

P R I X
C H Ê N E - L I È G E
2 0 1 7

Aurélie LAGORCE-TACHON

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

ACADEMIE  MORIM

PRÉFACE

Le Groupe Amorim, né du liège en 1870 au Portugal, a fondé les bases de son développement sur cette extraordinaire matière première, à travers la production de cet humble mais inséparable compagnon du Vin : le bouchon de liège.

Notre volonté de servir la cause du vin s'est toujours exprimée dans la recherche technologique sur la filière liège, base de notre activité.

En 1992, nous avons souhaité aller plus loin et nous engager davantage aux côtés des chercheurs en œnologie en créant l'Académie Amorim, un lieu de rencontre et d'échange entre œnologues, ingénieurs, professeurs, sommeliers, auteurs, artistes... tous animés d'une même passion du Vin.

Chaque année, notre Académie encourage et soutient la recherche en œnologie par la remise d'un Prix à un chercheur ou à une équipe de chercheurs ayant fait paraître des travaux significatifs qui concourent à la défense et à la promotion de la qualité du Vin. Que soient ici saluées les personnalités, membres de cette Académie, qui contribuent si généreusement à cette mission.

Je formule le vœux que cette collection, dédiée aux Lauréats du Grand Prix de l'Académie, devienne, au fil des ans, une référence et la mémoire vivante des efforts et des travaux engagés dans le monde entier pour servir la noble cause du Vin.

Americo Ferreira de Amorim

Président du Groupe Amorim

La célébration du 25^{ème} anniversaire, en 2015, de la fondation de l'Académie Amorim a été marquée par la publication de « l'ADN du Vin », ouvrage de témoignages présentés par les lauréats auxquels de hautes personnalités ont été associées, la famille Amorim ayant, à cette occasion, manifesté le maintien de son engagement à leurs côtés. La diversité des thèses distinguées par l'Académie au cours de ces 25 années met en lumière la richesse des travaux réalisés dans ces domaines et forme un corpus culturel remarquable.

En 2017, le choix du jury a été particulièrement difficile en raison de la très grande qualité des travaux qui lui ont été soumis. Si Liming Zeng a obtenu la meilleure note qui lui a permis d'accéder au Grand Prix Sciences & Recherche, Aurélie Lagorce était tout proche et a recueilli des commentaires pleins de louanges de la part du jury. Aussi, a-t-il été décidé d'attribuer, cette année, un Prix « Chêne-Liège » qui est remis à cette doctorante. Il s'agit d'un doctorat en sciences de l'alimentation sous l'égide de l'Université de Bourgogne qui, cette année encore, se signale par la richesse de ses travaux. À la suite d'un diplôme d'ingénieur obtenu à Agrosup Dijon, Aurélie, par un travail pluridisciplinaire, a réuni les compétences de trois groupes de recherche de l'Université de Bourgogne spécialisés en sciences des matériaux, en œnologie et en physicochimie des emballages alimentaires. De plus, des collaborations ont été conduites avec le CEA Saclay, l'Université de Strasbourg, l'institut Paul Scherrer (Suisse), Helmholtz Zentrum (Munich). Cette thèse fait appel à des méthodes pertinentes qui offrent de nouvelles perspectives pour comprendre les propriétés fonctionnelles du bouchon de liège et laisse entrevoir le rôle de l'interface entre le verre et le liège dans l'apport d'oxygène.

À la périphérie de l'œnologie Aurélie Lagorce entre parfaitement dans l'ADN de l'Académie Amorim où se rejoignent la vigne, le vin et son obturateur privilégié : le liège, ce matériaux naturel qui défie le temps.

Robert Tinlot

Président de l'Académie Amorim

Les travaux d'Aurélie Lagorce ont permis d'approfondir les connaissances sur la structure et les propriétés mécaniques du liège selon leur taux d'hydratation, de caractériser l'étape limitante au transfert de l'oxygène au travers du liège et de mieux comprendre les principaux mécanismes d'entrée de gaz dans d'une bouteille de vin bouchée liège.

Pour la première fois, la structure interne des bouchons en liège a été révélée par radiographie et tomographie neutron et rayons X. Les résultats ont mis en évidence que les défauts présents à la surface du liège sont assez représentatifs de la macroporosité interne du bouchon. De plus, cette étude a également permis de mettre en évidence que les lenticelles du bouchon liège naturel ne sont pas interconnectées.

Les propriétés mécaniques du liège ont été mesurées en fonction de sa teneur en eau. Les résultats obtenus ont montré qu'il est primordial de contrôler la température et l'humidité relative des bouchons lors de leur stockage avant embouteillage. Il existe un taux d'humidité relatif seuil (50 %) en dessous duquel le liège sera plus rigide et où le risque d'endommager les cellules est bien présent.

Les propriétés mécaniques du liège naturel ont révélé un comportement différent de ceux des obturateurs techniques et synthétiques. Dans le cas des obturateurs en liège aggloméré, il semblerait que plus la taille de particules de liège diminue, ou plus le ratio liège/colle décroît, plus le comportement du bouchon aggloméré s'éloigne de celui du liège naturel.

Au regard du transfert de gaz, les mécanismes en jeu ont été caractérisés en considérant une situation simplifiée (bouchon sec, sans traitement de surface, avec une pression d'O₂ de 200 hPa d'un côté et maintenue sous vide dynamique de l'autre). L'étape limitante est la diffusion au travers des parois cellulaires du liège. Le taux de compression du bouchon appliqué pour les vins tranquilles ne modifie pas significativement le transfert d'oxygène au travers du bouchon de liège. En revanche, le rôle de l'interface verre/liège semble gouverner les transferts de gaz vers l'intérieur de la bouteille.

À l'avenir, il est 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 tout en considérant le vieillissement des bouchons lors de la conservation des vins en bouteille.

Miguel Cabral

Directeur du service R&D Amorim

Propriétés mécaniques, structure interne et mécanismes de transfert, de l'oxygène dans le Liège.

Aurélie LAGORCE-TACHON

Thèse de doctorat en Sciences de l'alimentation de l'Université de Bourgogne
Franche-Comté. Soutenue publiquement le 10 décembre 2015

DIRECTEUR DE THÈSE

Pr. **Régis Gougeon**

IUVV, Université de Bourgogne Franche-Comté

Pr. **Jean-Pierre Bellat**

LICB, Université de Bourgogne Franche-Comté

Dr. **Thomas Karbowski**

Agrosup Dijon, Université de Bourgogne Franche-Comté

MEMBRES DU JURY

Pr. **Gérard Liger-Belair** (Rapporteur - Président)

GSMA, Université de Reims

Pr. **Bart Nicolai** (Rapporteur)

MeBioS, Université de Leuven (Belgique)

Dr. **Pascale Chalier** (Examinatrice)

UMR IATE, Université de Montpellier

INTRODUCTION

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 notamment par des réactions d'oxydoréduction entre l'oxygène et 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 aromatique complexe, des modifications irréversibles des qualités organoleptiques (off flavors, modifications de la couleur) sont alors constatées, en particulier pour 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. Aussi le vin ne se trouve pas parfaitement isolé et des transferts de matière, notamment d'oxygène, peuvent se produire 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 intrinsèques 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 sa production (68 %) sert 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 celle de Gibson et al. (1981) qui décrit la structure alvéolaire du liège (Figure 1) 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 (de moins de 50 en 1995 à près 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.

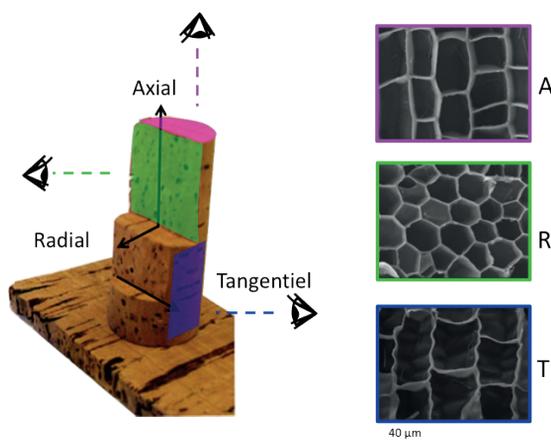


Figure 1: Représentation du liège selon ses 3 plans d'organisation cellulaire, avec les observations au microscope électronique à balayage correspondantes : (A) axial ; (R) radial ; (T) tangentiel (Lagorce-Tachon et al. 2015)

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 mal connue. De même, si de nombreux travaux font références aux propriétés mécaniques du matériau ou encore à sa perméabilité à l'oxygène, les études présentant l'impact de paramètres environnementaux, tels que la présence d'eau, sont très peu nombreuses. 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 démontrée. Autant de questions encore en suspens qui justifient l'intérêt d'enrichir les connaissances sur ce matériau, toujours utilisé préférentiellement dans le secteur viticole.

I. Caractérisation de la structure interne du liège

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 structure interne du matériau représente pourtant une information primordiale pour mieux comprendre les phénomènes de transfert de matière se produisant au travers du liège.

À l'heure actuelle, plusieurs techniques d'imagerie non destructives permettent de sonder la structure interne des matériaux. Jusqu'alors préférentiellement utilisées dans le domaine médical, ces techniques se démocratisent et de nouvelles applications très diverses voient le jour (contrôle qualité de pièces, archéologie,...). Dans cette étude, deux techniques sont utilisées : la radiographie neutron et la tomographie.

La radiographie, permet d'obtenir une image de l'échantillon sur laquelle toutes les lenticelles présentes dans le matériau se superposent. Ainsi, même si cette première approche permet de visualiser les macropores à l'intérieur de l'échantillon de liège, donc invisibles à l'œil nu, la répartition de ces derniers dans le bouchon demeure inconnue. La tomographie quant à elle, à l'aide d'une reconstruction en 3D du matériau, en permet la visualisation dans l'espace.

Pour la première fois, la structure interne en 3 dimensions du bouchon en liège a ainsi pu être observée par tomographie neutron ainsi qu'aux rayons X (Figure 2).

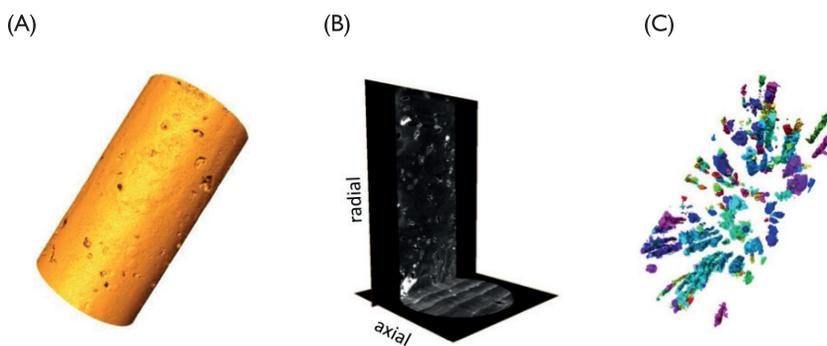


Figure 2: Tomographie aux rayons X d'un bouchon entier. (A) surface de l'échantillon ; (B) coupes axiale et radiale ; (C) lenticelles présentes à l'intérieur du bouchon.

Grâce à cette technique, la structure interne du bouchon en liège est maintenant accessible. De nombreuses informations peuvent alors être extraites telles que le volume de chacune des lenticelles ou encore leur quantité totale dans le bouchon. Cependant, une des informations les plus importantes concernant la répartition de ces macropores est leur interconnectivité. En effet, si le réseau de lenticelles présente des inter-connexions, ces dernières constitueraient des chemins préférentiels pour le transport de gaz et augmenterait ainsi considérablement la vitesse de transfert. Au contraire, si les lenticelles sont indépendantes les unes des autres, la barrière essentielle au transfert de gaz serait le franchissement de la structure cellulaire du matériau. Parmi tous les bouchons de liège que nous avons étudiés, aucun ne présente de connexion entre

les lenticelles. Ce qui signifie que les molécules gazeuses (comme l'oxygène) ne pourront pas traverser le bouchon uniquement par les lenticelles, mais qu'elles vont devoir inévitablement franchir les parois des cellules de liège qui constituent donc l'étape limitante au transfert de gaz.

II. Effet de l'hydratation sur les propriétés mécaniques des obturateurs

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 ces propriétés en font un 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 (Anjos et al. 2009; Anjos et al. 2014), de sa qualité (Anjos et al. 2008), ou encore suite à des traitements thermiques (Rosa & Fortes 1989; Rosa et al. 1990), il n'existe à ce jour aucun travail relatif à l'effet de l'humidité relative de stockage. Aussi nous sommes-nous intéressés à l'impact de la teneur en eau du liège sur les propriétés mécaniques en compression, en le comparant à d'autres types d'obturateurs (liège aggloméré, bouchons techniques et synthétiques co-extrudés).

2.1 Obturateurs en liège brut

L'effet de l'humidité relative (HR) de stockage du liège sur la rigidité, mesurée par le module de Young, est présenté dans la Figure 3.A. La direction de la compression appliquée au liège naturel a un effet significatif sur le module de Young, avec des valeurs plus élevées selon l'axe radial, quelle que soit l'HR. 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 (Figure 3.A)

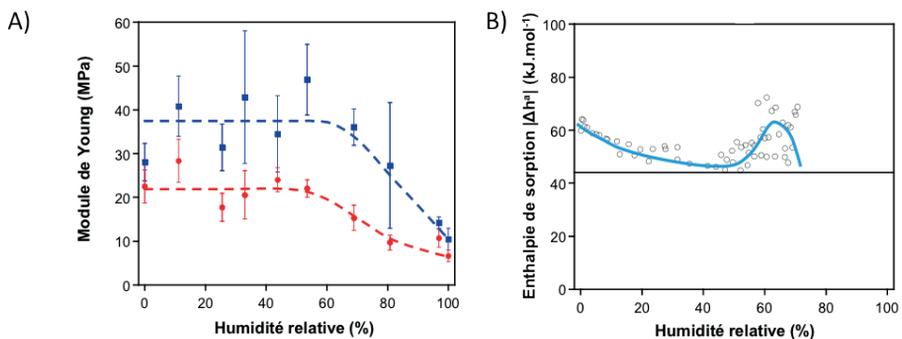


Figure 3: A) Effet de l'hydratation sur le module de Young à 298 K (Lagorce-Tachon et al. 2015); B) Enthalpie de sorption de la vapeur d'eau sur le liège à 298 K (Lequin et al. 2010)

Les modules de Young mesurés dans les directions radiale et tangentielle sur le liège naturel présentent la même évolution lorsque l'humidité relative de stockage augmente. Dans un premier temps, le module de Young reste constant jusqu'à 50 % d'HR avec des valeurs moyennes respectives de 37 MPa et 22 MPa selon les axes radial et tangential. Dans un deuxième temps, l'augmentation de la teneur en eau conduit à une diminution de la rigidité du matériau, avec des modules de Young de 11 MPa et 7 MPa pour les compressions radiales et tangentielles, respectivement, lorsque l'HR de stockage devient proche de la saturation. Afin de mieux comprendre le mécanisme qui pourrait expliquer ce comportement, nous avons comparé les résultats de cette étude avec celle de Lequin et al. (2010), Figure 3.B. La courbe d'enthalpie de sorption d'eau sur le liège brut comporte également deux étapes. Lorsque l'HR est inférieure 50 %, l'enthalpie de sorption diminue lorsque l'HR augmente. Cette première partie de la courbe correspond à la sorption de molécules d'eau sur des sites hydrophiles du liège. Les premières molécules sont adsorbées sur les sites les plus énergétiques et les suivantes sur les

sites d'énergie décroissante. La sorption de ces molécules d'eau ne déstabilise pas la structure du liège et n'entraîne ainsi aucune modification du module d'élasticité du matériau. Dans la seconde partie de la courbe, lorsque l'HR est supérieure à 50 %, l'enthalpie de sorption augmente jusqu'à environ 70 kJ.mol⁻¹ avant de diminuer pour atteindre la valeur de l'enthalpie de liquéfaction de l'eau ($|\Delta H| = 44 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Ce phénomène peut être attribué à l'augmentation des interactions entre les molécules d'eau formant ainsi des clusters autour de ces sites hydrophiles. La présence de ces agrégats entre les chaînes des différents constituants de la paroi cellulaire, provoquent une déstabilisation de la structure du matériau en affaiblissant alors les interactions entre ces polymères, ce qui se traduit par une diminution du module de Young.

2.2 Autres types d'obturateurs

Faisant suite à cette première étude sur le liège brut, nous avons voulu dans ce travail comparer les propriétés mécaniques du liège à celles des autres types d'obturateurs qui sont actuellement utilisés pour le bouchage des vins. Ainsi, trois sortes de bouchons ont été comparées au liège naturel :

- Les bouchons agglomérés : ces obturateurs sont composés de particules de liège de plusieurs millimètres de diamètre (entre 3 et 7 mm) agglomérées entre par des colles de polyuréthanes ;
- Les bouchons techniques : bouchons constitués de poudre de liège préalablement traitée par du CO₂ supercritique afin éliminer les chloroanisoles responsables du goût de bouchon. Les particules de liège (de l'ordre du millimètre) sont liées entre elles par de la colle de polyuréthane additionnée de microsphères de polymère ;
- Les bouchons synthétiques : ces obturateurs sont uniquement composés de polyéthylène et sont produits par co-extrusion.

En ce qui concerne l'évolution du module de Young en fonction de l'humidité relative de stockage des échantillons, un comportement très similaire à celui du liège est observé pour les bouchons en liège aggloméré (Figure 4).

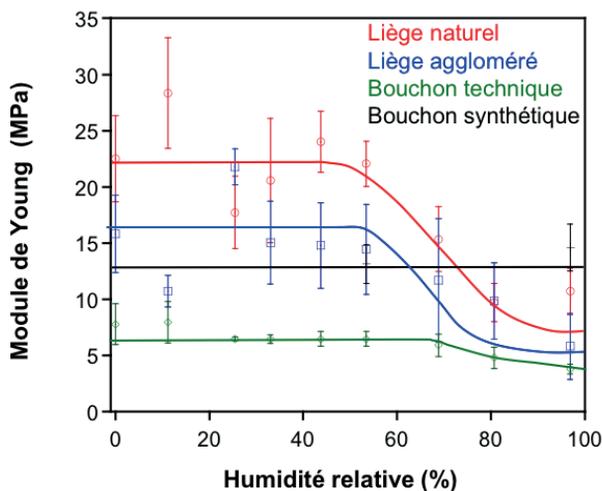


Figure 4: Évolution du module de Young en fonction de l'humidité relative de stockage des échantillons (Lagorce-Tachon et al. 2016).

Comme pour le liège naturel, l'évolution du module de Young comporte deux étapes. Pour des humidités relatives inférieures à 50 %, soit des teneurs en eau proche de 3 % en masse, le module d'élasticité de ce matériau reste constant, avec des valeurs qui avoisinent 17 MPa. Dans la seconde partie de la courbe, lorsque l'humidité relative est supérieure à 50 %, le module de Young diminue de manière significative pour atteindre 6 MPa proche de la saturation. Le comportement du liège aggloméré est donc très similaire à celui du liège naturel. En revanche, pour toute la gamme

d'humidité relative étudiée, il est intéressant de noter que les valeurs de module de Young de ce matériau composite restent plus faibles que celles du liège naturel.

Alors que les bouchons synthétiques, hydrophobes, ne présentent aucune dépendance à l'hydratation avec un module de Young de 13 MPa quel que soit l'humidité relative, les résultats concernant les bouchons techniques sont plus surprenant. Tout d'abord, le module de Young est beaucoup plus faible que pour les autres types d'obturateurs avec des valeurs proches de 7 MPa pour des HR inférieures à 60 % et de 4 MPa proche de la saturation, ce qui est trois fois moins élevé que le liège naturel. Ensuite, le module de Young est moins affecté par l'humidité relative de stockage que le liège naturel ou le liège aggloméré. Le comportement du liège est ainsi progressivement masqué lorsque des additifs sont ajoutés au 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.

III. Transfert d'oxygène 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 concernant 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.

3.1 Mécanisme de transfert de gaz dans le liège

Les coefficients de transfert de l'oxygène ont été mesurés à 25°C par une méthode manométrique (Figure 5). Cette technique se base sur la mesure de pression. Après avoir dégazé pendant 24h l'échantillon de liège (durée nécessaire pour désorber les composés présents dans le liège), une pression connue d'oxygène est introduite dans le compartiment 1 (C1) pendant que le compartiment 2 (C2) est maintenu sous vide dynamique primaire. La mesure de la perméabilité s'effectue en suivant pendant 24h la diminution de la pression dans C1 qui traduit le passage de l'oxygène de C1 vers C2 au travers de l'échantillon de liège.

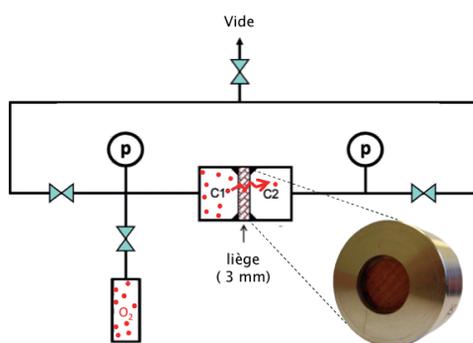


Figure 5: Méthode manométrique permettant de mesurer la perméabilité du liège à l'oxygène.

Des pressions initiales d'oxygène allant de 5 à 80 kPa ont été appliquées dans C1 afin de déterminer l'étape limitante au transfert. La Figure 6 présente les valeurs de perméabilités obtenues pour ces différentes pressions initiales d'oxygène.

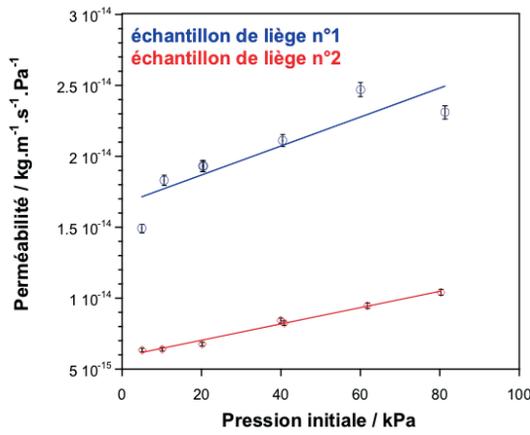


Figure 6: Effet de la pression initiale sur la perméabilité à l'oxygène au travers de tranches de liège de 3 mm d'épaisseur mesurée à 25 °C (Lagorce-Tachon et al. 2014).

Pour les deux échantillons de liège étudiés, la perméabilité augmente en fonction de la pression initiale. La perméabilité selon la loi de Knudsen est définie par l'équation (1) :

$$\text{Équation (1)} \quad P_K = \frac{d}{3} \sqrt{\frac{8M}{\pi RT}}$$

où, d représente le diamètre des pores dans le matériau, M la masse molaire, R la constante des gaz parfait et T la température.

D'après cette équation, la perméabilité varie uniquement en fonction du diamètre des pores du matériau dans lesquels le gaz diffuse. Or, les résultats présentés ci-dessus révèlent une dépendance de la perméabilité à la pression initiale d'oxygène, ce qui serait donc plutôt en faveur d'un mécanisme de diffusion de surface (équation (2)).

$$\text{Équation (2)} \quad P_S = \frac{DC_a M}{p}$$

avec D le coefficient de diffusion, C_a la concentration de gaz sorbé sur le matériau et p la pression.

Ainsi, l'étape limitante au transfert de matière est le franchissement des parois cellulaires selon un mécanisme qui serait en faveur d'une diffusion de surface. Afin de mieux caractériser ce mécanisme de transport, le volume d'activation du transfert d'oxygène au travers du liège a été calculé (équation 3). Ce dernier représente le volume qu'occupe la molécule de gaz lorsqu'elle passe d'un site de sorption à un autre.

$$\text{Équation (3)} \quad \ln D = \ln D_0 - \frac{\Delta V^*}{k_B T} p$$

où D_0 est une constante, ΔV^* le volume d'activation et k_B la constante de Boltzmann.

Un volume d'activation apparent de $45 \pm 4 \text{ nm}^3$ a pu être déterminé pour les deux échantillons de liège. 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 ne réside pas uniquement dans les parois cellulaires, mais qu'il 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.

3.2 Rôle de l'interface verre/liège sur le transfert d'oxygène

Lors du vieillissement des vins en bouteilles, l'oxygène présent dans l'air environnant traverse le goulot de la bouteille via l'obturateur, mais aussi via l'interface verre/liège. Afin de déterminer le rôle de l'interface verre/obturateur dans le transfert de gaz, il est tout d'abord primordial de déterminer l'effet de la compression du bouchon sur la perméabilité à l'oxygène. Ensuite, la perméabilité du système dans sa globalité peut être mesurée.

La même méthode manométrique présentée dans la Figure 5 a été utilisée pour cette étude. Les distributions des coefficients de diffusion apparents sont indiquées à la Figure 7.

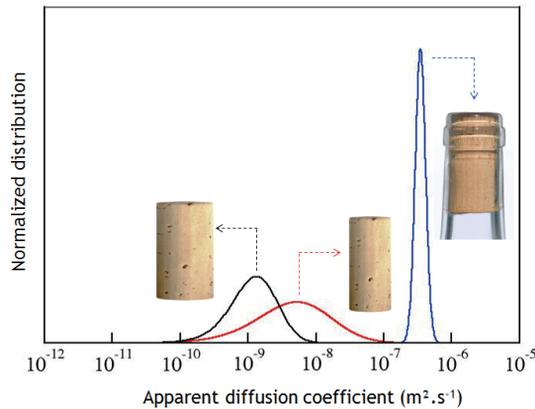


Figure 7 : Rôle de la compression et de l'interface verre/liège sur le coefficient de diffusion apparent de l'oxygène mesuré à 25°C (Lagorce-Tachon et al. 2016).

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 m².s⁻¹. Elle est similaire à celle observée pour des bouchons en liège non comprimés (valeurs comprises entre 10⁻¹⁰ et 10⁻⁸ m².s⁻¹). En revanche, l'interface verre/liège semble jouer un rôle déterminant, avec une moyenne des coefficients de diffusion apparent de 5 x 10⁻⁷ m².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'O₂ 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 semble gouverner les transferts de gaz du milieu environnant vers l'intérieur de la bouteille.

CONCLUSION

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 clairement 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 neutron et tomographie neutron et rayons X. 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.

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. 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, agglomérés 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. Les comportements observés pour les obturateurs à base de liège ont permis de mettre en évidence que 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 cellulaires. 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 pour un vin tranquille) 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 continuer les travaux relatifs 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 explorées.

Afin d'aller plus loin dans la caractérisation du matériau et de proposer des pistes possibles d'améliorations des obturateurs, il est primordial de s'intéresser à l'influence de la teneur en eau du liège sur le coefficient de diffusion de l'oxygène ainsi qu'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.

BIBLIOGRAPHIE

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., Rodrigues, C., Morais, J. and Pereira, H. (2014). Effect of density on the compression behaviour of cork. *Materials & Design* 53: 1089-1096.

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.

Lagorce-Tachon, A., Karbowski, 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., Karbowski, T., Champion, D., Gougeon, R. D. and Bellat, J. P. (2016). How does hydration affect the mechanical properties of wine stoppers? *Journal of Materials Science* 51(9): 4227-4237.

Lagorce-Tachon, A., Karbowski, T., Loupiac, C., Gaudry, A., Ott, F., Alba-Simionesco, C., Gougeon, 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., Karbowski, T., Paulin, C., Simon, J. M., Gougeon, R. D. and Bellat, J. P. (2016). About the Role of the Bottleneck/Cork Interface on Oxygen Transfer. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 64(35): 6672-6675.

Lagorce-Tachon, A., Karbowski, 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.

Lequin, S., Chassagne, D., Karbowski, 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.

Pinto, 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.

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.



Secrétariat de l'Académie Amorim
Emilie Loubié : +33 (0) 6 62 20 91 97
Email : contact@academie-amorim.com
www.academie-amorim.com