaescusa, I., Martinez, M., Miralles, N., Poch, J. and Seranols, J. (2003). Biosorption of Cr(VI) using low cost sorbents. Environmental Chemistry Letters 1(2): 135-139.

Fortes, M. A. and Rosa, M. (1992). Growth stresses and strains in cork. Wood Science and Technology 26(4): 241-258.

Fortes, M. A. and Teresa Nogueira, M. (1989). The poison effect in cork. Materials Science and Engineering: A 122(2): 227-232.

Gibson, L. J. (2005). Biomechanics of cellular solids. Journal of Biomechanics 38(3): 377-399.

Gibson, L. J. and Ashby, M. F., Eds. (1997). Cellular solids: structure and properties, 2nd edn. Cambridge, Cambridge University Press.

Gibson, L. J., Easterling, K. E. and Ashby, M. F. (1981). The structure and mechanics of cork. Proceeding of the Royal Society of London A 377: 99-117.

Gil, A. M., Lopes, M., Rocha, J. and Pascoal Neto, C. (1997). A ^{13}C solid state nuclear magnetic resonance spectroscopic study of cork cell wall structure: the effect of suberin removal. International Journal of Biological Macromolecules 20(4): 293-305.

Gil, L. (1998a). Cortiça: Produção, Tecnologia e Aplicação. Lisboa, INETI.

Gil, L. (2009). Cork composites: a review. Materials 2: 776-789.

Gil, L. and Cortiço, P. (1998b). Cork hygroscopic equilibrium moisture content. Holz als Roh- und Werkstoff 56: 355-358.

Gil, L. and Moiteiro, C. (2002). Cork. Ullman encyclopedia of industrial chemistry. 9: 503-522.

Giunchi, A., Versari, A., Parpinello, G. P. and Galassi, S. (2008). Analysis of mechanical properties of cork stoppers and synthetic closures used for wine bottling. *Journal of Food Engineering* 88(4): 576-580.

Godden, P., Lattey, K., Francis, L., Gishen, M., Cowey, G., Holdstock, M., Robinson, E., Waters, E., Skouroumounis, G., Sefton, M. A., Capone, D., Kwiatkowski, M., Field, J., Coulter, A., D'Costa, N. and Bramley, B. (2005). Towards offering wine to the consumer in optimal condition-the wine, the closures and other packaging variables: A review of AWRI research examining the changes that occur in wine after bottling. *The Australian and New Zealand Wine Industry Journal* 20: 20-30.

Godden, P., Leigh, F., Field, J., Gishen, M., Coulter, A., Valente, P., HoJ, P. and Robinson, E. (2001). Wine bottle closures: physical characteristics and effect on composition and sensory properties of a Semillon wine 1. Performance up to 20 months post-bottling. *Australian Journal of Grape and Wine research* 64(7): 64-105.

Gonzalez-Adrados, J. R., Gonzalez-Hernandez, F., de Ceca, J. L. G., Caceres-Esteban, M. J. and Garcia-Vallejo, A. C. (2008). Wine absorption by cork stoppers. *Spanish Journal of Agricultural Research* 6(4): 645-649.

Gonzalez-Adrados, J. R., Lopes, F. and Pereira, H. (2000). Quality grading of cork planks with classification models based on defect characterisation. *Holz als Roh- und Werkstoff* 58(1): 39-45.

Gonzalez-Hernandez, F., Gonzalez-Adrados, J. R., de Ceca, J. L. G. and Sanchez-Gonzalez, M. (2014). Quality grading of cork stoppers based on porosity, density and elasticity. *European Journal of Wood and Wood Products* 72(2): 149-156.

Graça, J. and Pereira, H. (2000). Suberin structure in potato periderm: glycerol, long chain monomers and glyceryl and feruloyl dimers. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 48: 5476-5483.

Graça, J. and Santos, S. (2007). Suberin: a biopolyester of plants' skin. *macromolecular bioscience* 7: 128-135.

Guide qualité bouchon liège. (2009). Epernay, Comité Interprofessionnel du vin de Champagne: 56.

Hancock, B. C. and Zografi, G. (1994). The relationship between the glass-transition temperature and the water-content of amorphous pharmaceutical solids. *Pharmaceutical Research* 11(4): 471-477.

Hanzlik, J., Jehlicka, J., Sebek, O., Weishauptova, Z. and Machovic, V. (2004). Multi-component adsorption of Ag(I), Cd(II) and Cu(II) by natural carbonaceous materials. *Water Research* 38(8): 2178-2184.

Holloway, P. J. (1972). The suberin composition of the cork layers from some ribes species. *Chemistry and Physics of Lipids* 9(2): 171-179.

Holzappel, C., Chakraborty, S., Rubie, D. C. and Frost, D. J. (2007). Effect of pressure on Fe-Mg, Ni and Mn diffusion in $(\text{Fe}_{x}\text{Mg}_{1-x})_{2}\text{SiO}_{4}$ olivine. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 162(3-4): 186-198.

Hooke, R., Ed. (1664). *Micrographia*. London, The Royal Society.

Insa, S., Besalu, E., Iglesias, C., Salvado, V. and Antico, E. (2006). Ethanol/Water Extraction Combined with Solid-Phase Extraction and Solid-Phase Microextraction Concentration for the Determination of Chlorophenols in Cork Stoppers. *J. Agric. Food Chem.* 54(Copyright (C) 2014 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.): 627-632.

Irvine, G. M. (1985). The significance of the glass transition of lignin in thermomechanical pulping. *Wood Science and Technology* 19: 139-149.

Ito, T., Seta, J. and Urakawa, H. (1987). Effects of pressure and solvent on the diffusion of aromatic compounds through polymers. *Colloid and Polymer Science* 265(7): 557-573.

ISO 15105-1 (2007). *Plastics - Film and sheeting - Determination of gas-transmission rate - Part 1: Differential pressure method*.

Institut français de la vigne et du vin (2007). Règlement OCM unique n° 1234/2007 (article 120 bis à 121 pour les pratiques oenologiques).

Jardin, R. T., Fernandes, F. A. O., Pereira, A. B. and Alves de Sousa, R. J. (2015). Static and dynamic mechanical response of different cork agglomerates. *Materials & Design* 68: 121-126.

Jove, P., Olivella, M. A. and Cano, L. (2011). Study of the variability in chemical composition of bark layers of *Quercus suber* L. from different production areas. *Bioresources* 6(2): 1806-1815.

Karbowiak, T., Gougeon, R. D., Alinc, J.-B., Brachais, L., Debeaufort, F., Voilley, A. and Chassagne, D. (2010). Wine oxidation and the role of cork. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 49: 1-33.

Karbowiak, T., Gougeon, R. D., Alinc, J. B., Brachais, L., Debeaufort, F., Voilley, A. and Chassagne, D. (2010). Wine oxidation and the role of cork. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 50(1): 20-52.

Karbowiak, T., Mansfield, A. K., Barrera-García, V. D. and Chassagne, D. (2010a). Sorption and diffusion properties of volatile phenols into cork. *Food chemistry* 122(4): 1089-1094.

Kardjilov, N., Hilger, A., Manke, I., Strobl, M., Dawson, M. and Banhart, J. (2009). New trends in neutron imaging. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section a-Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment* 605(1-2): 13-15.

Keenan, C. P., Gozukara, M. Y., Christie, G. B. Y. and Heyes, D. N. (1999). Oxygen permeability of macrocrystalline paraffin wax and relevance to wax coatings on natural corks used as wine bottle closures. *Australian Journal of Grape and Wine research* 5: 66-70.

Klopffer, M., H. and Flaconneche, B. (2001). Transport de molécules gazeuses dans les polymères : revue bibliographique. *Oil & Gas Science and Technology* 56(3): 223-244.

Klugkist, P., Ratzke, K., Rehders, S., Troche, P. and Faupel, F. (1998). Activation volume of ^{57}Co diffusion in amorphous $\text{Co}_{81}\text{Zr}_{19}$. *Physical Review Letters* 80(15): 3288-3291.

Kolattukudy, P. E. (1980). Biopolyester Membranes of Plants: Cutin and Suberin. *Science* 208(4447): 990-1000.

Krishna, R. and Wesselingh, J. A. (1997). Review article number 50 - The Maxwell-Stefan approach to mass transfer. *Chemical Engineering Science* 52(6): 861-911.

Lagorce-Tachon, A., Karbowiak, T., Champion, D., Gougeon, R. D. and Bellat, J.-P. (2015). Mechanical properties of cork: Effect of hydration. *Materials & Design* 82(0): 148-154.

Lagorce-Tachon, A., Karbowiak, T., Simon, J. M., Gougeon, R. and Bellat, J. P. (2014). Diffusion of Oxygen through Cork Stopper: Is It a Knudsen or a Fickian Mechanism? *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 62(37): 9180-9185.

Lambri, M., Silva, A. and De Faveri, D. M. (2012). Relationship between the inner cellulation of synthetic stoppers and the browning of a white over eighteen months of storage. *Italian Journal of Food Science* 24(2): 149-158.

Leal, S., Nunes, E. and Pereira, H. (2008). Cork oak (*Quercus suber* L.) wood growth and vessel characteristics variations in relation to climate and cork harvesting. *European Journal of Forest Research* 127(1): 33-41.

Lee, D. H., Kang, B. S. and Park, H. J. (2011). Effect of oxygen on volatile and sensory characteristics of cabernet sauvignon during secondary shelf life. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 59(21): 11657-11666.

Lehmann, E. H., Vontobel, P., Frei, G., Kuehne, G. and Kaestner, A. (2011). How to organize a neutron imaging user lab? 13 years of experience at PSI, CH. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section a-Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment* 651(1): 1-5.

Lequin, S., Chassagne, D., Karbowiak, T. and Bellat, J.-P. (2011). Cosorption of sulfur dioxide and water on cork. *American Journal of Enology and Viticulture* in press.

Lequin, S., Chassagne, D., karbowiak, T. and Bellat, J. P. (2013). Sorption equilibra of ethanol on cork. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 61(22): 5391-5396.

Lequin, S., Chassagne, D., Karbowiak, T., Gougeon, R. g., Brachais, L. and Bellat, J.-P. (2010). Adsorption Equilibria of Water Vapor on Cork. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 58(6): 3438-3445.

Lequin, S., Chassagne, D., Karbowiak, T., Simon, J. M., Paulin, C. and Bellat, J. P. (2012). Diffusion of oxygen in cork. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 60(13): 3348-3356.

Lequin, S., Karbowiak, T., Brachais, L., Chassagne, D. and Bellat, J. P. (2009). Adsorption equilibria of sulphur dioxide on cork. *American Journal of Enology and Viticulture* 60(2): 138-144.

Les échos (2015). Vins: les Etats-Unis s'imposent comme le moteur de la croissance.

Les échos (2013). La consommation mondiale de vin portée par la demande chinoise.

Liger-Belair, G. and Villaume, S. (2011). Losses of dissolved CO₂ through the cork stopper during champagne aging: toward a multiparameter modeling. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 59(8): 4051-4056.

Lopes, M. H., Gil, A. M., Silvestre, A. J. D. and Neto, C. P. (2000). Composition of Suberin Extracted upon Gradual Alkaline Methanolysis of *Quercus suber* L. Cork. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 48(2): 383-391.

Lopes, M. H., Neto, C. P., Barros, A. S., Rutledge, D., Delgadillo, I. and Gil, A. M. (2000). Quantitation of aliphatic suberin in *Quercus suber* L. Cork by FTIR spectroscopy and solid-state ¹³C-NMR spectroscopy. *Biopolymers* 57(6): 344-351.

Lopes, P., Marques, J., Lopes, T., Lino, J., Coelho, J., Alves, C., Roseira, I., Mendes, A. and Cabral, M. (2011). Permeation of d(5)-2,4,6-Trichloroanisole via Vapor Phase through Different Closures into Wine Bottles. *American Journal of Enology and Viticulture* 62(2): 245-249.

Lopes, P., Saucier, C. and Glories, Y. (2005). Nondestructive colorimetric method to determine the oxygen diffusion rate through closures used in wine making. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53: 6967-6973.

Lopes, P., Saucier, C., Teissedre, P.-L. and Glories, Y. (2006). Impact of storage position on oxygen ingress through different closures into wine bottles. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 54: 6741-6747.

Lopes, P., Saucier, C., Teissedre, P. L. and Glories, Y. (2007). Main routes of oxygen ingress through different closures into wine bottles. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55(13): 5167-5170.

Lopez-Mesas, M., Navarrete, E. R., Carrillo, F. and Palet, C. (2011). Bioseparation of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution using cork waste biomass. Modeling and optimization of the parameters of the biosorption step. *Chemical Engineering Journal* 174(1): 9-17.

Machado, R., Carvalho, J. R. and Correia, M. J. N. (2002). Removal of trivalent chromium from solution by biosorption in cork powder. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 77: 1340-1348.

Maga, J. A. and Puech, J. L. (2005). Cork and alcoholic beverages. *Food Reviews International* 21(1): 53-68.

Mannes, D., Josic, L., Lehmann, E. and Niemz, P. (2009). Neutron attenuation coefficients for non-invasive quantification of wood properties. *Holzforschung* 63(4): 472-478.

Mano, J. F. (2002). The viscoelastic properties of cork. *Journal of Materials Science* 37(2): 257-263.

Mano, J. F. (2007). Creep-recovery behaviour of cork. *Materials Letters* 61(11-12): 2473-2477.

Mano, J. F., Correia, N. T., Ramos, J. J. M. and Saramago, B. (1995). The molecular relaxation mechanism in cork as studied by thermally stimulated discharge currents. *Journal of Materials Science* 30(8): 2035-2041.

Mark, J. E. (1999). *Polymer data handbook*.

Marzec, A. and Lewicki, P. P. (2006). Antiplasticization of cereal-based products by water. Part I. Extruded flat bread. *Journal of Food Engineering* 73(1): 1-8.

Mas, A., Puig, J., Llado, N. and Zamora, F. (2002). Sealing and storage position effects on wine evolution. *Journal of Food Science* 67(4): 1374-1378.

McBain, J. W. and Bakr, A. M. (1926). A new sorption balance. *Journal of American Chemical society* 48: 690-695.

Miranda, I., Gominho, J. and Pereira, H. (2013). Cellular structure and chemical composition of cork from the Chinese cork oak (*Quercus variabilis*). *Journal of Wood Science* 59(1): 1-9.

Mitha, S., Aziz, M. J., Schiferl, D. and Poker, D. B. (1996). Activation volume for arsenic diffusion in germanium. *Applied Physics Letters* 69(7): 922-924.

Montes, H., Mazeau, K. and Cavaille, J. Y. (1997). Secondary mechanical relaxations in amorphous cellulose. *Macromolecules* 30(22): 6977-6984.

Montiès, B. (1980). *Les polymères végétaux*. Paris.

Mota, D., Marques, P., Pereira, C., Gil, L. and Rosa, M. F. (2006). Lead bioremoval by cork residues as biosorbent. Porto, Portugal, Fernando Pessoa University: 251-264.

Nabeth, B., Corniglion, I. and Pascault, J. P. (1996). Influence of the composition on the glass transition temperature of polyurethane and polyurethane acrylate networks. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* 34(3): 401-417.

Nakano, T. (2003). Effects of cell structure on water sorption for wood. *Holzforschung* 57(2): 213-218.

NF EN 12726 (2000). Emballage - Bague plate unique ayant un diamètre d'entrée de 18,5 mm pour bouchage liège et capsule témoin d'effraction.

Obataya, E., Norimoto, M., Gril, J. (1998). The effects of adsorbed water on dynamic mechanical properties of wood. *Polymer* 39(14): 3059-3064.

Ok, Y. S., Yang, J. E., Zhang, Y.-S., Kim, S.-J. and Chung, D.-Y. (2007). Heavy metal adsorption by a formulated zeolite-Portland cement mixture. *Journal of Hazardous Materials* 147(1-2): 91-96.

Oliveira, V., Knapic, S. and Pereira, H. (2012). Natural variability of surface porosity of wine cork stoppers of different commercial classes. *Journal International Des Sciences De La Vigne Et Du Vin* 46(4): 331-340.

Oliveira, V., Rosa, M. E. and Pereira, H. (2014). Variability of the compression properties of cork. *Wood Science and Technology* 48(5): 937-948.

Oliveira, V., Van den Bulcke, J., Van Acker, J., De Schryver, T. and Pereira, H. (2015). Cork structural discontinuities studied with X-ray microtomography. *Holzforschung*.

Paniagua, B., Vega-Rodríguez, M., Gomez-Pulido, J. and Sanchez-Perez, J. (2009). Improving the industrial classification of cork stoppers by using image processing and Neuro-Fuzzy computing. *Journal of Intelligent Manufacturing*.

Parameswaran, N., Liese, W. and Günzerodt, H. (1981). Características do verde da cortiça de *Quercus suber*. L. *Anais do Instituto superior de Agronomia* XL(17-25).

Pena-Neira, A., Hernandez, T., Garcia-Vallejo, M. C., Cadahia, E., de Simon, B. F. and Suarez, J. A. (1999). Low molecular weight phenols in cork stoppers. *American Journal of Enology and Viticulture* 50(3): 285-290.

Pereira, H. (1979). Constituição química da cortiça - Estado actual dos conhecimentos. *Cortiça* 483: 259-264.

Pereira, H. (1982). Chemical composition of cork from *Quercus suber* L. *Anais do Instituto Superior de Agronomia* XL: 9-15.

Pereira, H. (1984). Composição Química da Cortiça Virgem e da Cortiça de Reprodução Amadia do *Quercus Suber* L. . *Boletim do Instituto dos Produtos Florestais - Cortiça* 550: 237-240.

Pereira, H. (1988). Chemical composition and variability of cork from *Quercus suber* L. *Wood Science and Technology* 22(3): 211-218.

Pereira, H. (2007). Mechanical properties. *Cork*. Amsterdam, Elsevier Science B.V.: 207-225.

Pereira, H. (2007a). *Cork: biology, production and uses*. Amsterdam, Elsevier Science.

Pereira, H. (2007b). The structure of cork. *Cork*. Amsterdam, Elsevier Science B.V.: 33-53.

Pereira, H. (2013). Variability of the chemical composition of cork. *Bioresources* 8(2): 2246-2256.

Pereira, H., Graca, J. and Baptista, C. (1992). The effect of growth-rate on the structure and compressive properties of cork. *IAWA Bull.* 13(4): 389-396.

Pereira, H., Lopes, F. and Graca, J. (1996). The evaluation of the quality of cork planks by image analysis. *Holzforschung* 50(2): 111-115.

Pérez-Limiñana, M. A., Arán-Aís, F., Torró-Palau, A. M., César Orgilés-Barceló, A. and Miguel Martín-Martínez, J. (2005). Characterization of waterborne polyurethane adhesives containing different amounts of ionic groups. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 25(6): 507-517.

Pintor, A. M. A., Ferreira, C. I. A., Pereira, J. C., Correia, P., Silva, S. P., Vilar, V. J. P., Botelho, C. M. S. and Boaventura, R. A. R. (2012). Use of cork powder and granules for the adsorption of pollutants: A review. *Water Research* 46(10): 3152-3166.

Pissis, P., Apekis, L., Christodoulides, C., Niaounakis, M., Kyritsis, A. and Nedbal, J. (1996). Water effects in polyurethane block copolymers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 34(9): 1529-1539.

Pittia, P. and Sacchetti, G. (2008). Antiplasticization effect of water in amorphous foods. A review. *Food chemistry* 106(4): 1417-1427.

Pizzurro, G. M., Maetzke, F. and Veca, D. S. L. (2010). Differences of raw cork quality in productive cork oak woods in Sicily in relation to stand density. *Forest Ecology and Management* 260(5): 923-929.

Prades, C., Garcia-Olmo, J., Romero-Prieto, T., de Ceca, J. L. G. and Lopez-Luque, R. (2010). Methodology for cork plank characterization (*Quercus suber* L.) by near-infrared spectroscopy and image analysis. *Measurement Science & Technology* 21(6).

Psareva, T. S., Zakutevskyy, O. I., Chubar, N. I., Strelko, V. V., Shaposhnikova, T. O., Carvalho, J. R. and Correia, M. J. N. (2005). Uranium sorption on cork biomass. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 252(2-3): 231-236.

Quirijns, E. J., van Boxtel, A. J. B., van Loon, W. K. P. and van Straten, G. (2005). Sorption isotherms, GAB parameters and isosteric heat of sorption. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 85(11): 1805-1814.

Rabiot, D., Sanchez, J. and Aracil, J.-M. (1999). Study of the oxygen transfer through synthetic corks for wine conservation. Second European Congress of Chemical Engineering, Montpellier.

Reiber, G. E., Smith, D. G., Wallace, C., Sullivan, K., Hayes, S., Vath, C., Maciejewski, M. L., Yu, O. C., Heagerty, P. J. and LeMaster, J. (2002). Effect of therapeutic footwear on foot reulceration in patients with diabetes - A randomized controlled trial. *Journal of the American Medical Association* 287(19): 2552-2558.

Ribéreau-Gayon, J., Pontallier, P. and Glories, Y. (1983). Some interpretations of color changes in young red wines during their conservation. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 34(5): 505-516.

Ribéreau-Gayon, P., Glories, Y., Maujean, A. and Dubourdieu, D. (2004). *Traité d'oenologie - 2. Chimie du vin - stabilisation et traitements*. Paris, Dunod.

Rodríguez, O., Fornasiero, F., Arce, A., Radke, C. J. and Prausnitz, J. M. (2003). Solubilities and diffusivities of water vapor in poly(methylmethacrylate), poly(2-hydroxyethylmethacrylate), poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) and poly(acrylonitrile). *Polymer* 44(20): 6323-6333.

Rohella, R. S., Sahoo, N., Paul, S. C., Choudhury, S. and Chakravorty, V. (1996). Thermal studies on isolated and purified lignin. *Thermochimica Acta* 287(1): 131-138.

Roos, Y. H. and Karel, M. (1991). Plasticizing effect of water on thermal-behavior and crystallization of amorphous food models. *Journal of Food Science* 56(1): 38-43.

Rosa, M. and Fortes, M. (1989). Effects of water vapour heating on structure and properties of cork. *Wood Science and Technology* 23(1): 27-34.

Rosa, M., Pereira, H. and Fortes, M. (1990). Effects of Hot Water Treatment on the Structure and Properties of Cork. *Wood and Fiber Science* 22(2): 149-164.

Rosa, M. E. and Fortes, M. A. (1988). Rate effects on the compression and recovery of dimensions of cork. *Journal of Materials Science* 23(3): 879-885.

Rosa, M. E. and Fortes, M. A. (1988). Stress relaxation and creep of cork. *Journal of Materials Science* 23(1): 35-42.

Sanchez, J. and Aracil, J.-M. (1998). Perméabilité gazeuse de différents obturateurs. *Bulletin de l'OIV* 71: 279-283.

Santos Bento, M. F., Pereira, H., Cunha, M. A., Moutinho, A. M. C., van den Berg, K. J. and Boon, J. J. (2001). A study of variability of suberin composition in cork from *Quercus suber* L. using thermally assisted transmethylation GC-MS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 57(1): 45-55.

Santos, S., Cabral, V. and Graca, J. (2013). Cork suberin molecular structure: stereochemistry of the C-18 epoxy and vic-diol omega-hydroxyacids and alpha,omega-diacids analyzed by NMR. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 61(29): 7038-7047.

Santos, S. A. O., Villaverde, J. J., Sousa, A. F., Coelho, J. F. J., Neto, C. P. and Silvestre, A. J. D. (2013). Phenolic composition and antioxidant activity of industrial cork by-products. *Ind. Crops Prod.* 47(Copyright (C) 2014 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.): 262-269.

Sciacchitano, J. (2009). Mesurer l'oxygène total à la mise en bouteille, Nomacorc.

Sen Gupta, S. and Bhattacharyya, K. G. (2012). Adsorption of heavy metals on kaolinite and montmorillonite: a review. *Physical Chemistry Chemical Physics* 14(19): 6698-6723.

Silva, A., Lambri, M. and De Faveri, M. D. (2003). Evaluation of the performances of synthetic and cork stoppers up to 24 months post-bottling *European Food Research and Technology* 216: 529-534.

Silva, S. P., Sabino, M. A., Fernandes, E. M., Correlo, V. M., Boesel, L. F. and Reis, R. L. (2005). Cork: properties, capabilities and applications. *International Materials Reviews* 50: 345-365.

Simpson, W. T. and Liu, J. Y. (1991). Dependence of the water-vapor diffusion coefficient of aspen (*Populus* sp.) on moisture content. *Wood Science and Technology* 26(1): 9-21.

Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquérol, J. and Siemieniewska, T. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems. *Pure & Applied Chemistry* 57(4): 603-619.

Singleton, V. L., Trousdale, E. and Zaya, J. (1979). Oxidation of wines. I. Young white wines periodically exposed to air. *American Journal of Enology and Viticulture* 30: 49-53.

Skouroumounis, G. K., Kwiatkowski, M. J., Francis, I. L., Oakey, H., Capone, D. L., Duncan, B., Sefton, M. A. and Waters, E. J. (2005). The impact of closure type and storage conditions on the composition, colour and flavour properties of a Riesling and a wooded Chardonnay wine during five years' storage. *Australian Journal of Grape and Wine research* 11(3): 369-384.

Skouroumounis, G. K., Kwiatkowski, M. J., Francis, I. L., Oakey, H., Capone, D. L., Duncan, B., Sefton, M. A. and Waters, E. J. (2005). The impact of closure type and storage conditions on the composition, colour and flavour properties of a Riesling and a wooded Chardonnay wine during five years' storage. *Australian Journal of Grape and Wine research* 11(3): 369-377.

Sombatsompop, N. and Chaochanchaikul, K. (2004). Effect of moisture content on mechanical properties, thermal and structural stability and extrudate texture of poly(vinyl chloride)/wood sawdust composites. *Polymer International* 53(9): 1210-1218.

Stark, N. (2001). Influence of moisture absorption on mechanical properties of wood flour-polypropylene composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials* 14(5): 421-432.

Stern, S. and Fried, J. (2007). Permeability of Polymers to Gases and Vapors. *Physical Properties of Polymers Handbook*: 1033-1047.

Suresh, K. I., Thomas, K. S., Rao, B. S. and Nair, C. P. R. (2008). Viscoelastic properties of polyacrylonitrile terpolymers during thermo-oxidative stabilization (cyclization). *Polymers for Advanced Technologies* 19(7): 831-837.

Szczesniak, L., Rachocki, A. and Tritt-Goc, J. (2008). Glass transition temperature and thermal decomposition of cellulose powder. *Cellulose* 15(3): 445-451.

Tanoi, K., Hamada, Y., Seyama, S., Saito, T., Iikura, H. and Nakanishi, T. M. (2009). Dehydration process of fish analyzed by neutron beam imaging. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section a-Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment* 605(1-2): 179-184.

Teixeira, R. T. and Pereira, H. (2009). Ultrastructural observations reveal the presence of channels between cork cells. *Microscopy and Microanalysis* 15(06): 539-544.

Teti, A. J., Rodriguez, D. E., Federici, J. F. and Brisson, C. (2011). Non-Destructive Measurement of Water Diffusion in Natural Cork Enclosures Using Terahertz Spectroscopy and Imaging. *Journal of Infrared Millimeter and Terahertz Waves* 32(4): 513-527.

Théophraste (Traduction de Suzanne Amigues, publiée par les éditions Belin en 2010). *Recherches sur les plantes. A l'origine de la botanique*.

Toribio, F., Bellat, J. P., Nguyen, P. H. and Dupont, M. (2004). Adsorption of water vapor by poly(styrenesulfonic acid), sodium salt: isothermal and isobaric adsorption equilibria. *Journal of Colloid and Interface Science* 280(2): 315-321.

Valade, M., Tribaut-Sohier, I., Bunner, D., Laurent, M., Moncomble, D. and Tusseau, D. (2007). Les apports d'oxygène en vinification et leurs impacts sur les vins. Le cas particulier du champagne (2ème partie). *Revue Française d'Oenologie* 222: 17-28.

Varea, S., Garcia-Vallejo, M. C., Cadahia, E. and de Simon, B. F. (2001). Polyphenols susceptible to migrate from cork stoppers to wine. *European Food Research and Technology* 213(1): 56-61.

Vasserot, Y., Jacopin, C. and Jeandet, P. (2001). Effect of bottle capacity and bottle-cap permeability to oxygen on dimethylsulfide formation in champagne wines during aging on the lees. *American Journal of Enology and Viticulture* 52: 54-55.

Vidal, J.-C., Guillemat, B. and Chayvialle, C. (2010). Oxygen transmission rate of screwcaps by chemoluminescence and air/capsule/headspace/acidified water system. Tbilissi, 33rd World Congress of Wine 8th General Assembly of the OIV.

Villaescusa, I., Fiol, N., Cristiani, F., Floris, C., Lai, S. and Nurchi, V. M. (2002). Copper(II) and nickel(II) uptake from aqueous solutions by cork wastes: a NMR and potentiometric study. *Polyhedron* 21(14-15): 1363-1367.

Warren, J. M., Bilheux, H., Kang, M. S., Voisin, S., Cheng, C. L., Horita, J. and Perfect, E. (2013). Neutron imaging reveals internal plant water dynamics. *Plant and Soil* 366(1-2): 683-693.

Waters, E., Skouroumounis, G., Sefton, M. A., Francis, I. L., Peng, Z. K. and Kwiatkowski, M. (2001). The inherent permeability of corks to oxygen. *Australian Wine Research Institute Annual Report*: 31.

Weast, R. C. (1976). *Handbook of chemistry and physics*. Cleveland, CRC Press.

Zeleznak, K. J., Hosene, R.C. (1987). The glass transition in starch. *Cereal chemistry* 64(2): 121-124.

Zhao, Y. C., Aziz, M. J., Gossmann, H. J., Mitha, S. and Schiferl, D. (1999). Activation volume for boron diffusion in silicon and implications for strained films. *Applied Physics Letters* 74(1): 31-33.

ANNEXES

‡ Metal-Organic Frameworks

A Robust Nanoporous Supramolecular Metal-Organic Framework Based on Ionic Hydrogen Bonds

Nans Roques,^{*,[a, b]} Georges Mouchaham,^[a, b] Carine Duhayon,^[a, b] Stéphane Brandes,^[c] Aurélie Tachon,^[d] Guy Weber,^[d] Jean Pierre Bellat,^[d] and Jean-Pascal Sutter^{*,[a, b]}

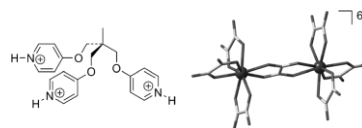
Abstract: Hydrogen-bond assembly of tripod-like organic cations $[\text{H}_3\text{-MeTrip}]^{3+}$ (1,2,3-tri(4'-pyridinium-oxy)-2-methylpropane) and the hexa-anionic complex $[\text{Zr}_2(\text{oxalate})]^{6-}$ leads to a structurally, thermally, and chemically robust porous 3D supramolecular framework showing channels of 1 nm in width. Permanent porosity has been ascertained by analyzing the material at the single-crystal level during a sorption cycle. The framework crystal structure was found to remain the same for the native compound, its activated phase, and after guest resorption. The channels exhibit affinities for polar organic molecules ranging from simple alcohols to aniline. Halogenated molecules and I_2 are also taken up from hexane solutions by this unique supramolecular framework.

Although the concepts of elaborating porous materials based either on coordination polymers or hydrogen-bonded networks were proposed during the same period,^[1] the latter^[2] has been poorly investigated with respect to other molecule-based porous materials such as metal-organic frameworks (MOFs),^[3] covalent organic frameworks (COFs) and organic polymers.^[4] Recent results have demonstrated, however, that organic hydrogen-bonded frameworks can present particularly large^[5] and tuneable pores,^[6] high surface area,^[7] good gas-sorption properties,^[8] and/or relevant selective adsorption properties,^[9] thereby fuelling research for efficient routes towards this new class of porous materials.

Herein we report on a hydrogen-bonded metal-organic framework with permanent porosity which combines channels of 1 nm in width, structural and thermal stability, and good sorption properties for polar and halogenated molecules. This material was formed by association of an anionic metallotecton and an organic cation, acting as a hydrogen-bond acceptor and donor, respectively. In this bimolecular approach, the concomitant use of inorganic complexes and organic spacers allow exerting fine control on both supramolecular assembly and material porosity.^[10] The network is sustained by ionic hydrogen bonds, which strengthen the intermolecular linkages and subsequently the cohesion of the network upon guests' removal.^[11] The first example of porous bimolecular hydrogen-bonded metal-organic network was reported by Shimizu et al. in 2007.^[10b] Since then, several examples of supramolecular metal-organic networks showing open-frameworks have been reported^[10b, 12] but achieving permanent porosity remains a challenging task.^[10b, 12a-c] In addition the corresponding supramolecular architectures often present small pore sizes as compared to crystalline materials such as MOFs and COFs.

The hydrogen-bonded supramolecular porous architecture (SPA) of formula $[(\text{H}_3\text{-MeTrip})_3\text{Zr}_2(\text{Ox})_2]_n$, designated as SPA-1 below, was synthesized under ambient conditions from aqueous solutions of $\text{K}_4[\text{Zr}(\text{Ox})_6]$ and $[\text{H}_3\text{-MeTrip}]^{3+}$ cation (Scheme 1). The latter cation was formed from MeTrip by imposing an acidic medium (pH 6.2; see the Experimental Section). The hydrated material, $1 \cdot 10.17 \text{H}_2\text{O}$, is obtained as large colorless single crystals formed in almost quantitative yield.^[13]

SPA-1 crystallizes in the trigonal R-3 space group. The asymmetric unit comprises half of a $[\text{Zr}_2(\text{Ox})_2]^{6-}$ metallotecton, one $[\text{H}_3\text{-MeTrip}]^{3+}$ cation, and approximately 5 H_2O molecules (see the Supporting Information, Figure S1 and Table S1). Structural analysis reveals that the starting complex $[\text{Zr}(\text{Ox})_6]^{4-}$ has reorganized to $[\text{Zr}_2(\text{Ox})_2]^{6-}$ during the material formation (Scheme 1).^[14] and develops a 3D network with the organic



Scheme 1. The building units: (left) sketch of protonated 1,2,3-tri(4'-pyridinium-oxy)-2-methylpropane, $(\text{H}_3\text{-MeTrip})^{3+}$, (right) the $[\text{Zr}_2(\text{Ox})_2]^{6-}$ metallotecton.

[a] Dr. N. Roques, Dr. G. Mouchaham, Dr. C. Duhayon, Dr. J.-P. Sutter
CNRS, LCC (Laboratoire de Chimie de Coordination)
205 route de Narbonne, 31077 Toulouse (France)
E-mail: nans.roques@cc-toulouse.fr
sutter@cc-toulouse.fr

[b] Dr. N. Roques, Dr. G. Mouchaham, Dr. C. Duhayon, Dr. J.-P. Sutter
Université de Toulouse, UPS, INPT
31077 Toulouse (France)

[c] Dr. S. Brandes
ICMUB, Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne
UMR 6302 CNRS, Université de Bourgogne
21078 Dijon (France)

[d] A. Tachon, Dr. G. Weber, Prof. Dr. J. P. Bellat
ICB, Laboratoire Interdisciplinaire Camot de Bourgogne
UMR 6303 CNRS, Université de Bourgogne
21078 Dijon (France)

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/chem.201403638>.

cation. Each metatolactone is associated with six different $[\text{H}_3\text{-MeTrip}]^{3+}$ units through hydrogen bonds involving oxygen atoms of four oxalates as acceptors. Reciprocally, each $[\text{H}_3\text{-MeTrip}]^{3+}$ connects with three different $[\text{Zr}_2(\text{Ox})_7]^{6-}$ units through hydrogen bonds involving N-H^+ pyridinium groups as donors. These hydrogen bonds are detailed in the Supporting Information, Table S2 and Figure S2. The interconnection of anionic and cationic building blocks yields a three dimensional hydrogen-bonded network showing large star-shaped channels running parallel to the *c* axis, and smaller circular apertures propagating along orthogonal crystallographic directions. The free space within these small cavities is occluded by a similar network, resulting in a twofold interpenetrated architecture. The two independent networks interact through weak hydrogen bonds, and through $\text{p}\cdots\text{p}$ and $\text{O}\cdots\text{p}$ contacts. Remarkably, the large 1D channels propagating along the *c* axis remain unaltered. When van der Waals radii are considered, the channels of SPA-1 are large enough to accommodate a sphere of 1 nm in diameter. To the best of our knowledge, this pore size is the largest ever reported for hydrogen-bonded metal-organic framework, and is among the highest ever observed for hydrogen-bonded networks.^[6,7] These channels are decorated by oxalate moieties, which are not involved in hydrogen bonding with an organic partner, and by CH_2 and CH_3 alkyl moieties of the organic cations. The available space is occupied by H_2O molecules; 10.17 molecules per metatolactone could be located. They have hydrogen-bond interactions with the channel walls (through oxalates) and/or with neighboring H_2O molecules to generate infinite tubular organizations. When these molecules are neglected, the 1D channels of 1 endow this material with a total solvent-accessible volume of 20.7% of the cell volume.^[15] In absolute terms, it represents $3340 \text{ \AA}^3$ of $16130 \text{ \AA}^3$ for the unit cell (Figure 1).

For hydrogen-bonded networks with potential porous frameworks, guest departure frequently results in important structural changes, ranging from reversible or irreversible crystalline phase transitions to complete loss of crystallinity. These structural modifications usually lead to squashing of the framework resulting in a decrease of the guest-accessible volume, hence the effective porosity of the activated material is less. This is not the case for 1, which was found to possess a robust and rigid framework with good thermal stability. Thermal gravimetric analysis (TGA, Figure 2) shows that the solid is fully dehydrated a temperature below 150°C and does not exhibit any significant change up to 275°C. The rigidity of the framework upon activation and subsequent guest uptake (H_2O here) is supported by thermo-diffraction studies (Figure 2). These studies revealed no phase transition or loss of crystallinity for temperatures up to 200°C. The PXRD analysis also confirm the phase purity of the material.

The robustness of SPA-1 allowed following a whole sorption process by single crystal X-ray diffraction (SCXRD). Remarkably, for the same crystal, data could be collected for the pristine material at 258 K ($\text{RT}_{(1)}$), for the activated phase at 1008 K (373 K) and again at 258 K after the crystal stayed in air a few hours ($\text{RT}_{(2)}$); and the corresponding structures have been solved. The overall structures (see Figure S4 to S7) and the

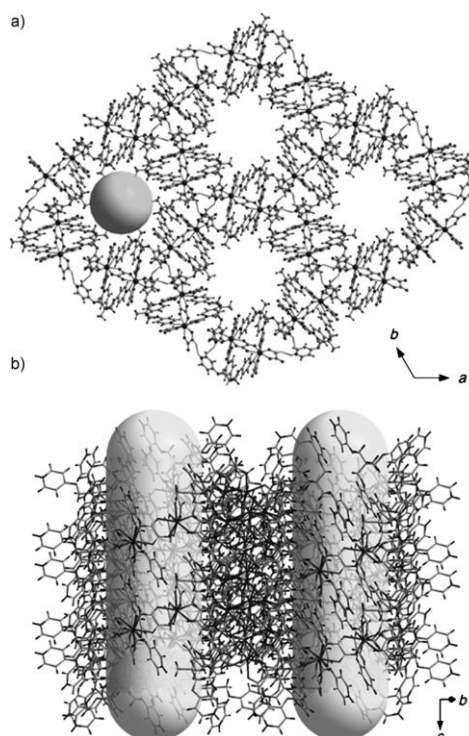


Figure 1. Ball and stick representations for the supramolecular architecture of 1. a) View along the *c* axis. b) View orthogonal to the *c* axis. Channel aperture is materialized by a 1 nm diameter sphere in (a), while 1D channels are represented as 1 nm diameter tubes in (b). Complementary representations are given in the Supporting Information, Figure S3.

small variations observed for the hydrogen bonds characteristics (Table S2) demonstrate the framework robustness and unambiguously confirm the permanent porosity exhibited by 1.

Gas sorption isotherms have been recorded manometrically for N_2 and gravimetrically for CO_2 and H_2O .^[13] N_2 -adsorption measurements at 77 K revealed a weak affinity of 1 for this gas, with a deduced Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface area of $5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (see the Supporting Information, Figure S9). Although this result could appear surprising because the pore diameter in SPA-1 (more than 10 Å) is higher than the molecular and kinetic diameters of N_2 (3.1 and 3.6 Å, respectively), it is not unusual for microporous hydrogen-bonded networks^[5,12a,16] and for some MOFs,^[17] all showing large 1D channels. Likewise, lower CO_2 sorption than expected was obtained at 273 and 198 K (9.4 and $11.5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ at 1 bar, respectively; see the Supporting Information, Figure S10). For higher pressures, however, the amount of CO_2 adsorbed is in agreement with the porosity of the material. As shown in Figure 3a, progressive pore filling is observed for 1 when CO_2 pressure is in-

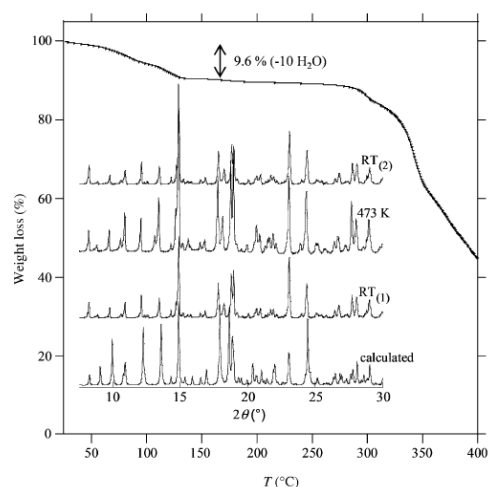


Figure 2. Thermal behavior of the as-synthesized 1 and (insert) comparison of the calculated PXRD pattern (from SCXRD data of 1 at 100 K) with PXRD patterns obtained for the as-synthesized 1 at 298 K (RT₍₁₎), at 473 K, that is, activated sample, and activated sample after cooling down in air (RT₍₂₎). Diffractograms obtained at RT and 473 K are identical to the ones calculated from single-crystal XRD data collected at RT and 373 K, respectively (see the Supporting Information, Figure S8).

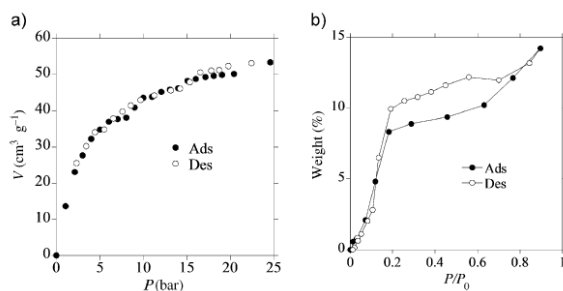


Figure 3. Adsorption-desorption isotherms of (a) CO₂ and (b) H₂O on activated 1 at 298 K. (P_0 is the saturation vapor pressure of H₂O at 298 K).

creased. For 24.5 bar and 298 K, the volume of CO₂ taken off (53.3 cm³ g⁻¹) represents 65% of the pore volume for 1. Notably, adsorption/desorption of CO₂ is perfectly reversible and that desorption is complete.

For H₂O, the sorption features are just opposite. Adsorption is observed from low relative pressure ($P/P_0 < 0.2$, Figure 3b), which is in perfect agreement with a porous architecture. The adsorption isotherm slope for $P/P_0 < 0.2$ reveals a hydrophilic character for 1 reminiscent of cationic zeolites.^[18] It can also be noticed that for relative pressures above 0.2 a plateau value is reached for a weight increase of 9.6% (at $P/P_0 = 0.5$), which corresponds to the initial H₂O content evidence by TGA for pristine 1:10.17H₂O. The water uptake also operates in atmospheric conditions. For instance, 6.9H₂O per metallocene were

evidenced for an activated sample kept in air for 96 h (crystal structure 1 100 K₂); see the Supporting Information, Tables S1 and S2, and Figure S7). A full load of H₂O was obtained over a period of one week (see TGA traces in the Supporting Information, Figure S11); these data are summarized in Tables S3 and S4 in the Supporting Information. The sorption preferences observed for SPA-1 suggest that the channels are polar and therefore more prone to adsorb polar guests.

The porosity of the material and the polarity of the channels are confirmed by H₂O adsorption experiments. However, the low adsorption values for CO₂ and N₂ up to 1 bar are indicative of limited access of these gas molecules to the channel surfaces. This is likely due to the termini building units at the outer surfaces of the crystals. Such dangling fragments may partly occlude the channels entries and therefore hinder gas diffusion into the pores. The 1D channels of the microporous network are therefore poorly accessible for guests with weak chemical interactions with the material (e.g., N₂, CO₂), and explains why higher pressures are required to fill the pores with CO₂. This is no longer the case for guests such as H₂O, which interact with the chemical scaffold, thus being able to lift the gates.

SPA-1 is stable in water at room temperature for weeks (see the Supporting Information, Figure S12), while it dissolves upon heating to 90 °C. It is chemically and structurally stable for months in current organic solvents (vide infra). SPA-1 adsorbs polar molecules such as alcohols, DMSO, DMF, chloroform, and acetonitrile when activated material is immersed in these liquids (see the Supporting Information, Table S5).^[19] Examples of representative TGA traces obtained for immersion times of 96 h are given in the Supporting Information, Figure S13. Interestingly, aniline is also adsorbed under these conditions. ¹H NMR analysis indicated that 0.26 molecules of aniline per metallocene (that is, ca. 2.3 molecules per unit cell of 1) was adsorbed after immersion for 12 h, while this amount reached 0.33 when the immersion time was increased to 96 h (that is, ca. 3 molecules per unit cell of 1; see the Supporting Information, Figure S14–S15). For all guest@1 phases, the framework robustness was confirmed by SCXRD; unfortunately, the guests inside the channels could not be located because of high disorder and/or mobility (see for example in the Supporting Information, Table S6 and Figure S16 for DMF@1 and aniline@1).

Further evidence for aniline sorption was obtained by the characteristic color changes induced by oxidative polymerization of this molecule.^[20] When aniline@1 crystals were placed in an acidic solution (pH ≈ 1) of (NH₄)₂S₂O₈, their color turned quickly to blue, became dark green after 6 h, and finished violet (see the Supporting Information, Figure S17). Under the same conditions, aniline-free crystals of 1 remained unchanged. The color changes for aniline@1 crystals are in agreement with the different oxidation states possible for polyaniline.^[20] XRD analysis on violet crystals further showed that the framework structure of 1 was retained, although the crystals were no longer suitable for structure determination (see the Supporting Information, Figure S18).

In a complementary set of experiments, the low affinity of activated SPA-1 for solvents such as hexane or THF was exploited to investigate the sorption of several halogenated molecules and I_2 from solutions. Adsorption of halogenated guests, such as 1,2-dichloroethane (1 molecule per metallotecton) and 1,2-dibromoethane (0.75), and of larger molecules, such as 1,3-dibromobenzene (0.75), hexachlorobenzene (0.55), and chloranilic acid (0.55), was observed (see the Supporting Information, Table S7 and Figure S16). For the colored chloranilic acid, the adsorption was accompanied by a color change of the crystals, which turned pink. Framework robustness was confirmed in all cases by XRD (see the Supporting Information, Table S6 and Figure S16).

When activated SPA-1 was introduced to a saturated solution of I_2 in hexane a progressive color fading was observed while the solid became brown, thus evidencing the capture of iodine by the supramolecular framework. As shown in Figure 4a, complete discoloration was achieved after ten days. The presence of iodine in the channels of **1** was confirmed by SCXRD (Figure 4b). Within the channels, the I_2 molecules interact with the host framework through strong O $\cdots$ I contacts^[21] and through weak C $\cdots$ I hydrogen bonds. I $\cdots$ I contacts are also evidenced between neighboring guest molecules (Figure 4c). In the experimental conditions used, 0.2 I_2 molecules per metallotecton were captured by SPA-1 after 2 days, while four times this amount (that is, 0.8 I_2 ; see the Supporting Information, Table S7) was adsorbed after ten days. Interestingly, I_2 is easily released from I_2 @**1** by soaking the material in ethanol at room temperature. As can be seen in the Supporting Information, Figure S21, I_2 is rapidly exchanged with EtOH and released into the alcohol solution, and slightly yellowish crystals of **1** are recovered. Such desorption is not observed when I_2 @**1** crystals are placed in neat hexane.^[22]

To summarize, SPA-1 is a rare example of robust hydrogen-bonded supramolecular metal-organic framework with permanent porosity. Its large (1 nm) and polar 1-D channels have been found to adsorb a wide variety of guest molecules with no alteration of the framework. As demonstrated for I_2 , the guests can be released under mild conditions by a polar solvent such as EtOH. Remarkably, the porous architecture is sufficiently robust to allow reactions within the channels, as shown for aniline polymerization. Its structural features, its chemical/structural robustness in organic solvents and water, and its possible dissolution in boiling water make SPA-1 a good candidate for future ship-in-bottle synthesis applications. Finally, the chemical approach followed for its preparation involves rather simple building units, that is, an anionic metal-oxalate complex and a cationic pyridine derivative that efficiently assemble into a crystalline material in ambient conditions and water. The versatility of this route in terms of building-block alteration appears very promising for the formation of related porous materials. In a continuation of these preliminary results, we currently investigate the robustness of the assembly scheme versus small alteration of the cation (changing the trispyridinium Me group for other groups). For the metal-ligand component, the replacement of oxalate for larger homologues^[23] is also considered.

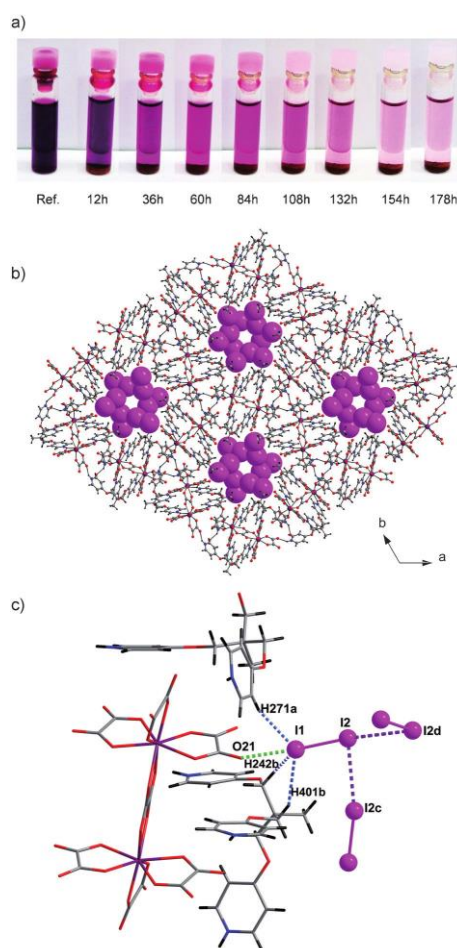


Figure 4. a) I_2 saturated solution color changes associated with the adsorption of I_2 by activated **1**. b) Supramolecular organization of I_2 guests in the channels of **1** (for complementary information, see the Supporting Information, Figure S20). c) $I_2 \cdots I_2$ and $I_2 \cdots 1$ framework short contacts: $d(I1 \cdots H271a) = 2.69$; $d(I1 \cdots O21) = 2.732(1)$; $d(I1 \cdots H242b) = 3.08$; $d(I1 \cdots H401b) = 2.95$; $d(I2 \cdots I2c) = 3.588(8)$; $d(I2 \cdots I2d) = 3.588(1)$.

Experimental Section

Building-block synthesis

$K_4[Zr(C_2O_4)_6] \cdot 3H_2O$ has been prepared according to the literature method^[24a] by using distilled H_2O as a solvent. The preparation of MeTrip was adapted from a reported procedure.^[24b] In detail, a mixture of 1,2,3-trihydroxy-2-methylpropane (0.408 g, 3.33 mmol), 4-chloropyridinium chloride (1.5 g, 9.98 mmol), and NaOH (0.980 g, 24.5 mmol) in DMSO (30 mL) was heated at 60°C for 72 h. The mix-

ture was then cooled to 258C, and 500 mL of water were added. The resulting precipitate was separated by filtration, washed with water, and dried under vacuum to give MeTriP (1.02 g, 2.73 mmol, 82%) as a white solid. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.43 (d, 6H), 6.84 (d, 6H), 4.14 (s, 6H), 1.36 ppm (s, 3H); ^{13}C NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 164.6, 151.1, 110.2, 69.8, 40.1, 17.15 ppm. IR (KBr pellet): $\tilde{\nu}$ = 3034 (w), 2982 (w), 2948 (w), 2872 (w), 1587 (s), 1569 (s), 1501 (m), 1466 (m), 1456 (m), 1418 (m), 1384 (w), 1337 (w), 1280 (s), 1239 (m), 1206 (s), 1044 (s), 1015 (s), 996 (s), 846 (s), 813 cm^{-1} (s); elemental analysis calcd (%) for $\text{C}_{20}\text{H}_{23.60}\text{N}_3\text{O}_{4.3}$ (MeTriP·1.3H₂O): C 64.09, H 6.35, N 11.21; found: C 64.19, H 6.43, N 11.17.

Synthesis of $[(\text{H}_3\text{-MeTriP})_2\text{Zr}_2(\text{OX})_2]\cdot 10.17\text{H}_2\text{O}$, (SPA-1·10.17H₂O)

MeTriP (0.219 g; 0.58 mmol) in 6 mL of distilled water is dissolved (and protonated) by addition of conc. HCl to reach pH ≈ 2. A solution of $\text{K}_4[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.300 g; 0.46 mmol) in the same volume of water is added dropwise. The resulting clear solution is left undisturbed for 1 week. Hydrated crystals of 1, that is, $[(\text{H}_3\text{-MeTriP})_2(\text{Zr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6)]\cdot 10.17\text{H}_2\text{O}$, are recovered in quantitative yield (0.440 g; 0.23 mmol) as colorless blocks suitable for X-ray diffraction studies. IR (KBr pellet): $\tilde{\nu}$ = 3396 (w), 3079(w), 2945(w), 2887(w), 1737(w), 1708(w), 1673(s), 1636(s), 1594(m), 1510(s), 1501(s), 1466(m), 1395(s), 1356(w), 1324(w), 1304(m), 1288(m), 1268(m), 1237(w), 1201(s), 1102(w), 1015(s), 998(m), 939(w), 901(m), 864(w), 830(s), 805(s), 784(s), 726(w), 640(w), 625 cm^{-1} (w); elemental analysis is detailed in the Supporting Information, Tables S3 and S4; ^1H NMR for the material dissolved in hot D₂O is given in the Supporting Information, Figure S16.

Complementary experimental procedures, ORTEP plots, SC and PXRD data, X-ray crystallographic information files (CIF), TGA, details on sorption procedures and guest@1 characterizations are included in the Supporting Information. CCDC-993983 (1–100 K₁), b), 993984 (1–RT₁), 993985 (1–373 K), 993986 (1–RT₂), 993987 (1–100 K₂), 993988 (1–100 K₂) contains the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Acknowledgements

This work was supported by the French Ministry for Education and Research by a grant for G.M. and by the CNRS (Centre National de la Recherche Scientifique).

Keywords: crystal engineering • host–guest systems • hydrogen bonds • microporous materials • supramolecular chemistry

- [1] A. I. Cooper, *Angew. Chem.* 2012, 124, 8014–8016; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51, 7892–7894.
- [2] J. Tian, P. K. Thallapally, B. P. McGrail, *CrystEngComm* 2012, 14, 1909–1919.
- [3] H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* 2013, 341, 974.
- [4] D. Wu, F. Xu, B. Sun, R. Fu, H. He, K. Matyjaszewski, *Chem. Rev.* 2012, 112, 3959–4015.
- [5] S. Dalapati, R. Saha, S. Jana, A. K. Patra, A. Bhaumik, S. Kumar, N. Guha, *Angew. Chem.* 2012, 124, 12702–12705; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51, 12534–12537.

- [6] a) A. L. Sisson, V. D. Sanchez, G. Magro, A. M. E. Griffin, S. Shah, J. P. H. Charmant, A. P. Davis, *Angew. Chem.* 2005, 117, 7038–7041; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, 44, 6878–6881; b) R. Natarajan, L. Bridgland, A. Sril-culkajom, J.-H. Lee, M. F. Haddow, G. Magro, B. Ali, S. Narayanan, P. Strickland, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, N. B. McKeown, C. G. Bezzu, A. P. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 16912–16925.
- [7] M. Mastalerz, I. M. Oppel, *Angew. Chem.* 2012, 124, 5345–5348; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51, 5252–5255.
- [8] W. Yang, A. Greenaway, X. Lin, R. Matsuda, A. J. Blake, C. Wilson, W. Lewis, P. Hubberstey, S. Kitagawa, N. R. Champness, M. Schroeder, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 14457–14469.
- [9] a) P. Li, Y. He, J. Guang, L. Weng, J. C.-G. Zhao, S. Xiang, B. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136, 547–549; b) X.-Z. Luo, X.-J. Jia, J.-H. Deng, J.-L. Zhong, H.-J. Liu, K.-J. Wang, D.-C. Zhong, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 11684–11687.
- [10] a) S. A. Dalrymple, G. K. H. Shimizu, *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 12114–12116; b) P. Dechambenoit, S. Ferlay, N. Kyritsakas, M. W. Hosseini, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 17106–17113.
- [11] a) A. D. Burrows, C. W. Chan, M. M. Chowdhry, J. E. McGrady, D. M. P. Mingos, *Chem. Soc. Rev.* 1995, 24, 329–339; b) A. M. Beatty, *Coord. Chem. Rev.* 2003, 246, 131–143; c) K. T. Holman, A. M. Pivovar, J. A. Swift, M. D. Ward, *Acc. Chem. Res.* 2001, 34, 107–118.
- [12] a) G. Mouchaham, N. Roques, A. Kaiba, P. Guionneau, J. P. Sutter, *CrystEngComm* 2010, 12, 3496–3498; b) S. Takamizawa, T. Akatsuka, T. Ueda, *Angew. Chem.* 2008, 120, 1713–1716; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47, 1689–1692; c) G. A. Hogan, N. P. Rath, A. M. Beatty, *Cryst. Growth Des.* 2011, 11, 3740–3743; d) M. J. Prakash, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* 2011, 50, 12739–12746; e) C.-C. Wang, C.-T. Yeh, Y.-T. Cheng, I. H. Chen, G.-H. Lee, W.-J. Shih, H.-S. Sheu, V. E. Fedorov, *CrystEngComm* 2012, 14, 4637–4643; f) D. S. Reddy, S. Duncan, G. K. H. Shimizu, *Angew. Chem.* 2003, 115, 1398–1402; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003, 42, 1360–1364; g) F. Thøtiot, C. Duhayon, T. S. Venkatakrishnan, J.-P. Sutter, *Cryst. Growth Des.* 2008, 8, 1870–1877.
- [13] See the Experimental Section.
- [14] G. Mouchaham, N. Roques, I. Imaz, C. Duhayon, J.-P. Sutter, *Cryst. Growth Des.* 2010, 10, 4906–4919.
- [15] A. L. Spek, PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht (The Netherlands), Utrecht University, 2001.
- [16] a) P. S. Nugent, V. L. Rhodus, T. Pham, K. Forrest, L. Wojtas, B. Space, M. J. Zaworotko, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 10950–10953; b) V. A. Kawade, A. S. Kumbhar, A. Erleben, P. Pachfule, R. Banerjee, *CrystEngComm* 2011, 13, 5289–5291; c) J. Thomas-Gipson, G. Beobide, O. Castil-lo, J. Cepeda, A. Luque, S. Perez-Yanez, A. T. Aguayo, P. Roman, *CrystEngComm* 2011, 13, 3301–3305.
- [17] K. M. Ok, J. Sung, G. Hu, R. M. J. Jacobs, D. O’Hare, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 3762–3763.
- [18] J.-P. Bellat, C. Paulin, M. Jeffroy, A. Boutin, J.-L. Paillaud, J. Patarin, A. Di Lella, A. Fuchs, *J. Phys. Chem. C* 2009, 113, 8287–8295.
- [19] The possibility to undergo guest exchange starting from fully hydrated crystals of SPA-1 was also investigated. In these conditions, poor exchange efficiency was evidenced with polar guests, while no exchange was demonstrated for crystals immersed in apolar medium.
- [20] a) G. Čirić-Marjanović, *Synt. Met.* 2013, 177, 1–47; b) H. S. Kolla, S. P. Surwade, X. Zhang, A. G. MacDiarmid, S. K. Manohar, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 16770–16771; c) Y. Liu, J. Shi, Y. Chen, C.-F. Ke, *Angew. Chem.* 2008, 120, 7403–7406; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47, 7293–7296.
- [21] C. Laurence, J. Graton, M. Berthelot, M. J. El Ghomari, *Chem. Eur. J.* 2011, 17, 10431–10444.
- [22] The integrity of the framework is maintained because XRD patterns reveal no structure modification after I₂ loading and release; see the Supporting Information, Figure S22.
- [23] I. Imaz, G. Mouchaham, N. Roques, S. Brand, J.-P. Sutter, *Inorg. Chem.* 2013, 52, 11237–11243.
- [24] a) B. Kojic-Prodic, Z. Ruzic-Toroš, M. Štjukić, *Acta Crystallogr. B* 1978, 34, 2001–2002; b) P. E. Ryan, C. Lescop, D. Laliberté, T. Hamilton, T. Maris, J. D. Wuestaris, T. Wuest, *Inorg. Chem.* 2009, 48, 2793–2807.

Received: May 22, 2014
Published online on August 5, 2014

Diffusion de l’oxygène dans le liège

TECHNIQUE

Aurélié Lagorce-Tachon^{1,2,3}, Sonia Lequin^{1,2,3}, Thomas Karbowskiak², Jean-Marc Simon¹, Régis Gougeon^{2,3}, Jean-Pierre Bellat¹

¹ Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne – ICB UMR 6303 CNRS – Université de Bourgogne – Dijon – France.

² UMR A 02.102 PAM Équipe PAPC Agrosup Dijon – Université de Bourgogne – Dijon – France.

³ Institut Universitaire de la Vigne et de Vin – Université de Bourgogne – Dijon – France.

Introduction

À ce jour, le liège est utilisé pour le bouchage de plus de la moitié des bouteilles de vins (Carvalho 2009), en particulier ceux de longue garde. Ce matériau naturel possède de remarquables propriétés : il est compressible, élastique et peu perméable aux gaz et aux liquides. Il présente toutefois une forte hétérogénéité de structure en raison de la présence de défauts macroscopiques, les lenticelles. Ces dernières apparaissent comme des lignes de couleurs brunes si le bouchon est vu de dessus, ou comme des trous pour une vue de côté.

Au cours de la conservation des vins en bouteilles, l’apport en oxygène via l’obturbateur, peut conduire à des réactions d’oxydation. Ces dernières entraînent à terme un changement de couleur notamment pour les vins blancs (brunissement), ainsi que l’apparition d’arômes indésirables qui modifient les qualités organoleptiques du vin. Il est donc important, de comprendre et quantifier les transferts de gaz au travers du liège, en particulier, celui de l’oxygène.

La détermination des propriétés barrières à l’oxygène de différents types d’obturateurs a déjà fait l’objet de plusieurs investigations (Sanchez and Aracil 1998; Rabiot et al., 1999; Lopes et al., 2005; Faria et al., 2011; Brazinha et al., 2013). Cependant, la comparaison entre les différentes valeurs obtenues demeure peu

aisée en raison de la diversité des méthodes de mesures utilisées, des conditions expérimentales (température, humidité relative, différence de pression d’oxygène de part et d’autre de l’obturbateur...), des dimensions de l’échantillon, du niveau de compression et du temps de mesure.

Deux objectifs essentiels sont visés dans cette étude. Le premier est de développer une méthode de mesure rapide de perméabilité à l’oxygène des bouchons permettant d’obtenir une distribution statistique du coefficient de diffusion intrinsèque de l’oxygène à travers le liège brut. Le second est d’approfondir les connaissances sur les propriétés barrières à l’oxygène des bouchons de liège et

notamment de déterminer quel est le mécanisme de transfert de l’oxygène dans le liège.

Méthodes de mesure de la perméabilité à l’oxygène des obturbateurs

L’indice le plus souvent utilisé pour quantifier le transfert d’oxygène au travers d’un obturbateur est la vitesse de transmission de l’oxygène, souvent désigné par l’abréviation anglaise « OTR » pour Oxygen Transmission Rate. L’OTR correspond à la quantité d’oxygène transférée qui passe par unité de surface et de temps. Pour que cette valeur ait un sens, il faut l’associer à la différence de pression de part et d’autre de l’obturbateur lors de la mesure mais également à l’épaisseur de l’échantillon. Par souci de simplicité, les valeurs d’OTR données dans cet article seront exprimées en mg d’O₂ par bouchon et par an, et pour une différence de pression d’oxygène qui correspond à la concentration en oxygène dans l’air (20,9 %). Actuellement, six méthodes sont reconnues pour déterminer la vitesse de transmission de l’oxygène au travers des obturbateurs.

La première méthode est une méthode isobarique (la pression totale de part et d’autre de l’obturbateur est la même, souvent égale à la pression atmosphérique) qui repose sur une **détection coulométrique** de l’oxygène. Elle est issue des normes américaines de

■ Tableau 1 : Méthodes de mesure de la vitesse de transmission de l’oxygène (OTR) au travers d’obturateurs.

	Méthodes de mesure				
	Coulométrie ¹	Colorimétrie ²	Dosage du SO ₂ ³	Chimi-luminescence ⁴	Manométrie ⁵
Compression du bouchon	Oui				Non
Phase analysée	Gaz	Solution aqueuse de carmin d’indigo	Vin	Eau ultra-pure	Gaz
Durée de l’expérimentation	-	De 2 à 24 mois	22 mois	2 mois	-
Dimensions du bouchon	Bouchon entier				Bouchon découpé (quelques millimètres d’épaisseur)
Humidité relative (%)	Ambiante (~ 50)	65	-	Ambiante (~ 50)	0
Avantages	Normaliser pour les emballages	Méthode peu coûteuse	Mesure en conditions réelles	Dosage de l’oxygène dans l’espace de tête ou dans le vin	Temps d’expérimentation court
Inconvénients	Temps d’expérimentation long	Surestimation du transfert d’O ₂	Coût élevé	Méthode destructive	

¹ Silva et al., 2003. ² Lopes et al., 2005. ³ Keenan et al., 1999. ⁴ Vidal et al., 2010.

⁵ Sanchez and Aracil 1998; Rabiot et al., 1999; Faria et al., 2011; Lequin et al., 2012.

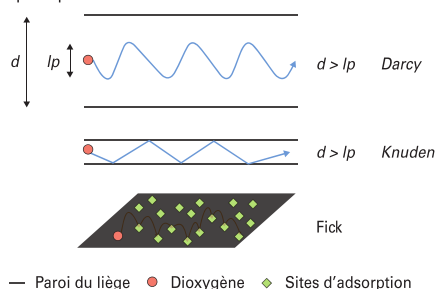
mesure de la perméabilité à l'oxygène des emballages (norme ASTM F1307-90). Cette technique consiste à mesurer le flux d'oxygène qui passe au travers d'un bouchon de liège comprimé dans le goulot d'une bouteille. Une face du bouchon est soumise à une pression d'oxygène qui reste constante le temps de l'analyse (il s'agit souvent de la pression partielle de l'oxygène dans l'air), tandis que l'autre est balayée par un flux d'azote. La quantité d'oxygène qui passe au travers de l'obturateur, ou dans la majorité des cas au travers du système obturateur/goulot, au cours du temps est mesurée par un détecteur coulométrique. Ce détecteur mesure la quantité d'électricité nécessaire à la réduction de l'oxygène.

La **seconde méthode** permet de mesurer le transfert de l'oxygène grâce à une **réaction colorimétrique** entre le carmin d'indigo et l'oxygène. Cet indicateur coloré, préalablement introduit en solution dans une bouteille en verre transparente, passe de la couleur jaune à bleue en présence d'oxygène. Cette méthode, non destructive, peut être appliquée pour déterminer le transfert d'oxygène pendant plusieurs mois.

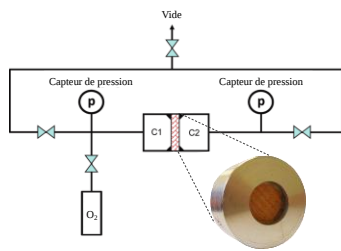
La **troisième méthode** s'appuie sur le **dosage chimique du dioxyde de soufre** au cours du temps. Le transfert d'oxygène est estimé indirectement par la perte de SO_2 . Cependant, le transfert d'oxygène peut s'en trouver surestimé, car la diminution de la concentration en SO_2 n'est pas exclusivement liée à sa consommation dans des réactions liées à la présence d'oxygène.

La **quatrième méthode** utilise une détection par **chimiluminescence**. Un indicateur, contenant un fluorophore sensible à l'oxygène, est placé sur la paroi interne de la bouteille. La diminution de la luminescence, corrélée à la quantité d'oxygène, est suivie par une fibre

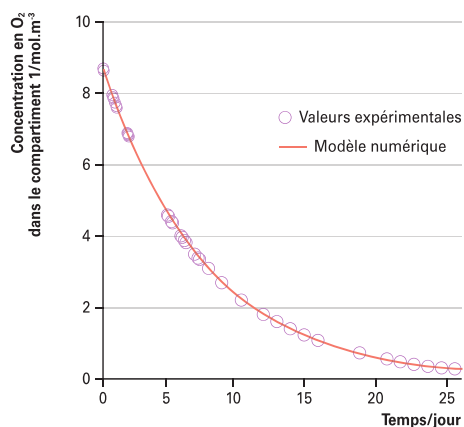
■ **Figure 1 : Représentation schématique des différents régimes de transport de matière au travers des pores d'un solide :**
d: diamètre du pore; l_p : libre parcours moyen de la molécule entre deux collisions, de 0,5 μm dans le cas de l'oxygène dans l'air à pression atmosphérique et à 25 °C.



■ **Figure 2 : Montage manométrique utilisé pour la mesure du coefficient de diffusion de l'oxygène au travers d'un obturateur.**



■ **Figure 3 : Diminution de la pression d'oxygène dans le compartiment 1 au cours du temps due au transfert au travers d'une rondelle de liège de 3 mm d'épaisseur à 25 °C.**



optique. Cette méthode, non destructive, permet la mesure de la concentration en oxygène présent dans l'espace de tête (en phase gazeuse), mais aussi dissout dans le vin.

La **cinquième méthode** est une **mesure manométrique**. Le montage est constitué de deux compartiments, séparés par un disque de liège de plusieurs millimètres d'épaisseur. Une pression d'oxygène est initialement appliquée dans l'un des compartiments, tandis que l'autre a préalablement été dégazé. L'augmentation de la pression en fonction du temps dans ce second compartiment, permet alors d'évaluer le transfert de l'oxygène au travers de l'échantillon de liège. Ces différentes méthodes de mesures sont récapitulées dans le **tableau 1**.

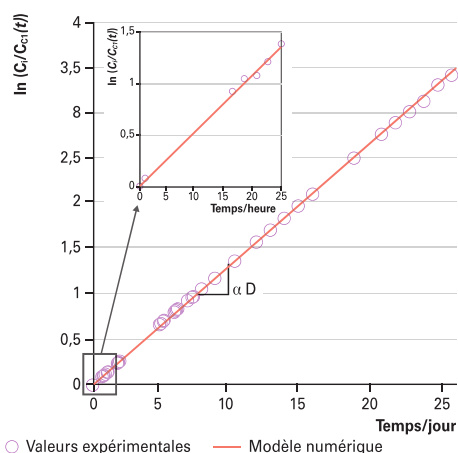
Les valeurs du transfert d'oxygène mesurées à partir de ces différentes méthodes, pour différents types d'obturateurs, peuvent être retrouvées dans la synthèse bibliographique de Karbowski et al. (2010). Une large dispersion est observée pour les bouchons de liège : l'OTR varie de 0,05 à 121 mg d'O_2 par bouchon et par an. Cependant, cette variabilité n'est pas directement liée à l'hétérogénéité du

matériau, mais résulte également de la différence des conditions expérimentales et des méthodes de mesure. En effet, bon nombre des mesures d'OTR sont réalisées sur le système obturateur/goulot de bouteille. Les mesures ne résultent donc pas uniquement du transfert d'oxygène au travers du matériau liège mais incluent le transfert éventuel de gaz à l'interface verre/liège. De plus, quelle que soit la méthode utilisée, la durée des expérimentations est relativement importante (plusieurs mois à plusieurs années). Par conséquent, il n'existe pas d'analyse statistique suffisante pour déterminer une valeur moyenne du coefficient de diffusion intrinsèque de l'oxygène dans le liège.

Lois de transfert applicables aux obturateurs

Différentes lois permettent de modéliser le transfert de matière au travers d'un solide poreux. Ce sont les lois bien connues de Darcy, Knudsen et Fick. Ces modèles ont une signification différente et dépendent en particulier du diamètre des pores dans lesquels le gaz va circuler (figure 1).

■ **Figure 4: Représentation linéaire du modèle analytique décrivant le transfert de l'oxygène au travers d'une rondelle de liège de 3 mm d'épaisseur à 298 K.** Le coefficient de diffusion apparent correspondant est de $1,4 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour cet échantillon.



La loi de **Darcy** s'applique lorsque le diamètre du pore est beaucoup plus important que le libre parcours moyen de la molécule. Dans ce cas, les molécules interagissent majoritairement entre elles et peu avec les parois du pore. Dans le régime de **Knudsen**, le libre parcours moyen de la molécule qui diffuse est plus important que le diamètre du pore. Les molécules entrent donc en collision avec les parois lors de leur transport. Enfin, la loi de **Fick** s'applique lorsque le diamètre du pore est proche du diamètre de la molécule. Les molécules « rampent » alors par sauts successifs à la surface du pore.

Le liège est un matériau hétérogène qui présente de larges pores que sont les lenticelles (entre 200 μm et 1 mm de diamètre), des espaces vides formés par les cellules du liège (environ 50 μm de longueur) et des parois cellulaires plus denses d'1 μm d'épaisseur et constituées de fibres de polymères (subérine, lignine, cellulose, hémicellulose...) enchevêtrés entre lesquelles subsistent des espaces vides de taille nanométrique. Aussi les trois modes de transport obéissant aux lois de Darcy, Knudsen et Fick interviennent

lors du transfert des molécules gazeuses dans le liège. Mais lequel d'entre eux constitue l'étape limitante du transfert, c'est-à-dire l'étape dont dépend la vitesse globale de transfert de l'oxygène au travers du liège ?

Méthode manométrique développée pour la mesure du transfert de l'oxygène dans le liège

Les bouchons en liège utilisés dans cette étude, proviennent de la société Bouchon Trescases (Boulou, France). Le liège utilisé est issu du chêne liège *Quercus suber* L., de la zone de production de Mora (Portugal). Ce liège haut de gamme (grade 0), n'a subi aucun lavage ni traitement de surface. Quinze tranches de liège de diamètre 24 mm et d'épaisseur 3 mm, ont été découpées à l'aide de l'appareil de découpe Mécatome T201 (Presi, France). La rondelle de liège est ensuite insérée dans un anneau métallique de diamètre 24 mm et collé à l'Araldite pour éviter la diffusion à l'interface liège/métal. Le transfert d'oxygène au travers de l'échantillon de liège a été mesuré en utilisant un système

manométrique, développé au laboratoire, similaire à celui utilisé par Sanchez et al., (1998). Ce montage est constitué de deux compartiments séparés par l'échantillon de liège. Ce dernier se présente sous la forme d'une rondelle de bouchon d'une épaisseur de 3 mm insérée et collée à l'araldite sur sa périphérie dans un cylindre en aluminium qui fait office de joint entre deux brides à couteaux ultravide (**figure 2**). Après 24 heures de dégazage, permettant d'éliminer les composés volatils présents dans le liège, une pression d'oxygène est introduite dans le compartiment 1. Le second compartiment est maintenu sous vide dynamique primaire (10^{-2} hPa) tout au long de la mesure. Dans la première partie de l'étude, la pression initiale d'oxygène est fixée à 220 hPa (équivalent à la pression partielle de l'oxygène dans l'air). Dans la seconde partie, elle varie de 50 à 800 hPa, afin de déterminer l'effet de la pression initiale d'oxygène sur le coefficient de diffusion.

La diminution de la pression dans le compartiment 1 est suivie en fonction du temps par un capteur de pression 0-1000 hPa ($\pm 0,1$ hPa). La température est maintenue constante tout au long de l'expérimentation ($25^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$). L'expérience est arrêtée si la différence de pression n'excède pas 0,1 hPa au bout de 2 jours ce qui correspond à un coefficient de diffusion au moins inférieur à $10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Cette limite n'a jamais été atteinte au cours des expériences menées dans cette étude. La borne supérieure du coefficient de diffusion est de $2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, ce qui correspond au coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'air. L'évolution de la concentration en oxygène dans le compartiment 1 (C_{c1}) en fonction du temps est représentée dans la **figure 3**. La concentration en oxygène dans le compartiment 1 diminue en fonction du temps de manière exponentielle. Un modèle numérique, basé sur la résolution de la deuxième loi de Fick par la méthode des différences finies, montre une parfaite adéquation avec les données expérimentales. Par cette modélisation il est montré que le temps nécessaire pour atteindre un régime stationnaire, c'est-à-dire pour obtenir un profil linéaire de la concentration en oxygène entre les deux faces de la membrane de liège, est d'environ 30 minutes. Aussi, la solution analytique suivante de la seconde loi de Fick a pu être établie pour décrire l'évolution temporelle de la concentration en oxygène dans le compartiment 1 :

$$\text{Équation 1 : } \ln \frac{C_i}{C_{c1}(t)} = \frac{S \Psi}{eV} Dt = \alpha Dt$$

avec C_i la concentration initiale dans le compartiment 1, C_{c1} la concentration dans le compartiment 1 à un instant t , S la surface de la membrane de liège, e l'épaisseur de la membrane, V le volume du compartiment 1 et Ψ une constante liée à la quantité d'oxygène adsorbé par le liège dans les conditions de l'expérience. À partir de

cette équation il est alors possible d'accéder au coefficient de diffusion en mesurant tout simplement l'évolution de la concentration en oxygène dans le compartiment 1 au cours du temps. Le coefficient de diffusion est donné par la pente de la droite :

$$\ln \frac{C_i}{C_{e1}(t)} = f(t).$$

La **figure 4** montre un exemple de détermination du coefficient de diffusion selon cette méthode sur une durée de 25 jours. Dans l'encart de cette figure sont représentées les données obtenues durant les premières 25 heures. La courbe :

$$\ln \frac{C_i}{C_{e1}(t)} = f(t)$$

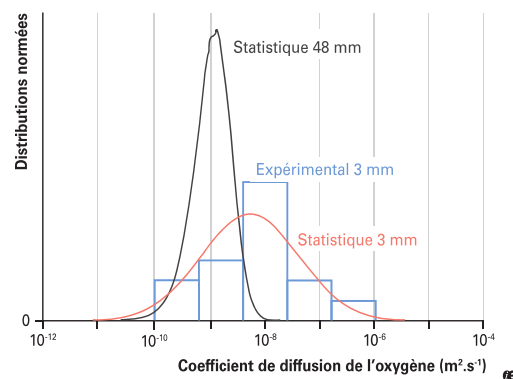
devient linéaire dès les trente premières minutes. Cela signifie que le coefficient de diffusion peut être déterminé avec une bonne précision à l'issue d'une seule journée d'expérimentation.

Perméabilité à l'oxygène du liège : analyse statistique

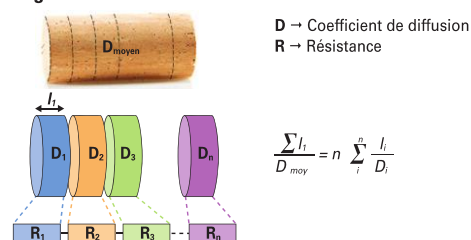
Les mesures du coefficient de diffusion présentées **figure 5**, ont été réalisées sur 15 tranches de 3 mm issues de bouchons différents afin d'obtenir une distribution statistique. Les valeurs expérimentales sont comprises entre 10^{-10} et $10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ avec un maximum entre 10^{-9} et $10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (histogramme en bleu et courbe statistique en rouge). Cependant, cette distribution correspond à une rondelle de liège d'une épaisseur de 3 mm et non à un bouchon entier dont la longueur est de 48 mm.

Dans un matériau hétérogène, le coefficient de diffusion mesuré est un coefficient de diffusion apparent qui ne représente pas la réelle

■ **Figure 5 : Distribution du coefficient de diffusion de l'oxygène au travers du liège à 25 °C.**



■ **Figure 6 : Extrapolation des valeurs du coefficient de diffusion de l'oxygène mesurées sur une rondelle de bouchon de 3 mm d'épaisseur au cas d'un bouchon entier d'une longueur de 48 mm.**



diffusion de l'oxygène au niveau moléculaire. En effet, la présence d'hétérogénéités locales comme les lenticelles, entraîne un transfert différent de l'oxygène au travers des différentes parties du matériau. Le coefficient de diffusion pour un bouchon entier ne peut donc pas être calculé par une simple moyenne arithmétique des valeurs obtenues à partir d'une tranche de liège de 3 mm. Il est donc préférable dans ce cas, de raisonner en termes de résistance au transfert de matière, de façon analogue au cas du transfert de charges dans un circuit électrique comportant des résistances en série (**figure 6**). La résistance globale d'un système est la somme des résistances locales. La résistance est une propriété liée à la résistivité, qui augmente avec la taille de l'échantillon. La résistivité correspond à l'inverse du coefficient de diffusion D .

En utilisant cette méthode, il devient possible d'extrapoler les valeurs du coefficient de diffusion de l'oxygène mesurées sur une rondelle de bouchon de 3 mm d'épaisseur au cas d'un bouchon entier d'une longueur de 48 mm. La distribution statistique des valeurs extrapolées se restreint alors à une distribution beaucoup plus étroite étalée seulement sur deux décades entre 10^{-10} et $10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (**figure 5**).

Cette variabilité peut paraître très importante, mais s'intègre dans la gamme de perméabilité des autres obturateurs œnologiques (incluant les capsules à vis, les bouchons techniques ainsi que les synthétiques) (*Karbowiak et al. 2009*). Il faut aussi souligner le fait que dans cette étude, le liège est non comprimé et non hydraté. Ces paramètres seront par la suite analysés avec la même méthode. Les autres données de la littérature, relatives à la perméabilité des obturateurs à l'oxygène restent difficilement comparables entre elles en raison des différentes techniques de mesure utilisées et de la variabilité des conditions expérimentales d'une méthode à l'autre.

Quelle étape limite le transfert d'oxygène dans le liège ?

L'étape limitante du transfert de l'oxygène au travers du liège n'était pas clairement déterminée jusqu'à présent. En effet, certaines études se contredisent et aucun consensus n'était établi. Certains auteurs comme Faria et al. (2011) et Brazinha et al. (2013) affirment que l'étape limitante suit la loi de Knudsen, alors que d'autres comme Lequin et al. (2012) prétendent que le processus de transfert est régi par la loi de Fick. Afin d'approfondir les connaissances du transfert de gaz au travers du liège, il est donc nécessaire d'en déterminer l'étape limitante.

L'expression de la perméabilité n'est pas la même selon le régime que suit le transfert d'oxygène. S'il s'agit d'un régime de Knudsen, la perméabilité est donnée par l'expression :

$$\text{Équation 1 : } P_k = \frac{d}{3} \sqrt{\frac{8M}{\pi RT}}$$

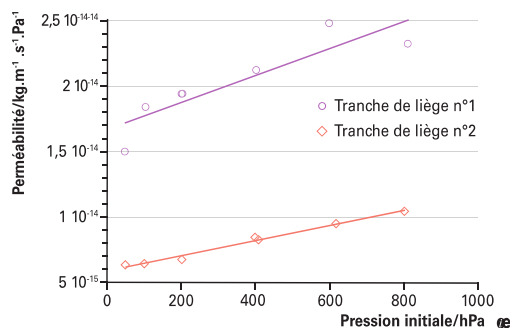
où d est le diamètre du pore dans lequel le gaz circule, M la masse molaire de l'oxygène, R la constante des gaz parfait et T la température.

Si le transfert de gaz suit une loi de Fick, la perméabilité est donnée par la relation :

$$\text{Équation 2 : } P_f = \frac{DMC_o}{p}$$

avec D le coefficient de diffusion, M la masse molaire de l'oxygène, C_o la concentration d'oxygène dans le liège et p la pression. D'après l'équation 1, le calcul de la perméabilité dépend uniquement du diamètre du pore, alors que dans l'équation 2, ce dernier dépend de plusieurs paramètres, dont la pression. Ainsi, en faisant varier la pression initiale d'oxygène dans le compartiment 1 du montage (**figure 2**), l'étape limitante du transfert pourra être déterminée. Si la perméabilité reste constante, cela signifie qu'il s'agit d'un transfert suivant le régime de Knudsen,

■ **Figure 7 :** Évolution de la perméabilité en fonction de la pression initiale d'oxygène, au travers de deux échantillons de liège (de 3 mm d'épaisseur) à 25 °C (Lagorce-Tachon et al.).



alors que si cette dernière varie, ce sera un transfert Fickien. La **figure 7** représente l'évolution de la perméabilité à l'oxygène (à 25 °C) en fonction de la pression initiale d'oxygène, pour deux bouchons de liège (rondelle de 3 mm d'épaisseur). Pour les deux échantillons, la perméabilité augmente avec la pression initiale d'oxygène. Pour la première tranche de liège cette dernière varie entre $1,5 \cdot 10^{-14}$ et $2,5 \cdot 10^{-14} \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ et pour la deuxième de $5 \cdot 10^{-15}$ à $1 \cdot 10^{-14} \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$. De plus, les pentes des droites correspondant à la variation de la perméabilité sont très proches. Leur coefficient directeur est directement relié au volume d'activation. Le volume d'activation correspond au volume nécessaire à la molécule pour diffuser au sein d'un matériau. Dans notre cas, ce dernier est proche de 45 nm^3 , ce qui correspond au volume moléculaire d'un gaz parfait sous une pression de 1 bar à 25 °C. Cette valeur élevée signifie donc que l'oxygène ne reste pas uniquement dans les parois cellulaires, mais diffuse également en phase gazeuse.

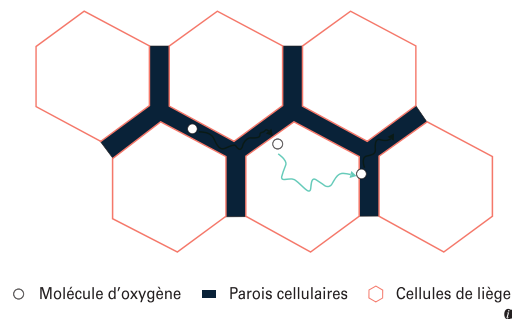
La **figure 8** représente le mécanisme que nous proposons pour la diffusion d'une molécule d'oxygène au travers du liège. L'oxygène ne va pas diffuser uniquement dans les parois cellulaires, mais va aussi diffuser en phase gazeuse dans des espaces vides qui peuvent être

des cellules ou des lenticelles. La diffusion d'une molécule dans un espace vide est bien évidemment plus rapide que dans les parois cellulaires. Cependant, lorsque la molécule d'oxygène traverse le liège elle va inévitablement rencontrer une paroi de cellule. La probabilité qu'une molécule diffuse uniquement dans des lenticelles interconnectées est nulle. Ces deux processus de transfert se déroulent en série et non en parallèle. L'étape limitante est donc imposée par le processus le plus lent qui est la diffusion de l'oxygène au travers des parois des cellules.

Conclusions

Une méthode permettant de mesurer en 24 heures le coefficient de diffusion de l'oxygène au travers d'une rondelle de liège de 3 mm d'épaisseur a été mise au point. Cette technique permet d'effectuer dans un temps acceptable des mesures sur suffisamment d'échantillons pour obtenir une distribution statistique du coefficient de diffusion et tenir compte ainsi de l'hétérogénéité du matériau liège. Les données obtenues sur des tranches de liège de 3 mm d'épaisseur ont pu être extrapolées au cas d'un bouchon entier d'une longueur de 48 mm. La distribution des coefficients de diffusion déterminés sur du liège non comprimé et non hydraté montre une certaine variabilité qui reflète

■ **Figure 8 :** Schéma représentant le mécanisme de diffusion supposé d'une molécule d'oxygène au travers des cellules de liège.



l'hétérogénéité de structure du matériau. L'étape limitante, au transfert de gaz au travers du liège, a été déterminée: il s'agit de la diffusion dans les parois cellulaires, qui s'effectue selon une loi de Fick. De plus, la valeur élevée du volume d'activation laisse supposer que les molécules d'oxygène diffusent aussi dans les parois intercellulaires, puis passent en phase gazeuse (cellules vides, lenticelles), avant de se fixer sur un nouveau site et de diffuser dans les parois.

NDLR : Les références bibliographiques concernant cet article sont disponibles sur simple demande auprès de la Revue des Œnologues.
 - Par courrier: joindre une enveloppe affranchie, avec les références de l'article
 - Sur internet: www.oeno.tm.fr

Annexe 3 : Lagorce-Tachon, A., Karbowiak, T., Loupiac, C., Gougeon, R., Bellat, J.P. (2015). Caractérisation de la structure poreuse du liège par imagerie : voyage au cœur du bouchon, Revue des œnologues (In press)

NE PAS DIFFUSER © Revue des Œnologues • BAT à retourner par Fax: 0385371983 ou E-mail: pao@mail.oeno.tm.fr

Caractérisation de la structure poreuse du liège par imagerie : Voyage au cœur du bouchon

Aurélié Lagorce-Tachon^{1,2,3}, Thomas Karbowiak¹, Camille Loupiac¹, Régis Gougeon^{1,3}, Jean-Pierre Bellat²

¹ UMR PAM Université de Bourgogne/Agrosup, Dijon – Équipe PAPC – Dijon – France.

² Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne – ICB UMR 6303 CNRS – Université de Bourgogne – Dijon – France.

³ Institut Universitaire de la Vigne et de Vin – Université de Bourgogne – Dijon – France.

Introduction

Le liège est utilisé depuis l'antiquité comme obturateur pour les amphores mais également comme moyen de flottaison. Il faut cependant attendre le XVII^e siècle pour que le liège soit utilisé comme obturateur pour les bouteilles de vins avec l'avènement de l'industrie du verre (1). De nos jours, ce matériau est aussi employé dans d'autres domaines comme l'isolation thermique et phonique, la production de charbon actif ou encore l'ameublement et la mode.

Pour son utilisation en tant qu'obturateur, les bouchons sont triés en différentes catégories en fonction de leurs défauts apparents en surface, les lenticelles. Moins elles sont nombreuses, plus la qualité du liège est considérée élevée. On compte généralement sept à huit catégories de liège en fonction des bouchonniers. La meilleure qualité est appelée grade 0 (ou fleur), et grade 6 ou 7 pour les moins bonnes. Ce tri est effectué visuellement par des opérateurs qualifiés ou bien de manière automatique à l'aide d'analyse d'image en surface. Cette classification s'appuie sur l'hypothèse suivante : la densité de défauts présents en surface du bouchon reflète, avec une bonne estimation, la densité de défauts présents dans tout son volume. La connaissance de la structure interne du liège est un élément clé qui permettra par la suite,

d'améliorer les connaissances sur les transports de matière (eau, oxygène, dioxyde de carbone...) qui ont lieu lors de son utilisation en tant qu'obturateur. Les imageries de neutrons ou de rayons X sont des techniques non invasives et non destructives qui permettent de caractériser l'intérieur du matériau à l'échelle du micromètre. Les neutrons sont des particules non chargées qui traversent la matière et interagissent avec les noyaux atomiques du matériau étudié. Ces derniers ont la particularité d'interagir fortement avec l'hydrogène. Leur utilisation est donc très précisée pour le suivi de la migration de l'eau dans les plantes, les sols ou les matériaux poreux. Les rayons X, sont un rayonnement électromagnétique qui interagit avec les électrons des atomes. Ainsi la probabilité d'interaction entre les rayons X et les atomes est proportionnelle au nombre d'électrons de ces atomes. Leur interaction avec les atomes d'hydrogène est faible alors qu'elle devient importante pour les éléments plus lourds tels que l'aluminium ou le plomb. Cette technique est très utilisée dans le domaine médical pour réaliser des radiographies ou des scanners. Ces deux techniques sont donc très complémentaires en terme de sensibilité par rapport à certains éléments. Le but de cette étude est d'identifier et de quantifier les défauts présents à l'intérieur du matériau par tomographie X

Figure 1 : Échantillonnage des bouchons permettant de considérer la variabilité intra et interbouchons.

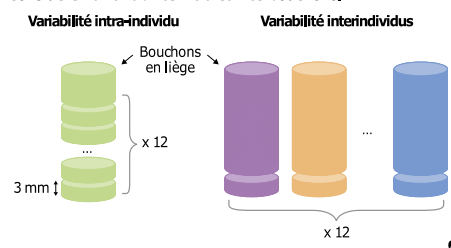


Tableau 1 : Conditions expérimentales des acquisitions d'images.

	Photographie	Neutrons		Rayons X
		Radiographie	Tomographie	Tomographie
Type de source	Lumineuse (70 lux)	Neutron		Rayons X
Temps d'acquisition	< 1 s	~4 min	~4 h	~2 h
Résolution (µm/pixel)	~100	~200	~100	< 100

et neutron, afin de vérifier si le tri visuel utilisé en usine pour la répartition des bouchons, assimilé dans cette étude à l'analyse de photographie, permet une bonne classification des obturateurs dans les différents grades.

Échantillonnage

Les bouchons de liège utilisés dans cette étude, proviennent de la société Bouchon Trescases (Boulou, France). Le liège utilisé est issu du chêne-liège *Quercus suber* L., de la zone de production de Mora (Portugal) et n'a subi aucun lavage ni traitement de surface. Deux qualités de bouchons ont été choisies pour cette étude : le grade 0, qui correspond à la meilleure qualité de bouchon, et le grade 4, d'une qualité inférieure. Afin de prendre en compte la variabilité inter et intra-individus, douze tranches de bouchon de 3 mm d'épaisseur issues d'un même bouchon et de douze bouchons différents provenant d'une même récolte et d'un même lot, ont été analysés pour chaque grade (figure 1). Les rondelles de liège ont été découpées à l'aide de l'appareil de découpe Mécatorne T201 (Presi, France).

NE PAS DIFFUSER

JUILLET 2015 REVUE DES ŒNOLOGUES N° 156 1

Conditions expérimentales pour les différentes méthodes utilisées

Les conditions expérimentales d'acquisition d'image en fonction des techniques d'imagerie sont regroupées dans le **tableau 1**.

Les photographies des échantillons ont été réalisées avec un appareil photo numérique Nikon D200, muni d'un objectif micro Nikkor 55 mm f2.8 au laboratoire PAM (Dijon). Les expériences d'imagerie et de tomographie de neutrons ont été respectivement menées sur les stations d'imagerie Imagine et Neutra du Laboratoire Léon Brillouin (CEA de Saclay, centre national de diffusion neutronique) et de l'Institut Paul Scherrer (Villingen, Centre Suisse de diffusion neutronique).

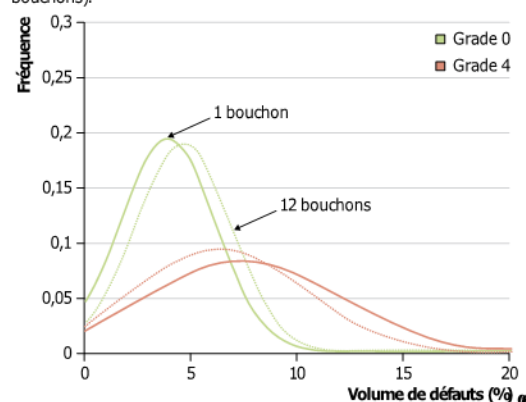
La production de neutrons requiert une infrastructure très importante et peu de sites de recherches sont équipés et habilités pour ce type d'expérimentations. Les images obtenues sont en niveaux de gris et les défauts présents en surface et à l'intérieur du bouchon peuvent être identifiés.

Imagerie optique de la surface

Analyse des images

Les étapes du traitement d'images des photographies nécessaires à la quantification des défauts sont présentées dans la **figure 2**. Dans un premier temps, la taille de l'image est réduite autour de la zone d'intérêt pour obtenir une dimension de 1992 x 1992 pixels. Une fois convertie en niveaux de gris selon une échelle où la valeur 0 du pixel représente le noir et 255 le blanc, l'image est soumise à une binarisation avec une valeur seuil de 65. Tous les pixels ayant une valeur inférieure ou égale à 65, sont considérés comme noir. À l'inverse, les pixels dont les valeurs sont supérieures à 65 sont comptés comme blanc. L'image obtenue après analyse permet de mettre en évidence uniquement les défauts apparents du liège, en excluant

Figure 3: Pourcentage de défauts en surface obtenu à partir de l'analyse d'images optiques de surface de lièges de qualité grade 0 ou grade 4, en prenant en compte la variabilité intra et interindividus (échantillonnages issus d'un seul ou de plusieurs bouchons).



les autres paramètres non analysés dans cette étude, comme les anneaux de croissance du liège. Les résultats sont exprimés en pourcentage de défauts présents à la surface du bouchon.

Résultats

L'analyse des images a été réalisée sur les deux faces de chaque échantillon, soit au total 24 photographies pour chacune des

quatre séries. Les densités de défauts présents en surface des rondelles de bouchon de liège en fonction de leurs qualités (surface des défauts/surface de la rondelle de liège) sont présentées dans la **figure 3**.

Comme attendue, les résultats obtenus permettent de différencier de façon significative les bouchons en fonction de leurs qualités. En effet, les bouchons issus du grade 0 comptent en moyenne 4,1 % de défauts en surface alors que ceux du grade 4 atteignent 6,7 %. Une autre information ressort également de ces résultats. Pour le grade 0, les deux distributions obtenues à partir des deux échantillonnages intra et interindividus sont très similaires avec des échantillons qui comptent au maximum 10 % de défauts en surface. Il en est de même pour le grade 4 : les distributions des échantillonnages provenant d'un seul bouchon et de 12 bouchons différents sont proches. Cependant, dans ce cas, la densité de défauts en surface s'étend de 0 à 20 %. Quel que soit le grade, la variabilité au sein d'un même bouchon est donc identique à celle que l'on retrouve dans 12 bouchons. Un seul individu est donc représentatif d'une population. En d'autres termes, par analyse photographique, la quantification

Figure 2: Étapes du traitement des photographies pour extraire le pourcentage de défauts (lenticelles) présents à la surface de la tranche de bouchon.

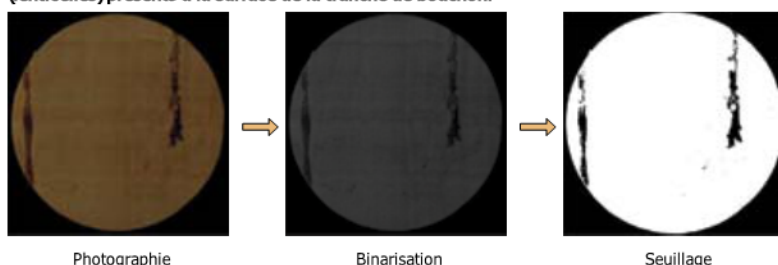


Figure 4: Identification et quantification des défauts à partir des radiographies de neutrons (2)

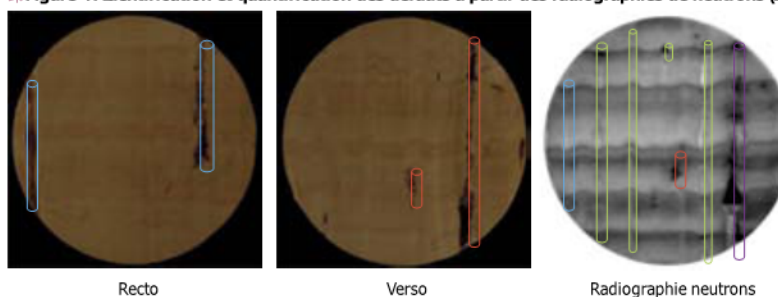
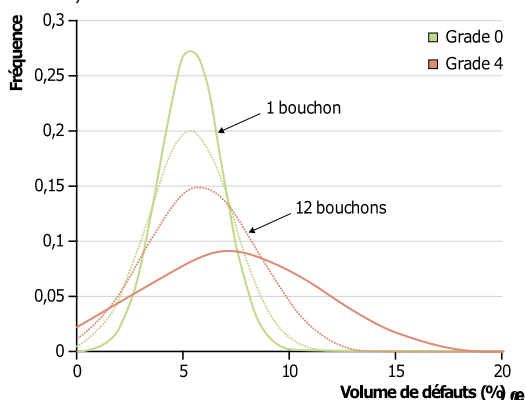


Figure 5 : Densité volumique de défauts obtenue à partir de l'analyse de radiographies de neutrons de lièges de qualité grade 0 ou grade 4, en prenant en compte la variabilité intra et interindividus (échantillonnages issus d'un seul ou de plusieurs bouchons).



des défauts présents sur un seul bouchon (d'une qualité définie) suffit pour connaître la variabilité de toute cette population.

Vers une meilleure connaissance de la porosité du liège

Analyses des radiographies

La **figure 4** illustre la méthode utilisée pour la quantification des défauts à partir de ces radiographies de neutrons.

Le recto et le verso d'une même tranche de liège de 3 mm sont présentés. Dans cette partie de l'étude, les lenticelles sont assimilées à des cylindres. Celles qui sont visibles à la surface de l'échantillon sont représentées par des cylindres bleus pour le recto et rouges pour le verso.

Ceux en verts indiquent les lenticelles présentes à l'intérieur du matériau ne pouvant être identifiées que grâce à la radiographie de neutrons. Cette technique permet de visualiser non seulement les défauts en surface, mais également ceux à l'intérieur du matériau. Le diamètre et la longueur de chaque cylindre permettent d'avoir une estimation du volume de chaque défaut présent dans le volume d'une tranche de liège de 3 mm d'épaisseur. Ainsi, les

résultats sont exprimés en densités volumiques de défauts (**figure 5**), qui représente la somme des volumes des lenticelles rapportée au volume total de la tranche de liège.

La **figure 5** représente le volume occupé par les lenticelles dans des rondelles de liège de 3 mm provenant d'un seul ou de plusieurs bouchons, pour deux qualités différentes. Les bouchons de meilleure qualité (grade 0) contiennent 5,4 % de défauts en volume (quel que soit le mode d'échantillonnage, 1 ou 12 bouchons) alors que ceux issus du grade 4 en comptent 7,2 et 5,9 % respectivement pour 1 et 12 bouchons. Les distributions des défauts provenant d'un seul ou de 12 bouchons sont encore une fois très similaires. Cependant, la comptabilisation des défauts par cette technique ne permet pas de différencier de manière significative les bouchons de bonne ou de moins bonne qualité. Néanmoins, il est important de garder à l'esprit que cette quantification ne constitue qu'une première estimation du volume occupé par les lenticelles dans le liège. La tomographie, à l'aide d'une reconstruction en 3D du matériau, en permet une évaluation plus précise.

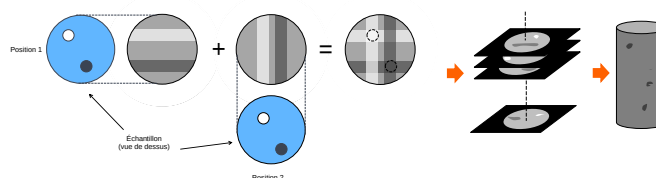
À la découverte de la structure interne du liège

Reconstruction 3D

Le principe de la tomographie est équivalent à celui de la radiographie : les neutrons ou les rayons X traversent le matériau et permettent ainsi de visualiser les défauts présents à l'intérieur du liège. Contrairement à la radiographie où une image en deux dimensions est obtenue à partir d'une tranche de liège de 3 mm, la tomographie permet d'obtenir (après reconstruction des images) une représentation en trois dimensions du bouchon entier (**figure 6**).

La visualisation et la quantification des lenticelles ont été réalisées à partir d'une reconstruction en trois dimensions du bouchon (**figure 7**). La **figure 7** représente un bouchon reconstruit en 3D à partir des données de tomographie aux rayons X, ainsi que deux coupes (axiale et radiale) avec la visualisation sélective des lenticelles (**figure 7C**). Pour la première fois grâce à ces données, nous avons pu montrer

Figure 6 : Reconstruction d'une image 3D à partir des données de tomographie.



que les lenticelles ne sont pas connectées entre-elles, ce qui signifie que lors de la diffusion de molécules gazeuses (comme l'oxygène) au travers du bouchon, ces dernières ne pourront pas traverser le bouchon uniquement par les lenticelles, mais vont devoir inévitablement franchir les parois des cellules de liège (3, 5).

Analyses des tomographies

La figure 8 représente la densité volumique des défauts, obtenue à partir des données de tomographie neutrons pour deux qualités de bouchons de liège. Le temps d'expérimentation étant beaucoup plus long que ceux pour la photographie et la radiographie (de l'ordre de quelques heures par bouchon), seuls trois individus par qualité de liège ont été étudiés. Les défauts occupent en moyenne 5,9 % du volume du bouchon pour ceux issus du grade 0 contre 7,5 % pour ceux issus du grade 4. On retrouve donc une proportion de lenticelles dans les bouchons issus de la meilleure qualité, qui est significativement inférieure aux autres bouchons étudiés.

Comparaison des techniques d'imagerie

Trois techniques ont été utilisées afin d'identifier et de quantifier les défauts présents dans des bouchons en liège. La figure 9 regroupe les résultats obtenus pour chacune d'elles. Quelle que soit la technique utilisée, les proportions de défauts restent très proches pour une même qualité de liège. Ce phénomène est d'autant plus marqué pour les bouchons issus du grade 4. Les résultats obtenus par radiographie et tomographie sont très similaires pour les deux qualités de liège. La première approche assimilant les lenticelles à des cylindres permet donc d'obtenir une bonne estimation des défauts présents dans le liège. Pour les bouchons de meilleure qualité (grade 0), les techniques d'imagerie utilisant les neutrons ou les rayons X permettent de quantifier plus de défauts qu'une simple analyse de surface comme la photographie. L'estimation visuelle à partir de la surface des bouchons (dans ce cas-là), n'est donc pas exactement représentative de l'intérieur et peut donc conduire à une sous-estimation du nombre de lenticelles.

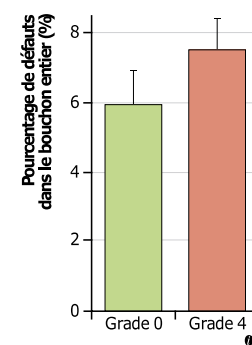
Conclusion

L'identification et la quantification des défauts présents dans deux qualités de bouchon en liège ont été appréhendées par différentes techniques d'imagerie. Alors que la photographie ne permet que d'évaluer la quantité de lenticelles présente à la surface des bouchons, les imageries de neutrons ou de rayons X donnent quant à elles accès aux défauts présents également à l'intérieur du matériau et donc invisibles à l'œil nu. Ces techniques permettent donc, dans la majorité des cas, de recenser plus de défauts que par une simple analyse de surface.

En comparant les deux qualités de liège (grades 0 et 4), les trois approches ont permis de différencier les bouchons provenant de ces deux catégories. Ainsi des moyennes de 5 et de 7 % ont été obtenues respectivement pour les grades 0 et 4, toutes techniques confondues. Un des résultats également mis en avant lors de cette étude est la variabilité intra et interindividus. L'hétérogénéité présente dans un seul bouchon est représentative de celle observée sur une population constituée de plusieurs bouchons. Enfin, la reconstruction en trois dimensions d'un bouchon de liège à partir des données tomographiques (neutrons et rayons X), a permis pour la première fois d'accéder à la structure interne du matériau. La répartition des lenticelles tout au long du bouchon a pu être observée et aucune interconnectivité n'a été identifiée quelle que soit la qualité du liège. L'étude de la structure interne des matériaux à haute résolution (quelques micromètres) que ce soit par rayons X ou neutrons nécessite une installation très importante, ce qui rend ces techniques très difficilement applicables à l'échelle industrielle. Cependant, même si le nombre de défauts en surface des bouchons conduit à une sous-estimation de la porosité interne, la méthode de tri visuel, utilisée pour la répartition des bouchons en différentes classes, permet une bonne classification.

Cette étude vient renforcer les résultats obtenus dans nos précédentes études (3, 5) qui ont permis d'identifier de l'étape limitante

Figure 8 : Densité volumique de défauts présents dans un bouchon entier, déterminée par tomographie neutrons (moyennes et écarts types calculés à partir de 3 bouchons différents et pour deux qualités) (2).



au transfert de gaz dans les bouchons. En effet, l'absence d'interconnectivité entre les lenticelles permet d'affirmer que l'étape limitante au transfert de gaz dans le bouchon est bien la diffusion des molécules gazeuses au travers des parois cellulaires.

Remerciements : Nous tenons à remercier Frédéric Ott, du Laboratoire Léon Brillouin (CEA Saclay), et l'institut Paul Scherrer (Villingen, Suisse) pour le temps d'accès aux grands instruments. Nous remercions également la région Bourgogne, le Bureau Interprofessionnel des Vins de Bourgogne (BIVB) et le Comité Interprofessionnel du vin de Champagne (CIVC) qui financent ce projet ainsi que la compagnie Trescaces (Le Boulou, France) qui a fourni les bouchons en liège utilisés dans cette étude.

NDLR : Les références bibliographiques concernant cet article sont disponibles sur simple demande auprès de la Revue des Œnologues.
- Par courrier : joindre une enveloppe affranchie, avec les références de l'article
- Sur internet : www.oeno.tm.fr

Figure 7 : Tomographie aux rayons X d'un bouchon entier grade 0. A : surface de l'échantillon; B : coupes axiale et radiale; C : lenticelles présentes dans le volume du bouchon.

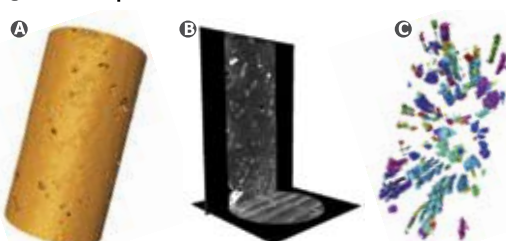


Figure 9 : Quantification des défauts du liège par différentes techniques d'imagerie.

