



**HAL**  
open science

# Phénomènes de transfert d'oxygène à travers la barrique

Yang Qiu

► **To cite this version:**

Yang Qiu. Phénomènes de transfert d'oxygène à travers la barrique. Sylviculture, foresterie. Université de Bordeaux, 2015. Français. NNT : 2015BORD0350 . tel-01340867

**HAL Id: tel-01340867**

**<https://theses.hal.science/tel-01340867>**

Submitted on 2 Jul 2016

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE PRÉSENTÉE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR DE**  
**L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES DE LA VIE ET DE LA SANTÉ

SPECIALITÉ : ŒNOLOGIE

Par Yang QIU

**PHÉNOMÈNES DE TRANSFERT D'OXYGÈNE À**  
**TRAVERS LA BARRIQUE**

Sous la direction de : Rémy GHIDOSSI

Soutenue le 16 décembre 2015

Membres du jury :

Pr. BATSALÉ, Jean-Christophe	Université de Bordeaux	Président
Dr. DUCRUET, Julien	Ecole de Changins	Rapporteur
Pr. SAUCIER, Cédric	Université de Montpellier	Rapporteur
Pr. MIETTON-PEUCHOT Martine	Université de Bordeaux	Examineur
Pr. PERRE, Patrick	Ecole Centrale Paris	Examineur
Dr. RENOUF, Vincent	Chêne et Cie	Invité
Dr. GHIDOSSI Rémy	Université de Bordeaux	Directeur de thèse

Titre : Phénomènes du transfert d'oxygène à travers la barrique

Résumé : De par ses propriétés physiques et chimiques particulières du bois de chêne, une barrique est le siège de phénomènes de transfert très complexes. Les tonnelleriers souhaitent apporter de plus en plus de précision pour le choix des barriques en ce qui concerne les arômes transmis au bois mais aussi en ce qui concerne les échanges entre l'atmosphère du chai et le vin. Le projet a permis d'améliorer les connaissances sur les phénomènes de transfert d'oxygène au travers des douelles et à l'inter-douelle et de quantifier l'importance des paramètres interagissant sur les transferts tels les phénomènes d'absorption, le type de chauffe et les caractéristiques du bois. Cette étude a permis de définir des paramètres de caractérisation des barriques par rapport au transfert d'oxygène afin de mieux conseiller les utilisateurs pour le choix des barriques et leur mise en œuvre. L'objet du projet repose sur une approche pluridisciplinaire. Nous avons caractérisé les barriques pour émettre des hypothèses de transfert, puis nous avons quantifié la cinétique de désorption d'oxygène du bois et de son imprégnation. De plus, nous avons évalué la quantité d'oxygène consommé par les polyphénols. Enfin, grâce au développement d'un perméamètre permettant de placer les morceaux de douelles dans des conditions opératoires variées, nous avons mesuré des flux d'oxygène de part et d'autre de la cellule. La désorption est le phénomène prépondérant dans l'apport d'oxygène. Le transfert d'oxygène se fait essentiellement à l'inter-douelle dans les zones de faibles pressions.

Mots clés : transfert d'oxygène, caractérisation du chêne, désorption d'oxygène, passages préférentiels.

Title: Oxygen transfer through oak barrel

Abstract: Many complex transfer phenomena occur in Oak barrels, due to the physical and chemical properties of Oak wood. Coopers want to provide their consumers with more and more advice according to the aromas given by the wood of the barrel to the wine but also according to the interactions between the winery atmosphere and the wine. The aim of this project is to improve the knowledge of oxygen transfer through staves and between two staves. It is also to quantify the parameters that influence the oxygen transfer such as absorption phenomena, type of barrel toasting and oak wood characteristics. This study should bring to light characteristic parameters of barrels according to oxygen transfer in order to give better advice to users. This would allow them to choose the best barrels and know how to implement them. This project uses a multidisciplinary approach. The first part is to characterize barrels in order to suggest hypothesis about transfer phenomena. Then, kinetics of impregnation and desorption of oxygen contained in oak wood are quantified. Moreover, we try to evaluate the quantity of oxygen consumed by polyphenols. Finally, oxygen transfer evaluation is possible thanks to the development of a new cell allowing us to place a piece of stave in various operating conditions and to measure the flux of oxygen on both sides of the cell. Thus, the laws of transfer can be described; modeling of the quantity of oxygen transferred to wine could be done according to the utilization conditions and to the type of staves.

Keywords: oxygen transfer, oak characterization, oxygen desorption, preferential passages.

Unité de recherche Œnologie EA 4577/USC 1366 INRA/Bordeaux INP/ISVV/Université de Bordeaux, 210 Chemin de Leyssotte, CS 50008, 33882 Villenave d'Ornon cedex, France.

*A ma famille;*

*A mes amis;*

*A Elsa.*

# REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein de l'Equipe Chimie Biochimie du Raisin et Procédés à l'Institut des Sciences de la Vigne et du Vin, Université de Bordeaux, sous la direction de M. Rémy Ghidossi - Maître de conférences.

Je tiens à le remercier profondément de m'avoir accueillie dans son équipe et de m'avoir offert l'opportunité d'effectuer cette thèse. J'adresse mes plus vifs remerciements au Pr. Martine Mietton-Peuchot pour m'avoir fait profiter de ses connaissances et de son expérience en matière de génie des procédés et pour m'avoir soutenue dans la réalisation de ce travail.

Mes remerciements vont également à l'ensemble des membres du jury. M. Cédric Saucier, Professeur et directeur du centre de recherches et de formation en œnologie à l'Université de Montpellier, et M. Julien Ducruet, Professeur de technologie à l'Ecole de Changins, qui ont bien voulu s'intéresser à ce travail et ont accepté d'en être rapporteur. Je suis très honorée de leur présence dans ce jury, qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je tiens aussi à remercier M. le Professeur Patrick Perré, directeur du Laboratoire de Génie des Procédés et Matériaux à l'Ecole Centrale de Paris qui m'a accueilli dans son équipe pour réaliser les études, et pour avoir collaboré sur le sujet de l'imprégnation du bois. , et M. le Professeur Jean-Christophe Batsale, responsable du département TREFLE de l'Institut de Mécanique et d'Ingénierie (i2M) à l'Université de Bordeaux, pour l'intérêt qu'ils ont manifesté pour ce travail en acceptant de faire partie du jury.

La recherche étant avant tout un travail d'équipe, j'adresse de chaleureux remerciements aux très nombreuses personnes que j'ai pu côtoyer au laboratoire et qui m'ont toujours aidée avec une extrême gentillesse au cours de ces trois années de thèse.

Mes remerciements s'adressent aussi au Conseil Interprofessionnel des Vins de Bordeaux, à l'entreprise Chêne et Cie, ainsi qu'à la Région Aquitaine. Ce travail a été réalisé grâce à leur soutien financier.

## LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Travail de sciage et de fendage de la grume (Vivas, 2002 c).

Figure 2 : Forme de la douelle après travaux de sciage (Vivas, 2002 d).

Figure 3 : Travail des douelles pour recevoir les fonds, opérations de rognage (Vivas, 2002 d).

Figure 4 : Pièces constitutives des fonds de la barrique (Photographies Taransaud).

Figure 5 : Structure générale du tronc.

Figure 6 : Coupe transversale de *Quercus petraea* (Photographie Taransaud).

Figure 7 : Schéma des cernes de l'arbre (coupe transversale) (Vivas, 2014).

Figure 8 : La classification du grain (Michel, 2012).

Figure 9 : Plan ligneux de feuillus. Tr, face transversale, R, face radiale, Ta, face tangentielle (d'après Siau 1984, cité par Hakkou, 2010).

Figure 10 : Différentes orientations du flux dans le chêne.

Figure 11 : Cellules du bois feuillu (Chapitre 1: La structure du bois. EPFL).

Figure 12 : Anatomie de la coupe transversale, longitudinale tangentielle et longitudinale radiale (Photographie Taransaud).

Figure 13 : Représentation schématique des différentes couches constituant la paroi cellulaire (Chapitre 1 La structure du bois. EPFL).

Figure 14 : Structure de la cellulose (cité par Guignard *et al*, 1985).

Figure 15 : Représentation schématique des différents types de ponctuations intercellulaires (d'après Grosser, 1977, cité par Hakkou, 2010).

Figure 16 : a. Coupe transversale du duramen de *Quercus petraea*. b. Coupe tangentielle du duramen du *Quercus petraea*, avec les thylls et les rayons médullaires (Hakkou, 2010).

Figure 17 : Structure des ellagitanins (A) et des gallotanins (B) (cité par Michel, 2012).

Figure 18 : Concentration en ellagitanins relargués en fonction du temps de vieillissement en barrique du vin.

Figure 19 : Représentation schématique des liaisons hydrogènes entre les chaînes de cellulose dans la région cristalline (Chapitre 2: L'eau dans le bois. EPFL).

Figure 20 : Modes de liaisons de l'eau (Jomma et Bruneau, 1997, cité par Assouad).

Figure 21 : Etat de l'eau lors de séchage du bois (Joly, More-Chevalier, 1980).

Figure 22 : Cinétiques des pertes cumulées par imprégnation et par évaporation pour le bois de chêne (moyenne établies sur 66 échantillons (Feuillat, 1996).

Figure 23 : Profil d'humidité d'une douelle à l'état permanent et d'un gradient de concentration hypothétique entre l'air et le vin.

Figure 24 : Schéma de la cellule de mesure. 1. Chambre extérieure; 2. Chambre intérieure; 3. Point de serrage; 4. Joints toriques; 5. Granules en silicone (Vivas *et al*, 2003).

Figure 25 : Distribution des huit capteurs d'oxygène placés dans la barrique (Nevares et del Alamo-Sanza, 2014).

Figure 26 : Taux de transfert d'oxygène ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) dans les barriques de chêne américain de grain fin (Nevares et del Alamo-Sanza, 2014).

Figure 27 : Appareil de mesure des taux de transfert au travers des matériaux poreux (Nevares et del Alamo-Sanza, 2015).

Figure 28 : Exemple de l'évolution de la concentration de l'oxygène dissous du chêne dans la solution modèle du vin, comparaison entre deux bouteilles (Pons *et al*, 2014).

Figure 29 : Apports d'oxygène d'une barrique lors de l'élevage.

Figure 30 : Méthodes employées pour évaluer l'apport d'oxygène.

Figure 31 : Mesure de l'hydrophobicité / hydrophilicité.

Figure 32 : Banc d'essai - Rayons X (ECP).

Figure 33 : Caractéristiques du porte échantillon.

Figure 34 : Echantillonnage pour tomographie en 3D.

Figure 35 : (a). Sonde HQ10, (b). Sonde Oxylevel 2200, (c). Sonde Presens® et capteurs d'oxygène sous forme de pastille.

Figure 36 : Schématisation du système de mesure de la concentration en oxygène.

Figure 37 : Fonctionnement de la sonde Presens®.

Figure 38 : Prototype utilisé.

Figure 39 : Barriques d'essai. (a) barriques mises en condition ambiante, (b) barrique dans un caisson inerté à l'azote (Barriques fournies par Chêne et Cie.).

Figure 40 : La cellule 'demi-échelle'.

Figure 41 : Système de suivi de la désorption de l'oxygène du chêne sous vide.

Figure 42 : Perméamètre.

Figure 43 : Perméamètre et fonctionnement en multi-phase.

Figure 44 : Perméamètre avec le bras de serrage.

Figure 45 : Montage du perméamètre pour la série a.

Figure 46 : Montage du perméamètre pour la série b.

Figure 47 : Fonctionnement de la membrane Fuji Prescale.

Figure 48 : Mise en contact de l'éprouvette avec la membrane.

Figure 49 : (a). Bonde côté. (b). Bonde dessus.

Figure 50 : Distribution de taille de pores du bois non chauffé.

Figure 51 : Comparaison de la taille des pores du chêne de différentes chauffes.

Figure 52 : Evolution de l'angle de contact de la goutte déposée sur la surface du chêne de chauffes différentes.

Figure 53 : Comparaison de l'angle de contact chêne/liquide des douelles de différentes chauffes.

Figure 54 : Comparaison de la réduction du volume de la goutte par unité de temps pour des douelles de différentes chauffes.

Figure 55 : Niveau de gris des images d'atténuation en fonction de la distance (pixels).

Figure 56 : Niveau de gris des images d'atténuation (sec, mise en contact avec le vin, 3 heures, 3 jours, 24 jours) en fonction de la distance (de 0 à 500 pixels).

Figure 57 : Niveau de gris des images d'atténuation en fonction de la distance (de 1200 à 1500 pixels).

Figure 58 : Image issue de la tomographie 3D de l'échantillon à grain large.

Figure 59 : Coupes de deux échantillons 2 et 3 à grain fin.

Figure 60 : Coupes des échantillons 1 et 3 à grain large.

Figure 61 : Evolution de la dépression (bar) au cours du temps pour deux barriques équipées d'une bonde de dessus ou de bonde côté. Première répétition.

Figure 62 : Evolution de la concentration en oxygène pour trois barriques neuves. Première répétition.

Figure 63 : Evolution de la concentration d'oxygène pour les barriques déjà mouillées. Deuxième répétition.

Figure 64 : Evolution de l'oxygène dissous dans une barrique réutilisée plusieurs fois.



Figure 65 : Schématisation de la barrique mise dans un caisson hermétiquement fermé et rempli d'azote.

Figure 66 : Désorption d'oxygène d'une barrique mise dans un caisson rempli d'azote.

Figure 67 : Comparaison entre les barriques mises en différentes conditions. Première répétition.

Figure 68 : Evolution de l'oxygène dissous dans la solution mise en contact avec une douelle de barrique pour différentes températures (10 et 30°C).

Figure 69 : Suivi de désorption du chêne de chauffes moyenne et moyenne+.

Figure 70 : Pourcentage d'extraction d'oxygène des bois de chauffes moyenne et moyenne+.

Figure 71 : Suivi de désorption du chêne de chauffe forte et forte +.

Figure 72 : Pourcentage d'oxygène désorbé des bois de chauffe forte et forte +

Figure 73 : Suivi de désorption du bois de chêne non chauffé.

Figure 74 : Pourcentage d'oxygène désorbé des bois non chauffés.

Figure 75 : Représentation de l'influence de la chauffe du bois sur la désorption d'oxygène.

Figure 76 : Pourcentage d'extraction d'oxygène du bois du même grain mais de chauffe différente.

Figure 77 : Suivi de désorption du chêne non chauffé de grain large et grain fin.

Figure 78 : Pourcentage d'oxygène désorbé des bois non chauffé de grain large et grain fin.

Figure 79 : Consommation d'oxygène des macérâts de chauffes moyenne et moyenne +, macérât de 7, 14, 21, 28 jours.

Figure 80 : Consommation d'oxygène des macérâts de chauffes moyenne et moyenne + au 35<sup>ème</sup> jour.

Figure 81 : Consommation d'oxygène des macérâts de chauffes forte et forte + au 11,16, 21, 26, et 31<sup>ème</sup> jour.

Figure 82 : Consommation d'oxygène des macérâts de bois non chauffé au 7, 14, 26 et 35<sup>ème</sup> jour.

Figure 83 : Evolution de la concentration en oxygène dissous dans les différents prélèvements de solution au sein d'une barrique.

Figure 84 : Dosage des ellagitanins moléculaires dans les macérâts de bois ayant subi une chauffe forte.

Figure 85 : Dosage des ellagitanins moléculaires dans les macérâts de bois ayant subi une chauffe Forte+.

Figure 86 : Evolution de la concentration en oxygène dissous avec 1,2, 0,8, 0,5, 0,2 bar de pression en amont.

Figure 87 : Taux de transfert d'oxygène au travers d'une éprouvette de chêne.

Figure 88 : Désorption d'oxygène du chêne type grain fin dans la chambre aval.

Figure 89 : Mesure du transfert d'oxygène au travers d'une douelle de chêne durant 45 jours.

Figure 90 : Mesure du transfert d'oxygène au travers d'une douelle de chêne sec durant 25 jours.

Figure 91 : Evolution de la concentration d'oxygène dans la chambre aval, condition inter-douelle serrée à 8 puis à 14 bar pour la paire B.

Figure 92 : Evolution de la concentration d'oxygène dans la chambre aval, condition inter-douelle: serrée à 8 et 14 bar pour la paire A.

Figure 93 : Evolution de la concentration d'oxygène dans la chambre aval, condition inter-douelle serrée à 8 bar pour la paire A et la paire B.

Figure 94 : Evolution de la concentration oxygène dans la chambre aval, condition inter-douelle serrée à 14 bar pour la paire A et la paire B.

Figure 95 : Evolution de la concentration d'oxygène dans la chambre aval, condition inter-douelle serrée à 3 bar, la paire C.

Figure 96 : Evolution de la concentration oxygène dans la chambre aval, condition inter-douelle : serrée à 3 bar pour la paire D.

Figure 97 : Evolution de la concentration en oxygène dans la chambre aval, condition l'inter-douelle : serrée à 24 bar, paires C et D.

Figure 98 : Vue d'ensemble du transfert d'oxygène au travers de l'inter-douelle à différentes pressions.

Figure 99 : Evolution de la concentration en oxygène dans la chambre aval, condition inter-douelle avec du jonc intégré, serré à 20 bar.

Figure 100 : Comparaison de l'évolution de la concentration d'oxygène dans la chambre aval, surface rabotée, paire B serrée à 14 bar.

Figure 101 : Transfert d'oxygène autour de la bonde.

## **LISTE DES SCHEMAS**

Schéma 1 : Schéma du banc d'imagerie rayons X.

Schéma 2 : Transfert de l'oxygène au travers d'une barrique.

## **LISTE DES TABLEAUX**

Tableau 1 : Principaux types de cellules du bois de chêne et leurs propriétés (Giraud, 2009).

Tableau 2 : Caractéristiques des tissus de chêne qui participent à sa porosité. Valeur moyenne pour *Q.petraea* et *Q.robur* (Vivas, 2014).

Tableau 3 : Valeur cumulative d'oxygène dissous dans des barriques construit avec des douelles dont l'OTR haut ou bas, l'estimation de différentes voies d'entrée après 11 jours (Nevares et del Alamo-Sanza, 2015).

Tableau 4 : Fractions prélevées au cours de la désorption.

Tableau 5 : Ellagitanins dosés par HPLC.

Tableau 6 : Porosité de la surface du chêne pour différentes chauffes.

Tableau 7 : Quantification de la désorption d'oxygène du chêne de chauffe différente durant le premier mois de contact.

Tableau 8 : Test d'étanchéité : Concentrations en oxygène des trois compartiments du perméamètre au départ et au bout de 60 heures.

Tableau 9 : Perméabilité du chêne sec.

## LISTE DES PHOTOS

Photo 1 : Fendage d'un billon de bois (Photographie Taransaud).

Photo 2 : Parc à merrains Taransaud à Cognac (Photographie Taransaud).

Photo 3 : « Mise en robe » de la barrique (Photographie Taransaud).

Photo 4 : Les vaisseaux connectés par une perforation scalariforme (Thomas, 1991).

Photo 5 : Coupe transversale du *Quercus petraea* d'une forêt de l'Allier (Photographe Taransaud).

Photo 6 : Le microscope électronique environnemental ESEL FEI Quanta 200.

Photo 7 : B.E.T.a : les postes d'analyse. b : les postes de dégazage.

Photo 8 : Surface chauffée du bois réduit en poudre pour l'analyse B.E.T.

Photo 9 : Porte échantillon : joint en silicone et son moule.

Photo 10 : Appareil de microtomographie aux rayons X.

Photo 11 : La cellule 'demi-échelle'.

Photo 12 : Eprouvettes utilisées : coupée en demi-rondelles ou entière.

Photo 13 : Pressions choisies pour les tests de la série c.

Photo 14 : Perméamètre avec le bras de serrage.

Photo 15 : Image de la coupe transversale de chêne grain fin, du genre *Quercus petraea* de la forêt Allier, France.

Photo 16 : Image de thylls, dans la zone de bois de printemps du chêne grain fin, du genre *Quercus petraea* de la forêt Allier, France.

Photo 17 : Image des ponctuations sur la coupe transversale du chêne grain fin, du genre *Quercus petraea* de la forêt Allier, France.

Photo 18 : Image de la coupe transversale du chêne grain large, du genre *Quercus petraea* de la forêt Allier, France.

Photo 19 : Image de thylls, dans la zone de bois de printemps du chêne grain large, du genre *Quercus patraea* de la forêt Allier, France.

Photo 20 : Partie de l'image d'atténuation de l'échantillon sec.

Photo 21 : Test de la distribution de pressions présente à l'inter-douelle.

Photo 22 : Les membranes de pression insérées à l'inter-douelle des pièces du corps et des pièces du fond.

Photo 23 : a. Membranes insérées dans la paire B avec 8 bar de pression. B. Membranes insérées dans la paire B avec 14 bar de pression, 3 répétitions pour chaque pression appliquée.

Photo 24 : a. Membranes insérées dans la paire A avec 8 bar de pression. B. Membranes insérées dans la paire B avec 14 bar de pression, 3 répétitions pour chaque pression.

Photo 25 : a. Membranes insérées dans la paire C avec 3 bar de pression. B. Membranes insérées dans la paire D avec 3 bar de pression, 3 répétitions pour chaque test.

Photo 26 : Surface des paires C et D.

## ABREVIATIONS

AC	Air Comprimé
B.E.T.	Brunauer Emmett Teller
ep	Epaisseur
DO	Dissolved oxygen
LED	Light Emitting Diode
HR	Humidité relative
Iv(%)	Pourcentage de vide
LLW	Fujifilm super low type membrane
Np	Nombre de ponctuations
N <sub>2</sub>	Azote
O <sub>2</sub>	Oxygène
OTR	Oxygen transmission rate
SO <sub>2</sub>	Dioxyde de soufre
PET	Polyéthylène Téréphtalate
PSF	Point de saturation des fibres
R	face radiale
Ta	face tangentielle
Tr	face transversale
<i>Q. petraea</i>	<i>Quercus petraea</i>
<i>Q. robur</i>	<i>Quercus robur</i>
<i>Q. rubra</i>	<i>Quercus rubra</i>

## NOMENCLATURE

## UNITE

### Désignation latine

$C^*$	concentration en oxygène à l'équilibre	$\text{mol.m}^{-3}$
$d$	diamètre des pores actifs	m
$dp$	différence de pression selon la direction x	Pa
$d_p$	diamètre du pore	mm
$dx$	distance	m
$e$	épaisseur de l'échantillon mesurée	m
$D$	coefficient de diffusion	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
$k$	perméabilité apparente	$\text{m}^2$
MC	taux d'humidité	%
$MC_0$	taux d'humidité initiale	%
$MC_e$	équilibre des taux d'humidité contenu	%
$MC_s$	teneur en humidité de surface	%
$P$	pression	Pa
$q$	flux volumique	$\text{m}.\text{s}^{-1}$
$Q$	débit volumique	$\text{m}^3.\text{s}^{-1}$
$R$	constante universelle des gaz parfaits, $R= 8,314472$	$\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
$T$	température absolue	K
$S$	surface traversée par le fluide	$\text{m}^2$
$S$	surface spécifique de l'échantillon	$\text{m}^2.\text{g}^{-1}$
$S_m$	surface d'une molécule d'azote	$\text{m}^2$
$n$	nombre de moles	mol
$N_a$	nombre d'Avogadro	
$t$	temps	s
$u$	teneur en eau	%
$W_m$	masse du bois humide	Kg
$W_0$	masse du bois anhydre	Kg
$x$	distance de diffusion	m
$V_{\text{mol}}$	volume d'une mole de gaz	$\text{cm}^3$
$V_m$	volume de la première couche d'azote adsorbée	$\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$



## Désignation grecque

$\gamma$	tension superficielle	N.m <sup>-1</sup>
$\mu$	viscosité dynamique du solvant	Pa.s
$\theta$	angle de contact	°
$\mu_{gaz}$	viscosité dynamique du fluide	Pa.s
$\lambda$	rapport entre le diamètre de l'espèce et le diamètre des pores	

# SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES .....	5
LISTE DES SCHEMAS.....	10
LISTE DES TABLEAUX.....	11
LISTE DES PHOTOS.....	12
ABREVIATIONS .....	14
SOMMAIRE .....	17
INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE PREMIER : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE .....	3
1.1. LE CHENE.....	4
1.1.1. Fabrication de la barrique.....	6
1.1.1.1. Sélection des bois et des grumes .....	6
1.1.1.2. Fendage ou sciage des bois.....	6
1.1.1.3. Séchage du bois et stabilisation.....	7
1.1.1.4. Façonnage de la douelle .....	9
1.1.1.5. Mise en forme de la barrique et bousinage.....	9
1.1.1.6. Montage et pose des fonds .....	11
1.1.1.7. Finition de la barrique et contrôle de l'étanchéité .....	12
1.2. ANATOMIE DU CHENE.....	13
1.2.1. Macrostructure du chêne .....	13
1.2.1.1. L'aubier .....	13
1.2.1.2. Le duramen.....	14
1.2.1.3. Le cerne .....	14
1.2.1.4. Le grain.....	15
1.2.2. Microstructure du chêne.....	16
1.2.2.1. Le plan ligneux.....	16
1.2.2.2. Les éléments verticaux .....	18
1.2.2.3. Les éléments horizontaux .....	19
1.2.3. Ultra-structure du chêne .....	20
1.2.3.1. L'ultra-structure cellulaire.....	20
1.2.3.2. Les ponctuations et les perforations .....	21
1.2.3.3. Les thylls.....	23
1.2.4. Relations entre la porosité, le grain, le cerne et la perméabilité du chêne.....	26
1.3. COMPOSES DU BOIS DE CHENE ET CINETIQUE D'EXTRACTION.....	28
1.3.1. Molécules extractibles du bois de chêne .....	28

1.3.1.1. Les consommateurs d'oxygène non-tanniques du bois de chêne .....	28
1.3.1.2. Les consommateurs d'oxygène tanniques .....	28
1.3.2. Cinétique d'extraction des ellagitanins .....	29
1.4. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DU BOIS DE CHENE .....	31
1.4.1. Hygroscopicité du bois .....	31
1.4.1.1. Mesure de l'humidité du bois .....	31
1.4.1.2. Type d'eau dans le bois .....	31
1.4.1.3. Point de saturation des fibres (PSF) .....	32
1.4.2. Rétractabilité et gonflement du bois .....	33
1.4.3. Perméabilité et diffusivité du bois .....	33
1.4.4. Adaptation des lois de transfert à la matrice bois .....	34
1.4.4.1. Loi de Darcy .....	34
1.4.4.2. Loi de Fick .....	35
1.4.4.3. Loi de Hagen-Poiseuille .....	36
1.4.4.4. Modèle DGM .....	36
1.4.4.5. Coefficient de diffusion de l'eau liée .....	37
1.4.5. Etat de l'art sur les phénomènes de transfert dans le bois .....	37
1.4.5.1. Etudes effectuées sur le flux sortant - la part des anges. ....	38
1.4.5.1.a. Etude sur la migration de l'humidité dans du bois de chêne .....	38
1.4.5.1.b. Etude sur l'influence de la structure du bois sur sa perméabilité longitudinale. ....	40
1.4.5.1.c. Modèle de diffusion ajusté pour la prédiction de la perte de vin. ....	40
1.4.5.2. Etudes effectuées sur le flux entrant, le transfert du gaz dans du chêne. ....	41
1.4.5.2.a. Premières études et hypothèses émises .....	41
1.4.5.2.b. Etude sur la perméabilité tangentielle du chêne en phase gazeuse .....	42
1.4.5.2.c. Etude sur la microdéformation d'une barrique .....	43
1.4.5.2.d. Etude sur la perméabilité du chêne en phase liquide .....	43
1.4.5.2.e. Etude sur la désorption de l'oxygène du chêne lorsqu'il est en contact avec du liquide. ....	47
1.4.5.3. Relation entre la perméabilité au liquide et la perméabilité au gaz .....	48
1.5. OBJECTIF ET HYPOTHESES DE TRAVAIL .....	50
CHAPITRE DEUX : MATHERIELS ET METHODES .....	52
2.1. TECHNIQUES EXPERIMENTALES POUR LA CARACTERISATION DU BOIS DE CHENE	54
2.1.1. Observation de la coupe transversale du chêne par méthode microscopique .....	54
2.1.2. Analyse de l'hydrophobicité et de l'énergie de surface du chêne par Digidrop .....	55
2.1.3. Analyses de la porosité du bois de chêne par B.E.T. ....	56
2.1.4. Imagerie Rayon X 2D .....	59
2.1.4.1. Le banc d'essai .....	59

2.1.4.2. Echantillonnage et porte échantillon. ....	61
2.1.4.3. Bois de chêne utilisé.....	62
2.1.5. Imagerie X 3D.....	62
2.1.5.1. Appareil.....	62
2.1.5.2. Echantillonnage.....	64
2.1.5.3. Protocole.....	64
2.2. TECHNIQUES EXPERIMENTALES POUR LA DESORPTION D'OXYGENE DU BOIS DE CHENE.....	65
2.2.1. Pré-requis aux expérimentations .....	65
2.2.1.1. Barriques et douelles de chêne .....	65
2.2.1.2. Solution utilisée.....	65
2.2.1.3. Sondes à oxygène .....	65
2.2.2. Mise en place des méthodes pour le suivi de la désorption de l'oxygène du chêne.....	67
2.2.2.2. Mise en place d'une méthode pour l'expérience à l'échelle barrique. ....	68
2.2.2.3. Mise en place d'une méthode pour l'expérience à l'échelle réduite. ....	69
2.2.2.4. Mise en place de la méthode pour l'expérience à l'échelle laboratoire.....	70
2.3. TECHNIQUES EXPERIMENTALES POUR LA CINETIQUE DE CONSOMMATION D'OXYGENE PAR LES EXTRAITS DU BOIS DE CHENE. ....	71
2.3.1. Analyses de macérâts de chêne. ....	71
2.3.2. Suivi de la consommation d'oxygène.....	71
2.4. CONCEPTION ET MISE EN ŒUVRE D'UN DISPOSITIF POUR LA MESURE DU TRANSFERT D'OXYGENE AU TRAVERS DU BOIS DE CHENE .....	74
2.4.1. Schéma de synthèse – méthodologie perméamètre.....	74
2.4.2. Expérimentation .....	75
2.4.2.1. Dispositif expérimental .....	75
2.4.2.2. Préparation des échantillons.....	77
2.4.2.3. Protocole de validation du perméamètre. ....	78
2.4.2.4. Protocole expérimental du perméamètre .....	78
2.4.2.4.a. Montage du perméamètre pour la série a.....	79
2.4.2.4.b. Montage du perméamètre pour la série b .....	80
2.4.2.4.c. Montage du perméamètre pour la série c.....	80
2.4.2.5. Choix des paramètres .....	83
2.4.2.5.a. Pression du gaz envoyé dans la chambre amont.....	83
2.4.2.5.b. Type du gaz envoyé à la chambre amont .....	83
2.4.3. Mise en place de la méthode pour l'étude du transfert d'oxygène au travers de la bonde.....	83
CHAPITRE TROIS : ETUDES DE LA CARACTERISATION DU BOIS DE CHENE .....	85
3.1. OBSERVATIONS MICROSCOPIQUES.....	87
3.1.1. Présentation des résultats.....	87

3.1.1.1. Chêne de grain fin .....	87
3.1.1.2. Chêne de grain large.....	89
3.1.2. Analyse et commentaires pour l'observation microscopique.....	91
3.2. MESURE DE LA SURFACE SPECIFIQUE (B.E.T.) .....	92
3.2.1. Présentation des résultats.....	92
3.2.1.1. La surface spécifique du chêne.....	92
3.2.1.2. Le diamètre de pores de la surface des douelles et sa distribution .....	93
3.2.2. Analyses et commentaires pour la mesure de la surface spécifique.....	94
3.3. MESURE DE LA MOUILLABILITE DU CHENE (DIGIDROP) .....	95
3.3.1. Angle de contact de la goutte déposée sur la surface du chêne de chauffes différentes.....	95
3.3.2. Hydrophobicité du chêne de chauffes différentes. ....	95
3.3.3. Analyses et commentaires pour la mesure de la mouillabilité du bois de chêne.....	97
3.4. MICROTOMOGRAPHIE POUR L'IMPREGNATION DU CHENE .....	98
3.4.1. Présentation des résultats.....	98
3.4.1.1. Imagerie X 2D .....	98
3.4.1.2. Imagerie X 3D .....	101
3.4.2. Analyses et commentaires pour l'étude de l'imprégnation du chêne.....	104
CHAPITRE QUATRE : ETUDE DE LA DESORPTION D'OXYGENE DU BOIS DE CHENE.....	105
4.1. DETERMINATION DU PHENOMENE DE DESORPTION D'OXYGENE DE LA BARRIQUE .....	107
4.1.1 Suivi de la dépression générée au sein d'une barrique au cours du temps. ....	107
4.1.2. Echelle barrique : suivi de la concentration d'oxygène présent dans l'espace de tête et dissous dans des barriques neuves. ....	108
4.1.3. Suivi de la concentration d'oxygène présent dans l'espace de tête ou dissous dans des barriques utilisées pour la deuxième fois. ....	109
4.1.4. Suivi de l'évolution de l'oxygène dissous dans des barriques de plusieurs usages.....	111
4.1.5. Comparaison de la teneur en oxygène dissous dans deux barriques mises en conditions différentes.....	112
4.1.6. Analyses et commentaires .....	114
4.2. CELLULE INTERMEDIAIRE.....	115
4.3. DESORPTION D'OXYGENE DU CHENE, FACTEURS D'INFLUENCE ET QUANTIFICATION .....	116
4.3.1. Influence du type de chauffe sur la désorption d'oxygène.....	116
4.3.1.1. Suivis de la cinétique de la désorption d'oxygène des différentes chauffes.....	116
4.3.1.2. Comparatif des suivis de la désorption d'oxygène du chêne de chauffes différentes .....	120
4.3.2. Influence du 'lot' sur la désorption d'oxygène du chêne .....	122
4.3.3. Influence du type de grain sur la désorption d'oxygène.....	123
4.3.4. Quantification de l'apport d'oxygène du chêne durant le premier mois de contact.....	124

4.4. CONSOMMATION D'OXYGENE DU MACERAT DU BOIS .....	124
4.4.1. Suivi de la consommation d'oxygène par les macérâts du bois de chêne. ....	125
4.4.2. Approche globale de la cinétique de consommation .....	127
4.4.3. Dosage des ellagitanins par la méthode HPLC-MS .....	128
4.5. ANALYSES ET COMMENTAIRES .....	130
CHAPITRE CINQ : ETUDE DU TRANSFERT D'OXYGENE AU TRAVERS DU BOIS DE CHENE .....	131
5.1. TEST D'ETANCHEITE DU PERMEAMETRE.....	133
5.2. MISE EN PLACE DU PROTOCOLE .....	133
5.2.1. Détermination du temps de réponse .....	133
5.2.2. Détermination de la pression et du type de gaz envoyé .....	134
5.3. PERMEABILITE DU CHENE SEC.....	135
5.4. TRANSFERT D'OXYGENE AU TRAVERS D'UNE DOUELLE PARTIELLEMENT SATUREE. ....	136
5.5. ETUDE SUR LES PASSAGES D'OXYGENE PREFERENTIELS A L'INTER-DOUELLE.....	139
5.5.1. Distribution de la pression à l'inter-douelle. ....	139
5.5.2. Influence de la pression appliquée sur le transfert d'oxygène.....	141
5.5.2.1. Influence de la pression appliquée sur l'efficacité du transfert d'oxygène. ....	142
5.5.2.2. Influence de la condition de contact sur l'efficacité du transfert d'oxygène.....	145
5.6. PERMEABILITE DES DOUELLES DES PIECES DU FOND.....	150
5.7. PERMEABILITE DES DOUELLES AVEC LES SURFACES TRAITEES. ....	151
5.8. TRANSFERT AU TRAVERS DE L'INTERFACE BOIS/BONDE .....	151
5.9. ANALYSES ET COMMENTAIRES .....	153
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES .....	154
REFERENCES.....	158

## INTRODUCTION GENERALE

L'élevage en barrique est une étape indissociable de l'élaboration des vins de qualité. Les vins élevés sous bois présentent des propriétés organoleptiques reflétant à la fois une complexité et une originalité qui font leur personnalité. Deux phénomènes physico-chimiques concourent à l'aboutissement d'une telle évolution du vin : la solubilisation des composés volatils et non volatils du bois concomitante à la dissolution de l'oxygène de l'air dans le vin. La barrique joue un rôle important dans les échanges car elle est considérée comme une interface active de phénomènes de transfert très complexes entre les différents compartiments : bois, liquide et gaz. Mal maîtrisé, l'apport d'oxygène peut entraîner des phénomènes d'oxydation irréversibles.

Communément, il est admis que durant l'élevage le transfert de l'oxygène de l'air vers le vin se réalise de deux manières :

- Par transfert au travers du bois de chêne d'une façon lente et progressive
- Par les manipulations comme les ouillages et soutirages de façon brutale et non- continue (Vivas et Glories, 1994, 1997, Vivas, 1999).

Concernant la première manière, de nombreuses recherches ont été effectuées avec des approches variées et des résultats contradictoires sur les possibles voies de transfert d'oxygène au travers de la barrique (Ribéreau-Gayon, 1933, Singleton, 1995, Peterson 1976, Vivas *et al*, 2003, del Alamo-Sanza et Nerares, 2012, 2014, Nevares *et del Alamo-Sanza*, 2015).

La complexité de ce sujet vient du fait que l'élevage en barrique implique aussi des phénomènes couplés (transfert couplés, structure hétérogène du bois, conditions opératoires et pratiques œnologiques). Lorsque le vin est introduit dans la barrique, il va progressivement pénétrer dans le bois et créer une dépression au sein de celle-ci. Cette force motrice va faciliter la dissolution / le transfert d'oxygène. Ces phénomènes sont encore méconnus et la quantification réelle de gaz et les passages préférentiels sont non-identifiés. De plus, un problème majeur réside dans le fait que les polyphénols (du vin et relargués par la barrique) réagissent et consomment de l'oxygène. L'oxygène dissous entre en réaction avec des constituants du vin et disparaît progressivement du milieu jusqu'à atteindre des niveaux très bas (Cano-López *et al*, 2010).

Pour améliorer les connaissances des mécanismes d'apport d'oxygène de la barrique, il est essentiel d'identifier les phénomènes du transfert de gaz durant la période de contact bois/vin.

Une connaissance fine de la matrice bois semble indispensable à la compréhension des phénomènes de transfert. Dans un premier chapitre, nous détaillerons l'ensemble du processus de fabrication d'une barrique essentiel pour avoir une vue d'ensemble et formule des hypothèses quant aux passages préférentiels. Puis une caractérisation multi échelle du bois sera réalisée pour comprendre les possibles voies de diffusion. Ensuite, nous présenterons les différentes études ayant contribué à identifier les phénomènes de transfert d'oxygène au travers de la barrique.

A partir de ces considérations, nous étudierons la validité des modèles issus de la littérature décrivant les phénomènes de transfert aux travers d'interfaces poreuses.

Ce travail a été réalisé au cours d'une thèse CIFRE soutenue financièrement par la Société Chêne et Compagnie, propriétaire des tonnelleres Taransaud, Canton et Kadar et de la société de bois pour l'œnologie Xtrachêne.

Les objectifs de ce sujet sont multiples et devront permettre de mieux comprendre les phénomènes de transfert d'oxygène au travers de la barrique. Nous devons comprendre les différentes étapes intervenant pendant l'élevage.

Pour réaliser le bilan matière, nous devons à travers cette étude mieux comprendre :

- Les caractères physico-chimiques de la surface des morceaux de chêne,
- Les phénomènes intervenants dans l'apport d'oxygène du chêne tels que la désorption,
- Les phénomènes de transfert d'oxygène au travers des douelles et à l'inter-douelle ainsi que les influences des conditions opératoires.
- Les cinétiques de consommation de l'oxygène par les polyphénols

Ces avancées constitueraient un pas vers la compréhension de ces phénomènes méconnus et permettraient de proposer des outils innovants du choix des barriques.



# **CHAPITRE PREMIER :**

# **SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE**

Dans ce chapitre, nous allons tout d'abord présenter le bois de chêne, puis les étapes permettant de réaliser une barrique et enfin les caractéristiques physico-chimiques des différents bois.

## 1.1. LE CHENE

Au travers des siècles, de nombreuses espèces ont été utilisées pour la confection des fûts tels que le châtaignier, l'acacia, l'eucalyptus, le frêne, l'aulne, le hêtre, le peuplier, le pin et le palétuvier. Le chêne s'est rapidement imposé en tonnellerie car il présente de nombreux avantages. Sa facilité de débit au fendage et de cintrage au feu (à la vapeur ou à l'eau chaude), son imperméabilité aux liquides, son aptitude à la formation lors de la chauffe de molécules aromatiques marquant positivement le vin, sa durabilité naturelle élevée, sa bonne protection thermique et surtout ses propriétés de résistance mécanique le désignent comme essence de référence en tonnellerie (Vivas, 2002 a).

Le chêne utilisé appartient au genre *Quercus* de la famille des *fagacées*, de l'ordre des *dicotylédones*, de la classe des *angiospermes* de la branche des *spermaphytes* (Arramon, 2001). A travers le monde, il existe aujourd'hui 250 espèces de chênes *Quercus* (Keller, 1992), mais de nos jours, les tonneliers utilisent principalement trois types de chêne appartenant à l'espèce *Quercus* au sous genre *Euquercus* et à la section *Lepidobalanus* : *Quercus robur*, *Quercus petraea*, tous deux d'origine européenne et *Quercus alba* d'origine américaine (Chatonnet, 1991).

Les futaies de chêne pédonculé (*Quercus robur*) occupent toute l'Europe depuis la péninsule ibérique jusqu'à l'Oural. En France, le chêne pédonculé est présent dans les plaines du Sud-ouest et du Centre, sur la bordure du Massif Central et dans les plaines et les vallées du Nord et de l'Est (Giraud, 2009). Cette espèce, riche en composés phénoliques et en ellagitanins, est pauvre en cis et trans-whiskylactones responsables notamment des arômes de noix de coco (Vivas, 2002 b).

Quant au chêne rouvre ou chêne sessile (*Quercus petraea*), son implantation s'étend de l'extrême nord de la péninsule ibérique jusqu'à la partie méridionale de la Scandinavie (Joseph et Marché, 1972, Vivas, 2014). En France, il est présent dans la moitié Nord jusqu'au Massif Central et dans les Pyrénées. Cette essence de chêne est moins riche en ellagitanins que le chêne pédonculé, mais elle est riche en eugénol et en lactones qui développent des arômes de clou de girofle et vanille (Sauvageot, 2002).

*Quercus robur*, *Quercus petraea* et *Quercus alba* se développent sur différents types de sols: les chênes pédonculés *Quercus robur* poussent sur des terres riches et fraîches (limons

marneux, marnes calcaires, argilo-calcaires et granitiques). Ils ont une importante croissance annuelle, les chênes sessiles se développent sur des sols plus pauvres, argileux ou siliceux. Ils supportent les sols pauvres et acides (Venet, 1970). Les chênes américains *Quercus alba* ont une structure bien distincte de *Quercus robur* et *Quercus petraea* puisqu'ils possèdent des thylls plus épaisses. Cette particularité chez *Quercus alba* permet de fabriquer les futailles par sciage et non par fendage comme pour les espèces européennes ce qui est un grand avantage en tonnellerie (Vivas, 2002 a et 2002 b). D'autres espèces du genre *Quercus* sont moins fréquemment utilisées aujourd'hui par les tonneliers. Elles se distinguent surtout par leur composition aromatique et leur profil polyphénolique (Arramon, 2001). Néanmoins, en raison de la demande du marché., des espèces de chêne venant des pays de l'est de l'Europe (Ukraine, Russie, Roumanie, Hongrie), telles que *Quercus pyrenaica*, sont désormais utilisées par les tonneliers pour fabriquer des futailles (Keller, 1987, 1992, cité par Michel, 2012).

Les fûts de chêne pourraient fournir aux vins plus de 75 types de composés volatils (Hernández-Orte *et al*, 2014). Parmi ces composés, la lactone, l'eugénol, le gäiacol, la vanilline et le furfural sont le plus souvent retrouvés dans la composition de vin vieilli en fûts (Fernández de Simón *et al*, 2014). L'élevage en fûts apporte également la stabilisation de la couleur du vin et un changement dans les qualités organoleptiques (Oberholster *et al*, 2015).

Il existe une grande variabilité dans le profil chimique du bois de chêne imputable à des facteurs génétiques (espèce), écologique (géographique) et au mode d'exploitation de la chênaie (sylviculture) (Deret-Varcin, 1983, Dupouey et Badeau, 1993, Marco *et al*, 1994, Prida et Puech, 2006). Une variabilité existe au sein d'une population homogène, aussi au sein d'un individu en fonction de l'âge et la hauteur de l'arbre (Masson *et al*, 1995, Feuillat et Keller, 1997, Mosedale *et al*, 1999). A titre d'exemple, à l'intérieur d'une grume, la teneur en ellagitanins décroît avec l'âge du bois. Le maximum se situe donc dans la partie du bois de cœur le plus récemment formé (situé en périphérie à la limite de l'aubier) et le minimum vers le centre (Jourdes, 2003).

De nombreuses études existent dans la littérature concernant l'impact des polyphénols libérés mais des lacunes demeurent encore concernant l'apport d'oxygène par la barrique de chêne.

Pourtant, ce phénomène est essentiel à comprendre car de nombreuses réactions chimiques sont facilitées par l'oxygène dissous. La quantification permettra de mieux guider les vinificateurs pendant l'élevage en barrique.

De plus, il faut aussi prendre en compte l'impact de la fabrication des barriques. La conception doit intégrer ces paramètres mais également des paramètres physiques tels que la résistance

mécanique de l'ensemble et son étanchéité aux liquides pour être utilisée en œnologie. Dans ce cadre, le bois sélectionné et sa mise en œuvre sont des aspects primordiaux.

### 1.1.1. Fabrication de la barrique

La qualité de la barrique dépend non seulement de la bonne qualité du bois mais aussi d'un protocole de fabrication rigoureux.

#### 1.1.1.1. Sélection des bois et des grumes

La sélection des bois est essentielle pour assurer une barrique de qualité. Les trois principaux critères de sélection des bois et des grumes reposent sur les caractères morphologiques et anatomiques du tronc, l'absence d'attaques fongiques et l'absence de dégâts sur le bois.

La partie de l'arbre utilisée en tonnellerie doit avoir un diamètre entre 40 et 60 cm. Elle doit être « droit de fil », avec un aubier clair et étroit, et avec, de préférence, des cernes d'accroissement de l'arbre d'épaisseurs régulières. Le bois doit également être dépourvu de nœuds, ceux-ci entraînant des difficultés lors du fendage et du cintrage et pouvant être responsables de fuites dues à la perturbation des fibres du bois (Guilley, 2000).

#### 1.1.1.2. Fendage ou sciage des bois

Les chênes sont abattus et élagués pour former des grumes, puis des billons de 95 cm pour fabriquer des barriques. Ces billons sont ensuite fendus en doublons (Figure 1) (Photo 1).

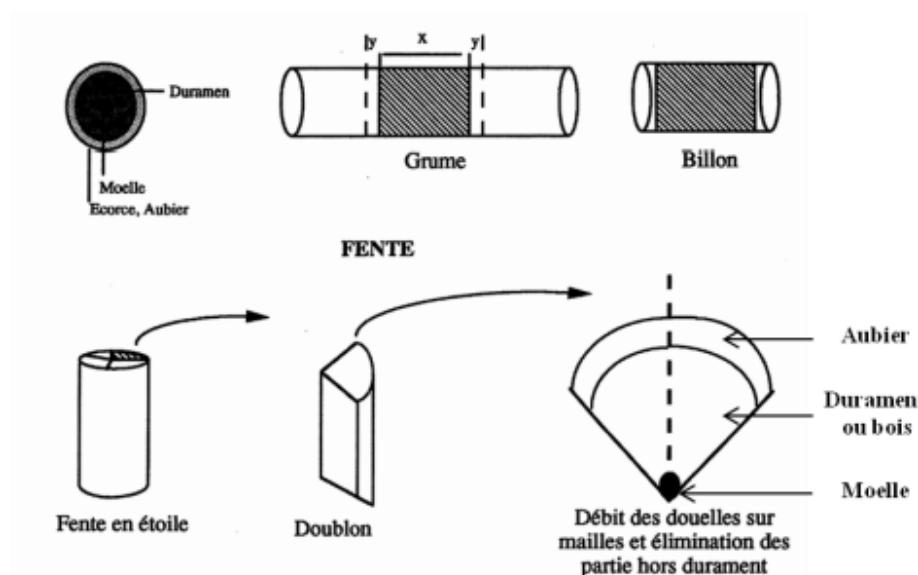


Figure 1 : Travail de sciage et de fendage de la grume (Vivas, 2002 c).



Photo 1 : Fendage d'un billon de bois (Photographie Taransaud).

Pour les chênes européens, la fente est utilisée pour assurer l'étanchéité des barriques, puisque les thylls obstruant les vaisseaux de printemps dans le bois initial sont moins nombreuses, que pour les chênes américains. Le fendage est une méthode qui respecte l'intégrité des fibres du chêne sessile et du chêne pédonculé.

Les doublons vont ensuite être sciés en planches (merrains) qui suivent le fil du bois. Dans ces merrains, il est nécessaire d'éliminer l'aubier (zone périphérique du bois de couleur claire) et le moelle (Vivas, 2002 a et 2002 b).

Les merrains comportant des irrégularités du bois : nœuds, pourrissement ou fissures sont écartés. Différentes épaisseurs de merrains sont proposées : 25 et 31 mm pour la fabrication de douelles de 22 à 27 mm respectivement.

#### **1.1.1.3. Séchage du bois et stabilisation**

Les merrains sont triés selon leur grain et entreposés sur le parc de vieillissement de la tonnellerie sous forme de piles (photo 2) de manière à laisser le vent et les précipitations circuler à l'intérieur.



Photo 2 : Parc à merrains Taransaud à Cognac (Photographie Taransaud).

Une bonne ventilation durant la période de séchage est importante pour faire baisser la teneur en eau du chêne, de 70 % HR à 40 % HR en début de séchage à environ 15 % HR en fin de période. Ce taux d'humidité permet de stabiliser les dimensions des merrains afin de pouvoir les usiner.

Il est préférable que ce bois subisse un séchage naturel et une maturation à l'air libre d'une durée de 24 à 36 mois afin de subir les transformations permettant d'acquérir les propriétés organoleptiques recherchées dans l'élevage des vins. Ces modifications sont la conséquence de l'élimination des tanins excédentaires par les pluies, des variations de température et du développement d'une flore fongique et bactérienne à la surface et dans les merrains.

La durée de vieillissement minimale dépend généralement de l'épaisseur des merrains : 24 mois pour les merrains de 25 mm d'épaisseur, 30 mois pour ceux de 31 mm et 36 mois pour ceux de 31 mm à gros grain. Pendant les six premiers mois, le séchage du bois est rapide, après cette période, l'hygrométrie du bois n'est plus que de 35 %. Les fibres sont resserrées et ne laissent passer que très peu l'eau de ruissellement. C'est à partir de ce moment que le séchage en profondeur, plus lent, va commencer et ce jusqu'à environ 12-18 mois. Au-delà, le bois peut encore rester sur le parc pour avoir une maturation plus longue. Les durées de séchage sont variables d'un tonnelier à un autre et des techniques de séchage artificiel existent également. Chez Chêne & Cie seul le vieillissement naturel est utilisé. Il varie de deux à cinq ans selon l'origine du bois et l'objectif produit.

Pendant le vieillissement les merrains sont lessivés par la pluie ce qui permet d'enlever les composés non souhaités, en particulier ceux qui contribuent à l'astringence et ou l'amertume du bois (Peng *et al*, 1991, Viriot *et al*, 1994, Vivas, 2002 b). Cet abaissement de la teneur en tanins concerne surtout les monomères et les oligomères solubles dans l'eau. Cependant, la teneur des tanins polymérisés, insolubles, diminue uniquement après trois années de séchage. Ces transformations complexes sont nécessaires avant la mise en contact du vin avec le bois.

Des modifications chimiques par la flore fongique peuvent aussi survenir à la surface et à l'intérieur du bois de chêne (Joseph et Marché, 1972, Courtoisier, 1976, Haluk *et al*, 1991). Les champignons tels que *Trichoderma harzianum* dégradent les composés du bois (lignines, celluloses, tanins) en sécrétant des enzymes qui opèrent, notamment, une dépolymérisation de la lignine, générant ou augmentant la teneur du bois en composés aldéhydes (Seikel, 1971). Il existe dans le bois de chêne des précurseurs glycosylés des cis et trans-whiskeylactones, eugénols et vanilline (Bloem, 2008), sous l'action d'enzymes, ces précurseurs donnent lieu aux arômes correspondants.

Une fois cette étape de vieillissement réalisée, les merrains sont rentrés dans la tonnellerie et transformés en douelles.

#### 1.1.1.4. Façonnage de la douelle

Plusieurs étapes sont nécessaires pour le montage de la barrique tel que le tri, la préparation de la douelle (écourtage, jointage / fléchage et dolage / évidage), l'assemblage, la mise en forme de la barrique, le cintrage – bousinage, le pose des fonds, les finitions et les contrôles qualité. Les différentes étapes pour la préparation d'une douelle sont représentées sur la Figure 2 :

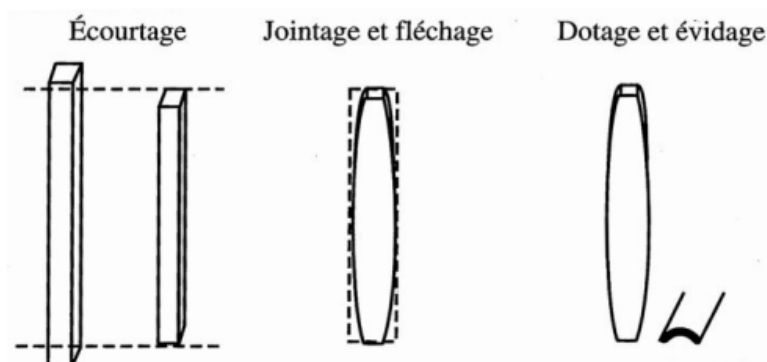


Figure 2 : Forme de la douelle après travaux de sciage (Vivas, 2002 d).

Les merrains vont tout d'abord subir l'opération d'écourtage. Les douelles sont écourtées à leur extrémité pour les ajuster à la bonne longueur mais également pour les débarrasser des zones contenant des fentes et des infections microbiennes. L'étape suivante est le dolage permettant d'arrondir la face externe de la douelle et de donner à la partie extérieure de la douelle une forme convexe et à celle de l'intérieur une forme concave.

Le jointage et le fléchage font suite à l'étape de dolage. Les joints entre les douelles sont ajustés afin d'assurer une bonne étanchéité à la barrique. Un angle prédéfini (en fonction de la largeur de la douelle) est imposé sur les bords de celle-ci. Cela permet de lisser les douelles les unes aux autres pendant la mise en rose. La dernière étape est l'évidage qui permet d'ajuster la forme des douelles au futur assemblage en barrique en tenant compte de la forme du fût. La forme imposée donne à la douelle une géométrie plus renflée en son centre et de forme cylindrique (Vivas, 2002 d).

#### 1.1.1.5. Mise en forme de la barrique et bousinage

Les douelles ajustées sont assemblées par groupe de 25 à 30 avec une alternance entre les douelles larges et étroites. Elles sont maintenues par un cercle métallique sur leur partie supérieure. Cette étape est appelée «la mise en robe» (Photo 3).

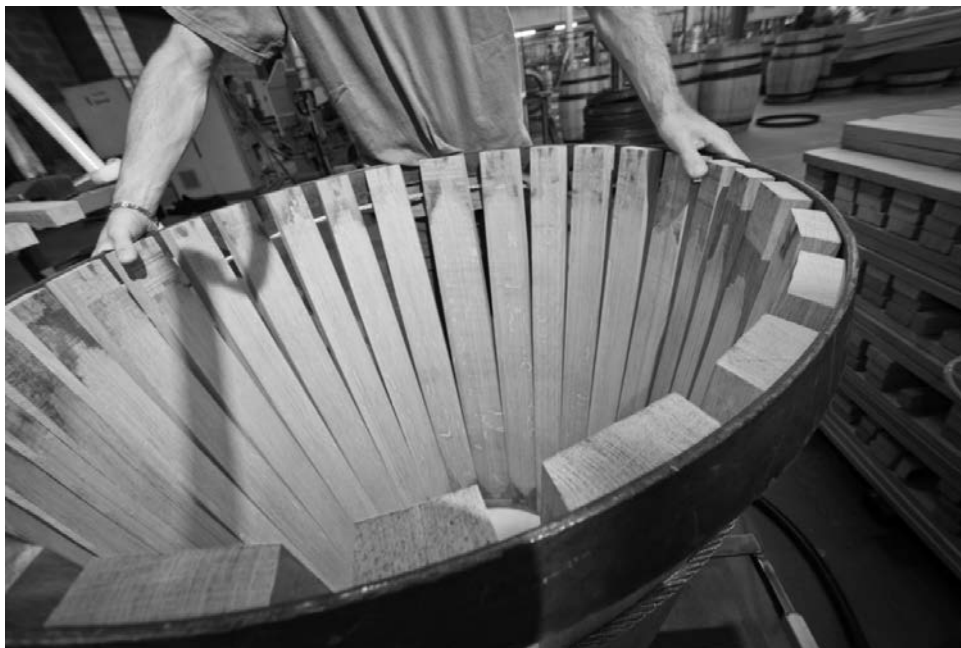


Photo 3 : « Mise en robe » de la barrique (Photographie Taransaud).

Une fois cette étape terminée, les étapes de cintrage et de bousinage sont réalisées. Le cintrage consiste en une première chauffe pour faciliter la flexion du bois et ainsi limiter la casse. Le cintrage est rendu possible grâce à la composition du bois. La lignine et les hémicelluloses perdent une partie de leur rigidité au chauffage; et de leur résistance au stress mécanique imposé. Le bois est progressivement chauffé tout en étant humidifié pour permettre d'agir sur ces composés en profondeur.

Le fût est par la suite déplacé au poste de bousinage. Cette opération consiste à chauffer le bois pendant un certain temps avec une température prédéfinie selon le type de chauffe désirée.

Le bousinage est l'opération de chauffe de finition qui par une maîtrise du temps et de son intensité permet d'exprimer le potentiel œnologique, aromatique et tannique des douelles de chêne. Cette étape modifie profondément la composition physico-chimique et l'ultra-structure du bois en provoquant une dégradation thermique des polysides pariétaux du bois. Il est important de différencier la chauffe de cintrage et le bousinage (Boeglin, 1993). Tandis que la chauffe de cintrage intervient sur un plan mécanique, le bousinage apporte un bénéfice œnologique (Monties, 1987) (Sarni *et al*, 1990).

Le traitement thermique peut entraîner à la surface du chêne, la perte partielle ou totale (en fonction de la durée et de la température de traitement) de l'hémicellulose et la formation des nouvelles molécules telles que les aldéhydes responsables des odeurs de caramel ou d'amande grillé (Cadahia *et al*, 2001). Mais l'hémicellulose, de caractère hydrophile, porte un nombre



important de groupes hydroxyles qui permettent la fixation et le mouvement des molécules d'eau d'un site à l'autre (Skaar et Babiak, 1981, Skaar et Siau, 1982).

Récemment, Duval *et al* (2013) ont appliqué deux intensités de flux de chaleur contrôlées sur la surface du bois de chêne avec deux conditions opératoires (à sec ou préalablement trempée dans l'eau chaude). Les auteurs ont comparé les concentrations d'extraits hydro-alcooliques de six composés aromatiques (vanilline, furfural, eugénol, gaiacol et cis et trans-whiskylactones) en fonction de la profondeur du bois. Les concentrations de composés extractibles sont significativement différentes en fonction du flux de chaleur et / ou la teneur en eau initiale mais seulement dans les deux premiers millimètres. Les polyphénols comme le gaiacol, le furfural et la vanilline sont thermiquement générés par la dégradation de l'hémicellulose du bois. Ces traitements peuvent modifier ainsi le caractère hydrophobe de la surface et donc influencer la cinétique de l'imprégnation du liquide au bois.

#### 1.1.1.6. Montage et pose des fonds

Les fonds sont composés de 5 à 8 pièces de merrains généralement non chauffés et de même épaisseur. Ils sont le plus souvent reliés ensemble à l'aide de tourillons en bois d'acacia. Des bandes de jonc sont placées entre les douelles pour assurer l'étanchéité des pièces du fond. Le chanfrein (partie biseautée au bout des douelles du corps de la barrique) est taillé à la machine pour recevoir les fonds (Figure 3 et 4). Le jable est par la suite taillé aux extrémités des douelles pour y encastrer les fonds. Un mélange de farine et d'eau, est traditionnellement utilisé pour assurer l'étanchéité entre le fond et le jable.

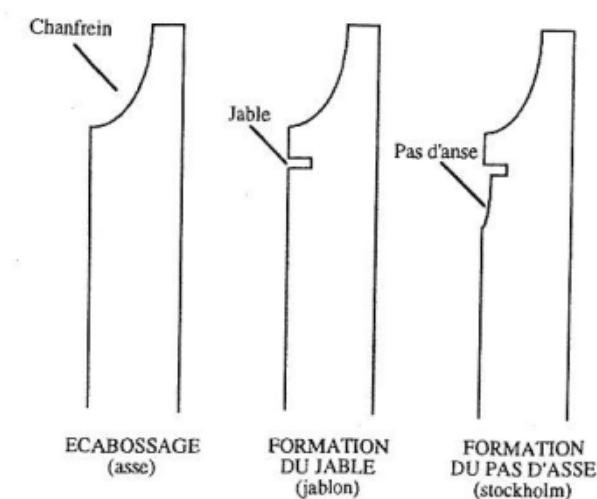


Figure 3 : Travail des douelles pour recevoir les fonds, opérations de rognage (Vivas, 2002 d).



Figure 4 : Pièces constitutives des fonds de la barrique (Photographies Taransaud).

De la colle peut être également utilisée pour le montage de la barrique (Michel, 2012). Des options existent sur les fonds (possibilités de chauffer les pièces de fonds, marquage) (Vivas, 2002 d).

#### 1.1.1.7. Finition de la barrique et contrôle de l'étanchéité

Pour finir la fabrication de la barrique, 4 à 8 cercles en fer sont posés et resserrés sur la barrique pour assurer sa forme et son étanchéité. Le trou de bonde de 5 cm de diamètre en moyenne est percé sur la douelle la plus large. Une dernière étape, l'échaudage permet de vérifier l'étanchéité de la barrique, ceci est effectué en envoyant de l'eau chaude dans la barrique et en appliquant une pression. Les fuites sont détectées visuellement et réparées (Vivas, 2002 d).

Le bon déroulement des étapes de fabrication est essentiel pour garantir l'étanchéité de la barrique. Une mauvaise maîtrise durant la fabrication engendre des passages préférentiels du gaz et du liquide: ils peuvent se trouver à l'inter-douelles entre les pièces du fond ou entre des pièces du corps. Il faudra également vérifier que la pression appliquée sur les douelles après la mise en rose par la pose des cercles engendre bien une pression de contact homogène à l'inter-douelle. Sinon, son influence devra être estimée.

En terme de contrôle qualité, il n'existe pas actuellement de méthodes qui permettent de caractériser si une barrique va être plus ou moins perméable à l'oxygène.

## 1.2. ANATOMIE DU CHENE

Les caractères anatomiques du bois de chêne tels que les des vaisseaux, les rayons médullaires, les parenchymes, les ponctuations et les perforations sont essentiels à examiner car la désorption de l'oxygène et les phénomènes de transfert étudiés dans le cadre de ce travail sont directement dépendants de la structure du bois.

Nous nous sommes intéressés au cours de cette étude à toutes les échelles anatomiques du chêne : la macrostructure, la microstructure et l'ultra-structure.

### 1.2.1. Macrostructure du chêne

Le chêne est un matériau très hétérogène, perméable au gaz (Vivas *et al*, 2003) et à la vapeur mais avec un degré élevé d'anisotropie et d'hygrométrie (Siau, 1984). Il est un ensemble de tissus d'origine secondaire, à parois lignifiées et est principalement composé de deux types de tissus, l'aubier et le bois de cœur (ou duramen ou encore bois parfait) (Hakkou, 2010).

La macrostructure du chêne peut être distinguée à l'œil nu (Figure 5).

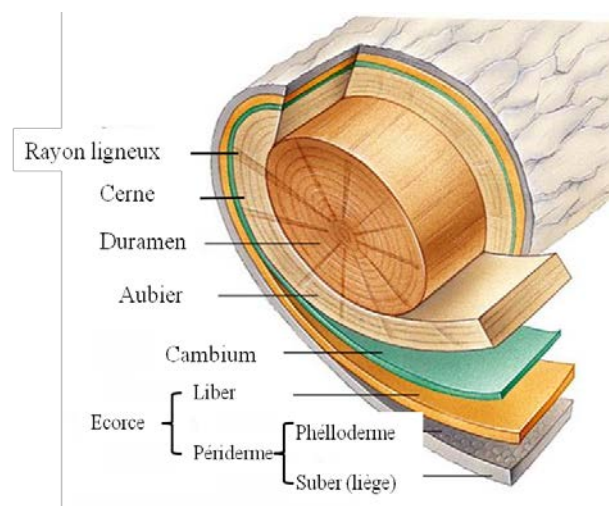


Figure 5 : Structure générale du tronc.

#### 1.2.1.1. L'aubier

L'aubier, situé à la périphérie du tronc, sert à la conduction de la sève brute de l'arbre. A l'extérieur de l'aubier se trouve une couche visible au microscope constituée de cellules vivantes. Ce méristème secondaire produit le bois d'aubier vers l'intérieur et le liber vers l'extérieur de tronc. La partie la plus interne du liber possède des canaux qui amènent la sève élaborée des feuilles aux cellules du cambium. La face interne du cambium va donner l'aubier qui est composé de cellules plus ou moins vivantes en voie de duraminisation. Ces cellules

transportent la sève brute appelée xylème, des racines aux feuilles. L'aubier s'organise en anneaux annuels de croissance en régions tempérées qui vont permettre de connaître l'âge de l'arbre.

### 1.2.1.2. Le duramen

Le bois de cœur se forme à partir des couches profondes de l'aubier. Ces dernières subissent une duraminisation qui se traduit par trois facteurs : une imprégnation des parois cellulaires de substances (tanins) synthétisées par les cellules du parenchyme, une obstruction des vaisseaux par des thylles et généralement, l'apparition d'une coloration plus foncée que celle de l'aubier (Feuillat, 1996). La duraminisation entraîne la mort de cette partie de l'arbre qui va devenir plus dure, compact, dense, sèche et imputrescible. C'est la partie de l'arbre la plus durable. C'est cette zone qui est utilisée en tonnellerie, à l'exception de la partie la plus centrale du bois.

Le duramen a une densité variable, sa masse volumique moyenne calculée est comprise entre  $760 \pm 47 \text{ kg/m}^3$  et  $768 \pm 46 \text{ kg/m}^3$  pour 82 chênes sessiles de cinq régions différentes en France : Alsace, Lorraine, Orne et Sarthe, Allier, Loir-et-Cher (Guilley, 2000). La densité du duramen du chêne est influencée par de nombreux facteurs tels que la vitesse de croissance, les patrimoine génétiques, le climat et la sylviculture (Polge et Keller, 1973, Courtoisier, 1976).

### 1.2.1.3. Le cerne

Une autre structure qui peut être distinguée à l'œil nu est le cerne, formé par l'alternance d'une couche de bois de printemps et d'été (Figure 6 et 7).

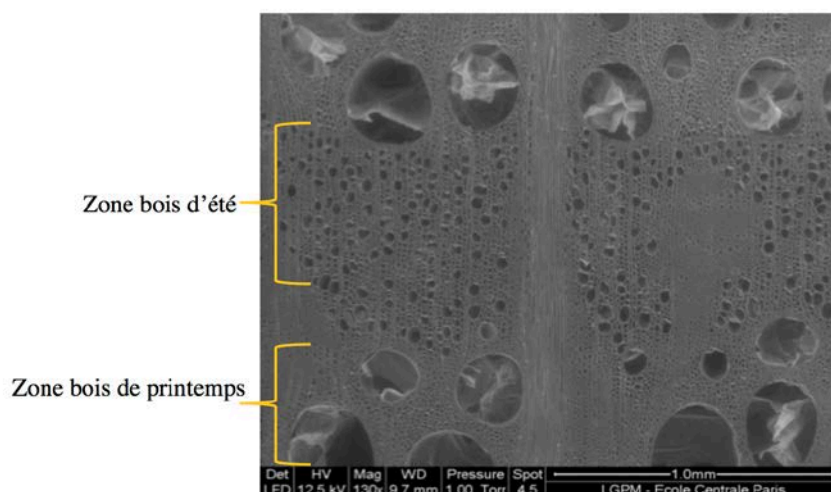


Figure 6 : Coupe transversale de *Quercus petraea* (Photographie Taransaud).

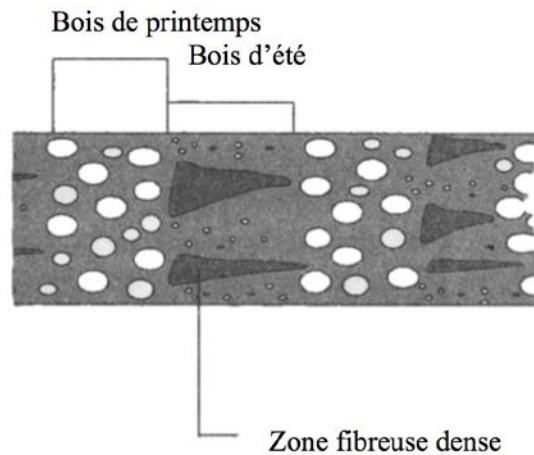


Figure 7 : Schéma des cernes de l'arbre (coupe transversale) (Vivas, 2014).

Les cernes de croissance permettent de déterminer assez facilement l'âge d'un arbre. Dans les régions tempérées, le cambium est en activité seulement pendant la période estivale et ajoute chaque année un anneau de croissance (Zimmermann, 1983).

Sur la coupe transversale (Figure 7), nous observons les couches de bois de printemps puis celles du bois d'été. Le bois de printemps dispose des vaisseaux et de parois fines. Peu dense et poreux, de couleur plus claire, il se forme de mars à fin juin et renferme un grand nombre de canaux de sève. Le bois d'été dispose des fibres aux parois épaisses. Plus dense, lisse et riche en fibre, de couleur plus foncée il se forme de juin à septembre. Le diamètre et le nombre de canaux de sève diminuent avec la saison (Feuillat, 1998, Vivas, 2002 b).

#### 1.2.1.4. Le grain

Les cernes du chêne sont directement liés avec «le grain», un terme important défini par le Bulletin Officiel des Scieurs Professionnels en 1943, pour la caractérisation de la qualité du chêne. Le grain correspond à la largeur d'un cerne d'accroissement, il est influencé par l'espèce, l'origine géographique, l'âge de l'arbre (Hroš et Vavrčik, 2014). En tonnellerie, les merrains sont souvent classés dans quatre groupes pour leur type de grain selon leur largeur de cerne (Feuillat, 1992) (Figure 8).



Figure 8 : Classification du grain (Michel, 2012).

Le grain est dit extra fin si la largeur de cerne est inférieure à 1,5 mm, fin pour une largeur de cernes comprise entre 1,5 et 2 mm, mi-fin pour celle entre 2 et 3 mm, et grossier pour celle supérieure à 3 mm.

## 1.2.2. Microstructure du chêne

Au niveau micro-structurel, le chêne contient des éléments verticaux tels que les vaisseaux, les fibres, les trachéides et les parenchymes longitudinaux, ainsi que les éléments horizontaux les rayons médullaires en proportions variables (Jaquiot *et al*, 1973). La compréhension de cette structure est essentielle pour cerner les phénomènes de transfert au travers du bois de chêne.

### 1.2.2.1. Le plan ligneux

Les plans ligneux du chêne sont distingués par la nature et l'organisation relative des cellules constructives du bois dans les trois directions (Figure 9) (Bruciamachie, M.Ramond R, 1989). Les éléments constitutifs des tissus sont nombreux et disposés suivant une organisation variée. La résultante confère au bois une importante anisotropie de ses propriétés (Siau, 1984, Hakkou, 2010).

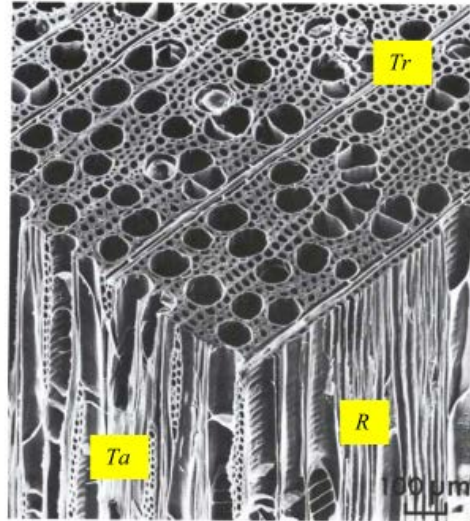


Figure 9 : Plan ligneux de feuillus. Tr, face transversale, R, face radiale, Ta, face tangentielle (d'après Siau 1984, cité par Hakkou, 2010).

Sur la coupe transversale, on peut observer des cernes annuels ainsi que des zones poreuses de bois de printemps qui alternent avec des zones denses de bois d'été. Sur la coupe radiale on remarque des rayons de dimension variable. Les rayons ainsi que les vaisseaux de printemps peuvent aussi être vus sur la coupe tangentielle. Leur fréquence est difficile à déterminer.

Le sens longitudinal ou axial désigne la direction parallèle aux fibres. Le sens radial indique une direction perpendiculaire aux fibres allant du cœur vers l'aubier. Elle passe par un rayon de l'arbre perpendiculairement aux cernes d'accroissement. Le sens tangentiel identifie une direction perpendiculaire aux fibres mais tangente aux cernes (Figure 10).

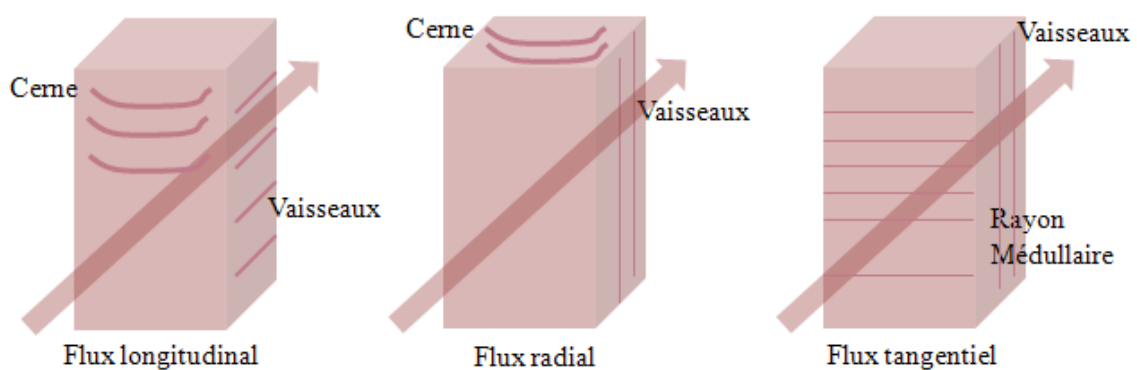


Figure 10 : Différentes orientations du flux dans le chêne.

Pour mieux comprendre l'influence de ces éléments sur le plan vertical et horizontal, nous allons distinguer ces deux orientations dans les deux prochains paragraphes.

### 1.2.2.2. Les éléments verticaux

Les vaisseaux de printemps permettent la conduite de la sève (Ziegler, 1983). Le diamètre de l'ouverture des vaisseaux de printemps est d'environ 300  $\mu\text{m}$ , soit 5 à 10 fois plus grands que la dimension des vaisseaux de bois d'été. Pour ces derniers, les diamètres peuvent diminuer jusqu'à 20  $\mu\text{m}$  (Hakkou, 2010). Les vaisseaux peuvent se relier ensemble par les ultra-structures (des perforations) situées à l'extrémité de chaque cellule afin de former un tube dont la longueur peut atteindre quelques mètres (Giraud, 2009) (Figure 11) (Photo 4).

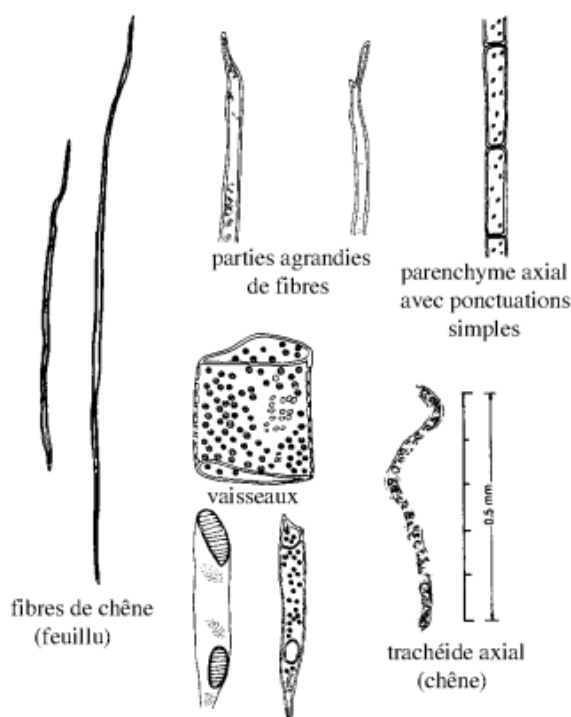


Figure 11 : Cellules du bois feuillu (Chapitre1: La structure du bois. EPFL).

Dans le duramen du chêne les fibres sont présentes en pourcentage élevé, de 44,3 % à 58,3 % en fonction des cernes. La longueur des fibres peut aller jusqu'à 1600  $\mu\text{m}$ , 880  $\mu\text{m}$  en moyenne. Les fibres sont des éléments de soutien (Gasson, 1987).

Entre les vaisseaux et les fibres, il existe des éléments de transition, les trachéides vasicentriques. Les trachéides se situent autour des vaisseaux avec lesquels elles communiquent par des tissus de l'ultra-structure (ponctuations aréolées) (Gasson, 1987). Le transfert du liquide peut être facilité par ces structures d'échange.

Le parenchyme est un tissu de réserve qui, parfois, accompagne le tissu qu'il enrobe ou, parfois, constitue, à l'intérieur du tissu de soutien (Venet, 1986).



### 1.2.2.3. Les éléments horizontaux

Les éléments les plus importants horizontaux sont les rayons médullaires. Ils sont constitués de cellules allongées, qui s'étendent radialement depuis le centre du bois jusqu'à l'aubier. Deux types de rayons ligneux peuvent être observés dans du chêne : les uni- (une file de cellules) et les plurisériés (Feuillat, 1996). La hauteur de ces rayons peut atteindre plusieurs centimètres car ils sont constitués de 15 à 50 cellules. Ils peuvent former des tunnels horizontaux pour transférer l'eau et les nutriments dans l'arbre. Ces larges rayons rendent le bois fort et résilient durant la fabrication des barriques. Ils peuvent constituer 19 à 32 % du volume du bois selon les espèces (Hakkou, 2010).

Dans une barrique, le vin est en contact avec la surface longitudinale radiale du bois de chêne, de ce fait, les nombreux rayons peuvent former des barrières contre la diffusion du liquide dans le sens tangentiel (Bailey et Preston, 1969). Ils sont les éléments importants pour garantir l'imperméabilité d'une douelle au vin (Figure 12).

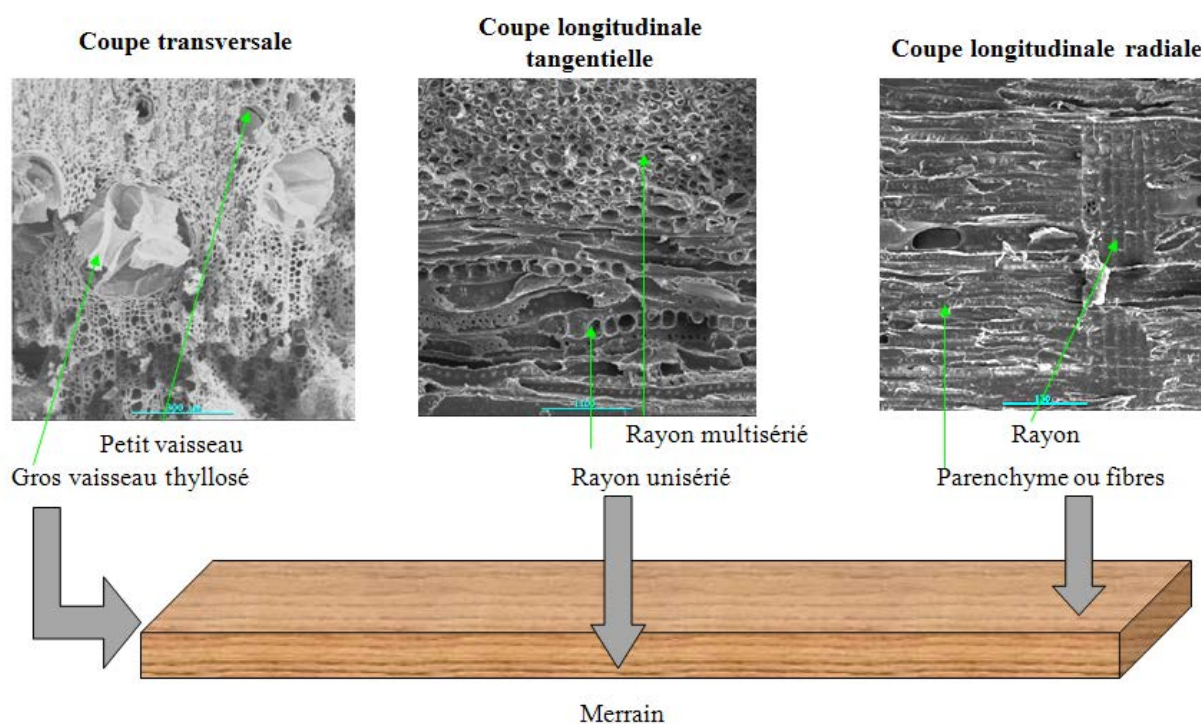


Figure 12 : Anatomie de la coupe transversale, longitudinale tangentielle et longitudinale radiale (Photographie Taransaud).

Actuellement, un manque de données existe concernant l'influence de la microstructure et de l'hétérogénéité du bois. La structure du bois est si complexe que ces études sont encore difficiles à réaliser (Vivas, 2014).

La distribution et la quantité de rayons médullaires, la disponibilité des perforations fonctionnelles / ponctuations ont un impact sur le phénomène d'échange entre le vin et l'air (Feuillat, 1996). La microstructure du bois de chêne nous permet d'émettre des pistes concernant la diffusion des gaz au travers du bois dans le sens horizontal et vertical mais la connaissance de l'ultra-structure et des petits éléments est prépondérante pour avoir une vue d'ensemble.

### 1.2.3. Ultra-structure du chêne

L'ultra-structure du chêne n'est visible que par les méthodes microscopiques.

#### 1.2.3.1. L'ultra-structure cellulaire

La paroi cellulaire est constituée de la cellulose (42 %), d'hémicellulose (22 %), de lignine (26 %) et de composés extractibles (10 %) (Seikel, 1971, Robert et Chen, 1989, Joseleau, 1980).

Elle est composée de trois couches :

- Une couche intercellulaire riche en pectine, son épaisseur est comprise entre 0,5 et 1,5  $\mu\text{m}$ . Elle sert à connecter les cellules adjacentes.
- Une couche de la paroi primaire fine et souple de 0,03  $\mu\text{m}$  dans du bois sec,
- Une paroi secondaire dense et rigide.

La paroi secondaire est la couche la plus structurée parmi ces trois couches de la barrière intercellulaire. Elle influence la résistance mécanique de la paroi cellulaire puisque cette couche est très épaisse et est constituée aussi de plusieurs couches (S1, S2, S3) qui diffèrent par l'épaisseur et l'angle des microfibrilles (Figure 13) (Siau, 1984).

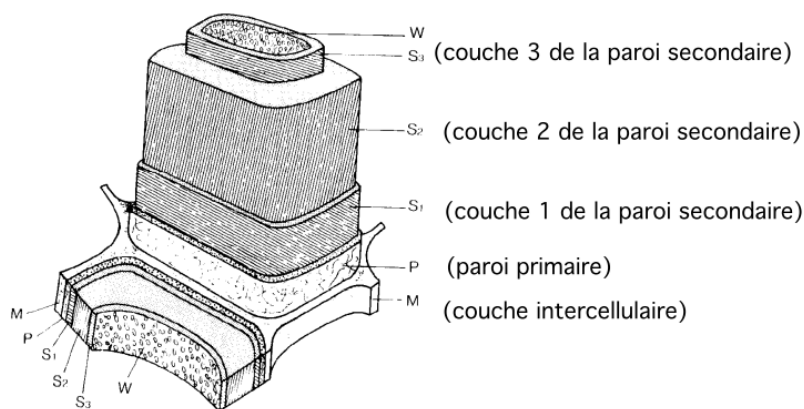


Figure 13 : Représentation schématique des différentes couches constituant la paroi cellulaire (Chapitre 1 La structure du bois. EPFL).

La couche S2 forme 15 à 85 % de l'épaisseur de la paroi secondaire (Lacroix, 2006). C'est cette partie qui contient le plus de cellulose. La structure de la paroi est assurée par les liaisons hydrogènes présentes dans la cellulose (Figure 14). Les celluloses peuvent former une micelle cristallisée grâce aux liaisons hydrogènes (Barnoud 1980).

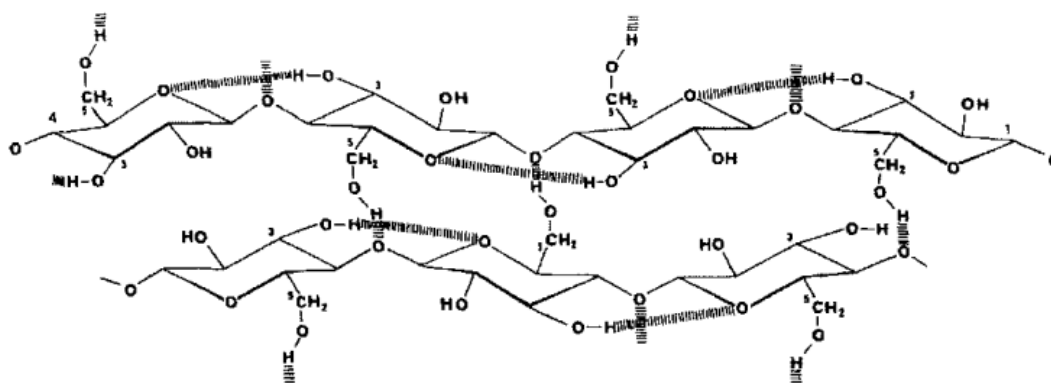


Figure 14 : Structure de la cellulose (cité par Guignard *et al*, 1985).

Les microfibrilles présentent dans la paroi secondaire un haut degré de cristallinité et de polymérisation (>15000). Ces structures sont sensibles à la présence de molécules d'eau. Elles peuvent les absorber au travers des liaisons hydrogènes entraînant un changement dimensionnel en fonction de l'état hygroscopique. Ce phénomène peut être observé au niveau macroscopique (Feuillat, 1996).

Lorsque la barrique est en contact avec du vin, l'eau pénètre dans la paroi cellulaire du chêne et entraîne un gonflement du bois et conduit finalement à un stress mécanique qui rend les inter-douelles plus serrées.

### 1.2.3.2. Les ponctuations et les perforations.

Dans du chêne vivant, les échanges intercellulaires sont facilités par les ponctuations et les perforations (Catesson, 1980) de la paroi des cellules parenchymateuses longitudinales.

Les ponctuations et perforations sont très nombreuses : Vivas en 2014 a estimé que 15 % à 20 % de la surface des cellules parenchymateuses et des fibres, ainsi que 25 % à 35 % de la surface des rayons médullaires ne possèdent pas de paroi cellulaire continue sans pores.

Siau en 1984 a observé le diamètre moyen des ponctuations à 6  $\mu\text{m}$  sur la paroi cellulaire des vaisseaux de *Quercus robur*. Il a aussi montré l'existence de micropores (taille comprise entre 5 à 170 nm) sur les membranes cellulaires avec un test de perméabilité tangentielle du bois.

Les ponctuations existent sous différentes formes. Dans les cellules trachéides qui représentent 15 à 30 % de la fibre du bois, les ponctuations sont sous forme d'aréolées avec des orifices lenticulaires (Hakkou, 2010) tandis que dans les fibres libriformes et dans les vaisseaux, les ponctuations sont sous forme simple (Figure 15) (Siau, 1984).

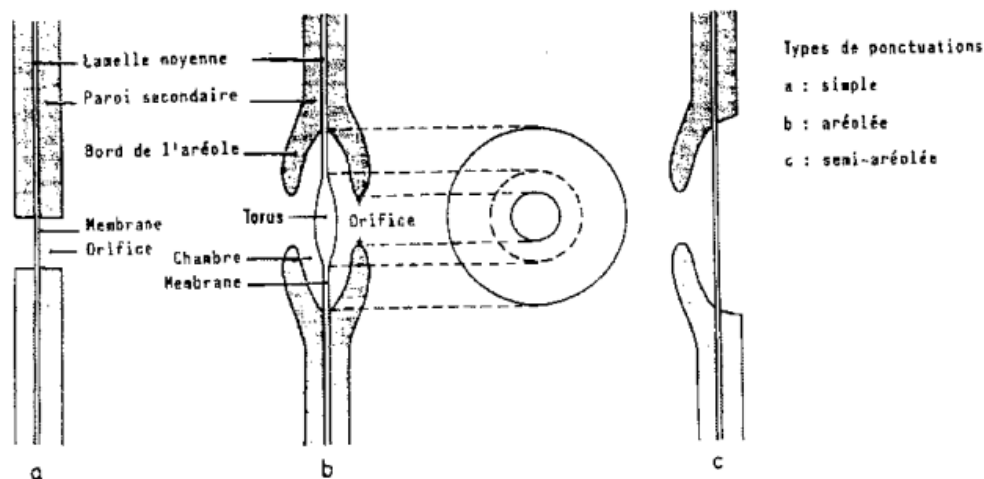


Figure 15 : Représentation schématique des différents types de ponctuations intercellulaires (d'après Grosser, 1977, cité par Keller, 1994).

Les perforations dans la paroi cellulaire se situent aux deux extrémités du vaisseau. Elles peuvent avoir un diamètre aussi grand que celui de l'ouverture du vaisseau : 300  $\mu\text{m}$  dans du bois de printemps et 20  $\mu\text{m}$  dans celui d'été de *Quercus petraea* (Hakkou, 2010).

Ces ultra-structures forment ainsi les principaux passages pour la circulation des fluides et confèrent au chêne sa perméabilité (Rudman, 1996, Schneider et Omidvar, 1997, Choong, 1975). Néanmoins, pendant la duraminisation du bois, les composés extractibles se déposent dans les membranes de ces structures pour les incruster, conduisant au changement de la texture du bois. Les ponctuations aréolées peuvent ne pas présenter de micropores et ne sont plus fonctionnelles (Resch et Ecklund, 1964, Behr *et al*, 1969, Bailey et Preston, 1969, Militz, 1993).

Wheeler et Thomas ont observé la communication entre les vaisseaux dans du bois *Quercus falcate Michx* et *Quercus alba* en 1981. Il apparaît dans cette étude, que les communications sont effectuées par les échanges entre les vaisseaux et les trachéides vasicentriques plutôt qu'entre les vaisseaux eux-mêmes, puisque les vaisseaux sont entourés par les trachéides. Ils ont aussi observé que dans le duramen de *Quercus rubra* et *Quercus alba*, les ponctuations qui servent à la communication intercellulaire dans certains passages (vaisseaux-trachéides

vasicentriques et trachéides vasicentriques - trachéides vasicentriques) sont incrustées, donc bloquées par des substances extractibles, qui rendent les pores invisibles.

Très peu d'études sont effectuées sur le pourcentage de pores ultra structuraux non-bouchés dans du chêne utilisé en tonnellerie, car la distribution de ces structures est très variable inter et intra-arbre. Néanmoins, l'état des ces ultra-structures peut avoir un impact important sur la perméabilité du bois de chêne.

### **1.2.3.3. Les thylles.**

D'après la définition donnée par IAWA (1964), les thylles résultent de 'l'excroissance d'une cellule de rayon ligneux ou plus rarement de parenchyme axiale, à travers une ponctuation d'un vaisseau adjacent, obstruant partiellement ou totalement le vaisseau' (cité par Feuillat, 1996).

Ils sont des éléments essentiels pour bloquer la circulation interne dans un arbre durant sa croissance. Ils s'agrandissent depuis la cellule adjacente pour obstruer les vaisseaux de printemps dans le duramen (Sachs et Kuntz, 1970).

Leur formation et leur état final dans le bois est recherché par les tonnelleriers (Hakkou, 2010) car ce caractère anatomique conditionne l'aptitude des chênes à l'utilisation en tonnellerie 'étanche' (Gerry, 1914). Dans la littérature, quelques hypothèses sont émises sur l'origine de la formation des thylles : Il y a des thylles d'origine naturelle, liées au processus de duraminisation (Bosshard, 1965, Hillis, 1987), et des thylles traumatiques résultant d'une blessure du xylème (Meyer, 1967) et les thylles d'incubation après abattage de l'arbre (Murmanis, 1975).

La paroi cellulaire des vaisseaux ou celle des cellules parenchymateuses connectées aux vaisseaux est suspectée être responsable de la génération des thylles (Fujita *et al*, 1978). Dans la littérature, Collardet et Besset (1992) considèrent que les thylles proviennent de la paroi des vaisseaux, pour d'autres auteurs, ils proviennent des cellules de parenchymes accolées aux vaisseaux (Feuillat, Keller, Huber, 1998).

Elles sont présentes à des degrés variables dans les différentes espèces de chênes (*Q. robur* et *Q. petraea*.) (Figure 16) (Photo5).

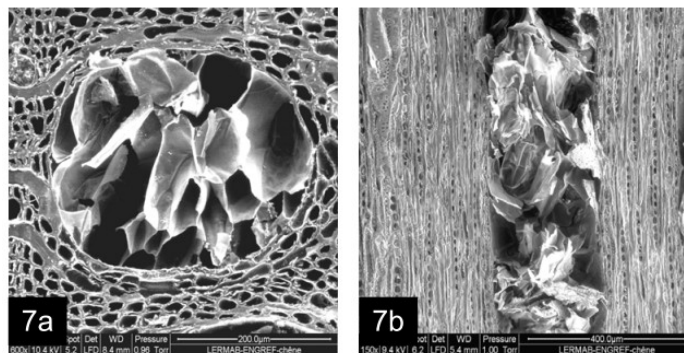


Figure 16 : a. Coupe transversale du duramen de *Quercus petraea*.  
 b. Coupe tangentielle du duramen du *Quercus petraea*, avec les thylles et les rayons médullaires (Hakkou, 2010).

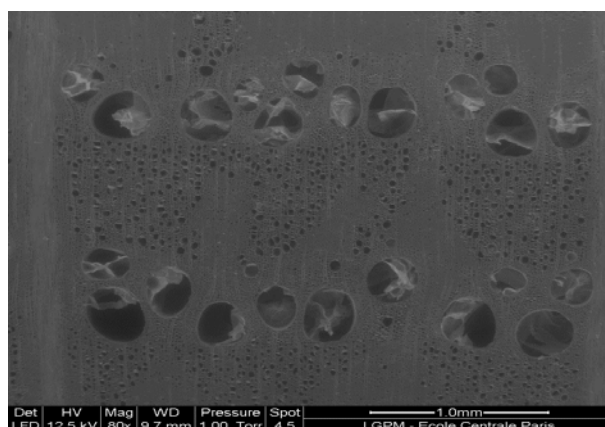


Photo 5 : Coupe transversale du *Quercus petraea* d'une forêt de l'Allier  
 (Photographe Taransaud).

Stamm en 1972 a prouvé que dans les vaisseaux du duramen du chêne blanc, la distance moyenne entre les thylles est d'environ quelques centimètres. Hatsh en 1993 a observé que sur les sections transversales du chêne rouge, la majorité des vaisseaux est complètement bouchée par les thylles. La taille des thylles est rarement discutée dans la littérature : Dans l'espèce *Quercus rubra*, Sachs *et al.* (1970) ont trouvé que la dimension des thylles est inversement proportionnelle à leur qualité. Chattaway (1949) considère que la thylle peut s'accroître à une dimension 40 fois plus grande que sa cellule mère.

Les thylles peuvent influencer le transfert de fluide dans le bois car elles forment une barrière non seulement dans le sens longitudinal mais aussi dans le sens transversal. Le flux longitudinal est contrôlé par la taille et le nombre de vaisseaux qui ne sont pas bouché par les thylles (Wardrop et Davies, 1961, Issacs *et al.*, 1971, Gonzales et Siau, 1978). Elles ralentissent également l'efficacité des passages inter-vaisseaux connectés par les ponctuations.

Les ultra-structures de communication du chêne (ponctuations, perforations et thylles) sont des éléments déterminants pour la porosité et la perméabilité de cette matière. Les connaissances sur leur taille, leur distribution et leur état dans le duramen du chêne mort sont nécessaires pour connaître l'inter-connectivité du chêne. Malheureusement les données sont difficiles à obtenir du fait d'une grande variabilité.

Le résumé des principaux types de cellules du bois de chêne et leurs propriétés est présenté dans le Tableau 1.

<b>Type cellulaire du bois de chêne</b>	<b>Localisation dans le chêne</b>	<b>Rôle dans l'arbre</b>	<b>Propriétés liées pour l'utilisateur</b>
<b>Eléments de vaisseaux</b>	-Vaisseaux de très gros diamètres dans le bois initial. -Vaisseaux de très petit diamètre dans le bois final, en plages.	-Conduction de la sève brute ascendante, cellules à parois minces.	-Zone du bois à faible densité et à faibles propriétés mécaniques. -Porosité -Perméabilité mais étanchéité lorsque envahissement par les thylles
<b>Fibres</b>	-En plages dans le bois final	-Soutien -Résistance mécanique -Maintien de la verticalité des tiges et de l'angle des branches, cellules à parois épaisses	-Zone de bois à forte densité et à forte propriété mécaniques -Retrait élevé
<b>Parenchyme longitudinal</b>	-Diffus, tangentiel ou associé aux vaisseaux	-Biochimique -Rôle important dans la duraminisation	-Zone de bois à faible densité -Propriété : chimiques (ellagitannins), durabilité, à l'origine des thylles
<b>Parenchyme radial</b>	-Rayons ligneux unisériés ou multisériés	-Biochimie -Rôle important dans la duraminisation dans le sens radial	-Zone de bois à variable densité -Propriété : comme parenchyme longitudinal plus zone préférentielle de rupture (débit par fente, fente au séchage) -Rôle dans le retrait.

Tableau 1 : Principaux types de cellules du bois de chêne et leurs propriétés (Giraud, 2009).

Tous les facteurs évoqués ci-dessus vont influencer l'activité du cambium (l'assise génératrice) du bois, puis moduler son développement cellulaire, qui va générer la variabilité du bois de chêne (Nepveu, 1991, Keller, Huber, 1998, Petritan, 2012, Feuillat).

#### 1.2.4. Relations entre la porosité, le grain, le cerne et la perméabilité du chêne.

La porosité est le pourcentage de volume du vide par rapport au volume total (Siau, 1981). En tonnellerie, cette notion est considérée comme un facteur qui définit la qualité du bois de chêne (Feuillat, Huber, Keller, 1993). Le grain, comme indiqué dans 1.2.1.4., est classé en fonction de la largeur du cerne du bois. La relation entre la porosité et le type de grain a été étudiée par Mirabel *et al* (2011) par la méthode à l'hexadécane. Il a été prouvé que ces deux facteurs ne sont pas corrélés : La porosité totale est variable et comprise entre 53% et 74 %, indépendamment du type de grain.

La relation entre la porosité et la structure du chêne a été recherché ensuite par Vivas *et al* (2014) pour les chênes de *Q. robur* et *Q. petraea*.

L'auteur considère que les éléments de la porosité peuvent être classés en trois groupes selon le plan ligneux. La porosité longitudinale est construite par les vaisseaux, les parenchymes, les fibres et des fibres trachéides libriformes. La porosité tangentielle est déterminée par les rayons médullaires. Le troisième groupe contient des éléments de connexion intercellulaires: les ponctuations et les perforations qui fournissent des micropores pour la communication des trachéides/ vaisseaux et celle des vaisseaux / fibres. Dans le but de caractériser la porosité du chêne, le ratio du diamètre de la cellule sur l'épaisseur de paroi cellulaire (D/ep), la pourcentage de vide dans la cellule (Iv), ainsi que le nombre de ponctuations pour 100  $\mu\text{m}^2$  (Np) ont été recherchés (Tableau 2).

	<b>D/ep</b>	<b>Iv (%)</b>	<b>Np/100 <math>\mu\text{m}^2</math></b>
<b>Vaisseaux de printemps</b>	56±13	96	31±10
<b>Vaisseaux d'été</b>	6,5±3,5	69	30±6
<b>Parenchyme</b>	5,5±2,7	63	18±5
<b>Fibre trachéide</b>	7,2±2,2	72	13±2
<b>Fibre libriforme</b>	5,3±2,7	62.5	14±3
<b>Rayons médullaires</b>	12,1±3, 5	83	30±13

Tableau 2 : Caractéristiques des tissus de chêne qui participent à sa porosité. Valeur moyenne pour *Q. petraea* et *Q. robur* (Vivas, 2014).



Il a été observé que les vaisseaux de printemps et les rayons médullaires ont une porosité élevée (valeurs de  $D/ep$  élevées). La valeur de  $Np/100 \mu m^2$  montre une distribution importante des éléments de connexion (perforations et ponctuations) sur la paroi des vaisseaux conducteurs.

Cependant aucune différence significative entre *Q. petraea* et *Q. robur* n'a été observée. Vivas a été conclu que les vaisseaux du bois de printemps représentent la macroporosité, approximativement 15 % de la porosité totale. La microporosité (85 % de la porosité totale) est constitué par tout autre élément anatomique du bois.

Ces résultats montrent l'importance de l'inter-connectivité dans la structure du chêne. L'étude de Feuillat *et al* (1993) a estimé que les ponctuations jouent un rôle actif en permettant de connecter tous les volumes poreux représentés par les cavités cellulaires des différents tissus. C'est grâce à ces structures que le chêne peut être perméable (Vivas, 2014).

Vivas *et al* (2003) ont recherché la relation entre le type de grain et la perméabilité du chêne en effectuant une étude comparative. Auparavant, beaucoup d'utilisateurs de barriques considéraient que le bois de type grain grossier avait une meilleure perméabilité au gaz que le bois de grain fin. Dans cette étude le contraire est démontré: le bois de grain fin serait plus perméable au gaz que le bois à grain grossier. Durant 100 heures de mesure, la vitesse du transfert de l'air comprimé au travers du bois grain fin est 2 à 10 fois plus importante que celle observée pour le bois de grain grossier. Ceci peut être expliqué par l'anatomie du chêne : dans un même volume du bois, le bois de grain fin contient plus de vaisseaux de printemps qu'un bois de grain grossier, le rendant ainsi plus perméable.

Néanmoins, cette étude est réalisée avec du chêne sec sans contact avec la phase liquide, ce qui n'est pas représentatif des conditions réelles pendant l'élevage. La perméabilité du chêne au gaz peut changer en fonction de l'imprégnation du liquide. De nouvelles recherches sont nécessaires pour montrer l'influence de l'imprégnation sur le transfert du gaz.

## **1.3. COMPOSES DU BOIS DE CHENE ET CINETIQUE D'EXTRACTION**

### **1.3.1. Molécules extractibles du bois de chêne.**

Lors du vieillissement en barrique des composés chimiques provenant du bois se solubilisent dans le vin. Le type de molécule et sa quantité se varie en fonction de l'espèce du chêne et la chauffe (Canas *et al*, 2008). Deux grandes familles de composés consommateurs d'oxygène sont extraites : les composés non tanniques tels que les aldéhydes, les acides phénols, et les composés tanniques, les tannins hydrosolubles et condensés (Monties, 1987).

Ces molécules étant oxydables, elles ont une influence directe sur les fluctuations de la concentration d'oxygène dissous dans le vin (Vivas et Glories, 1996). Plusieurs études ont été monté qu'il existe une relation entre la capacité d'antioxydant du vin / du vinaigre et son profile chimie (Verzelloni *et al*, 2007, Alonso *et al*, 2004, Jordão *et al*, 2012).

#### **1.3.1.1. Les consommateurs d'oxygène non-tanniques du bois de chêne**

Les composés non tanniques ont un faible poids moléculaire et participent à la fois aux caractéristiques odorantes et gustatives du vin, par exemple des acides phénols, des aldéhydes et des lignanes. Ces dernières sont dégradées lors de la fabrication des barriques, et deviennent partiellement solubles (Sarni, 1990 a et b). Certains acides phénoliques, comme l'acide gallique, ont également une forte activité anti-oxydante. Alañon *et al* en 2011 ont mesuré l'activité anti-oxydante des acides phénols, les molécules les plus anti-oxydantes parmi les composés testés sont l'acide gallique et l'acide coumarique.

#### **1.3.1.2. Les consommateurs d'oxygène tanniques**

Les composants tanniques contiennent des tannins hydrolysables les castalagines ou les vescalagines. Ils ont la capacité d'être hydrolysés et de libérer soit de l'acide gallique pour les gallotanins, soit de l'acide ellagique pour les ellagitanins (Quideau *et al*, 2010). Les ellagitanins représentent une importante part des composés extractibles du cœur du bois, ils peuvent y être retrouvés à des concentrations comprises entre 4 et plus de 120 mg.g<sup>-1</sup> de bois sec (Okuda, 1993). Par contre, ces composés ne sont pas répartis de manière homogène au niveau du chêne. Ils sont plus concentrés dans les cellules parenchyme des rayons médullaires, et peu dans les fibres du bois (Masson *et al*, 1994).

Les huit ellagitanins principaux ont été identifiés et sont présentés sur la Figure 17.

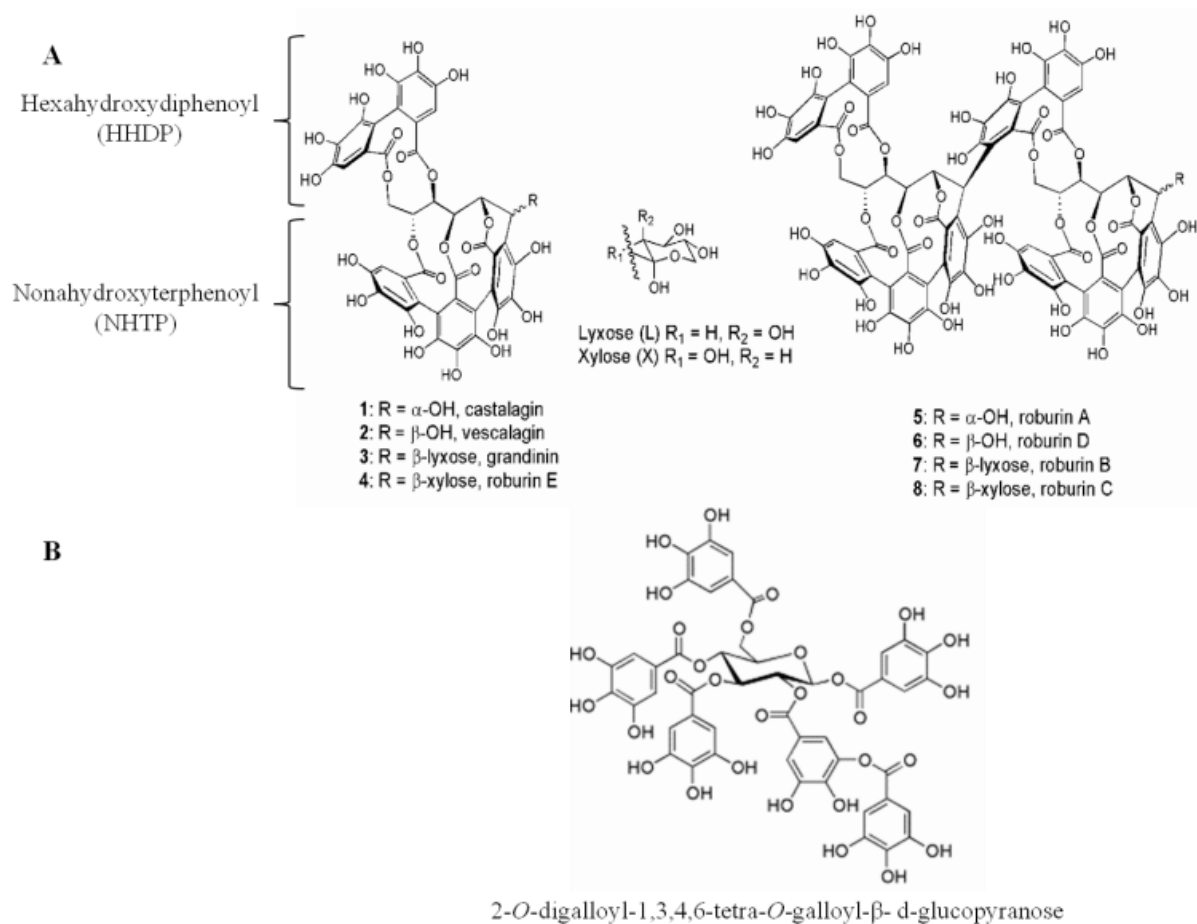


Figure 17 : Structure des ellagitanins (A) et des gallotanins (B) (cité par Michel, 2012).

Une fois dissous dans une solution acide comme le vin, les ellagitanins C-glycosidiques peuvent réagir avec des nucléophiles, tels que l'éthanol, la catéchine et l'épicatéchine, en présence de l'oxygène, pour générer des produits hybrides condensés comme des flavano-ellagitanins (Jourdes *et al*, 2011) (García-Estévez *et al*, 2015).

### 1.3.2. Cinétique d'extraction des ellagitanins

La première étude sur la cinétique d'extraction des ellagitanins durant la période de vieillissement du vin a été effectuée par Michel *et al*, 2011. L'étude a montré que l'extraction maximale des ellagitanins est atteinte en trois mois (Figure18). Avant 7 jours d'extraction, il y a peu d'ellagitanins dissous dans du vin.

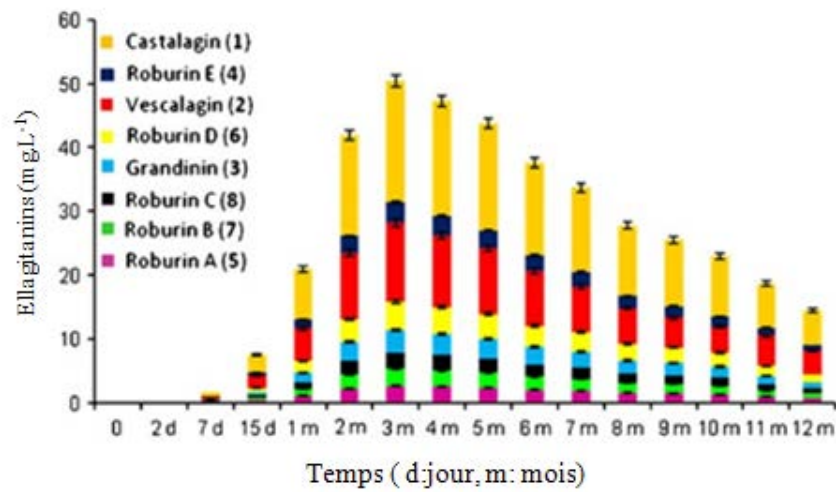


Figure 18 : Concentration en ellagitanins relargués en fonction du temps de vieillissement en barrique du vin (Michel, 2012).

Les ellagitanins dissous en plus grande quantité dans le vin sont la castalagine et la vescalagine. Ils sont des composés principaux qui vont intervenir dans la consommation d'oxygène.

## 1.4. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DU BOIS DE CHENE

Dans cette partie de bibliographie, les propriétés physico-chimiques du bois sont d'abord présentées en termes d'hygroscopicité, rétractabilité, perméabilité et diffusivité. Les lois employées pour expliquer les phénomènes de transfert sont présentées en suivant. Enfin, les études réalisées sur la thématique transfert d'oxygène au travers des barriques sont présentées en fin de chapitre.

### 1.4.1. Hygroscopicité du bois

#### 1.4.1.1. Mesure de l'humidité du bois

Le bois est un matériau hygroscopique de part sa composition en lignine et en cellulose. L'eau circule dans l'arbre vivant pour assurer son fonctionnement physiologique, son métabolisme, sa croissance et sa reproduction (Courtoisier, 1976). La teneur en eau « u », est exprimée quantitativement comme le pourcentage de la masse d'eau présente dans le bois divisée par la masse de matières sèches.

$$u = \frac{W_m - W_0}{W_0} \times 100 \quad (1.1)$$

Où  $W_m$  est la masse de bois humide,  $W_0$  la masse de bois anhydre (masse de bois séché à 103° jusqu'à obtention d'une masse constante) (Assouad, 2004).

#### 1.4.1.2. Type d'eau dans le bois

Il existe trois types d'eau dans le bois vert : l'eau de constitution, l'eau liée et l'eau libre.

- L'eau de constitution forme pour partie la structure du bois. Elle peut être libérée lors de l'hydrolyse de la cellulose par dégradation thermique du matériau.
- L'eau liée est fixée dans les parois cellulaires. Cette eau hygroscopique est adsorbée sur les fonctions hydroxyles des constituants chimiques de la paroi cellulaire : hémicellulose, cellulose, lignine (classés ici par ordre décroissant d'affinité pour l'eau) à l'aide des liaisons hydrogènes dans les chaînes des polysaccharides et de la lignine, ou à l'aide de liaison de force de VAN DER WAALS (Figure 19) (Kaumann 1983).

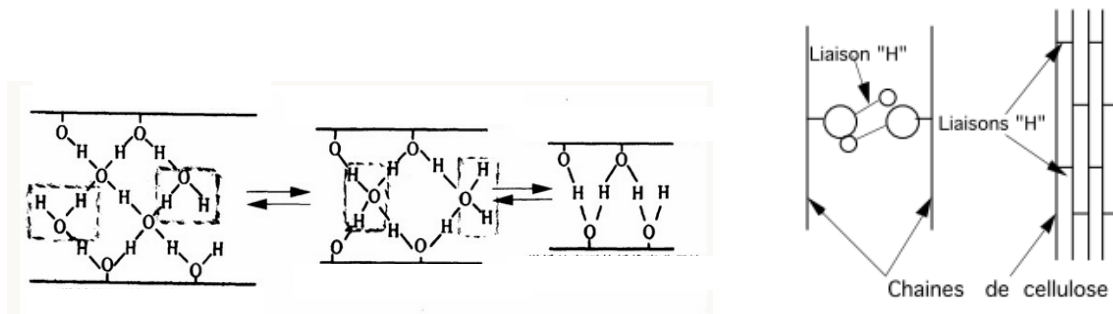


Figure 19 : Représentation schématique des liaisons hydrogènes entre les chaînes de cellulose dans la région cristalline (Chapitre 2: L'eau dans le bois. EPFL).

➤ L'eau libre est retenue dans les cavités cellulaires : les lumens des fibres ou trachéides et les vaisseaux des feuillus. Elle est maintenue par le mécanisme de condensation capillaire. Ce phénomène est régi par l'interaction entre les molécules d'un liquide et d'une surface solide, à condition que cette dernière soit mouillée par le liquide (Wheeler et Thomas, 1981).

#### 1.4.1.3. Point de saturation des fibres (PSF)

Le point de saturation des fibres définit la limite supérieure du domaine hygroscopique. Il est atteint quand les parois cellulaires sont saturées en eau liée tandis que les lumens sont encore vides. A 20°C, le PSF correspond à une humidité d'environ 30 % (Polge et Keller, 1973). En dessous de ce point, le bois peut avoir des variations dimensionnelles à cause du comportement du retrait.

La figure 20 représente les types de liaisons de l'eau sur les sites de sorption des parois.

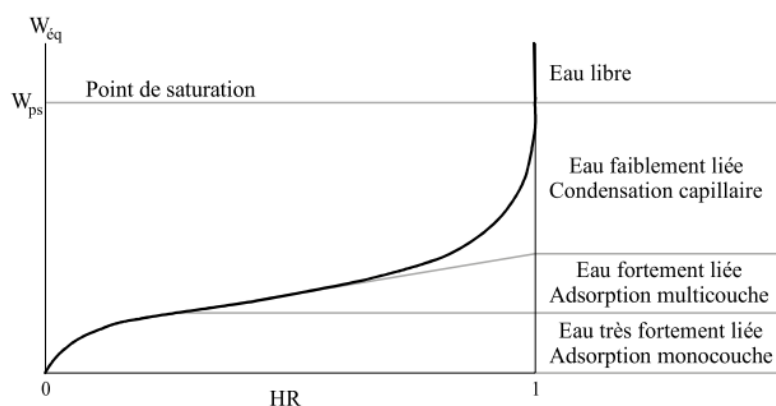


Figure 20 : Modes de liaisons de l'eau (Jomma et Bruneau, 1997, cité par Assouad).

Pour évaporer l'eau libre, il suffit de fournir la chaleur latente d'évaporation. Pour l'eau liée, il faut fournir une énergie additionnelle appelée énergie de sorption afin de rompre ses liaisons avec la substance du bois (Wheeler et Thomas, 1981).

### 1.4.2. Rétractabilité et gonflement du bois

La rétractabilité du bois se manifeste en dessous du PSF lorsque l'eau s'évacue des parois cellulaires (Figure 21) (Courtoisier, 1976). Dans le cas d'une barrique neuve, l'état de sa teneur en eau est d'environ 12 %, ce qui est en dessous du PSF. Durant 12 à 18 mois d'élevage, le vin pénètre dans la paroi de la barrique au cours du temps, les premières couches internes de la barrique sont saturées en vin, on observe un léger gonflement plus épais qu'à l'état initial. Ceci peut générer un stress mécanique dans la barrique. La rétractabilité longitudinale est inférieure que celle de radiale et tangentielle (Mazet et Nepveu, 1991).

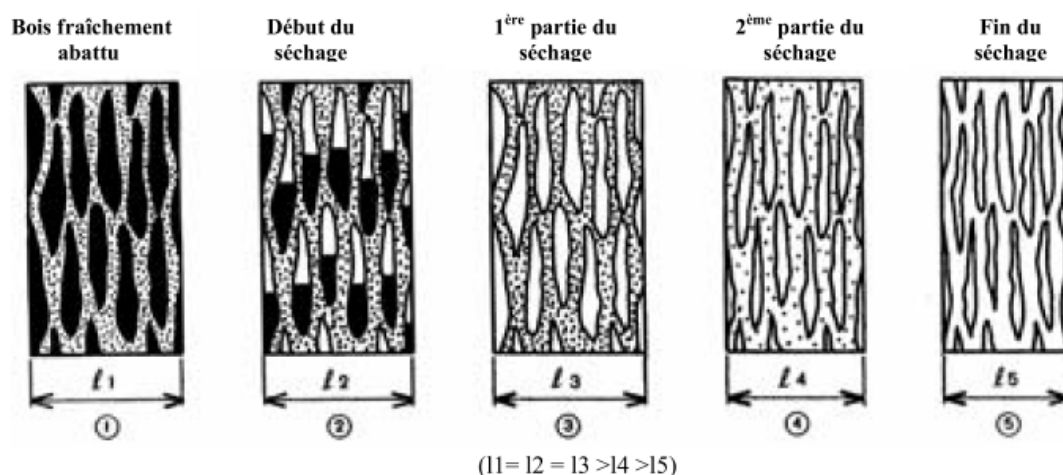


Figure 21 : Etat de l'eau lors du séchage du bois (Joly et More-Chevalier, 1980).

Puisque les rayons ligneux retiennent la majeure partie de l'eau micro capillaire à l'état métastable dans leur structure poreuse, ils sont très sensibles au changement d'humidité du bois. Leur état détermine la résistance mécanique du bois. Le risque de collapse du chêne se produit dans ces tissus (Assouad, 2004).

### 1.4.3. Perméabilité et diffusivité du bois

D'après Siau (1984), la migration des molécules dans le bois peut être classée selon deux mécanismes : (a) l'écoulement des fluides au travers du vide interconnecté dans le bois sous un gradient de pression et (b) la diffusion qui peut s'effectuer soit sous forme de vapeur d'eau soit sous forme d'eau liée. Ces mécanismes sont à relier avec la perméabilité du bois (Hansmann *et al.*, 2002, Levèvre, 2006, Boulin, 2008).

**La perméabilité** est la propriété d'un corps ou d'un milieu poreux à se laisser pénétrer et traverser par un fluide sous l'effet d'un gradient de pression (Perré, 1987). Elle est décrite par la loi de Darcy. Pour qu'un solide soit perméable il doit être poreux, mais tous les solides

poreux ne sont pas perméables car la perméabilité est possible grâce aux pores interconnectés (Perré, 1987). Dans le cas du bois de chêne, il s'agit des éléments ultra-structuraux.

Le mécanisme de diffusion est relié à la diffusivité du bois de chêne; facteur important pour la migration de l'humidité dans le bois (Feuillat, 1996).

**La diffusivité** est la propriété d'un corps qui permet de caractériser l'aptitude de la migration des molécules sous l'influence d'un gradient de concentration (Comstock, 1963, Siau, 1984). La diffusivité massique dans le domaine hygroscopique du bois est l'une des propriétés de transfert qui caractérise la migration de l'eau liée. Bien que la diffusivité fasse partie des paramètres physiques auxquels les scientifiques s'intéressent depuis des décennies, la diffusivité massique reste malheureusement toujours défavorisée par des difficultés inhérentes à sa détermination (Siau, 1984). La diffusivité est décrite par la loi de Fick.

#### 1.4.4. Adaptation des lois de transfert à la matrice bois.

##### 1.4.4.1. Loi de Darcy

La loi de Darcy permet de relier le débit au gradient de pression appliqué au fluide grâce à la perméabilité. Elle est définie pour des conditions d'écoulement laminaire dans un milieu isotope et continu. Elle s'exprime de la manière suivante (Darcy, 1856) :

$$q = \frac{Q}{S} = -\frac{k}{\mu_{gaz}} \frac{dp}{dx} \quad (1.2)$$

Avec  $q$  flux volumique [ $m \cdot s^{-1}$ ]

$Q$  débit volumique [ $m^3 \cdot s^{-1}$ ]

$S$  surface traversée par le fluide [ $m^2$ ]

$k$  perméabilité apparente [ $m^2$  ou Darcy =  $0.97 \cdot 10^{-12} m^2$ ]

$\mu_{gaz}$  viscosité dynamique du fluide [Pa.s]

$dp$  différence de pression selon la direction  $x$  [Pa]

$dx$  épaisseur de l'échantillon [m]

La perméabilité s'exprime de la façon suivante :

$$k = \frac{Q \mu_{gaz}}{S} \left( \frac{dp}{dx} \right)^{-1} \quad (1.3)$$



#### 1.4.4.2. Loi de Fick

La diffusion devrait être prise en compte car elle se produit simultanément avec les écoulements. D'après Mbonimpa et Aubertin (2003), dans un domaine hygroscopique, si la matière est peu perméable, la diffusion devient dominante à la perméation.

Le phénomène de diffusion est décrit par la loi de Fick :

$$q = -D_c \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1.4)$$

Où  $q$  est la densité de flux massique [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ],  $D_c$  est la diffusivité massique [ $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ],  $c$  représente la concentration [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ] et  $x$  est la distance de diffusion [m].

Le signe moins (-) indique que le transport se fait des fortes aux faibles concentrations : le flux induit tend à ramener le milieu à l'équilibre.

Pour le transfert de matière dans du bois de chêne, et dans de nombreuses applications impliquant des gaz au travers de matériaux méso-poreux (tailles de pores entre 2 et 50 nm), la diffusion de Knudsen est le mécanisme de transfert prédominant. Cette diffusion de Knudsen est le résultat de collisions de molécules de gaz avec les parois des pores, plutôt que de collisions intramoléculaires (mouvement brownien), de sorte que l'effet de la rugosité de la paroi doit être étudié.

Ainsi, en fonction de la taille des pores, différents mécanismes vont dominer le transfert. Le tamisage moléculaire est un processus actif qui sera prédominant pour les plus petits pores (pores de diamètre similaire aux molécules de diffusion). La diffusion de surface va dominer pour les plus grands pores où le nombre de Knudsen (ratio de libre parcours moyen des pores de diamètre) est encore plus grand que l'unité.

Le coefficient de diffusion de Knudsen peut être exprimé pour un capillaire long et droit, à faible pression par l'équation 1.5:

$$D_k = \frac{d_p}{3} v = \frac{d_p}{3} \sqrt{\frac{8 RT}{\pi M}} \quad (1.5)$$

$D_k$  : Coefficient de diffusion de Knudsen ( $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ )

$d_p$  : diamètre du pore (mm)

$M$  : masse molaire (g)

$R$  : constante des gaz parfaits ( $8,3144621 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

T : température (K)

$\nu$  : viscosité du gaz ( $\text{m}^2/\text{s}$ )

Ces lois mathématiques pourraient expliquer la diffusion de gaz et de liquides à travers le bois de chêne car les ouvertures des vaisseaux, parenchymes, fibres, ponctuations et perforations ont des tailles comprises entre 6 et 300 nm. Cependant, le diamètre de la taille des pores est complexe à évaluer et l'utilisation des modèles est difficile à réaliser notamment en raison de la large hétérogénéité du matériau. Comme nous l'avons noté dans la première partie, des études statistiques sur chaque type de chêne de différentes provenances, sur des sols variés et sur plusieurs années sont nécessaires pour connaître les caractères anatomiques de ce matériau.

#### **1.4.4.3. Loi de Hagen-Poiseuille**

L'écoulement de Poiseuille, également connu comme la loi de Hagen-Poiseuille est une loi qui considère la perte de charge d'un fluide incompressible et newtonien en écoulement laminaire qui s'écoule à travers un pore de section constante et cylindrique. Les hypothèses de l'équation sont que la taille des particules est sensiblement plus petite que le diamètre du pore. Ce modèle ne peut pas être utilisé dans le cas du transfert dans du bois de chêne parce que la section n'est pas régulière et les interconnexions nombreuses.

Toutefois, la complexité du matériau chêne nécessite des considérations supplémentaires.

#### **1.4.4.4. Modèle DGM**

Compte tenu de la géométrie, un facteur de « milieux poreux » pourrait être utilisé. Deux modèles existent pour la diffusion en phase gazeuse et l'advection dans les milieux poreux : le modèle advection-dispersion (ADM) et le modèle Dusty-gaz (DGM).

Le modèle ADM, le plus largement utilisé, est basé sur une advection linéaire calculée par la loi de Darcy et par la loi de Fick corrigée par la diffusion de Knudsen. Ce taux de diffusion est souvent inclus en introduisant le facteur de Klinkenberg important pour des milieux de faible perméabilité aux gaz. Pour le milieu poreux, un coefficient de saturation et de tortuosité est introduit. Ces coefficients sont déterminés empiriquement et il manque des données sur la structure du chêne. Ce modèle est donc pour le moment difficilement applicable pour notre étude.

Le modèle DGM a été formulé par Evans et Mason (1961-1967) pour décrire le transport en phase gazeuse dans les milieux poreux. Ce modèle applique la théorie de la cinétique des gaz aux milieux poreux considérés. Cela inclue l'effet du milieu poreux sur la diffusion de chaque

composé. Toutefois, dans ces modèles, la caractérisation de la structure et la perméabilité de chaque phase doivent être réalisées par une approche expérimentale; ce qui complexifie son emploi.

Il existe de nombreuses expériences macroscopiques disponibles qui évaluent la diffusivité à partir de mesures de taux d'absorption et de taux de perméation. Ce modèle semble cohérent mais les résultats expérimentaux concernant les coefficients de diffusion sont très variables et dépendent nettement du protocole utilisé. Nous ne pouvons pas les utiliser dans des cas trop spécifiques et hétérogènes tels que le bois de chêne.

#### **1.4.4.5. Coefficient de diffusion de l'eau liée**

Agoua *et al* (2001) ont proposé une méthode fiable et précise de mesure du coefficient de diffusion de l'eau liée dans le bois en régime transitoire. Le dispositif expérimental est constitué de deux enceintes climatiques régulées à la même température, mais à des valeurs différentes d'humidité relative. Ces simulations ont permis de définir une méthode efficace et assez simple. L'erreur commise sur la valeur du coefficient de diffusion est de 10 %, alors que certaines méthodes couramment employées peuvent donner jusqu'à 35 % d'erreur. La méthode préconisée consiste à déterminer le coefficient de diffusion avec un modèle analytique à une dimension et une seule variable (la teneur en eau) qui prend en considération la résistance au transfert de masse à l'interface. Le coefficient de diffusion est alors exprimé par l'équation 1.6

$$D = \frac{e^2}{t_{0,5}} \times \frac{\ln(16/\pi^2)}{\pi^2} \approx 0.049 \frac{e^2}{t_{0,5}} \quad (1.6)$$

Où D est le coefficient de diffusion, e est l'épaisseur de l'échantillon et  $t_{0,5}$  est le temps de demi-adsorption ou demi-montée. Ceci permet de quantifier exactement l'effet de perturbations impossibles à éviter lors des expériences: couplage entre transfert de chaleur et transfert de masse, résistance au transfert de masse à l'interface, effet des surfaces isolées pour le transfert de masse mais pas pour le transfert de chaleur. Ces simulations ont permis de tester la pertinence des méthodes d'identification généralement proposées pour évaluer le coefficient de diffusion. Avec ce modèle, les auteurs ont trouvé l'effet de la direction : longitudinale >> radiale > tangentielle et que le pin est plus diffusif que le hêtre. Des études portant sur le transfert d'oxygène au travers des bois de chêne seraient intéressants à mener.

#### **1.4.5. Etat de l'art sur les phénomènes de transfert dans le bois.**

Dans le cas du transfert de matière au travers du chêne, les chercheurs se concentrent principalement sur deux phénomènes. Le premier axe de recherche porte sur le phénomène de

'la part des anges'. Le second axe concerne le flux entrant, l'apport d'oxygène de la barrique pendant l'élevage.

Feuillat considèrent que la diffusion de gaz (oxygène), la vapeur d'eau dans les vides cellulaires et la migration de l'eau liée dans les parois cellulaires interviennent de façon couplée à l'échelle microscopique (Feuillat, 1996, Kouchade, 2004). Cependant, les études sur le transfert d'oxygène au travers du chêne réalisées se focalisent souvent sur ces deux axes séparément tandis qu'une combinaison complexe se produit lors de l'élevage (Vivas *et al*, 2003, Nevares et del Alamo-Sanza, 2014, Nevares *et al*, 2014).

Outre l'interaction entre l'imprégnation du vin dans le bois et le transfert d'oxygène au travers la barrique, un autre paramètre a été étudié par les chercheurs. Moutounet *et al*, (1998) ont observé et mesuré la dépression formée à l'intérieur d'une barrique durant le premier mois d'élevage et ont constaté que des valeurs pouvaient atteindre 100 à 120 hPa au cours des 15 premiers jours en cas d'utilisation d'une bonde étanche. Cette dépression est créée par l'absorption du vin par le bois; ce qui aura un impact sur la dissolution d'oxygène contenu dans le bois et éventuellement sur le transfert d'oxygène.

Les phénomènes se déroulent en même temps, les paramètres tels que la cinétique de la dissolution d'oxygène et celle de l'imprégnation du vin et la dépression sont ainsi interdépendants.

#### **1.4.5.1. Etudes effectuées sur le flux sortant - la part des anges.**

Ribéreau-Gayon, (1933) a estimé que la combinaison d'une faible humidité et de températures élevées et de ventilation dans le chai peut conduire à une perte de vin qui peut atteindre 9 % en un an. Peterson a également observé une perte de 10 % du vin dans des barriques hermétiquement fermées pendant deux ans (Peterson, 1976).

##### ***1.4.5.1.a. Etude sur la migration de l'humidité dans du bois de chêne***

Feuillat (1996) a réalisé une série d'expériences sur 66 pièces de chêne de 9 mm d'épaisseur à  $15 \pm 1^\circ\text{C}$ , à une humidité relative de  $90 \pm 3,5 \%$ . Les pièces de chêne ont été en contact d'un côté avec du vin, et de l'autre avec de l'air. Il a montré que le volume de perte de vin est à la fois dû à l'évaporation et à l'imprégnation. Trois étapes distinctes ont été observées. Dans un premier temps, durant les 40 premiers jours, l'imprégnation du vin est rapide (phase initiale), puis sa vitesse diminue jusqu'au 140<sup>ème</sup> jour (phase transitoire). La vitesse de l'imprégnation se stabilise durant les 60 derniers jours (phase permanente). Durant la phase initiale (0 - 40 jours) la vitesse de progression de l'imprégnation est une fonction linéaire de la racine carrée du

temps (Figure 22). La fin de la phase permanente coïncide avec la saturation totale de la zone d'imprégnation, nommée « le domaine de l'eau libre » sur la Figure 23 (Feuillat, Perrin, Keller, 1994, Feuillat, 1996).

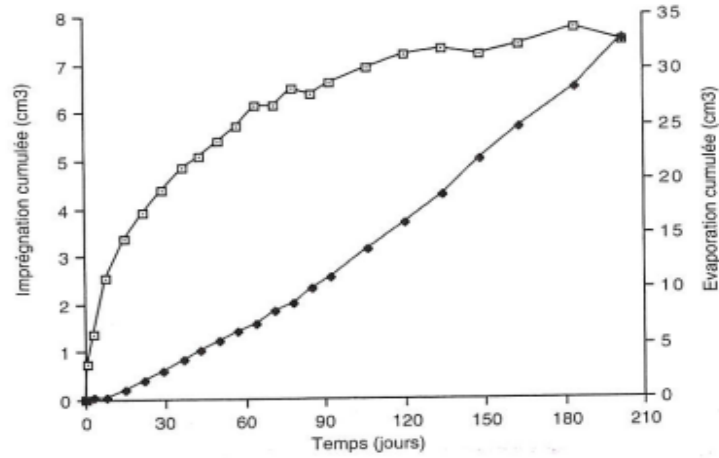


Figure 22 : Cinétiques des pertes cumulées par imprégnation et par évaporation pour le bois de chêne (moyenne établies sur 66 échantillons) (Feuillat, 1996).

L'évaporation débute après l'imprégnation car les molécules d'eau ont besoin de temps pour migrer au travers du bois. La vitesse d'évaporation est linéaire et n'est influencée que par les paramètres environnementaux (Figure 22). Le système est à l'équilibre dès que le flux d'imprégnation est équivalent au flux d'évaporation.

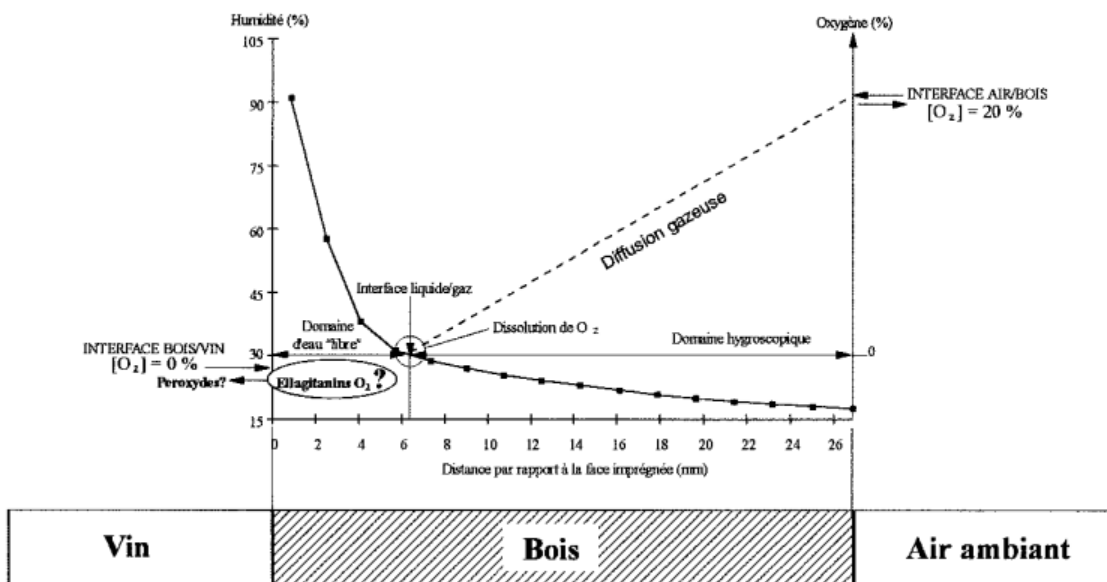


Figure 23 : Profil d'humidité d'une douelle à l'état permanent et d'un gradient de concentration hypothétique entre l'air et le vin.

L'auteur en a estimé que l'interface liquide/gaz s'arrête à 6 à 7 mm de la surface interne de la douelle, le reste de l'épaisseur est un milieu poreux insaturé en liquide. Il a, en outre, supposé que l'oxygène présent dans le bois sera dissous dans le vin et que l'oxygène présente un gradient dans le bois allant de l'extérieur de la douelle jusqu'à l'interface bois/vin. Ces résultats doivent être vérifiés par d'autres expériences. La désorption d'oxygène du bois doit être ainsi mise en relation avec cette imprégnation.

#### **1.4.5.1.b. Etude sur l'influence de la structure du bois sur sa perméabilité longitudinale.**

La perméabilité longitudinale dans les tissus du chêne a également été évaluée par Hakkou (2010). Les résultats montrent que la profondeur d'imprégnation du liquide dépend de la structure anatomique du chêne. En général, l'imprégnation du bois est faible après un contact de deux mois (Hakkou, 2010). Dans ce cas la coloration (bleu W 6002, 1 g/L) ne peut pas être détectée dans la couche à plus de 2,3 millimètres de profondeur du bois de chêne. Il est observé que, dans les vaisseaux du bois de printemps, l'imprégnation est arrêtée par la présence de thylle. Par contre l'imprégnation s'est faite plus facilement dans les vaisseaux du bois d'été dont la taille d'ouverture est 10 fois plus réduite, parce que les vaisseaux du bois d'été n'en contiennent pas. Le colorant utilisé a pu pénétrer 2 mm plus loin dans cette partie du chêne (Hakkou, 2010). L'imperméabilité longitudinale est bien assurée par les thylls.

#### **1.4.5.1.c. Modèle de diffusion ajusté pour la prédiction de la perte de vin.**

de Adana *et al* (2005) ont proposé un modèle de diffusion ajusté afin de prédire la perte de vin pendant la phase stationnaire, en fonction de la porosité du chêne, de la température, de l'humidité relative et de la vitesse de l'air. La modélisation de la diffusion dans des conditions isothermes est basée sur la loi de Fick en prenant en compte plusieurs paramètres tels que les différents taux d'humidité.

$$\frac{\partial MC}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial MC}{\partial x} \right) \quad (1.7)$$

Les conditions aux limites de Dirichlet et Robbins sont exprimées comme ceci :

$$\begin{aligned} x = x_0 \quad MC &= MC_0 \\ x = x_s \quad \frac{\partial MC}{\partial x} &= \frac{S}{D} (MC_e - MC_s) \end{aligned} \quad (1.8)$$

Où MC est le taux d'humidité (%), MC<sub>0</sub> le taux d'humidité initiale (%), MC<sub>e</sub>: représente l'équilibre des taux d'humidité (%) et MC<sub>s</sub> la teneur en humidité de surface (%).

Les coefficients de transfert sont déterminés à partir de résultats expérimentaux donnés dans la littérature. Ensuite, les valeurs sont introduites dans l'équation suivante afin de prédire la perte du vin.

$$\frac{m}{A} = 2C_o \left( \frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2} \quad (1.9)$$

$$\frac{m}{A} = \left( \frac{C_e - C_o}{h} \right) \left[ e^{h^2 Dt} \operatorname{erfc}(h\sqrt{Dt}) - 1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}} h\sqrt{Dt} \right]$$

Où D représente le coefficient de diffusion ( $m^2.s^{-1}$ ), t est le temps (s), x est la distance (m), A est la surface ( $m^2$ ), m le flux massique ( $Kg.s^{-1}$ ) et le h : relation entre A/D (s).

Il a été conclu que la phase stationnaire de transfert de masse dans une barrique peut être modélisée en utilisant ce modèle dont la coefficient de diffusion d'intérieur est  $1,05. 10^{-11} m^2.s^{-1}$ , celle d'extérieur à  $1,33.10^{-11} m^2.s^{-1}$ . La précision est inférieure à 0,2 %, en condition d'humidité et température donnée. Ce modèle pouvait estimer la perte de vin proche de  $3 L.an^{-1}$  pour plusieurs conditions de fonctionnement; valeurs classiquement observées dans un chai traditionnel. Le flux sortant (évaporation) est considéré en état permanent.

Cependant, dans cette étude, la densité et le grain du bois ne sont pas référencés et considérés; ce qui paraît surprenant car la densité de ces différents bois n'est pas identique.

En outre, la perméabilité à l'air diminue lorsque la concentration d'eau à l'intérieur de la matière poreuse augmente (Feuillat, 1996, Vivas *et al*, 2003). Cela pourrait signifier que le transfert d'oxygène est réalisé par le contact du gaz et du liquide à l'intérieur du matériau poreux.

#### **1.4.5.2. Etudes effectuées sur le flux entrant, le transfert du gaz dans du chêne.**

##### ***1.4.5.2.a. Premières études et hypothèses émises.***

La première étude est entreprise par Ribéreau-Gayon en 1933. Cette expérience a été effectuée durant 6 mois et l'auteur a estimé que pour une barrique neuve et hermétiquement fermée, la vitesse de transfert d'oxygène est comprise entre 15 et 20  $mg.L^{-1}.an^{-1}$ . Il a également suggéré que la pénétration d'oxygène à travers le bois pourrait intervenir préférentiellement dans la partie supérieure du fût non mouillée par le vin.

D'autres chercheurs (Peterson, 1976, Singleton, 1995) ont émis des hypothèses différentes : Peterson a observé que pour 6 barriques hermétiquement fermées, une dépression est progressivement générée. Cette augmentation de la dépression est non-linéaire et sa cinétique est unique pour chaque barrique observée. Pendant cette période, il a également observé des

fuites du vin au bout des douelles, ainsi que des zones de surface extérieure de la barrique mouillées et colorées. La dépression au sein de la barrique devient plus petite quand il y a des fuites. Ceci suggère que la cinétique de la dépression au sein de la barrique est directement liée avec l'étanchéité de celle-ci. Par conséquent, Peterson a déduit que la stabilité structurelle de la barrique a un impact essentiel sur le transfert d'oxygène et a déclaré qu'un transfert d'oxygène au travers d'une barrique lui paraît impossible si elle est hermétiquement fermée car la dépression est maintenue. Ces valeurs de dépression ont atteint 250 mbar.

Singleton (1995) a également effectué des recherches sur la possibilité de transfert d'oxygène au travers d'une barrique. Les auteurs affirment que si la barrique était réellement perméable, il serait impossible de maintenir un vide à l'intérieur. D'autre part, ils suggèrent aussi que la seule voie de passage possible est la zone supérieure de la barrique où les douelles restent sèches en raison de la perte continue de vin par évaporation.

#### **1.4.5.2.b. Etude sur la perméabilité tangentielle du chêne en phase gazeuse**

Vivas *et al* (2003) ont suivi l'hypothèse de Ribéreau-Gayon et ont déterminé la perméabilité tangentielle du chêne à l'oxygène en développant un système de mesure (Figure 24).

Ce système de mesure contient deux chambres; la chambre intérieure est séparée de la chambre extérieure par un morceau de chêne fixé au centre. L'étanchéité de chaque chambre est assurée par l'emploi de graisse à vide. Lors de la mesure, la cellule intérieure est en contact avec l'équipement de mesure tandis que la chambre extérieure est en contact avec l'air ambiant. Le système fonctionne à pression atmosphérique.

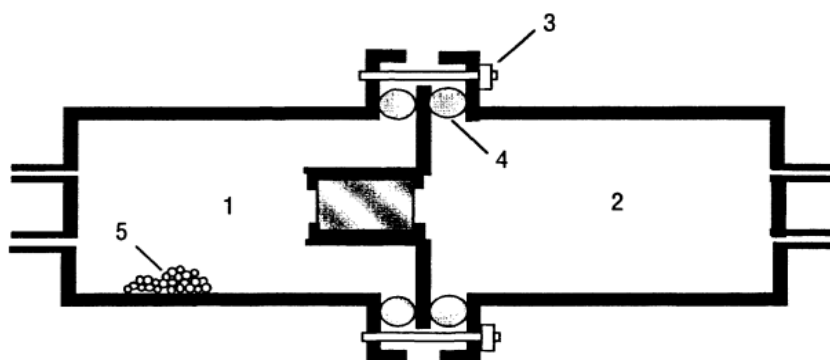


Figure 24 : Schéma de la cellule de mesure. 1. Chambre extérieure; 2. Chambre intérieure; 3. Point de serrage; 4. Joints toriques; 5. Granules en silicone. (Vivas *et al*, 2003).

Un test d'étanchéité à l'air est réalisé pour évaluer les risques de fuite de gaz avant et pendant les essais. L'épaisseur du bois de chêne est réduite (2, 4, 8, 16 mm) pour accélérer les phénomènes de transfert. Les auteurs constatent que pour les chênes de grain fin et grossier, les



taux de transfert augmentent lorsque l'épaisseur diminue. Pour les pièces de chêne composées de 2 à 16 mm d'épaisseur, le taux de transfert diminue 4 fois lorsque l'épaisseur est doublée. Néanmoins, il n'y a pas de valeurs données dans cette recherche pour une douelle pouvant atteindre 27 mm, l'épaisseur utilisée en tonnellerie.

Il est aussi observé que la teneur en eau du bois de chêne est le facteur essentiel pour le transfert d'oxygène. Pour un éprouvette du bois sec de chêne avec 2 mm d'épaisseur et pendant 4 jours de mesure, le taux de transfert est 20 à 100 fois plus élevé que dans les mêmes conditions mais avec du bois humide (stocké sous l'air humide forcé).

Dans cette expérience, le bois n'est pas en contact avec la phase liquide. Une imprégnation totale du chêne pourrait éventuellement changer le phénomène et transformer le matériau poreux en une barrière imperméable aux gaz.

#### ***1.4.5.2.c. Etude sur la microdéformation d'une barrique***

Moutounet *et al* en 1998 ont effectué une série d'expérience sur les microdéformations des douelles de fond d'une barrique, générées par la dépression. Les contraintes mécaniques ont été mesurées avec des capteurs à jauges de contrainte dont les supports des lames sont vissés dans des zones susceptibles de déformations : la flexion d'une douelle de la coque, de la pièce du fond, la compression du joint radial inter-douelle et l'effort du fond par rapport à la coque. Les capteurs de mesure permettent de relier une force à une réponse électrique. Il a été noté que la liaison fond/coque réagit beaucoup plus que les trois autres. Il a été observé que la pièce du fond est le siège d'une flexion supérieure à celle des douelles. De plus, les auteurs ont vérifié l'hypothèse que le volume effectif de la barrique peut subir des variations; celle-ci est susceptible de se contracter sous l'effet de la dépression existante dans les barriques dont le trou de bonde est fermé hermétiquement. Les déformations causées par la dépression peuvent ainsi créer des passages pour la pénétration de l'air.

#### ***1.4.5.2.d. Etude sur la perméabilité du chêne en phase liquide.***

Nevarès et del Alamo Sanza (2014) ont suivi l'hypothèse du transfert d'oxygène comme Ribéreau-Gayon et Vivas. Les auteurs ont utilisé des barriques complètes pour réaliser l'estimation du « Oxygen Transmission Rate » (OTR). Cette notion d'OTR est couramment utilisée pour l'estimation du transfert de l'oxygène au travers des bouchons de liège et permet de distinguer des obturateurs ayant une forte capacité à laisser passer l'oxygène des plus imperméables (Lequin, 2010).

Le transfert d'oxygène à travers le bois de chêne est estimé avec des fûts équipés de capteurs placés à l'intérieur de la solution modèle (solution avec de l'éthanol à 12 % v / v, à pH 3,5), cette solution est utilisée au lieu du vin afin d'éviter la consommation d'oxygène par les composés polyphénoliques du vin. Les expériences sont réalisées à température et humidité contrôlées ( $15 \pm 1$  ° C; 65-75 %) (Figure 25).

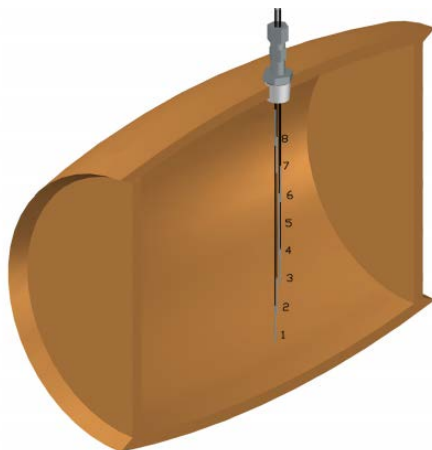


Figure 25 : Distribution des huit capteurs d'oxygène placés dans la barrique (Nevares et del Alamo-Sanza, 2014).

Un dosage de l'oxygène dissous dans la barrique pendant 200 heures a d'abord été réalisé. L'oxygène dissous est mesuré avec huit sondes optiques immergées à différentes profondeurs à l'intérieur du fût de chêne. Ces 8 sondes ont été équipées d'un capteur qui fonctionne d'après le principe de la luminescence (Presens® GmbH) avec un capteur d'oxygène PSt 6 trace (limite de détection =  $1 \mu\text{g.L}^{-1}$  de 0 à 4,2 % d'oxygène). Les auteurs ont conclu que la concentration en oxygène plus élevée se trouve au-dessous de la bonde. Ensuite, l'oxygène dissous diminue avec l'augmentation de la distance depuis le haut de la bonde. Un gradient de concentration est formé à partir du haut vers le bas après 8 jours d'étude. Au bout de 8 jours, l'oxygène dissous au sommet de la barrique a atteint  $3 \text{ mg.L}^{-1}$ . Les auteurs considèrent que cette valeur est élevée du fait du contact entre le ciel gazeux et le liquide, puisque dans l'espace de tête il peut contenir 21 % d'oxygène. La raison pour expliquer ce gradient de la concentration d'oxygène reste à discuter. Il est peut être influencé par le type de bonde utilisé qui a un impact sur l'étanchéité de la barrique.

Les auteurs ont aussi montré qu'après le premier mois de vieillissement, l'apport d'oxygène par les barriques est beaucoup plus ralenti. Plus la barrique est mouillée, moins elle fournit de l'oxygène au milieu; ceci est cohérent avec l'observation de Vivas (2003) (Figure 26). Il a été noté que 4 mois (120 jours) ont été nécessaires pour transférer 50 % de l'oxygène total reçu dans une année. D'autre part, les résultats ont montré que si on utilise des fûts pendant 2 - 4

mois pour un lot de vin et que s'ils sont réutilisés pendant 9 mois pour un deuxième lot de vin, celui-ci ne reçoit que 50 % de l'oxygène potentiel que ces fûts fourniraient en un an. Cet article est le premier à appréhender la perméabilité à l'oxygène de la barrique pendant une année complète.

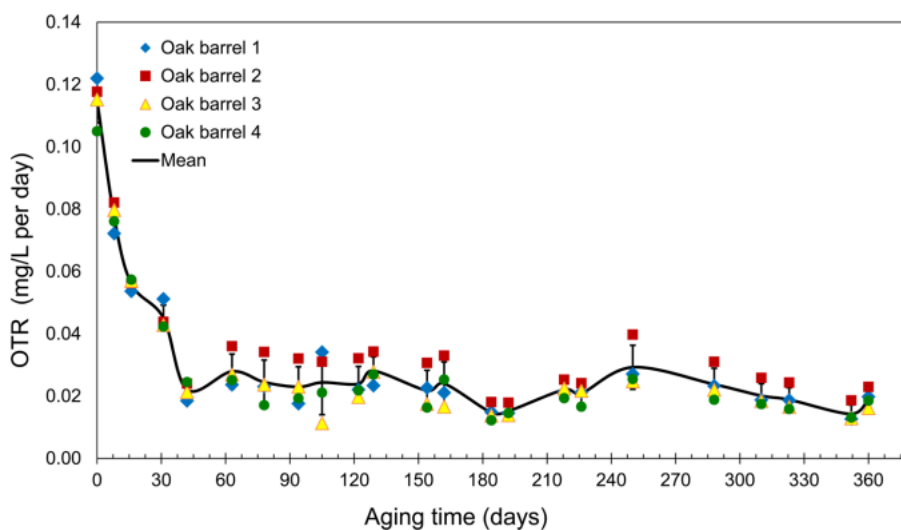


Figure 26 : Taux de transfert d'oxygène ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) dans les barriques de chêne américain de grain fin (Nevares et del Alamo-Sanza, 2014).

Ces 4 barriques de chêne américain type grain fin fournissent de l'oxygène avec des valeurs proches de  $11,6 \text{ mg.L}^{-1}.\text{an}^{-1}$ . Cette valeur peut, dans la réalité, fluctuer en raison des précipitations tartriques, de la condensation et la polymérisation de phénols, de sels et d'autres composés dans le vin qui peuvent bloquer les passages dans le bois.

Cependant, cette approche globale (barrique complète) ne peut pas discriminer les phénomènes locaux et les voies préférentielles du transfert (à l'inter-douelle, par les joints du fond et par les microdéformations des douelles). De plus, les auteurs n'ont pas considéré l'existence du phénomène de désorption de l'oxygène lors de leur test avec des barriques neuves. Ainsi, l'origine de l'oxygène dissous reste inconnue. Il est possible que l'oxygène désorbé du bois ou que l'oxygène passant au travers de l'inter-douelle passe dans l'espace de tête et que la bonde ne soit pas responsable du transfert réel. Des études approfondies méritent d'être réalisées.

A la vue de ces études, il paraît clair que le développement d'un perméamètre de laboratoire permettant de mesurer le transfert continu et les phénomènes de désorption dans des conditions réalistes (phase gaz / liquide) pourrait être une méthode très intéressante et permettrait de discriminer les phénomènes locaux.

Par la suite, les mêmes auteurs Nevares et Del Alamo-Sanza (2015) ont classé des merrains de chêne selon leur perméabilité à l'oxygène en mesurant leur taux de transfert. Les auteurs ont réalisé un appareil qui mesure le taux de transfert d'oxygène de merrains dans les mêmes conditions que celles d'une barrique. Le merrain est en contact avec une solution liquide (solution simplifiée du vin) sur une face et avec un gaz sur la face opposée à la pression atmosphérique (Figure 27).

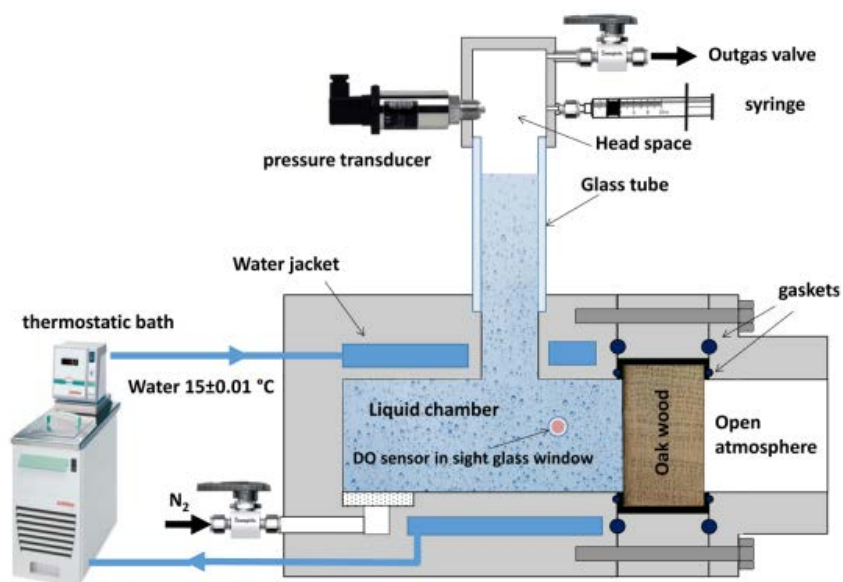


Figure 27 : Appareil de mesure des taux de transfert au travers des matériaux poreux (Nevares et del Alamo-Sanza, 2015).

Un total de 69 merrains a été classé avec des critères « bas » et « haut » de la vitesse du transfert. L'analyse de la corrélation entre le taux de transfert d'oxygène (OTR) et le grain indique que cette relation est très faible (corrélation = -0,0216,  $p = 0,8014$ ).

Avec les résultats de transfert d'oxygène obtenus avec l'équipement de laboratoire, deux barriques avec différents taux de transfert d'oxygène ont été créées et les auteurs ont prouvé que la barrique de haut OTR pourrait apporter un total de 116 mg d'oxygène ( $225 \text{ L} \times 519,02 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) en 11 jours et seulement 105 mg d'oxygène ( $225 \text{ L} \times 471 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) en 11 jours pour la barrique de faible OTR. Ces résultats indiquent que la barrique avec un haut OTR pourrait transférer seulement 10 % de plus d'oxygène au vin que celle à faible OTR (Tableau 3) et que d'autres passages peut exister pour les transferts tels que les passages à l'inter-douelle (Tableau 3). Dans le cas de la barrique avec un OTR bas, approximativement 48 mg d'oxygène ( $225 \text{ L} \times 213,31 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) passe à travers le bois en 11 jours. Ceci correspond à 46 % de l'oxygène total transmis avec 54 % du à l'inter-douelle. L'analyse détaillée de l'entrée d'oxygène à travers les douelles varie grandement d'une barrique à l'autre. Dans ce cas, les auteurs ont constaté que 56,7 mg

( $225 \text{ L} \times 251,87 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) d'oxygène passe à travers les inter-douelles des barriques de bas OTR. Cela représente près de 1,7 fois la quantité d'oxygène entrant dans la barrique de haut OTR ( $225 \text{ L} \times 146,75 \mu\text{g.L}^{-1}$ ).

	$\mu\text{g.L}^{-1}$	mg par barrique	%
<b>Barriques avec un transfert faible</b>			
total	465,18	104,7	100
bois de chêne	231,31	48	46
inter-douelles	251,87	56,7	54
<b>Barriques avec un transfert fort</b>			
total	519,02	116,8	100
bois de chêne	372,27	83,8	72
inter-douelles	146,75	33	28

Tableau 3 : Valeur cumulative d'oxygène dissous dans des barriques construites avec des douelles d'OTR haut ou bas, estimation de différentes voies d'entrée après 11 jours (Nevares et del Alamo-Sanza, 2015).

En outre, il a été observé que le processus de chauffage sur la douelle est un facteur important sur le taux de transfert. Les auteurs ont constaté que la perméabilité du chêne diminue entre 3 et 4,5 fois. Ainsi, la structure de la surface chauffée pourrait être modifiée et la libération d'oxygène pourrait être impactée. Les raisons de ce phénomène ne sont pas expliquées dans cet article mais le caractère hydrophobe ou hydrophile pourrait être discuté.

Cependant, cette approche semble être très intéressante car les auteurs proposent un appareil et un procédé qui est capable de reproduire des conditions de fonctionnement semblables à celles de la barrique. Néanmoins, la désorption du gaz n'est pas prise en compte dans cette étude et pourrait être problématique. Pendant 11 jours, l'oxygène peut être évacué du bois de chêne qui est un milieu poreux ; ce facteur doit être considéré. De plus, le passage par la bonde n'est pas pris en compte dans cette étude.

#### ***1.4.5.2.e. Etude sur la désorption de l'oxygène du chêne lorsqu'il est en contact avec du liquide.***

Feuillat (1996) considèrent que la désorption de l'oxygène devrait être prise en compte dans le bilan matière global du transfert. Toutefois, ce n'est que récemment que les chercheurs ont commencé à évaluer la quantification de désorption de l'oxygène. Pons *et al* (2014) ont estimé la désorption de l'oxygène à partir de douelles de chêne à  $16 \text{ mg.L}^{-1}$  durant 35 jours. Pour ce faire, des morceaux de chêne ont été immergés dans une solution modèle pendant 35 jours et la

désorption d'oxygène a été mesurée avec un capteur non intrusif (Presens® GmbH). Si on compare le taux de transfert d'oxygène annuel estimé par Ribéreau-Gayon (15 - 20 mL.L<sup>-1</sup>.an<sup>-1</sup>) aux valeurs de la désorption d'oxygène du chêne mesurées par Pons, on peut considérer que la désorption représente une part importante (de 30 à 100 %).

Dans l'étude de Pons *et al* (2014), trois phases sont observées pour la désorption de l'oxygène. La première phase correspond aux 5 premiers jours où la concentration en oxygène a augmenté rapidement. La phase stable apparaît entre le 6<sup>ème</sup> et 8<sup>ème</sup> jour. La concentration d'oxygène diminue à partir du 8<sup>ème</sup> jour jusqu'à la fin de la mesure avec un taux de 20 - 30 µg.L<sup>-1</sup>.jour<sup>-1</sup>. La dissolution de polyphénols du bois a perturbé la concentration en oxygène dissous et une consommation de l'oxygène s'est produite (Figure 28).

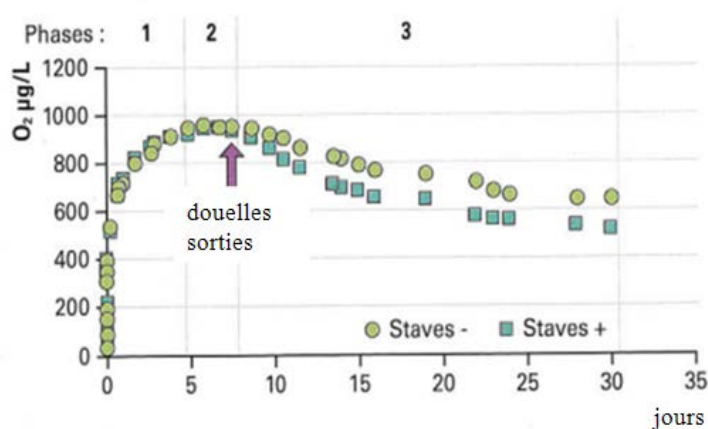


Figure 28 : Exemple de l'évolution de la concentration de l'oxygène dissous du chêne dans la solution modèle du vin, comparaison entre deux essais (Pons *et al*, 2014).

Comme mentionné précédemment, la même concurrence entre l'oxygène libéré et la consommation d'oxygène par les polyphénols existe et doit être pris en compte dans les bilans. Cette valeur pourrait être plus élevée sans la présence des consommateurs d'oxygène.

Avec les données de Pons *et al* (2014) sur la désorption de l'oxygène de chêne, les résultats de Nevares doivent être réinterprétés. Dans ce cas, la désorption est seulement considérée et non le transfert d'oxygène à travers le matériau. Ainsi, les relations entre la désorption de l'oxygène et le transfert dû à la porosité du chêne ne sont pas encore bien établies.

#### 1.4.5.3. Relation entre la perméabilité au liquide et la perméabilité au gaz

Cette relation n'est pas encore établie (Hakkou, 2010). Dans la littérature, très peu d'étude ont été effectuée sur cette relation. En 1975, l'équipe de Choong a observé que la perméabilité longitudinale du gaz est influencée par le taux d'humidité du bois. Ces auteurs considèrent

aussi que dans la direction longitudinale du bois feuillus, la perméabilité au gaz est plus importante que celle au liquide. La perméabilité tangentielle n'a pas été étudiée.

L'apport en oxygène au cours du vieillissement du vin est divers. Outre les opérations qui introduisent des quantités importantes d'oxygène dans le vin, la barrique peut fournir de l'oxygène de différentes provenances (désorption, transfert inter-douelle, passage au travers du bois, bonde et fonds).

Pour l'instant, les chercheurs ont des opinions différentes sur les phénomènes de transfert d'oxygène. De nombreuses études sont nécessaires afin de répondre à ces questions. Par exemple, le test de la désorption d'oxygène en tenant compte des caractéristiques du chêne, et le test de perméabilité à l'oxygène, en présence d'eau ou de vin. A la vue de la littérature, le transfert d'oxygène dans le sens longitudinal du bois de chêne semble limité pas la présence des thylles et dans le sens radial et tangentiel par la présence des perforations / ponctuations et de ses micropores.

Maintenant, nous pouvons considérer que le flux de liquide à travers le matériau poreux est appréhendé et que certains modèles permettent de comprendre l'influence des conditions opératoires. Pour le transfert de l'oxygène, plusieurs études prouvent que certains points faibles pourraient apporter de l'oxygène tel que la bonde ou les parties sèches des douelles. Des études récentes visent à développer une méthodologie et un appareil permettant de caractériser le bois. Le développement de capteurs non intrusifs tels que les pastilles Presens® reposant sur le principe de la luminescence a permis la venue de telles recherches. Cependant, des conditions réelles (l'imprégnation du bois) doivent être prises en compte car la structure interne du bois pourrait être complètement modifiée et les phénomènes de transfert sont complètement changés. L'outil de laboratoire à développer pour modéliser le transfert dans des conditions réelles doit permettre de mesurer l'impact du bois, des douelles sous différentes pressions et des conditions opératoires variées.

## 1.5. OBJECTIF ET HYPOTHESES DE TRAVAIL

Au regard des travaux développés dans la partie bibliographie et du contexte général du sujet de transfert d'oxygène, on peut constater:

- que peu d'études ont été effectuées sur l'apport d'oxygène durant l'élevage en barrique.
- qu'il existe un manque de travaux qui déterminent la perméabilité du bois de chêne utilisé pour fabriquer la barrique.
- que les dispositifs existants pour la caractérisation du bois sont peu satisfaisants pour mesurer la perméabilité à l'oxygène, soit en phase gazeuse, soit en phase liquide.
- qu'il y a un manque d'études sur la désorption d'oxygène du bois de chêne, non chauffé voire de différentes chauffes.
- qu'il est nécessaire de poursuivre des études sur la consommation d'oxygène par les composés du bois de chêne durant l'élevage.
- que le transfert d'oxygène au travers les douelles et des inter-douelles doit être mieux quantifié.
- qu'il est nécessaire de mieux appréhender le transfert d'oxygène pour mieux maîtriser la qualité des travaux au chai.

Compte-tenu de ces problématiques, les hypothèses suivies tout au long de ce travail sont les suivantes :

- Durant l'élevage en barrique, l'oxygène contenu dans le bois est apporté au vin dès le premier contact. La quantité et la cinétique de cette dissolution d'oxygène du bois est jusqu'à maintenant inconnue.
- Le traitement thermique du bois (le chauffage aromatique pendant la fabrication des futailles) change la porosité et l'hydrophobicité de la surface du chêne.
- La désorption de l'oxygène du bois se déroule simultanément à l'imprégnation du vin au bois.
- Le transfert d'oxygène s'effectue essentiellement à l'inter-douelle ou à l'endroit où il y a des microdéformations.
- Les polyphénols contenus dans le chêne se dissolvent au sein de la barrique et réagissent avec l'oxygène dissous dans le vin/ la solution modèle.



La figure 29 suivant récapitule les différents paramètres à prendre en compte :

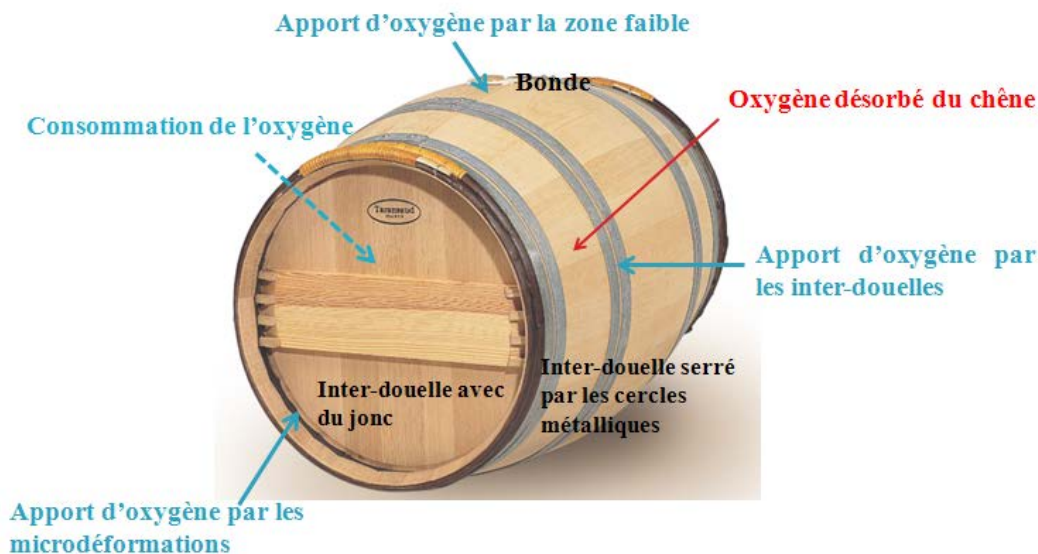


Figure 29 : Apports d'oxygène d'une barrique lors de l'élevage.

Le bilan matière sur l'oxygène à un instant  $t$  peut s'écrire :

$O_2$  transféré au travers de la douelle +  $O_2$  transféré au travers de l'inter-douelle +  $O_2$  transféré à l'interface bonde/barrique +  $O_2$  désorbé du chêne =  $O_2$  consommé par les composés extraits du bois +  $O_2$  consommé par le vin +  $O_2$  résiduel.

L'étude devra permettre de quantifier chaque terme de l'équation par la mise au point de protocoles expérimentaux précis et surs. Une fois les méthodes mises au point pour chaque terme, les cinétiques peuvent être évaluées en fonction des différents paramètres physiques et chimiques. Nous pourrons établir à partir de résultats expérimentaux la manière dont le vin pénètre dans le bois et les conséquences que cela peut amener sur la désorption d'oxygène.

Le travail présenté comportera trois parties :

- La première partie consiste à évaluer les propriétés de la surface du bois de chêne (la porosité, l'hydrophobicité et l'imprégnation du bois)
- La deuxième partie évalue la désorption de l'oxygène cédée par le bois au vin/solution modèle, ainsi la consommation de l'oxygène par les polyphénols.
- La troisième partie détermine la perméabilité du bois de chêne lorsqu'il est sec ou mouillé ainsi que les passages préférentiels du transfert dans une barrique. Les facteurs d'influence sur le transfert d'oxygène sont identifiés et évalués.

# **CHAPITRE DEUX :**

# **MATHERIELS ET METHODES**

L'identification des phénomènes de transfert de l'oxygène au travers des douelles, la quantification du phénomène de désorption de l'oxygène du chêne, l'étude des passages préférentiels dans une barrique tels que l'inter-douelle, la détermination de l'influence des conditions opératoires requièrent une approche multi-échelles et multidisciplinaires.

Les méthodes et outils utilisés et développés dans cette recherche sont variés. Ils sont employés dans le but de caractériser les différents aspects permettant de quantifier l'apport d'oxygène par une barrique. Ces méthodes permettent de déterminer les termes du bilan de l'apport d'oxygène qui peut être synthétisé de la façon suivante (Figure 30).



Figure 30 : Méthodes employées pour évaluer l'apport d'oxygène.

En ce qui concerne le volet « oxygène relargé » par le bois, des appareils de mesure tels que le Digidrop, le B.E.T., la microscopie, les rayons X et les oxymètres ont permis d'analyser respectivement le caractère hydrophobe / hydrophile du bois, la surface spécifique de la surface poreuse, la taille des pores de surface, l'imprégnation du liquide dans le bois au fil du temps et la désorption d'oxygène. Ainsi, ce travail va permettre d'apporter des connaissances nouvelles sur ce sujet et de mieux identifier la provenance de l'oxygène apporté. Concernant l'étude de « l'oxygène consommé », des réacteurs spécifiques ont été conçus avec des méthodologies propres, des analyses physico-chimiques et de chimie analytique ont dû être réalisées pour déterminer les composés polyphénoliques en présence. En parallèle, l'évaluation de la consommation est réalisée pour boucler et valider le bilan.

Pour la partie « oxygène transféré », le développement d'un outil innovant a été nécessaire; ce qui a fait intervenir des compétences de génie de procédés. Plusieurs échelles ont été considérées dans cette partie telle que l'échelle industrielle, la douelle et des parties de douelles. Les méthodologies permettant de reproduire au plus proche les conditions réelles d'exploitation ont dû être mises au point et ont fait appel à des connaissances de résistance des

matériaux, d'analyse optique et de chimie. Les transferts locaux pourront être estimés par cette approche.

Dans cette partie matériels et méthodes, nous présentons tout d'abord les techniques qui ont permis la caractérisation du chêne, puis la quantification de la désorption de l'oxygène du chêne et enfin les outils permettant de mesurer les transferts de matière dans différentes conditions opératoires.

## **2.1. TECHNIQUES EXPERIMENTALES POUR LA CARACTERISATION DU BOIS DE CHENE**

### **2.1.1. Observation de la coupe transversale du chêne par méthode microscopique**

Cette observation microscopique a été réalisée à Ecole Centrale Paris sous la direction du Pr. Perré.

La macro / micro structure de la section longitudinal radiale d'une douelle de chêne non chauffée a été observée par microscopie électronique à balayage (MEB) environnemental (Quanta 200, FEI). La MEB est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. Cette technique consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface. Le système utilisé a une tension d'accélération des électrons de 200V à 30 kV (Photo 6).



Photo 6 : Le microscope électronique environnemental ESEL FEI Quanta 200.

Les bois utilisés sont issus de chênes type grain fin et grain large de la forêt centrale de France fourni par l'entreprise Taransaud. Le bois utilisé est non chauffé. Aucune traitement n'a été réalisé sur la surface du bois, le plan ligneux observé est la section longitudinale radiale du bois. Pour réaliser les observations, le bois est taillé sous forme de cube de  $1\text{cm}^3$ . Plusieurs étapes sont nécessaires pour préparer les cubes de bois avant de les observer en microscopie. Les cubes de chêne sont dans un premier temps saturés avec de l'eau distillée. Ensuite, les cubes de bois sont taillés avec un microtome équipé d'une lame de précision (N35). Les coupes sont ensuite séchées pendant 24 à 48 heures à température ambiante, avant d'être observées au MEB.

### **2.1.2. Analyse de l'hydrophobicité et de l'énergie de surface du chêne par Digidrop**

Parmi les analyses de la surface du bois, sa sensibilité à la dégradation thermique reste un des plus importants paramètres pour l'évaluation de sa qualité. Elle est représentée par l'énergie de surface qui diminue au cours d'un traitement thermique. Cette énergie est mesurée par l'angle de contact qui indique l'équilibre entre la cohésion à l'intérieur du liquide et l'adhésion de l'interface liquide/ solide. Ceci est un paramètre caractéristique qui donne les indications du caractère du bois durant les processus de traitement, par exemple l'adsorption, l'imprégnation et l'adhésion du liquide (Mantanis, 1997).

La mesure de l'énergie de la surface chauffée du chêne est réalisée avec le Digidrop (Digidrop, Digitizer of Droplets, GBX surface science technologie, France). Le logiciel couplé pour mesurer l'angle de contact est Visiodrop++.

Pour les essais, une solution modèle est utilisée (solution contenant de l'eau distillée, de l'acide tartrique à  $5\text{ g.L}^{-1}$ , 12 % v/v éthanol, à pH 3,5). Lors de la mesure, une goutte de la solution modèle de  $5\text{ }\mu\text{L}$  est déposée sur la surface d'une douelle à l'aide d'une seringue. La hauteur de l'échantillon ainsi que la résolution des images sont ajustées en utilisant le logiciel Visiodrop++. L'acquisition des images est réalisée sur une durée de 3 min selon les paramètres préétablies au laboratoire.

Ensuite, les angles de contact de part et d'autre de la goutte sont intégrés au cours du temps (Figure 31).

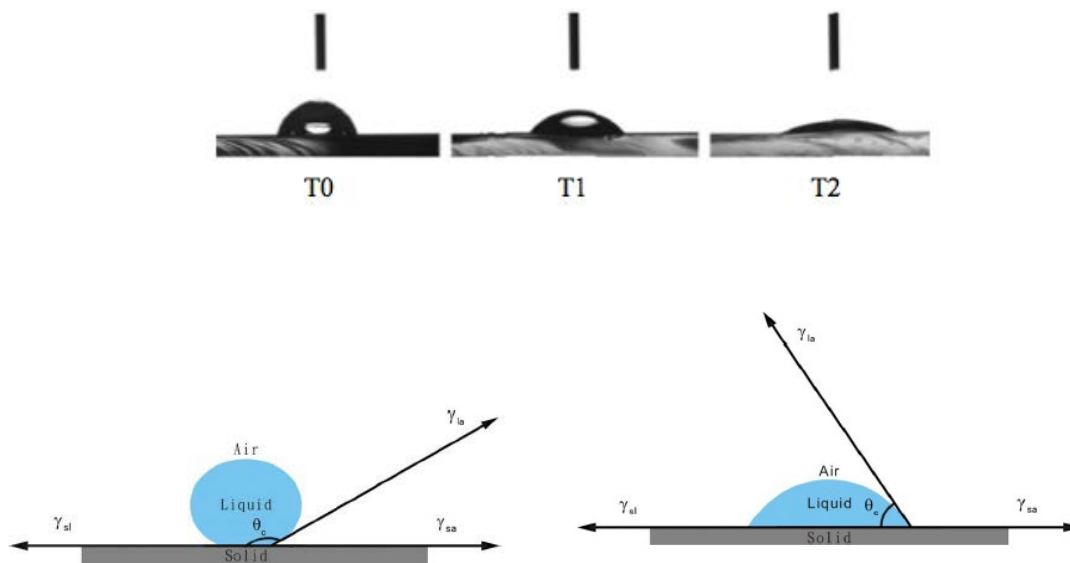


Figure 31 : Mesure de l'hydrophobicité / hydrophilicité.

Si un grand angle est observé, nous pouvons considérer que la surface est hydrophobe. Si l'angle est petit, la surface est hydrophile. Une droite représentant l'angle de contact moyen en fonction du temps est ensuite tracée. Le coefficient directeur de cette droite correspond à la mouillabilité de la surface. Ainsi, la valeur du coefficient directeur augmente lorsque la mouillabilité augmente.

Les douelles analysées sont de chêne français, de grain fin, avec différents types de chauffe : non chauffé, chauffe faible, chauffe moyenne et chauffe forte. Les douelles ont été chauffées avec un radiant électrique. Trente échantillons ont été analysés pour chaque modalité.

### 2.1.3. Analyses de la porosité du bois de chêne par B.E.T.

La surface spécifique ou surface B.E.T. (en  $m^2/g$ ) est la surface totale (accessible à la molécule d'azote) par unité de masse. La méthode B.E.T. est le protocole le plus utilisée pour caractériser les microporosités de matériaux. Le nom de cette méthode vient du nom des trois scientifiques qui ont élaboré cette méthode de mesure: Brunauer, Emmett et Teller. L'appareil utilisé est un B.E.T. Coulter™ SA 3100™ série, surface area and pore size analyzers, fabriqué à Miami, Florida, USA (Photo 7).

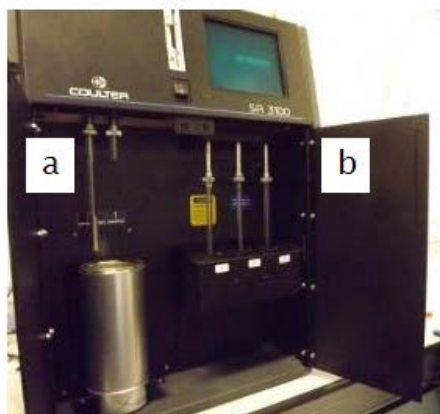


Photo 7 : B.E.T. a : les postes d'analyse. b : les postes de dégazage.

Avec cet appareil, nous pouvons obtenir :

- La surface spécifique sur la surface du chêne (surface qui est en contact avec le vin en conditions réelles), exprimée en  $m^2/g$ .
- La distribution des diamètres des pores, exprimée en nm.

La détermination des mesures est fondée sur l'adsorption de gaz à basse température. Le concept de la théorie B.E.T. est une extension de la théorie de Langmuir, qui sert à déterminer l'adsorption des matériaux de la monocouche aux multicouches. Le gaz employé dans notre expérience est l'azote.

A  $-273^{\circ}C$ , des molécules d'azote couvrent la surface entière de la matière solide. Ces molécules forment dans un premier temps une monocouche, puis des multicouches, créant ainsi un équilibre entre l'adsorption et la désorption du gaz. La surface totale de cette matière poreuse peut être calculée à partir du volume des molécules d'azote absorbées. L'expression de la surface spécifique est la suivante :

$$S = \frac{Na.V_m}{V_{mol}} \times S_m$$

$Na$  : nombre d'Avogadro [-].  $Na = 6,023 \cdot 10^{23}$

$V_{mol}$  : volume d'une mole de gaz [ $cm^3$ ]  $V_{mol} = 22414 \text{ cm}^3$

$V_m$  : volume de la première couche d'azote adsorbée [ $cm^3 \cdot g^{-1}$ ]

$S_m$  : surface d'une molécule d'azote [ $m^2$ ]  $S_m = 16,27 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$  (à 77K, température de l'azote liquide)

$S$  : surface spécifique de l'échantillon [ $m^2 \cdot g^{-1}$ ].

Les quatre échantillons analysés avec la méthode B.E.T. sont issus de chêne grain fin, de quatre types de chauffe : non chauffé, chauffe faible, chauffe moyenne et chauffe forte, les mêmes que ceux utilisés pour les analyses Digidrop.

Le protocole opératoire utilisé est décrit dans le paragraphe suivant:

Une première étape concerne la préparation de l'échantillon. Les bois utilisés sont les mêmes que ceux pour l'analyse de 2.1.2. La surface côté chauffée (sauf pour l'échantillon du bois non-chauffé) du bois est grattée avec un couteau pour obtenir de la poudre. Nous considérons que l'état de surface n'est pas altéré par cette manipulation et que la surface spécifique et le diamètre moyen des pores de surface reste inchangé.

Ces poudres de quatre chauffes sont ensuite mises à l'étuve de 100°C pendant 12 heures pour évaporer l'eau, avant de les introduire dans les tubes d'échantillons pour réaliser les étapes suivantes.



Photo 8 : Surface chauffée du bois réduite en poudre pour l'analyse B.E.T.

Les portes échantillons sont nettoyés avec de l'éthanol afin qu'ils soient très propres, sans aucune trace de gras pour obtenir un poids stable et précis. Ils sont pesés avant que les poudres y soient introduites. La masse de la poudre non-dégazée est préalablement déterminée à 0,05 g, cette détermination permet d'avoir un meilleur coefficient de corrélation des courbes. L'échantillon est introduit dans la cellule qui est ensuite fixée sur l'équipement.

Une étape de dégazage de l'échantillon est indispensable pour réaliser l'analyse de B.E.T. Le but de cette opération est de retirer les molécules de gaz et toutes les impuretés adsorbées par l'échantillon. Le dégazage est réalisé en créant le vide dans la cellule à l'aide d'une pompe. Le temps de dégazage est de 90 min, une durée suffisamment longue pour que la surface soit propre, la température durant cette étape est maintenue à 120°C.

Lorsque le dégazage est terminé, la cellule contenant la poudre est étanchée avec un bouchon et repesée, pour calculer le poids d'échantillon sec après le dégazage. La cellule est ensuite repositionnée, sans contamination de l'air ambiant, dans l'équipement pour procéder à la



mesure. Durant l'analyse, la cellule est maintenue à température  $-196^{\circ}\text{C}$  dans un bain d'azote liquide.

Ensuite, du gaz d'azote est injectée dans le porte échantillon à différentes pressions. Le volume de gaz non adsorbé par les poudres est mesuré pour chaque pression appliquée dans le porte échantillon.

Ainsi, en intégrant cette réponse basée sur l'adsorption d'azote, il est possible de déterminer la surface spécifique d'un échantillon et le diamètre moyen des pores.

#### **2.1.4. Imagerie Rayon X 2D**

Cette partie a fait l'objet de développement d'outils et de techniques analytiques et a été réalisée en collaboration avec Le Laboratoire de Génie des Procédés et Matériaux (LGPM) de l'Ecole Centrale Paris. Les méthodes rayons X et micro-tomographie sont employées pour l'étude de l'imprégnation du chêne par le vin. Un banc expérimental micro-tomographe aux rayons X (Figure 32) est réalisé au LGPM. Ce laboratoire est notamment spécialisé dans la caractérisation et les phénomènes de transfert au travers du bois.

##### **2.1.4.1. Le banc d'essai**

Le rayon X est un rayonnement électromagnétique composé de photons de 5 picomètres à 10 nanomètres. C'est un rayonnement ionisant permettant de déterminer la structure des matériaux. Un système spécifique a été développé au sein de l'Ecole Centrale de Paris permettant de caractériser le bois et de mesurer la vitesse d'imprégnation du liquide en fonction du temps. Le système contient un générateur de rayons X, un poste d'acquisition et une cabine de protection.

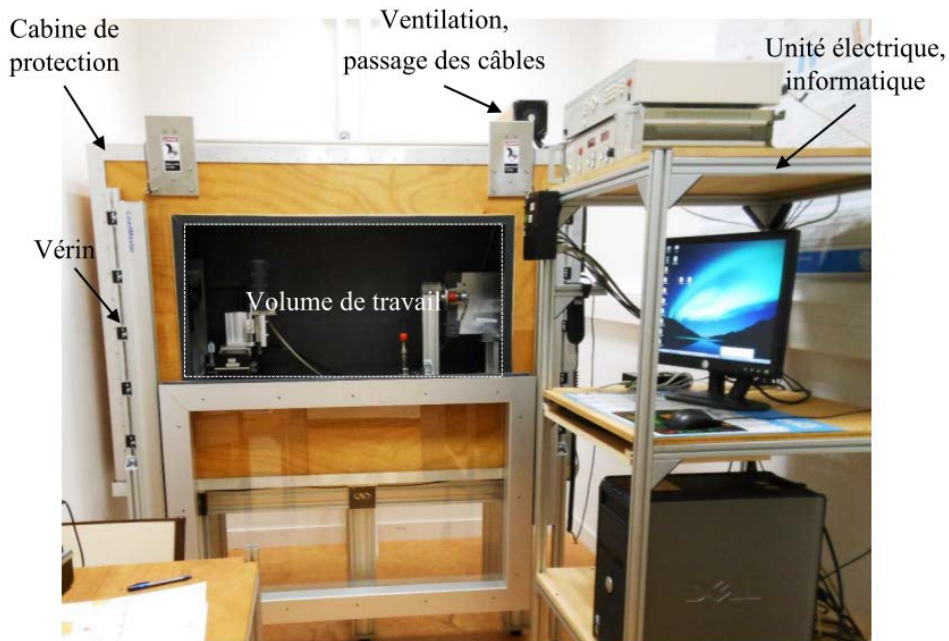


Figure 32 : Banc d'essai - Rayons X (ECP).

Le générateur de rayons X est une source Hamamatsu avec une anticathode en Tungstène. Le faisceau généré au travers de la fenêtre de sortie est conique. La technologie micro-foyer permet d'obtenir une image nette d'objets de petites dimensions à fort grossissement. Un collimateur est placé devant la source. La source est contrôlée par l'unité de contrôle située sur la partie supérieure de l'unité électrique, elle permet de contrôler la tension et le courant :

- La tension d'accélération (0 – 90 kV) va définir l'énergie des photons X produits. Plus la tension est élevée, plus l'énergie moyenne des photons est grande, et plus les photons X traverseront facilement la matière. Ainsi on utilisera une grande valeur de tension (>100 kV) lorsque l'on étudie des matériaux denses ou des épaisseurs relativement importantes.

- Le courant de filament (0 – 110  $\mu$ A) définit le nombre d'électrons qui seront produits à chaque instant. Ainsi plus le courant de filament augmente, plus le nombre d'électrons augmente et plus le nombre de photons X produits est important et plus l'image est lumineuse. Un shutter mécanique est installé sur la source, il permet de stopper les rayons X.

- La caméra convertit les photons X collectés en image numérique. Cette caméra permet l'acquisition d'images avec une résolution de 3056 x 3056 et un niveau de gris codé sur 16 bits (65536 niveaux de gris). La surface active de la caméra est constituée d'une fenêtre de dimension 36,7 x 36,7 mm. Cette caméra se pilote par le logiciel PSL depuis le PC, il permet de définir les paramètres de la caméra mais aussi ceux de l'acquisition de l'image.

Le schéma 1 montre les liens entre les différents composants du dispositif expérimental.

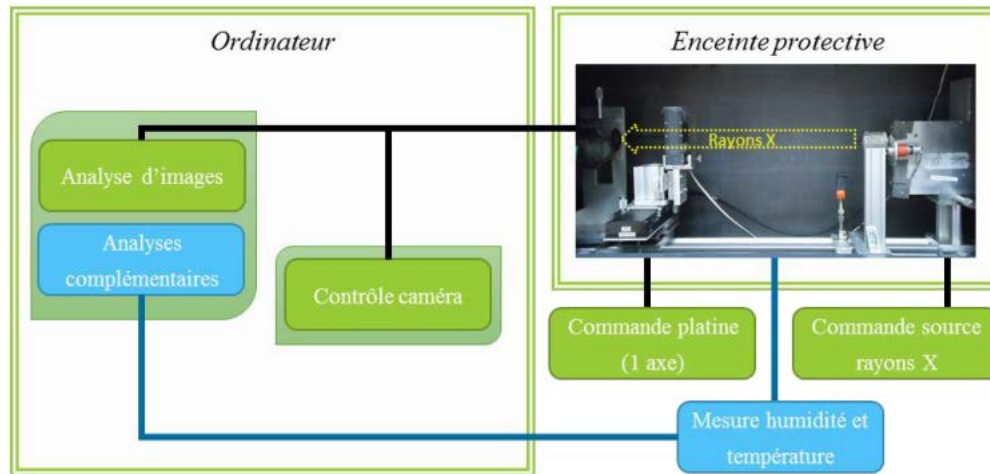


Schéma 1 : Schéma du banc d'imagerie rayons X.

L'absorption des rayons X est assurée par les parois en plomb dont l'épaisseur est de 3 mm. La porte est munie d'une vitre au plomb opaque aux rayons X mais laissant passer la lumière visible.

#### 2.1.4.2. Echantillonnage et porte échantillon.

Pour la mise en place de l'échantillon, le porte échantillon est constitué d'un support en U qui comprime l'échantillon dans le sens de sa longueur. Deux plaques transparentes viennent se visser au support pour comprimer l'échantillon dans le sens de la largeur (Photo 9) (Figure 33).



Photo 9 : Porte échantillon : joint en silicone et son moule.

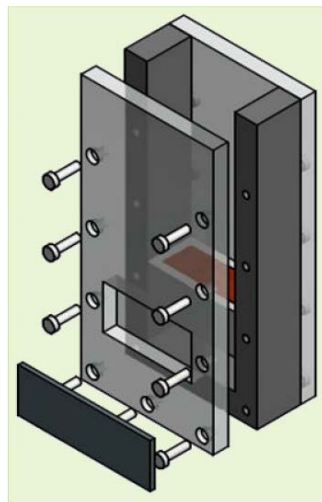


Figure 33 : Caractéristiques du porte échantillon.

Pour la mesure de l'humidité et de la température, un espace sous l'échantillon permet de placer un capteur d'humidité. Pour le passage du fil de ce capteur, un trou est fait puis bouché par de la résine époxy. Ce capteur permet de mesurer l'humidité et la température. Ces données sont nécessaires pour débiter l'analyse. Ce dispositif permet de travailler un échantillon de bois de dimension maximum 50 x 20 x 27 mm.

#### **2.1.4.3. Bois de chêne utilisé**

Le bois de chêne utilisé est de type grain large et fin, non-chauffé, identique à celui de l'étude de 2.1.1.

#### **2.1.5. Imagerie X 3D.**

Ce protocole va permettre de suivre l'évolution de la teneur en eau au cours du temps dans la matrice bois.

##### **2.1.5.1. Appareil.**

Le Microtomographe à rayons X du CRAN (Photo 10) est comparable à celui décrit précédemment. La différence principale réside dans le fait que la platine sur laquelle est placé l'échantillon permet la mise en rotation de l'échantillon via le logiciel du tomographe. La reconstitution des images prises lors de la rotation permet d'obtenir une image 3D de l'échantillon.



Photo 10 : Appareil de microtomographie aux rayons X.

L'appareil est constitué :

- d'une cabine de protection plombée (de 5 à 8 mm d'épaisseur) munie d'une porte avec une vitre plombée et des sécurités nécessaires.
- d'un étage électrique où se situe l'interrupteur général qui commande l'alimentation électrique.
- d'un PC relié à l'unité de commande du générateur, à l'imageur et aux cartes de commande des axes motorisés.
- d'un générateur de rayons X qui peut fonctionner à 130 kV et 300  $\mu$ A au maximum.
- d'un imageur de type capteur plan matriciel, il permet d'obtenir des images avec 16384 niveaux de gris (14 bits), avec une définition de 1536x1920 pixels au maximum et d'une surface de travail de 195,07 mm x 243,84 mm.
- de 5 axes motorisés, dont une platine de rotation.

Cet outil va permettre d'obtenir l'image d'un volume à un instant donné grâce un ensemble de projections sous différents angles de vue. La reconstruction sera effectuée à partir de ces résultats.

#### **2.1.5.2. Echantillonnage.**

Les morceaux de bois de chêne utilisé est le même que ceux pour 2.1.1. Deux grains différents de chêne, le grain large et le grain fin sont étudiés. Pour avoir la meilleure précision possible avec le tomographe, des échantillons cylindriques de 5 mm de diamètre et de 5 mm de hauteur ont été réalisés.

Les échantillons sont usinés à partir du chêne fourni par la tonnellerie Taransaud. Des cylindres de 5 mm de diamètre ont été tournés puis enduits de résine époxy. Une fois l'époxy séché, ils sont usinés sous forme de cylindres de 5 mm de hauteur (Figure 34). Les cylindres sont ensuite introduits dans un tube en silicone de 5 mm de diamètre, l'étanchéité étant assurée par de la graisse à vide.

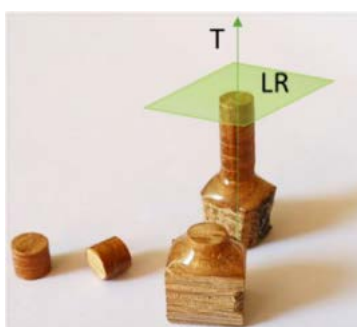


Figure 34 : Echantillonnage pour tomographie en 3D.

#### **2.1.5.3. Protocole.**

Six échantillons dont 3 grains larges notés GL, et 3 grains fins notés GF ont été analysés. Les échantillons sont maintenus dans le tomographe par de la mousse polyuréthane. Ce matériau a été retenu car il est très peu dense aux électrons et n'apparaît que faiblement sur les images. Les acquisitions se font à l'aide du logiciel X-Act, développé par RX Solutions.

Une première série d'acquisition a été faite sans le vin, elle correspond au blanc. Le jour suivant, jour J, la mise en contact avec le vin est effectuée. A J+1, une série d'acquisition est réalisée, de même à J+6.

Par la suite, un post-traitement est effectué sur les coupes tomographiques obtenues précédemment. À l'aide du logiciel ImageJ, le niveau de gris des images est calibré par rapport au tube en silicone. Cela permet de comparer les images entre elles. Le logiciel libre, Icy, qui

s'apparente à ImageJ est utilisé pour obtenir des aperçus 3D des échantillons. Ce logiciel permet de reconstruire une image 3D à partir de coupes 2D.

## **2.2. TECHNIQUES EXPERIMENTALES POUR LA DESORPTION D'OXYGENE DU BOIS DE CHENE.**

### **2.2.1. Pré-requis aux expérimentations**

#### **2.2.1.1. Barriques et douelles de chêne**

Les barriques et échantillons utilisés pour l'expérience de la désorption d'oxygène du bois proviennent de la tonnellerie Taransaud. Les chênes ayant servi à faire les douelles et les barriques sont des chênes provenant des forêts de l'Allier.

Des barriques de 225 L de type grain fin, de chauffe moyenne sont employées pour une estimation globale de la cinétique de dissolution d'oxygène dans la barrique.

Des douelles de chêne de type grain fin et grain large sont utilisées pour étudier l'impact du grain et du degré de chauffe sur la désorption d'oxygène. Ces douelles ont subi quatre chauffes différentes (non-chauffé, chauffe moyenne, chauffe moyenne et chauffe forte).

#### **2.2.1.2. Solution utilisée**

La solution modèle est une solution hydro-alcoolique (à 12 %, 5 g.L<sup>-1</sup> d'acide tartrique) avec des antibiotiques. Des anti-levures et antifongiques sont ajoutés (12,5 mg.L<sup>-1</sup> de pénicilline G ; 100 mg.L<sup>-1</sup> de chloramphénicol et 12,5 mg.L<sup>-1</sup> de pimarinine, 150 mg.L<sup>-1</sup> biphenol). Avant chaque expérimentation, la solution modèle est dégazée avec de l'azote afin d'éliminer la présence d'oxygène exogène aux phénomènes de désorption. La concentration en oxygène au début des expériences est inférieure à 0,05 mg.L<sup>-1</sup>.

#### **2.2.1.3. Sondes à oxygène**

La cinétique de dissolution d'oxygène dans les barriques neuves ou déjà mouillées, est réalisée avec la sonde HQ10 (HACH, LDO™, Colorado, USA). La sonde Oxylevel 2200 (Parsec, Martillac, France) ainsi que la sonde Presens® (Fibox 3.LCD, Regensburg, Allemagne) sont employées (Figure 35) pour l'étude de la cinétique de dissolution d'oxygène dans les barriques et dans le perméamètre présenté en 2.4.



Figure 35 : (a). Sonde HQ10, (b). Sonde Oxylevel 2200, (c). Sonde Presens® et capteurs d'oxygène sous forme de pastille.

Le principe est basé sur le phénomène physique de la luminescence. La luminescence est la propriété qu'ont certaines substances (luminophores) à émettre de la lumière lorsqu'elles sont excitées par un stimulus, dans ce cas un rayonnement lumineux. L'intensité de la luminescence et le temps qu'elle met à s'estomper, dépendent de la pression partielle en oxygène autour du capteur mis en contact direct avec les molécules d'oxygène de l'échantillon. Plus la concentration en oxygène est élevée, plus court sera le temps d'émission et l'intensité de la luminescence réémise (Figure 36) (Chicucic, 2010).

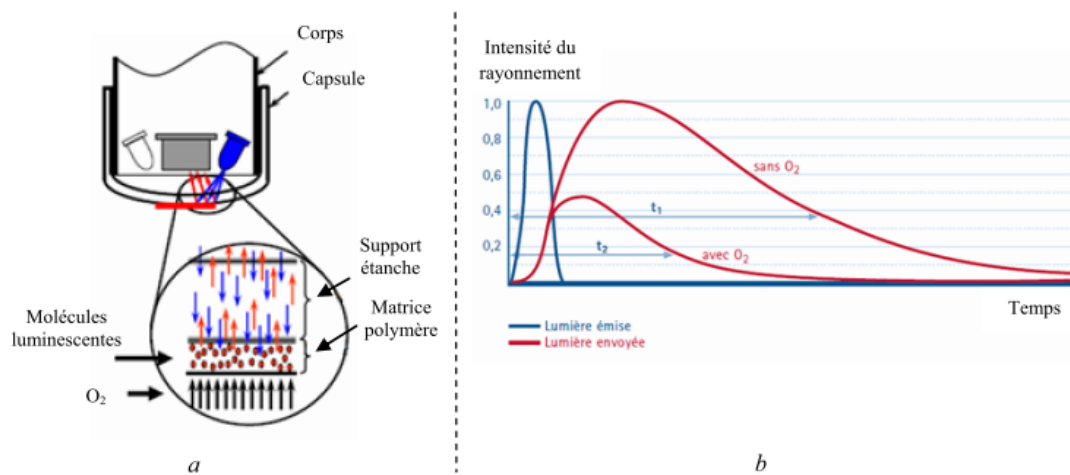


Figure 36 : Schématisation du système de mesure de la concentration en oxygène.

Ce système de mesure couple deux constituants : le luminophore et le corps de la sonde.

La sonde HQ10 est équipée :



- d'une LED (light-emitting-diode) bleue qui émet la lumière déclenchant la luminescence des molécules situées dans la capsule du capteur,
- d'une LED rouge comme élément de référence,
- d'une photodiode
- d'une unité électronique.

Pour les sondes Parsec et Presens®, les éléments luminophores sont intégrés dans des pastilles spécifiques sensibles à l'oxygène. Ces pastilles peuvent être délocalisées derrière une paroi de verre dont l'épaisseur est inférieure à 15 mm. De cette manière, il est possible de réaliser des mesures non intrusives. De plus, la méthode possède l'avantage de pouvoir être utilisée en statique et d'être non destructive. En effet, il n'y a pas de risque d'introduction d'oxygène lié à la manipulation (Figure 37). La quantité de lumière émise est mesurée par la sonde, tandis que cette dernière affiche un résultat en unité de  $\text{mg.L}^{-1}$ , ou  $\mu\text{g.L}^{-1}$ . Les capteurs sont de type PSt3. La précision de la mesure est inférieure à  $\pm 0,005\%$  d'oxygène, leur limite de détection est de  $0,03\%$  (v/v) pour la mesure en phase gazeuse et de  $15\ \mu\text{g.L}^{-1}$  en phase liquide. La limite supérieure de la gamme de la détection d'oxygène est fixée à  $100\%$  oxygène. Ces capteurs sont résistants au nettoyage à l'eau à  $110^\circ\text{C}$  et sont compatibles avec des solutions aqueuses d'éthanol ou de méthanol.

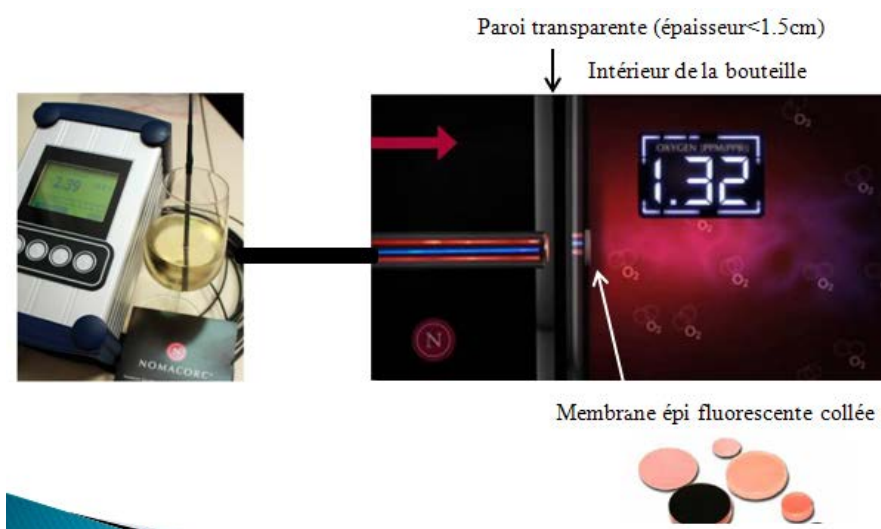


Figure 37 : Fonctionnement de la sonde Presens®.

## 2.2.2. Mise en place des méthodes pour le suivi de la désorption de l'oxygène du chêne.

### 2.2.2.1. Mise en place d'une méthode pour la suivie de la dépression générée au sein de la barrique.

Pour évaluer les valeurs de dépression engendrées pendant la phase de transition de l'imprégnation du liquide, la pression générée au cours des trente premiers jours au sein de trois barriques disposées au laboratoire a été mesurée. Ces barriques ont été préalablement méchées et une solution modèle a été introduite à l'intérieur.

L'appareillage est constitué de deux capteurs de pression (GE Sensing LPM 5000 et GE Druck LPX 5000) qui sont installés sur la bonde de la barrique, permettant de mesurer la pression dans la barrique (Figure 38).

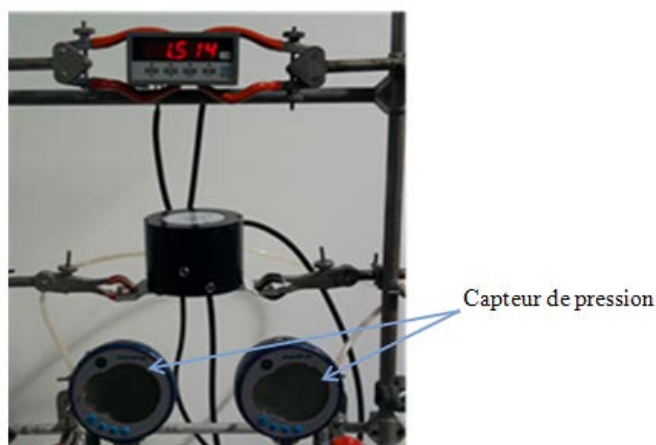


Figure 38 : Prototype utilisé.

Ce prototype a permis de mesurer l'évolution de la pression au cours du temps pour des barriques couchées et debout. Les expériences ont été dupliquées.

#### **2.2.2.2. Mise en place d'une méthode pour l'expérience à l'échelle barrique.**

Cette expérience a pour but d'observer à l'échelle réelle l'apport en oxygène de la barrique au vin durant les premiers mois d'élevage. Trois barriques de chauffe moyenne sont disposées à l'air libre pour évaluer l'apport d'oxygène à 20°C et 60 % d'humidité. Une autre barrique est mise dans un caisson rempli d'azote pour qu'elle soit isolée de l'oxygène présent dans l'air ambiant. En examinant les différentes courbes de dissolution d'oxygène des barriques mises dans des conditions différentes, les phénomènes de transfert d'oxygène et la désorption d'oxygène de la barrique peuvent être isolés.

Pour suivre la cinétique de dissolution d'oxygène, les barriques à l'air sont remplies de la solution modèle (dégazée avec de l'azote), sans nettoyage à l'eau au préalable. Puis, les barriques sont fermées avec une bonde en silicone munie d'une pastille (capteur d'oxygène) collée au fond de la bonde sur une paroi transparente. Le relevé de la concentration en oxygène (en phase gazeuse et liquide) dans la barrique se réalise une fois par jour à l'aide du système

d'Oxoline pour deux positions de barriques différentes. Lorsque la barrique est en position bonde de côté, la pastille est immergée dans la solution hydro-alcoolique et permet ainsi de mesurer la teneur d'oxygène dissous; quand elle est en position bonde dessus, le capteur n'est plus immergé et permet de mesurer la teneur en oxygène dans l'espace de tête (Figure 39), le temps nécessaire pour la stabilisation des valeurs en phase différente est d'environ 30 minutes.



Figure 39 : Barriques d'essai. (a) barriques mises en condition ambiante, (b) barrique dans un caisson inerté à l'azote (Barriques fournies par Chêne et Cie.).

La mesure de la concentration en oxygène dissous dans la solution modèle de la barrique à atmosphère inerté est suivie durant un mois, à l'aide de la sonde HQ10 immergée en suspension au sein de la barrique.

### 2.2.2.3. Mise en place d'une méthode pour l'expérience à l'échelle réduite.

Deux boîtes en inox sont remplies de 4L de solution modèle contenant des antibiotiques. Cette solution est balayée avec de l'azote pour enlever tout oxygène dissous initialement. Ces boîtes sont fermées avec un morceau de douelle de chêne sec de type grain fin, non chauffé. La surface en contact avec la solution est de 200 cm<sup>2</sup>. L'étanchéité des douelles est assurée par du gel silicone appliqué tout autour de la douelle ainsi que par quatre serre joints (Figure 40).

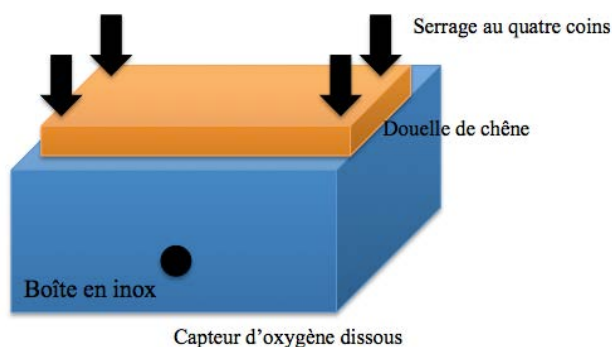


Figure 40 : La cellule 'demi-échelle'.

Une boîte est mise dans la chambre de 10°C, l'autre dans une étuve de 30°C. Un capteur d'oxygène est mis à l'intérieur au fond de chaque boîte afin de pouvoir suivre l'évolution de la concentration d'oxygène dissous dans la boîte, d'une manière non-intrusive. Les expériences ont été conduites plusieurs fois, sur une durée de 35 jours.

#### 2.2.2.4. Mise en place de la méthode pour l'expérience à l'échelle laboratoire.

Dans le but d'appréhender l'influence de la chauffe sur la cinétique et la quantité d'oxygène désorbée du bois de chêne, un système spécifique sous vide mimant la pression interne des barriques est mis en place à l'échelle réduite (Figure 41).



Figure 41 : Système de suivi de la désorption de l'oxygène du chêne sous vide.

Des flacons de 500 mL équipés d'un capteur d'oxygène collé à l'intérieur sont reliés à un système de vide qui permet de les mettre en dépression de 0,2 bar. Cette dépression est observée au niveau de la barrique au moment du soutirage (Peterson, 1976). A l'échelle de la barrique, les 225L du vin sont en contact avec les 2 m<sup>2</sup> de la surface interne d'une barrique. Afin de simuler les conditions réelles, le rapport volume/surface est respecté en introduisant une surface d'échange de 54 cm<sup>2</sup> de bois dans chaque flacon rempli de la solution modèle préalablement dégazé en oxygène. Les surfaces des morceaux de chêne sont recouvertes de gel silicone à l'exception de la face interne. La cinétique de désorption de l'oxygène des morceaux de bois est suivie par la sonde Presens® avec un relevé de la teneur chaque jour pendant 2 mois.

## **2.3. TECHNIQUES EXPERIMENTALES POUR LA CINETIQUE DE CONSOMMATION D'OXYGENE PAR LES EXTRAITS DU BOIS DE CHENE.**

De nombreuses études ont cherché à estimer la réactivité des différents polyphénols à l'oxygène. Dans cette partie de l'étude, nous nous intéressons uniquement à estimer la quantité d'oxygène que consomme les extraits de bois, notamment les ellagitanins, qui sont dissous au fil du temps.

### **2.3.1. Analyses de macérâts de chêne.**

Ce travail est couplé à l'expérience présentée en partie 2.2.2.2.

Tous les 5 jours, les macérâts sont retirés des flacons dans lequel est suivie la désorption. Ils sont conservés afin d'évaluer par la suite la vitesse de consommation de l'oxygène par les polyphénols extraits du bois. L'identification et la teneur de ces molécules est également réalisée. Les flacons sont ensuite remplis d'une nouvelle solution modèle et inertés. Ce protocole permet de suivre l'évolution du relargage des polyphénols du bois au cours du temps, d'estimer la vitesse instantanée de consommation des macérâts extraits tous les 5 jours et de mesurer la quantité totale d'oxygène potentiellement désorbable du bois (Tableau 4).

0-5 jours	5-10 jours	10-15 jours	15-20 jours	20-25 jours	25-30 jours	30-35 jours	35-40 jours	40-45 jours	45-50 jours
--------------	---------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------

Tableau 4 : Fractions prélevées au cours de la désorption.

Trois répétitions sont effectuées pour chaque type de chauffe. Pour chaque expérience, dix cycles de macération ont été réalisés, ce qui représente un suivi sur deux mois.

### **2.3.2. Suivi de la consommation d'oxygène**

Sur les 500 mL de macérât obtenus (dans 2.2.2.2.), 250 mL sont utilisés pour réaliser un suivi de consommation globale (mélange des différentes fractions). Ce mélange est saturé avec de l'air comprimé à 8 mg.L<sup>-1</sup> d'oxygène. Les flacons sont ensuite fermés hermétiquement et mis à l'abri de la lumière. Le suivi de consommation est réalisé avec la sonde Oxylevel 2200. La cinétique de consommation est mesurée jusqu'à épuisement et/ou sur une durée limite de 30 jours.

### 2.3.3. Dosage des ellagitanins par Chromatographie Liquide à Haute Performance (HPLC) couplée à la Spectrométrie de Masse (MS)

Afin de doser les consommateurs potentiels d'oxygène, les échantillons sont concentrés à l'aide d'un évaporateur rotatif. 50 mL du macérât sont nécessaires pour doser les ellagitanins. L'évaporation a lieu à 60°C pour ne pas dénaturer les composés phénoliques. Le système de refroidissement utilise à la fois de l'azote liquide et une solution d'eau glycolée à -10°C. Une fois l'éthanol et l'eau évaporés, les matières sèches sont récupérées puis mises en suspension dans une solution composée de 1 mL d'eau distillée à 0,4 % d'acide formique et de 1 mL de méthanol à 0,4 % d'acide formique. L'échantillon est ensuite filtré sur une membrane à 0,45 µm. Le filtrat est stocké dans un vial conservé à 4°C jusqu'à analyse.

La détermination de la composition en ellagitanins moléculaires des macérâts est réalisée par HPLC. L'appareil utilisé est composé d'une pompe (Hewlett-Packard 1100, G1312A), d'un passeur d'échantillons (Hewlett-Packard 1100, G1313A) et d'un détecteur UV-Vis (Hewlett-Packard 1100, G1314A). Le système est piloté par le logiciel d'acquisition Masslynx 4.0.

L'identification des ellagitanins est réalisée par un spectromètre de masse (Finnigan LCQ Deca XPMAX, Thermo Electron Corporation, USA).

L'identification des ellagitanins est réalisée à l'aide d'un gradient de solvant. Le solvant A est composé d'eau distillée à 0,4 % d'acide formique et le solvant B de Méthanol à 0,4 % d'acide formique. La séparation est réalisée avec une colonne Lichrospher 100 RP 18 (250 \* 4,6 mm, 5 µm). Les temps de rétention et les masses atomiques des ellagitanins recherchés sont classés dans le Tableau 5.

	Vescalagine	Castalagine	Roburine A	Roburine B et C	Roburine D	Roburine E	Grandinine
TR (minutes)	12mins	20mins	7mins	7mins	10mins	15mins	8mins
Masse atomique	933	933	923	999	923	1065	1065

Tableau 5 : Ellagitanins dosés par HPLC.

La quantification des ellagitanins est réalisée à l'aide d'une courbe étalon de castalagine obtenue à partir d'un étalon externe. Les résultats sont exprimés en équivalent castalagine.

Cette partie permet de quantifier l'oxygène consommé par les polyphénols relargués du bois. Cette évaluation est essentielle à réaliser car elle fait partie intégrante du bilan de l'apport

d'oxygène et à prendre en compte pour développer un protocole d'utilisation du perméamètre innovant. Si le temps d'analyse est trop long, les polyphénols du bois vont être relargués et les cinétiques de consommation vont influencer les cinétiques de transfert d'oxygène. Ainsi, les cinétiques de relargage des polyphénols et les vitesses de consommation vont déterminer les conditions d'utilisation du perméamètre présenté dans la partie suivante.

## **2.4. CONCEPTION ET MISE EN ŒUVRE D'UN DISPOSITIF POUR LA MESURE DU TRANSFERT D'OXYGENE AU TRAVERS DU BOIS DE CHENE**

L'utilisation des outils de mesure physique couplée à celle « d'une cellule à douelles » n'a jamais été développée pour une application dans le domaine de la tonnellerie. Il existe actuellement de nombreuses « cellules de perméation » dans les domaines de l'agroalimentaire (film plastique, bouteille en polyéthylène téréphtalate) qui ont permis d'innover et d'optimiser les processus de fabrication ou d'utilisation de ces produits. Dans le domaine de l'œnologie, de telles cellules existent depuis quelques années pour comparer les obturateurs entre eux (Lequin, 2010). Ces études ont montré que le matériau était un facteur important mais que les conditions d'utilisation jouaient un rôle majeur dans les transferts d'oxygène au vin pendant l'étape de conservation.

Une telle cellule dans le domaine de la tonnellerie apporterait également des informations capitales dans l'utilisation des barriques. Les connaissances permettraient alors de mieux appréhender les facteurs régissant le transfert d'oxygène pendant l'élevage et ainsi de mieux sélectionner et préparer les bois et adapter les barriques en tenant compte conjointement des propriétés chimiques et des propriétés de transfert aux gaz.

### **2.4.1. Schéma de synthèse - méthodologie perméamètre.**

La méthode développée doit permettre de caractériser les douelles. Il faut pour être applicable que le temps de réponse soit relativement court (inférieur à deux semaines), précis, reproductible et que l'expérimentation simule parfaitement les conditions réelles d'emploi d'une barrique. Cette méthodologie nous a permis de faire des mesures du transfert d'oxygène en routine sur des morceaux de douelles entiers ou coupés en demi-rondelle.

Le perméamètre doit pouvoir reproduire les conditions d'utilisation d'une barrique :

- Rapport surface de bois / liquide conservé
- Transfert du gaz au travers d'un morceau de douelle entier
- désorption d'oxygène lorsque la douelle est en contact avec du liquide
- Transfert du gaz au travers de l'inter-douelle pour plusieurs pressions de serrage sur la paire de l'éprouvette (rondelle de bois).



## 2.4.2. Expérimentation

### 2.4.2.1. Dispositif expérimental

Le perméamètre est constitué de deux enceintes de contrôle (amont et aval) en inox, symétriquement séparées par une paroi à tester (éprouvette de douelle ou deux demi douelles) (Figure 42). Une troisième chambre en inox, la chambre intermédiaire peut être disposée autour de l'échantillon du bois, elle sert à isoler le bois de l'air ambiant.

Les deux chambres sont équipées de raccords d'entrée et de sortie (gaz et liquide). Des capteurs d'oxygène (Presens® Pst3) de 5 mm diamètre sont collés à l'intérieur de chaque chambre sur un hublot transparent en verre, permettant de mesurer l'évolution de la concentration d'oxygène dans ces deux compartiments. L'étanchéité entre l'éprouvette de chêne et les chambres est assurée par des joints.

Pour les expériences en phase gazeuse, compte tenu des niveaux de diffusivité très faibles connus pour le matériau de chêne (surtout dans la direction tangentielle) (Hakkou, 2010), les volumes de ces chambres sont minimalisés à 100 mL, afin de pouvoir détecter la quantité en oxygène de ces chambres même si elle est très faible (quelques  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ).

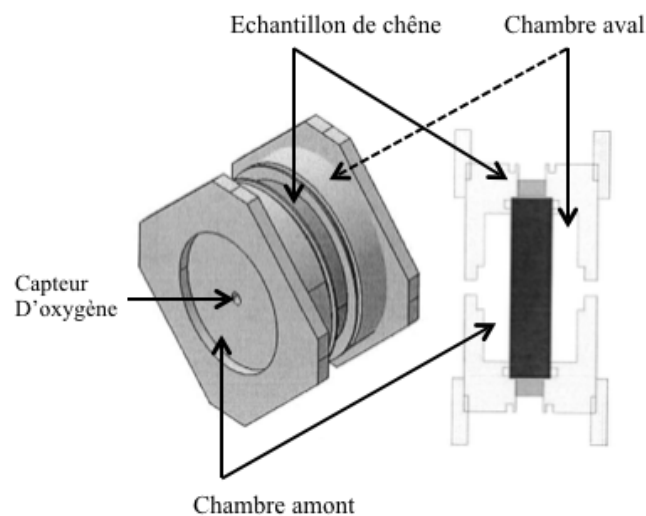


Figure 42 : Perméamètre.

La chambre aval peut également être reliée à un réacteur de solution modèle de 0,5 L. Ce volume permet d'atteindre le même ratio surface/volume que dans la barrique. Cette installation permettra d'une part de faire le mouillage des douelles (imprégnation du bois en début d'essai), d'effectuer des essais à pression constante et de réaliser des échantillonnages sur le liquide afin de faire des analyses sur la solution modèle ou sur le vin. Une pompe à faible

débit (10 rpm) est utilisée pour assurer une homogénéisation du fluide dans la chambre aval durant les mesures de transfert (Pompe drive 5001, Heidolph, C8 -524 – 40810 – 00, Allemagne). L'étanchéité vis-à-vis de l'extérieur est assurée par les vis de serrage, serrées à 6 bar (Figure 43).

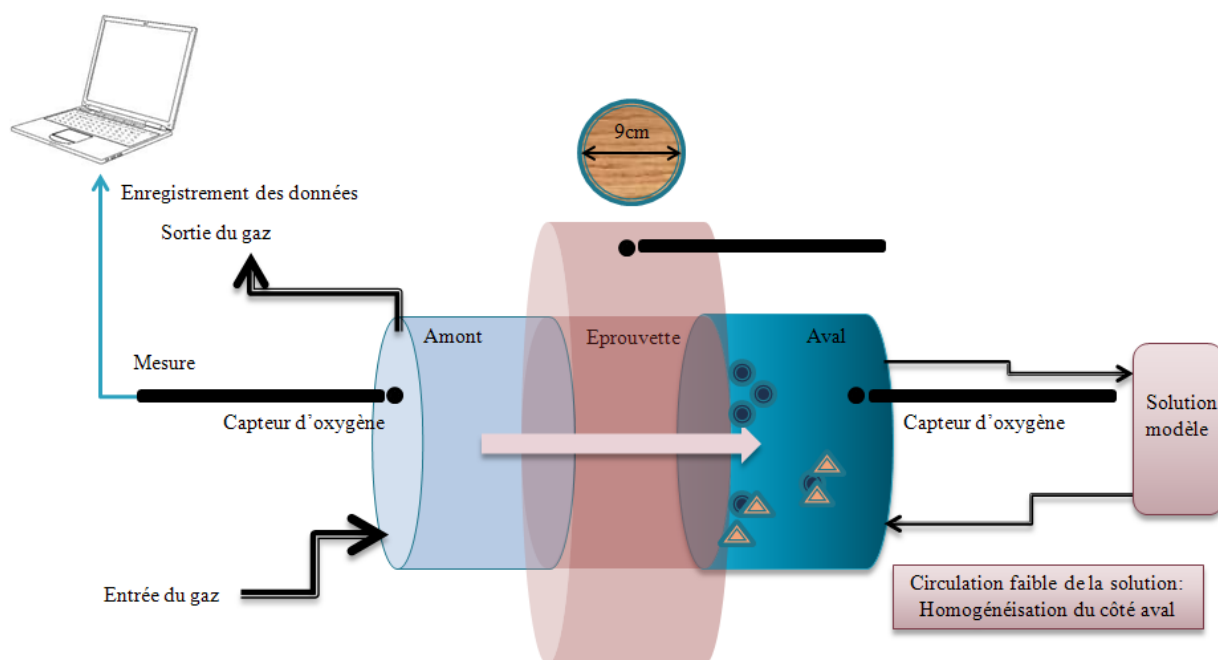


Figure 43 : Perméamètre et fonctionnement en multi-phase.

Un bras de serrage est intégré dans le perméamètre pour réaliser les expériences concernant l'identification des passages préférentiels de l'oxygène à l'inter-douelle (Figure 44). Le bras de serrage permet de serrer les deux demi-rondelles de l'éprouvette pour une pression pouvant varier de 0 à 24 bar, et ainsi reproduire les conditions de pressions à l'inter-douelle dans une barrique. Dans le cas où deux douelles sont positionnées, (qui seront taillées pour se placer dans les dimensions prédéfinies), la pression appliquée sur les deux demi-rondelles de chêne est contrôlée avec une clé dynamométrique en serrant la tige fixée au-dessus du bras de serrage.

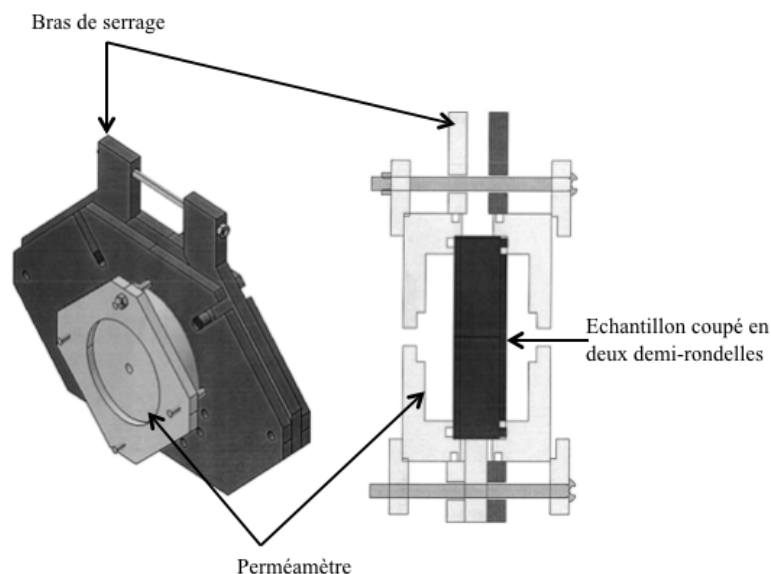


Figure 44 : Perméamètre avec le bras de serrage.

La concentration en oxygène dans la chambre amont et aval est détectée et suivie par la sonde Presens®; les données sont enregistrées automatiquement toutes les 10 min durant 120 heures de mesure. Le logiciel d'enregistrement est le 'Presens® datamanager' - version 2.0. Pour plus de sécurité et s'assurer qu'aucune fuite ne vienne perturber la mesure, la cellule est placée dans un caisson inerté à l'azote.

#### 2.4.2.2. Préparation des échantillons

Les échantillons testés pour cette série d'expériences viennent de chêne type grain fin non-chauffé, de la forêt de l'Allier du centre de la France. Ils sont sous forme cylindrique avec la section longitudinale radiale en contact avec les deux chambres. Leur épaisseur varie entre 23 et 27 mm, et le diamètre de leurs sections longitudinales radiales est de 9 cm. Une dizaine de ces échantillons sont coupés en deux par sciage pour former un contact imitant l'inter-douelle (Photo 12). Lors de la manipulation, de la graisse à vide est étalée sur les bords de l'échantillon pour assurer l'étanchéité entre chaque chambre. Les éprouvettes utilisées ont subi un tri exigeant pour éliminer de faux passages du gaz par la légère déformation sur les bords de ces éprouvettes.



Photo 12 : Eprouvettes utilisées : coupée en demi-rondelles ou entière.

#### **2.4.2.3. Protocole de validation du perméamètre.**

Le perméamètre a été validé par des essais de répétabilité sur une même douelle avec une solution modèle. La cinétique de transfert d'oxygène a été déterminée sur cinq expérimentations successives avec démontage et remontage de la douelle. La même expérimentation a été effectuée sur deux demi-douelles afin de valider la mesure de transfert sur l'inter-douelle. L'installation n'est considérée comme utilisable pour les expérimentations que lorsque ces essais ont montré une parfaite répétabilité.

Un test d'étanchéité de l'appareil est effectué en premier lieu. Ce test est réalisé avec une éprouvette en inox de la même dimension que les éprouvettes en bois. Il isole ainsi les trois compartiments (amont, intermédiaire, aval). Les trois compartiments sont balayés avec de l'azote. De ce fait, les valeurs de la concentration en oxygène dans chacune des trois chambres est proche de  $0 \text{ mg.L}^{-1}$ . Ces valeurs sont considérées comme la concentration en oxygène de départ (Temps = 0 heure). La cellule est ensuite laissée à l'air ambiant pendant 60 heures avec toutes les entrées et les sorties fermées. Un suivi de l'évolution de la concentration de l'oxygène dans la chambre aval est réalisé avec la sonde Presens® et le système d'acquisition des données. Au bout de 60 heures, une autre mesure des concentrations d'oxygène est effectuée pour ces trois compartiments de la cellule (Temps = 60 heures). Le test d'étanchéité est validé si l'écart de la concentration en oxygène des trois chambres durant ce test reste faible ( $0,015 \text{ mg.L}^{-1}$  durant 60 heures, soit  $0,0003 \text{ mg.L}^{-1} \cdot \text{heure}^{-1}$ ). Le deuxième test consiste à mettre chacune des chambres (amont et aval) sous pression (2 bar) et de suivre l'évolution au cours du temps. La pression doit être constante pendant 48 heures. Les expériences ont été conduites après validation de l'étanchéité du perméamètre.

#### **2.4.2.4. Protocole expérimental du perméamètre**

Pour identifier des phénomènes différents, nous avons procédé de la façon suivante. Nous avons tout d'abord cherché à savoir si le passage d'oxygène au travers du bois dans les valeurs de dépression constatées était possible. Un suivi de l'évolution de la concentration en oxygène

est réalisé en utilisant la méthodologie décrite ci-dessus pour deux cas de figure : douelle entourée de gaz dans la chambre amont et aval (douelle sèche) et douelle en contact avec la solution modèle (douelle mouillée).

Cela permettra d'affirmer si le transfert d'oxygène se produit au travers des 23 mm de chêne mouillé ou s'il se produit préférentiellement quand la douelle n'est pas imbibée.

Ensuite, l'influence de l'inter-douelle sur le transfert d'oxygène est déterminée.

Ainsi, trois séries d'expériences sont conduites avec le perméamètre:

Série a : détermination du taux de transfert d'oxygène lorsque l'éprouvette de chêne est sans contact avec la solution<sup>a</sup>, ceci représente la zone autour de la bonde où les douelles ne sont pas imprégnées par le vin.

Série b : détermination de la désorption d'oxygène du chêne lorsque l'éprouvette est en contact avec la solution<sup>b</sup>, ceci représente les douelles du corps de la barrique, imprégnées par le vin.

Série c : mise en évidence des passages préférentiels du transfert d'oxygène au travers à l'inter-douelles<sup>c</sup>, ceci imite les inter-douelles du corps de la barrique, imprégnées par le vin.

Pour ces séries d'expériences, le perméamètre est positionné dans une chambre climatisée, toutes les mesures sont effectuées en contrôlant de manière rigoureuse les conditions environnementales : température à 20°C ; humidité à 30 %.

#### ***2.4.2.4.a. Montage du perméamètre pour la série a***

Pour la série a, le perméamètre est monté avec un échantillon de douelle de chêne entier cylindrique mis entre la chambre amont et aval, recouvert avec la chambre intermédiaire. De la graisse à vide est appliquée au niveau des joints pour assurer une bonne étanchéité. Un balayage d'azote est réalisé dans chaque chambre séparément, afin d'inertiser le système. Lorsque la concentration en oxygène dans les trois chambres et dans la solution hydroalcoolique retombe à 0 mg.L<sup>-1</sup>, la chambre amont peut être connectée avec le tuyau du gaz envoyé; la sortie de cette chambre restant fermée pour maintenir la pression dans cette chambre (Figure 45). Les mesures sont effectuées pendant 60 heures pour chaque échantillon testé.



Figure 45 : Montage du perméamètre pour la série a.

#### ***2.4.2.4.b. Montage du perméamètre pour la série b***

Pour la série b, le perméamètre est monté comme pour la série a, mais la chambre aval est remplie avec de la solution modèle et reliée avec une bouteille pour agrandir son volume (Figure 46). Les mesures pour cette série sont effectuées pendant 120 heures pour chaque échantillon testé. Ce temps de mesure résulte d'un compromis entre le temps de l'expérience, la précision de la mesure et la faisabilité de l'expérience.



Figure 46 : Montage du perméamètre pour la série b.

#### ***2.4.2.4.c. Montage du perméamètre pour la série c***

Pour cette série, nous avons évalué en cas réel les gradients de pression existant sur les différentes parties d'une barrique en employant des bandes de caractérisation de contrainte : la membrane Prescale (Fujifilm super low type LLW, Fujifilm Corporation, Japan). Nous avons ensuite reproduit ces conditions sur notre cellule expérimentale et menée plusieurs essais pour plusieurs cas de figure (pression, fonds et jonc).

La membrane est constituée par deux couches de tissus différents, Film A et Film C. Le Film A est fait d'un matériau à base de Polyéthylène Téréphthalate (PET), revêtu de microcapsules contenant du colorant rouge. Le Film C est revêtu d'un matériau qui peut être coloré et former une empreinte. Lorsque ces deux films sont mis ensemble face à face, les microcapsules contenant le colorant sur le Film A se brisent et libèrent la couleur rouge qui colore ensuite le Film C. L'intensité de la couleur rouge sur le Film C est proportionnelle à la pression appliquée sur l'ensemble de ces deux films (Figure 47).

La précision de cette membrane est  $\pm 10\%$  (mesurée à 23°C / 73,4 F, 65 % HR) durant son application.

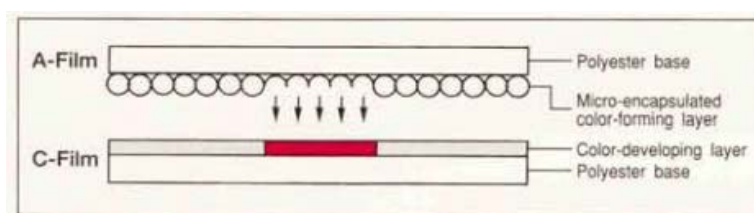


Figure 47 : Fonctionnement de la membrane Fuji Prescale.

Dans un premier temps, la membrane est utilisée pour tester la gamme de pressions existant naturellement dans une barrique bordelaise afin de pouvoir recréer les conditions à l'interdouelle dans le perméamètre. Des membranes sont insérées entre deux douelles côte à côte des pièces du fond et des pièces du corps d'une barrique. La gamme de pressions présentes dans une barrique est ainsi connue en analysant les membranes colorées : 25 à 30 bar à l'interdouelle pour les pièces du fond, 0 à 25 bar pour les pièces du corps (Photo 13).

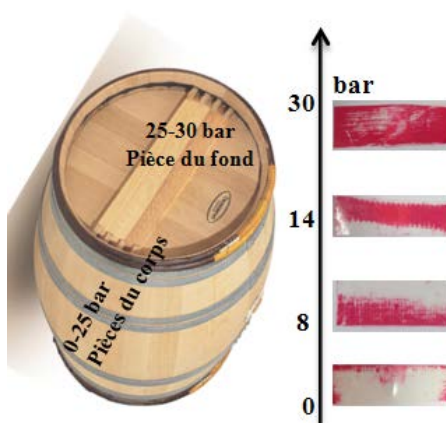


Photo 13 : Pressions choisies pour les tests de la série c.

Dans un deuxième temps, une membrane Prescale est insérée entre deux demi-rondelles dans le perméamètre. Grâce au bras de serrage, la pression est fixée (Figure 48).

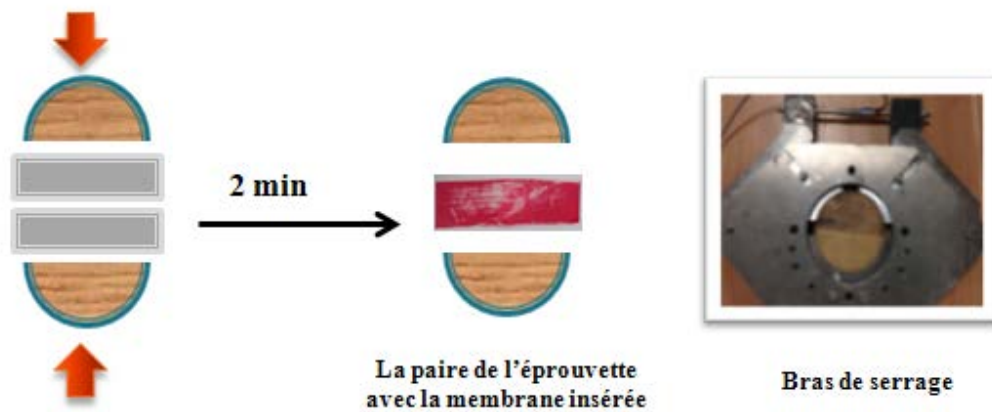


Figure 48 : Mise en contact de l'éprouvette avec la membrane.

Les pressions sur le bras de serrage de 3, 8, 14, 24 bar (Photo 13) sont réglées à l'aide d'une clé dynamométrique sur laquelle est indiquée la pression appliquée au cours du serrage. Deux minutes sont nécessaires pour que la membrane Prescale prenne l'empreinte du contact à l'inter-douelle. Le perméamètre est démonté afin de retirer la membrane portant les informations sur la condition de mise en contact de la paire de demi-rondelles. Elle est remontée par la suite sans la membrane pour commencer l'expérience.

Une étape de balayage avec de l'azote est impérative pour rendre le système appauvri en oxygène. La chambre amont est ensuite reliée avec de l'oxygène pur tandis que la chambre aval est reliée avec la bouteille contenant la solution modèle inertée. La circulation de la solution modèle du côté aval a pour but de faciliter la dissolution de l'oxygène provenant du côté amont et pour homogénéiser la concentration de l'oxygène dissous côté aval. Cette série d'expériences est conduite pendant 120 heures comme pour la série b (Photo 14).



Photo 14 : Perméamètre avec le bras de serrage.



#### **2.4.2.5. Choix des paramètres**

##### ***2.4.2.5.a. Pression du gaz envoyé dans la chambre amont***

Les pressions appliquées doivent être relativement proches des valeurs observées (300 mbar) mais un compromis doit être trouvé entre temps de réponse et force motrice. La dépression générée au sein d'une barrique peut atteindre 120 mbar au huitième jour de l'élevage. Celle-ci peut varier en fonction de la température au chai et de la constitution physique de la barrique (Peterson, 1976 et Moutounet, 1994).

Pour réaliser cette étude, une douelle de bois est placée au centre du perméamètre avec de part et d'autre la solution modèle en circulation et de l'air comprimé en chambre amont à des pressions variables.

##### ***2.4.2.5.b. Type du gaz envoyé à la chambre amont***

Deux types de gaz sont utilisés: L'azote est utilisé pour étudier le phénomène de désorption de l'oxygène contenu dans le bois. L'oxygène pur est employé pour déterminer le transfert de gaz au travers du bois de chêne. Ce choix est effectué en considérant les expériences de Mirabel *et al* qui montrent que la porosité totale du chêne grain fin est environ 53-74 % (porosité ouverte entre 15-30 %); ceci indique la quantité importante d'air contenu initialement dans le bois. Un emploi d'air comprimé à la chambre amont ne permettrait pas de discriminer l'origine de l'oxygène apparaissant progressivement dans la chambre aval. En conséquence, l'oxygène pur est employé. Grâce à sa concentration de saturation élevée dans un liquide à 20°C : 40 mg.L<sup>-1</sup> (5 fois plus élevée que celle de l'air), le transfert de matière pure (oxygène) peut être observé dès que la concentration en oxygène dissous devient supérieure à 8 mg.L<sup>-1</sup>.

#### **2.4.3. Mise en place de la méthode pour l'étude du transfert d'oxygène au travers de la bonde**

Afin de pouvoir mesurer l'apport d'oxygène par la zone de la bonde, 6 douelles ont été taillées pour ne garder que la zone autour de la bonde dont le diamètre de la surface est d'environ 10 cm, légèrement plus petit que l'ouverture d'un bécher de 1L. Cette partie de douelle taillée est mise sur l'ouverture d'un bécher pour imiter le contact douelle/vin dans une barrique. L'étanchéité autour de la douelle taillée est assurée par du gel silicone. Pour chacun, le trou de bonde est bouché par une bonde en caoutchouc.

Du silicone a également été mis sur la surface interne de la douelle taillée afin que cette dernière ne soit pas en contact direct avec la solution. Ce contact peut faciliter la désorption

d'oxygène du bois de chêne. Un capteur d'oxygène est déposé sur la paroi interne de chaque béccher pour pouvoir détecter la concentration d'oxygène dissous (Figure 49).

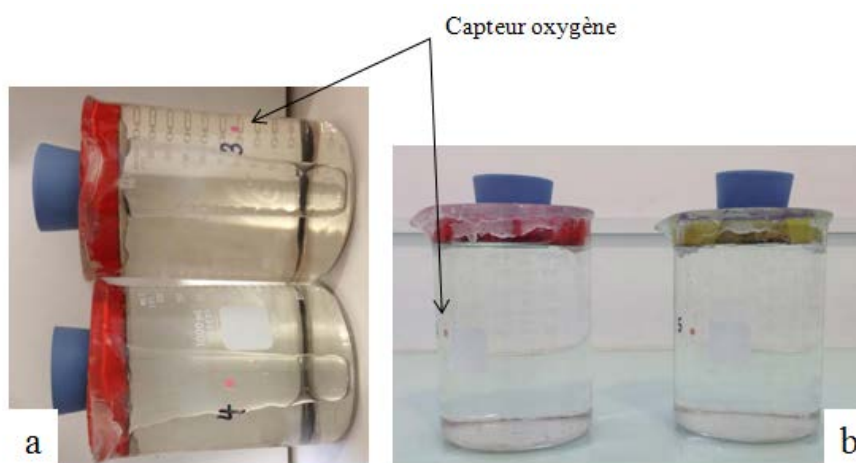


Figure 49 : (a). Bonde côté. (b). Bonde dessus.

Ces six béchers sont remplis de la solution modèle dégazée avec de l'azote. 3 béchers sont mis verticalement durant la période de mesure, pour imiter la condition 'bonde dessus' dans une barrique, et 3 autres sont mis horizontalement, 'bonde de côté'. Le suivi de la concentration d'oxygène dissous dans la solution est réalisé pendant 15 jours.

**CHAPITRE TROIS :**  
**ETUDES DE LA CARACTERISATION DU**  
**BOIS DE CHENE**

Ce chapitre est consacré à la caractérisation du chêne utilisé permettant de fabriquer les barriques. Cette partie contient :

- Observation des coupes transversales du chêne par microscopie à balayage,
- Etude de l'influence de différentes chauffes sur la porosité et sur la surface spécifique d'une douelle par la méthode B.E.T.,
- Etude de l'hydrophobicité des douelles de différentes chauffes par la méthode Digidrop,
- Etude de l'imprégnation du chêne au cours du temps réalisée en collaboration avec l'Ecole Centrale Paris, utilisant la méthode micro-tomographie 2D-3D.

Ce chapitre contient les informations de base à la compréhension des études menées dans les chapitres IV et V. Pour une vue globale et pour mieux cerner les phénomènes de transfert globaux et locaux, des expériences à plusieurs échelles ont été effectuées :

- Industrielle (barrique)
- Semi-industrielle (douelle)
- Laboratoire (morceaux de douelle)

Les caractéristiques physiques des bois utilisés dans cette étude seront ainsi identifiées.

### 3.1. OBSERVATIONS MICROSCOPIQUES

Une visualisation des structures du chêne utilisé pour nos études est obligatoire pour mesurer les différentes caractéristiques du bois de chêne énoncées dans la partie bibliographique. La compréhension de la structure est une base nécessaire permettant d'énoncer des hypothèses sur les possibles passages préférentiels de l'oxygène.

#### 3.1.1. Présentation des résultats

##### 3.1.1.1. Chêne de grain fin

Des coupes transversales sont réalisées avec le microtome sur les cubes de chêne, de type grain fin et large. Les structures à trois niveaux : macro, micro et ultra sont visibles sur les photos 15, 16 et 17. L'objectif de cette partie est de visualiser la présence des vaisseaux, fibres, thylles, ponctuations et perforations évoquées dans la littérature et d'en mesurer leur taille.

L'observation au microscope à balayage du plan ligneux de cette essence montre :

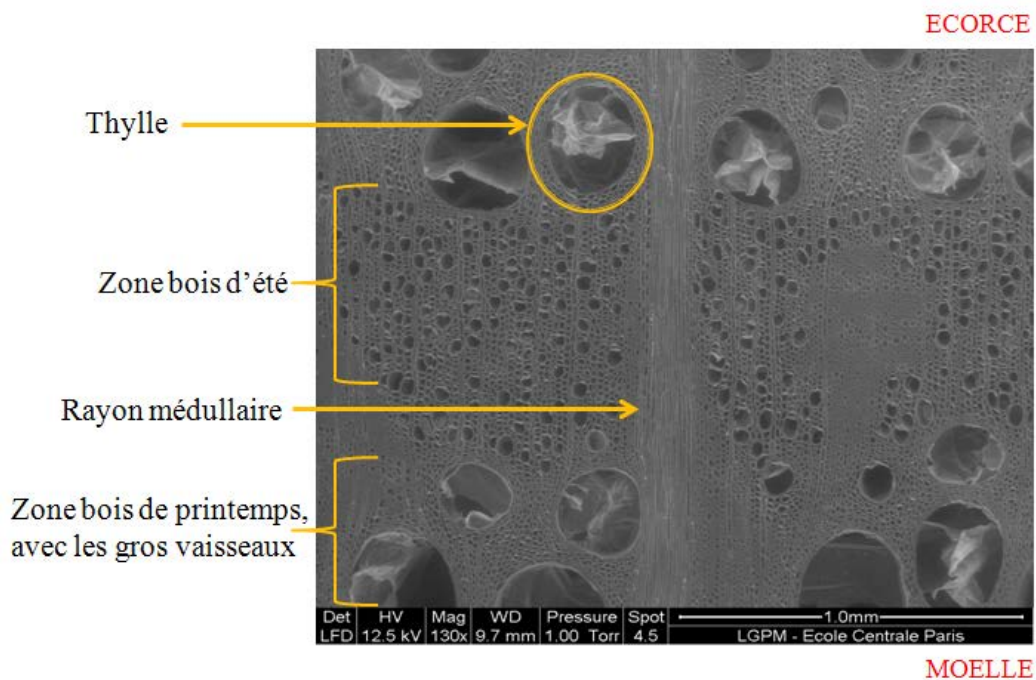


Photo 15 : Image de la coupe transversale de chêne grain fin, du genre *Quercus petraea* de la forêt Allier, France.

Sur la coupe transversale du chêne, les macrostructures (vaisseaux de printemps, rayon médullaire, vaisseaux d'été) sont bien distinctes. La largeur de la cerne dans du chêne grain fin est estimée à  $1,5 \text{ mm} \pm 0,2$ .

Le bois de printemps contient des vaisseaux de grand diamètre dont la moyenne est estimée à  $276 \mu\text{m} \pm 57$ , la plupart d'entre eux sont remplis de thylle. Ces résultats sont en accord avec ceux issus de la bibliographie (Vivas, 2002 b). La forme et la taille des thylles sur le plan sont variables comme ceci est montré par la Photo 16.

Une observation sur le plan transversal n'est pas suffisante pour affirmer que la thylle peut bloquer complètement toute la longueur des vaisseaux de printemps. Une étude statistique devrait être réalisée sur plusieurs bois pour valider cette hypothèse et estimer la fréquence de leur apparition. Cette étude chronophage n'a pas été réalisée. Par contre, l'absence de thylle dans les vaisseaux d'été a été confirmée et la moyenne de leurs diamètres est estimée à  $32 \mu\text{m} \pm 10$  (soit un diamètre environ 8,6 fois plus petit que celui des vaisseaux de printemps).

La présence de rayons médullaires est bien marquée au centre de photo 15 par sa texture dense et fibreuse. La diffusion tangentielle au travers de cette partie est plus difficile que dans les parties périphériques.

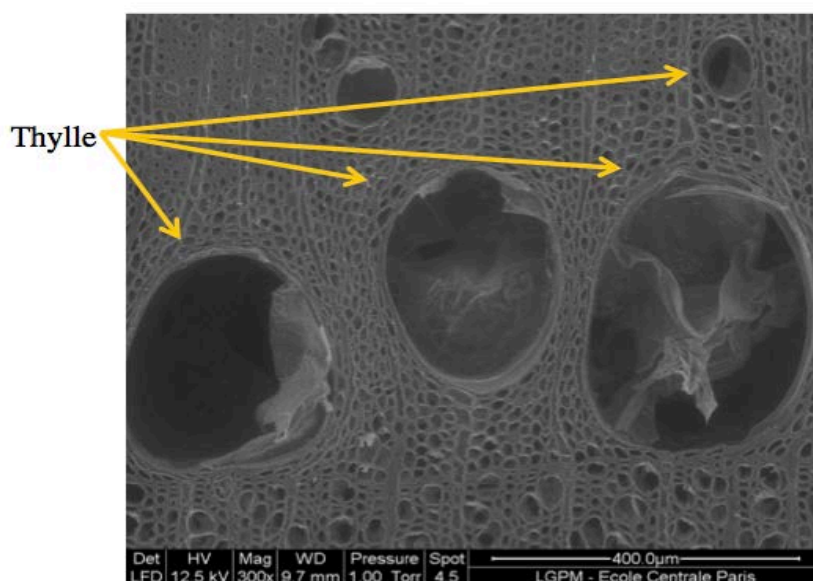


Photo 16 : Image de thylles dans la zone de bois de printemps du chêne grain fin, du genre *Quercus petraea* de la forêt Allier, France.

Pour émettre des hypothèses sur les localisations de passages de l'oxygène, une caractérisation des ponctuations et des perforations liant les vaisseaux à une échelle plus petite est réalisée afin d'évaluer l'inter-connectivité des éléments de la structure du chêne (Photo 17).

Nous observons les ponctuations distribuées sur la paroi cellulaire du bois d'été. L'observation de ces ultra-structures est rendue facile du fait que les vaisseaux d'été ne sont pas envahis par la thylle.

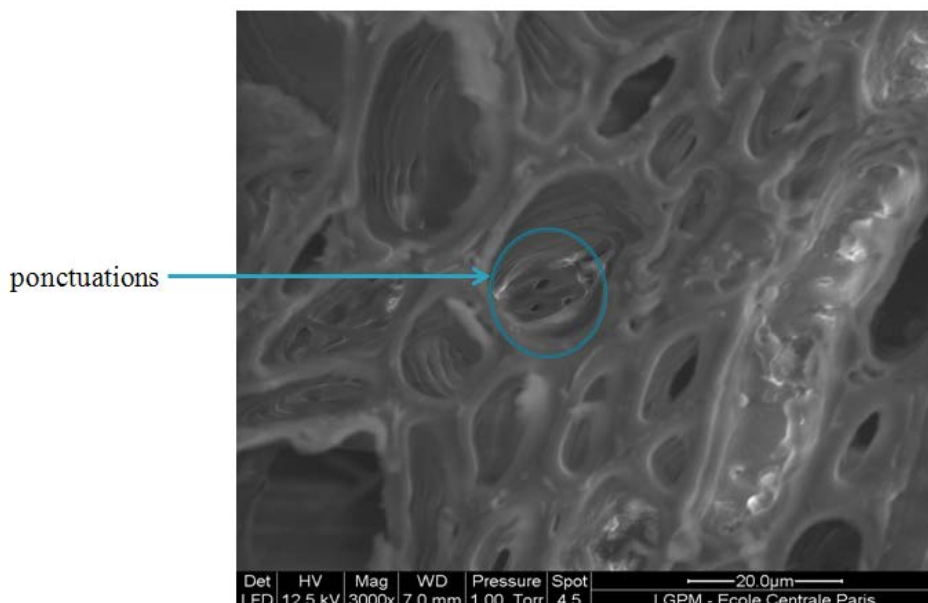


Photo 17 : Image des ponctuations sur la coupe transversale du chêne grain fin, du genre *Quercus petraea* de la forêt Allier France.

Ces ponctuations permettent les échanges intercellulaires entre les vaisseaux et sont les plus petits pores du chêne. Pour que les liquides circulent d'un vaisseau au trachéide adjacent, ils sont obligés de transiter par ces interconnections. Sur la coupe présentée, leur taille est estimée à environ 3 µm. Ces éléments présents dans la structure sont donc bien les éléments limitant le transfert.

### 3.1.1.2. Chêne de grain large

Le chêne de type grain large se différencie du grain fin par la largeur de son cerne annuel qui est estimé à  $2,2 \text{ mm} \pm 0,3$ . Cette augmentation de largeur est amenée par le développement plus important de la zone du bois d'été. Comparé à la Photo 15, à même échelle (1,0 mm), le chêne de grain large (Photo 18) contient une zone de bois d'été très développée, notamment sa partie fibreuse dont la largeur atteint  $1,9 \text{ mm} \pm 0,3$ .

Les diamètres des vaisseaux de printemps et d'été dans du chêne grain large sont très proches de ceux du grain fin :  $250 \text{ µm} \pm 66$  pour le vaisseau de printemps et  $34 \text{ µm} \pm 9$  pour le vaisseau d'été.

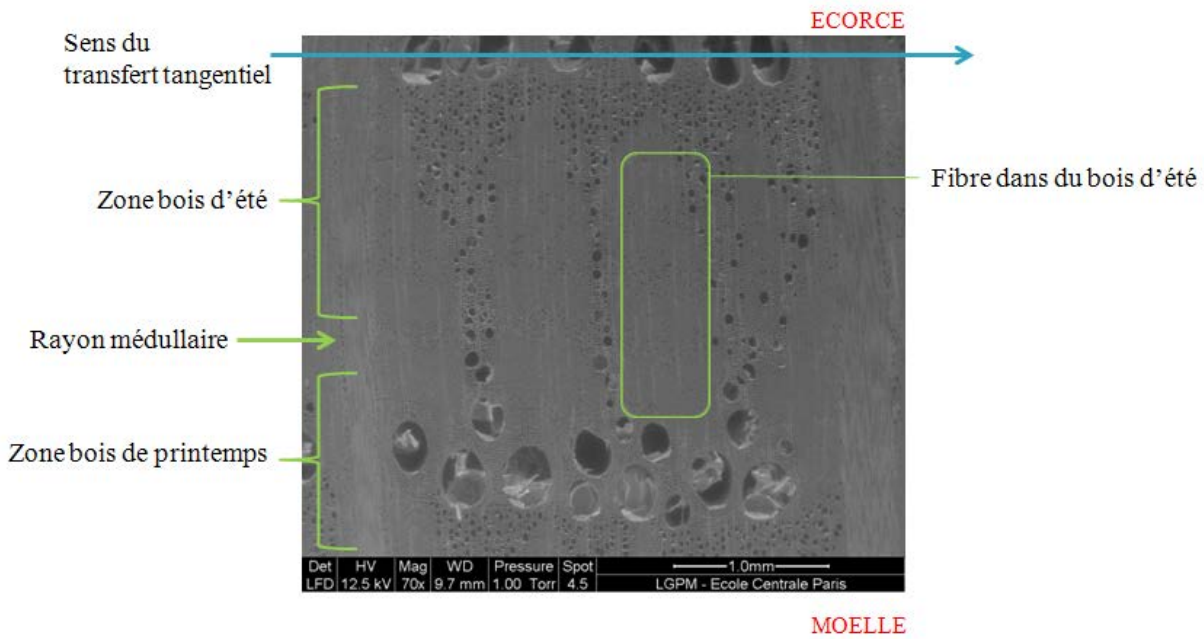


Photo 18 : Image de la coupe transversale du chêne grain large, du genre *Quercus petraea* de la forêt Allier France.

Comme pour les bois de type grain fin, les thylles sont également présentes dans les vaisseaux de printemps (Photo 19).

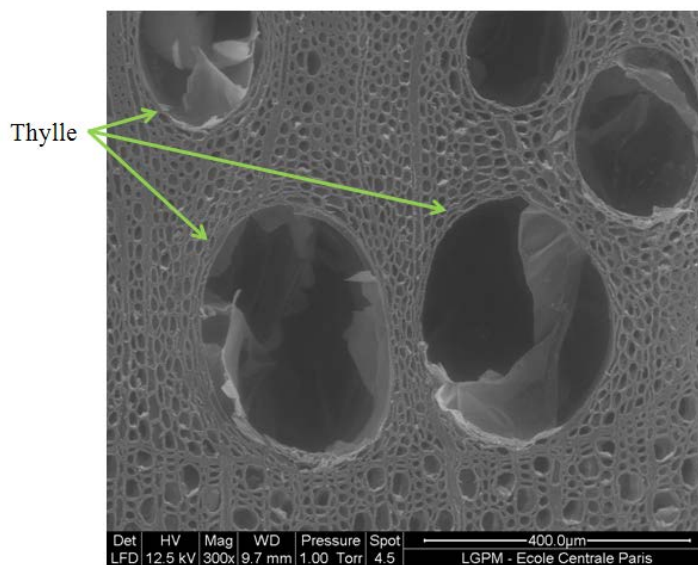


Photo 19 : Image de thylles, dans la zone de bois de printemps du chêne grain large, du genre *Quercus petraea* de la forêt Allier France.



### 3.1.2. Analyse et commentaires pour l'observation microscopique

Sur les coupes transversales du chêne, nous observons bien la présence des thylles dans des vaisseaux de printemps qui rendent la perméabilité longitudinale du bois faible. Ces structures du chêne, bloquant la prolifération des contaminations microbiennes quand le chêne se transforme en duramen, bloquent également le passage des fluides dans le sens longitudinal quand le bois est mort (Côté, 1963, Comstock, 1965). La distribution des thylles ainsi que l'état d'ouverture des ultra-structures est difficile à réaliser et requiert une étude statistique non effectuée dans cette étude. Cependant, nous pouvons déjà constater que leur présence est fréquente et que l'obstruction des vaisseaux conducteurs est pratiquement complète. Ainsi, nous pouvons estimer que le transfert de matière sur les premiers centimètres du bois sera impacté par ces obstacles.

Dans le sens tangentiel, le fluide doit passer au travers des couches de printemps et de bois d'été où sont présentes des fibres denses et des rayons médullaires (partie la plus imperméable dans le chêne). Ces parties sont interconnectées par des ponctuations et des perforations et semblent être les voies limitantes permettant un transfert dans ce sens pour les bois de grain fin et large. Les transferts au travers des douelles sont également gérés par la fréquence et la distribution des rayons médullaires.

Cependant, l'observation de la forme entière de thylles ainsi que l'état d'ouverture des ultra-structures sont difficiles à réaliser par la méthode microscopique à balayage. Ces informations essentielles doivent être complétées par d'autres analyses permettant d'évaluer si le liquide ou le gaz peut passer au travers de cette structure complexe. L'imprégnation du liquide et la taille des pores à la surface doivent être effectuées pour comprendre si le liquide peut remplir ou non ces interconnexions et diffuser au travers de celles-ci. Les phénomènes intervenant à la surface de la douelle vont permettre de mieux expliciter ces phénomènes. Aussi, d'autres méthodes ont été utilisées pour mener à bien cette étude.

## 3.2. MESURE DE LA SURFACE SPECIFIQUE (B.E.T.)

La surface spécifique mesurée par le B.E.T. a une importance pour les phénomènes d'échange faisant intervenir les surfaces en termes d'adsorption et d'absorption. Elle est exprimée en surface par unité de masse ( $m^2.kg^{-1}$ ) ou éventuellement en surface par unité de volume ( $m^2.m^{-3}$ ).

Les mesures B.E.T. sont réalisées sur la surface du chêne de type grain fin dont le degré de chauffe est non-chauffé, chauffe faible, chauffe moyenne et chauffe forte.

Dans cette partie, l'influence du traitement thermique effectué pendant le bousinage sur la structure du bois en termes de surface spécifique et de taille de pores est évaluée.

### 3.2.1. Présentation des résultats

#### 3.2.1.1. La surface spécifique du chêne

Le Tableau 6 présente la synthèse des résultats obtenus. Chaque type de chauffe est analysé plusieurs fois (9 pour la chauffe forte, 4 pour la chauffe moyenne, 3 pour la chauffe faible et 3 pour la modalité non chauffée) afin d'évaluer la moyenne de la surface spécifique exprimée en  $m^2.g^{-1}$ .

Type de chauffe	Forte	Moyenne	Faible	Non-chauffé
Surface BET( $m^2/g$ )	3.65±0.82	3.88±0.82	3.51±0.35	4±0.03

Tableau 6 : Porosité de la surface du chêne pour différentes chaufes.

Pour 19 échantillons de chaufes différentes, il existe une grande variabilité entre les échantillons d'une même chauffe. Concernant le chêne de chauffe forte, sa surface spécifique est comprise entre 2,42 et 4,64  $m^2.g^{-1}$  avec une moyenne de 3,65  $m^2.g^{-1}$ . Cette diversité est retrouvée dans les échantillons de chêne de chauffe moyenne (surface comprise entre 2,84 et 4,85  $m^2.g^{-1}$ , 3,88  $m^2.g^{-1}$  en moyenne) et de chauffe faible (surface comprise entre 3,14 et 3,84  $m^2.g^{-1}$ , 3,51  $m^2.g^{-1}$  en moyenne). Pour le chêne non chauffé, la surface spécifique est plus homogène avec une moyenne de  $4 \pm 0,03 m^2.g^{-1}$ . Il est constaté que les surfaces spécifiques sont globalement plus faibles quand le bois a subi un traitement thermique. Cependant, l'écart type des résultats étant très conséquent, nous ne pouvons affirmer que les échantillons testés des différentes chaufes sont significativement différents. L'aire d'échange entre le liquide et le chêne reste semblable pour les chaufes légères, moyennes et fortes. Elle est formée par des pores dont la taille doit être déterminée.

### 3.2.1.2. Le diamètre de pores de la surface des douelles et sa distribution

La taille moyenne des pores du bois de chêne de différentes chaufes ainsi que la distribution des dimensions de pores peuvent également être déterminées par B.E.T. Les résultats sont regroupés sur la Figure 50. Cette figure présente le volume de pores par unité de masse en fonction de leur taille pour le chêne non chauffé.

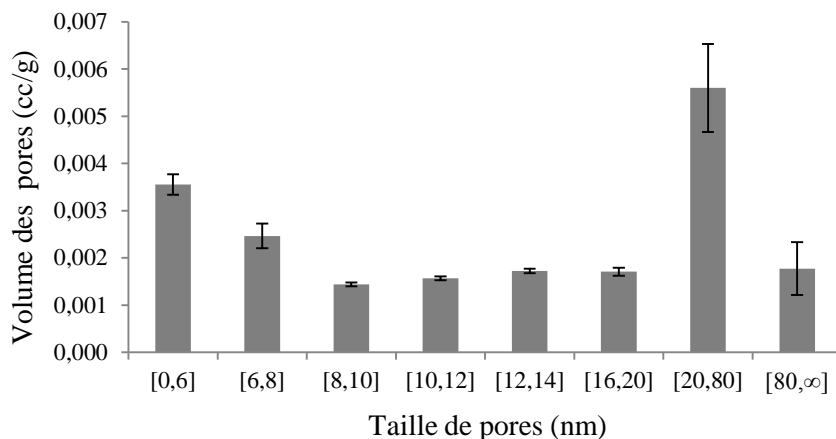


Figure 50 : Distribution de taille de pores du bois non chauffé.

Nous constatons que pour la gamme de la taille de pores, la majorité (73,1 %) des pores ont un diamètre compris entre 6 et 80 nm. Parmi eux, 28,2 % des pores de chêne non chauffé ont un diamètre compris entre 20 et 80 nm. Ces résultats permettent de classer le chêne comme une matière méso-poreuse (Everette, 1972).

Afin d'évaluer l'influence de la chauffe, les analyses ont été réalisées sur plusieurs bois de chêne traités par des chaufes faible, moyenne et forte (Figure 51).

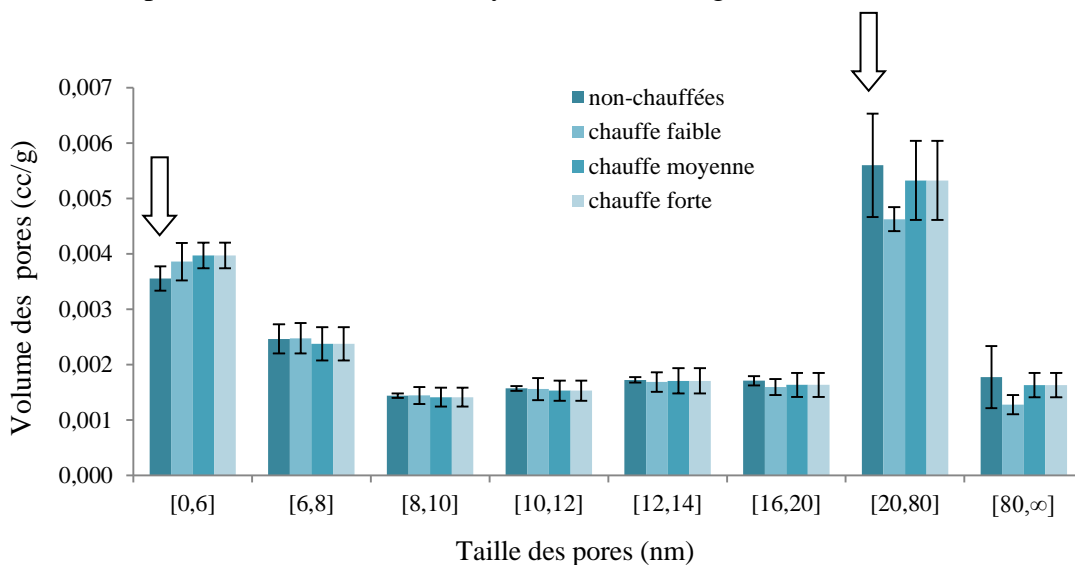


Figure 51 : Comparaison de la taille des pores du chêne de différentes chaufes.

La figure 51 montre que les quatre chauffes ont une distribution de taille de pores similaire. La plupart des pores ont un diamètre entre 6 et 80 nm. Nous pouvons conclure que la chauffe n'influence pas la distribution de taille de pores du bois. Ces résultats viennent s'ajouter à ceux obtenus sur la surface spécifique. Les différents modes opératoires utilisés pendant l'étape de bousinage ne permettent pas de modifier la structure du bois en terme de la surface spécifique.

### **3.2.2. Analyses et commentaires pour la mesure de la surface spécifique**

D'un point de vue pratique, la surface non-chauffée représente la surface extérieure d'une barrique exposée à l'air libre. La surface chauffée représente la surface en contact avec du vin. Dans les gammes de distributions observées, ce matériau peut être considéré comme mésoporeux et ces données sont essentielles pour comprendre la relation entre la perméabilité du chêne à l'air, mais aussi pour comprendre la cinétique d'imprégnation du vin dans la barrique.

A la vue de ces résultats, la caractéristique intrinsèque du matériau en termes de surface spécifique et de diamètre des pores reste inchangée après le bousinage/ traitement thermique.

Cependant, la cinétique de l'imprégnation du vin dans la barrique dépend non seulement de la surface totale du bois mais aussi de la mouillabilité, influencée également par le degré de bousinage, étudiée dans la partie suivante.

### 3.3. MESURE DE LA MOUILLABILITE DU CHENE (DIGIDROP)

La chauffe effectuée sur la surface du chêne pendant l'étape de bousinage et la composition du bois peut influencer le caractère hydrophobe / hydrophile de cette matière, et avoir un impact direct sur l'imprégnation du vin.

#### 3.3.1. Angle de contact de la goutte déposée sur la surface du chêne de chauffes différentes.

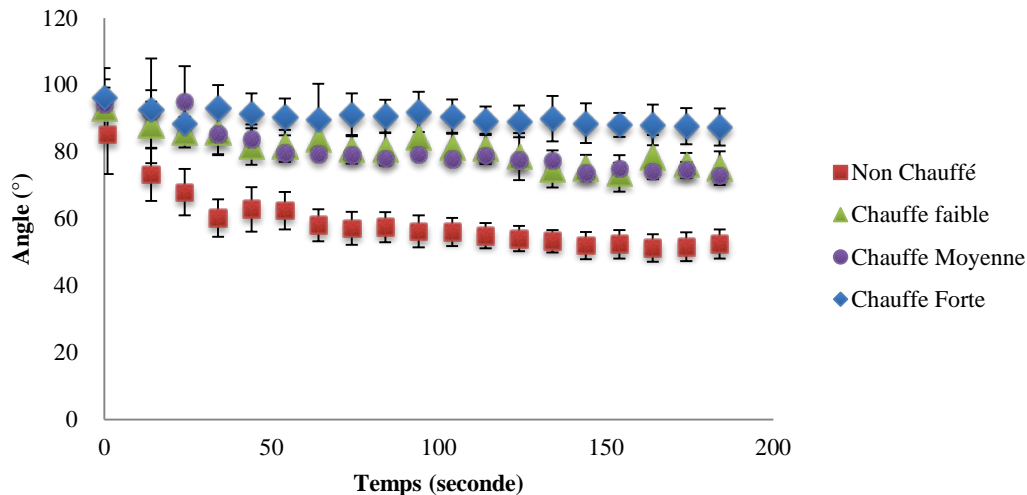


Figure 52 : Evolution de l'angle de contact de la goutte déposée sur la surface du chêne de chauffes différentes.

Les expériences ont été réalisées sur 120 échantillons de différentes chauffes (non chauffé, faible, moyenne et forte). Figure 52 représente l'évolution de l'angle de contact de la goutte de solution modèle déposée sur la surface du chêne. Les résultats montrent que plus la chauffe est forte, plus l'angle de contact est grand à la fin de la mesure. Pour la surface du chêne de chauffe forte, l'angle de contact est 90° au bout de 180 s, et pour celle de non-chauffé, l'angle de contact est inférieure à 60°.

#### 3.3.2. Hydrophobicité du chêne de chauffes différentes.

La Figure 53 présente les résultats de l'angle de contact en fonction du temps exprimé en  $^{\circ}.s^{-1}$ .

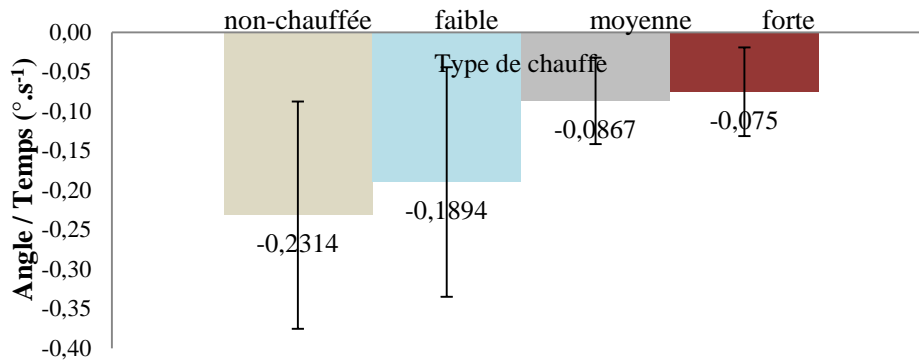


Figure 53 : Comparaison de l'angle de contact chêne / liquide des douelles de différentes chaufes.

Pour toutes les modalités, l'angle de contact en fonction du temps de la goutte du liquide déposée sur la surface chauffée devient plus faible quand le degré de chauffe augmente. Cela signifie que tous les bois testés ont un caractère hydrophile (signe négatif) mais il est fortement influencé par la chauffe de bousinage. Plus la chauffe est forte, moins le bois est hydrophile. Les résultats montrent également une hétérogénéité de la surface du chêne pour chaque type de chauffe. Sur la section longitudinale radiale du chêne où les gouttes sont déposées, il existe des ouvertures de vaisseaux de printemps qui forment des creux, et des parties lisses formées par les fibres. Pour le bois d'une même chauffe, 30 échantillons ont été testés avec des gouttes déposées sur des endroits variés. L'étalement de la goutte est largement influencé par l'endroit où elle est déposée, ce qui donne des écarts-types importants dans les résultats.

Le caractère hydrophile permettrait d'expliquer des différences en termes de vitesse d'imprégnation. Cette constatation doit être complétée par la mesure du volume de la goutte en fonction du temps (Figure 54).

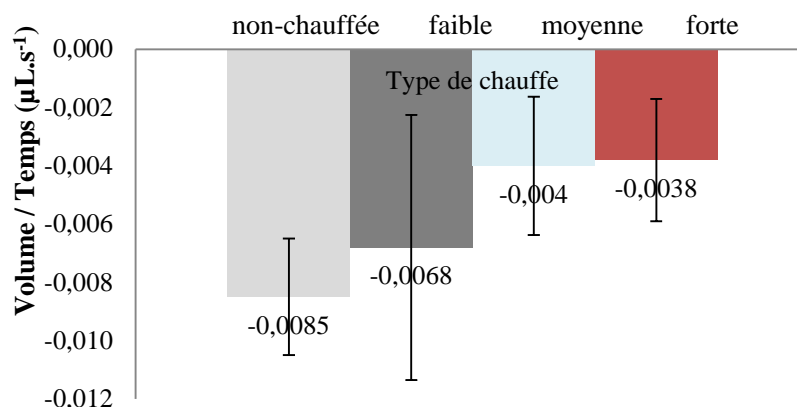


Figure 54 : Comparaison de la réduction du volume de la goutte par unité de temps pour des douelles de différentes chaufes.

Les valeurs obtenues lors de ces essais sont toutes négatives. Pour les douelles non chauffées, l'imprégnation est de  $0,0085 \mu\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $0,0068 \mu\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$  pour les douelles légèrement chauffées,  $0,004 \mu\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$  pour les douelles moyennement chauffées et  $0,0038 \mu\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$  pour les douelles fortement chauffées. La comparaison entre la perte de volume des gouttes déposées sur les surfaces montrent la même tendance : plus la surface est chauffée, plus cette vitesse est ralentie.

Il semble donc que le liquide pénètre plus rapidement dans les douelles non chauffées que dans les autres. Il est donc possible que la chauffe modifie la structure de la surface du bois de chêne en terme de l'angle de contact; ce qui a un effet direct sur la mouillabilité. Ce caractère peut modifier la cinétique et la profondeur d'imprégnation du liquide dans le bois.

Nous constatons une modification de la mouillabilité pour les bois testés mais il existe une grande hétérogénéité entre tous les échantillons. L'écart le plus important est observé pour les chauffes légères et moyennes. Cela est causé par l'hétérogénéité de la surface du bois comme pour l'expérience précédente.

### **3.3.3. Analyses et commentaires pour la mesure de la mouillabilité du bois de chêne**

Nous cherchons dans cette partie à évaluer l'influence de la chauffe sur la mouillabilité du chêne, afin d'interpréter la pénétration du vin dans les barriques lors du contact bois /vin. Nous avons montré que plus la surface du chêne subit une chauffe forte moins cette surface est hydrophile. Plus l'absorption est grande, plus la perte de vin est conséquente; ce qui peut entraîner une perte de l'ordre de 2 à 10 % du volume total du vin dans la barrique et par an dans certains cas (Ribéreau-Gayon, 1933, de Adana *et al*, 2005).

Les conditions de température et d'humidité dans les chais sont nettement citées dans la littérature mais l'influence de la matrice bois tels que le type de chauffe de la surface interne du bois, l'épaisseur de la douelle, le type du grain du bois de chêne utilisé sur la perte du vin, ne sont pas encore totalement évaluées.

Enfin, pour compléter les résultats obtenus de cette partie sur l'influence de chauffe sur la mouillabilité du bois, des études concernant les cinétiques d'imprégnation et son cheminement sont réalisées et présentées dans la partie suivante.

### 3.4. MICROTOMOGRAPHIE POUR L'IMPREGNATION DU CHENE

La Microtomographie présente un complément des résultats obtenus en 3.3. et permettra de valider les premières hypothèses concernant l'impregnation du liquide dans le bois de chêne. Les cinétiques d'absorption en cas réels ont pu être réalisées au cours de ce travail. Cette étude a été réalisée avec collaboration Ecole Centrale Paris et est le travail de Master de Annabelle Hospital.

#### 3.4.1. Présentation des résultats

##### 3.4.1.1. Imagerie X 2D

L'impregnation du liquide dans du bois de chêne est observée avec la méthode rayons X durant 1 mois. Un enregistrement est réalisé en continu. Une atténuation du signal (couleur grise) est constatée en fonction de l'avancement de l'impregnation du liquide dans le chêne. Six images d'atténuation d'un échantillon de chêne à grain large sont obtenues grâce au banc d'essais d'imagerie X du LGPM. Après un post-traitement avec le logiciel imageJ, un « plot » de chaque image a été fait: les images sont ramenées en 1D (moyenne des niveaux de gris) et nous étudions le niveau de gris en fonction de la hauteur de l'échantillon (distance en pixels, un pixel correspond à 15 nm). La surface de l'échantillon est située au pixel 181. Nous pouvons donc dire que 19,79 mm de la hauteur de l'échantillon est visible, sa hauteur totale étant de 22,71 mm.

Une partie de l'image d'atténuation de l'échantillon sec est montrée sur la Photo 20.



Photo 20 : Partie de l'image d'atténuation de l'échantillon sec.



La Figure 55 représente le niveau de gris de l'ensemble des images en fonction de la hauteur de l'échantillon. 3 zones distinctes peuvent être constatées : la première correspond à l'espace au-dessus du silicone, la deuxième à l'espace entre la surface du silicone et celle de l'échantillon, et la dernière correspond à l'échantillon de chêne.

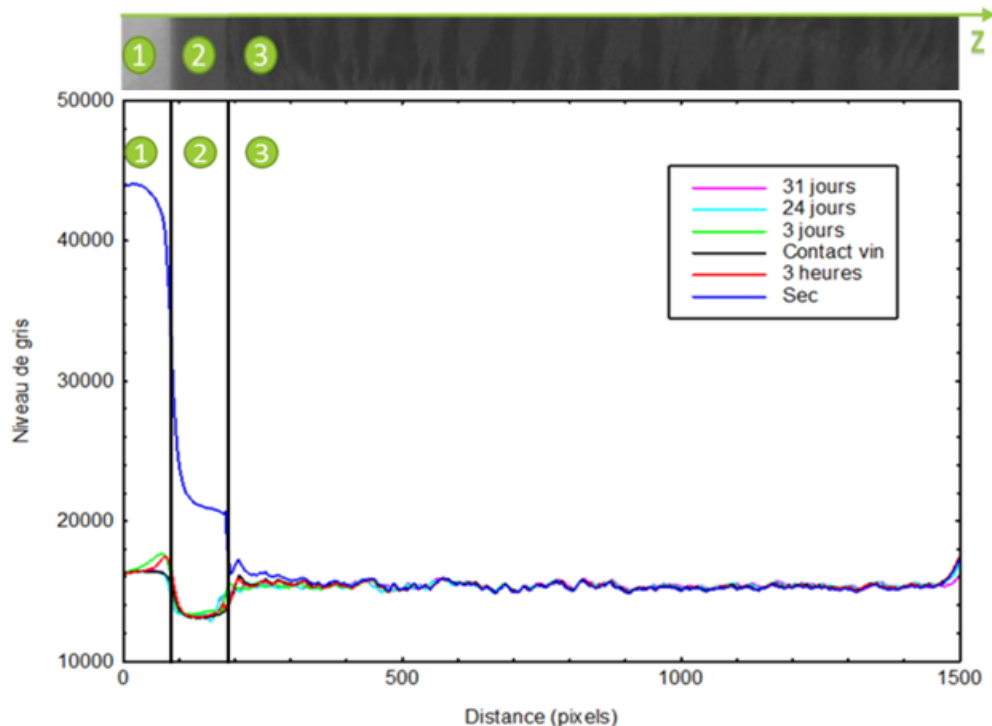


Figure 55 : Niveau de gris des images d'atténuation en fonction de la distance (pixels).

La Figure 55 représente également les courbes de niveau de gris de l'image d'atténuation de l'échantillon sec (courbe bleue), de l'échantillon mis en contact avec le vin (courbe noire), et de l'échantillon quelques heures voire quelques jours après cette imprégnation.

La courbe correspondant à l'échantillon sec ne se superpose pas avec celle réalisée lors de la mise en contact avec du liquide. Nous constatons des nettes différences entre 200 et 400 pixels. Cela peut s'expliquer par le fait qu'après la mise en contact avec le vin (quelques minutes seulement) le vin a pris place dans des vides disponibles à la surface du bois. Au bout de 3 heures nous pouvons observer un pic à 75 pixels, il correspond à la formation de bulles à la surface du silicone (courbe rouge). Un autre pic est visible à 180 pixels, comme précédemment il correspond à la formation de bulles mais cette fois-ci à la surface de l'échantillon de bois. Ces résultats montrent le phénomène de désorption car il y a la formation de bulles d'air qui viennent perturber la mesure au-dessus du bois. Pour comprendre ce qu'il se passe à l'intérieur du bois, il faut centrer davantage sur les parties internes de la matrice (Figure 56). Cette figure montre l'atténuation de gris dans les 500 premiers pixels au cours du temps (1 mois).

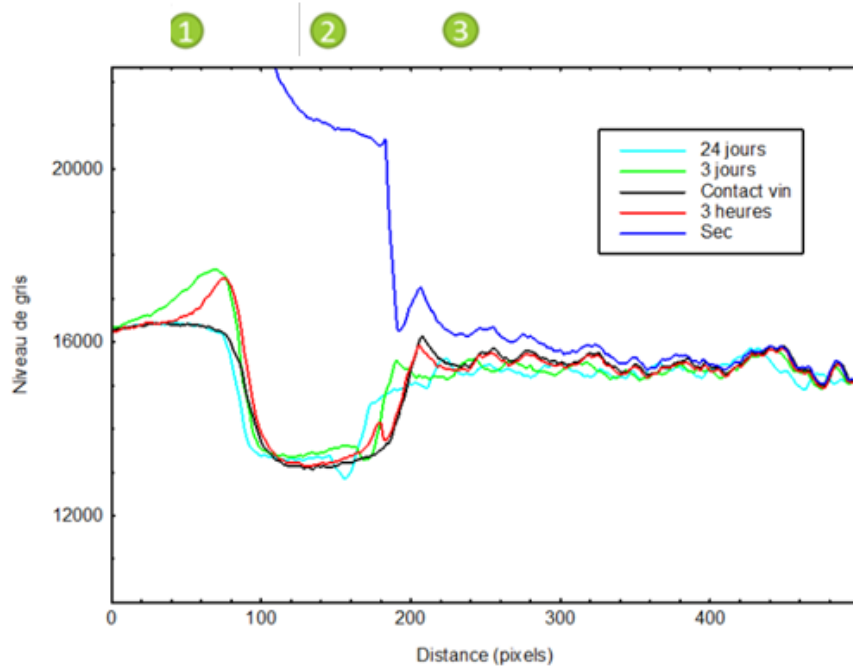


Figure 56 : Niveau de gris des images d'atténuation (sec, mise en contact avec le vin, 3 heures, 3 jours, 24 jours) en fonction de la distance (de 0 à 500 pixels).

Au bout de 3 jours d'imprégnation avec du vin, le bois commence à gonfler car la courbe de 3 jours (verte) est décalée par rapport à celle de 3 heures (rouge) jusqu'au pixel 475 (soit 4,38 mm de la hauteur initiale de l'échantillon). De plus, l'atténuation est plus importante et son niveau de gris est plus faible, cela signifie que le vin apporte de l'humidité au bois et par conséquent que le bois augmente de volume. Au bout de 24 jours, la courbe est décalée jusqu'au pixel 685 (soit 7,53 mm de la hauteur initiale de l'échantillon).

La figure 57 présente les résultats obtenus sur la partie inférieure du bois (de 1200 à 1500 pixels).

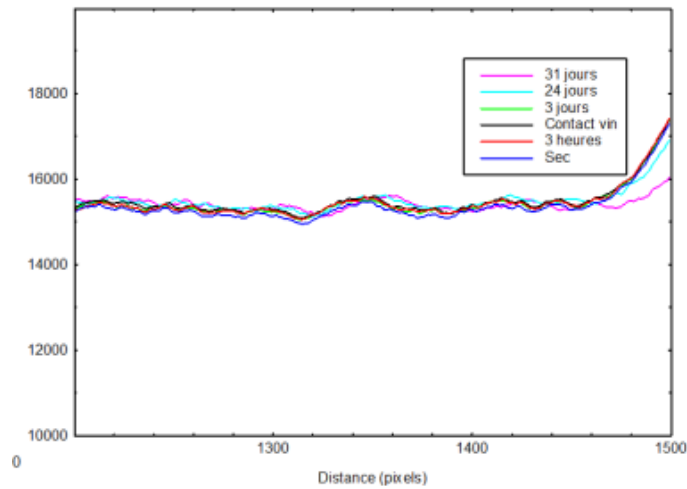


Figure 57 : Niveau de gris des images d'atténuation en fonction de la distance (de 1200 à 1500 pixels).

Cette figure montre que la différence sur la partie inférieure du bois entre 24 et 31 jours n'est pas visible. L'imprégnation n'est pas parvenue au-delà des 7,53 mm. Il peut être considéré que la solution modèle remplit les vaisseaux du bois sur un total de 6,37 mm en un mois. Cela signifie que le liquide est absorbé par les fibres du bois. Il semble également que l'équilibre soit atteint quand le liquide arrête sa progression à ce niveau.

Cependant, cette partie ne permet pas de discriminer l'évolution de l'humidité du bois en fonction du temps. Ceci a été mesuré par microtomographie 3D, pour identifier des cheminements de l'imprégnation.

### 3.4.1.2. Imagerie X 3D

Six échantillons de chêne, trois de grain large et trois de grain fin sont scannés pour étudier la cinétique de l'imprégnation du vin. Une série d'images en vue de dessus de l'échantillon est réalisée (Figure 58). L'état de l'imprégnation est montré par le niveau de gris. Quand les tissus restent noirs, ils sont à l'état sec, plus la couleur est claire, plus le tissu devient mouillé.

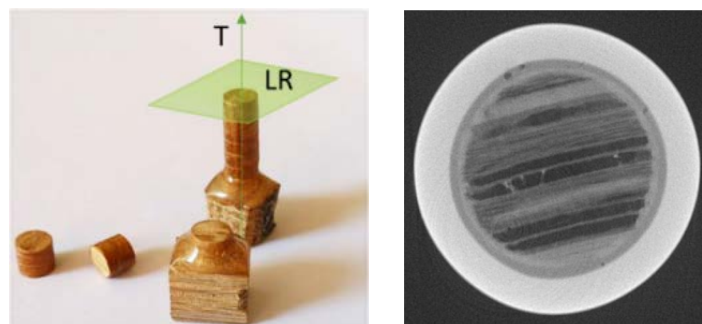


Figure 58 : Image issue de la tomographie 3D de l'échantillon à grain large.

La figure suivante (Figure 59) présente l'évolution des nuances de gris en fonction du temps pour les bois n°2 et 3 de grain fin.

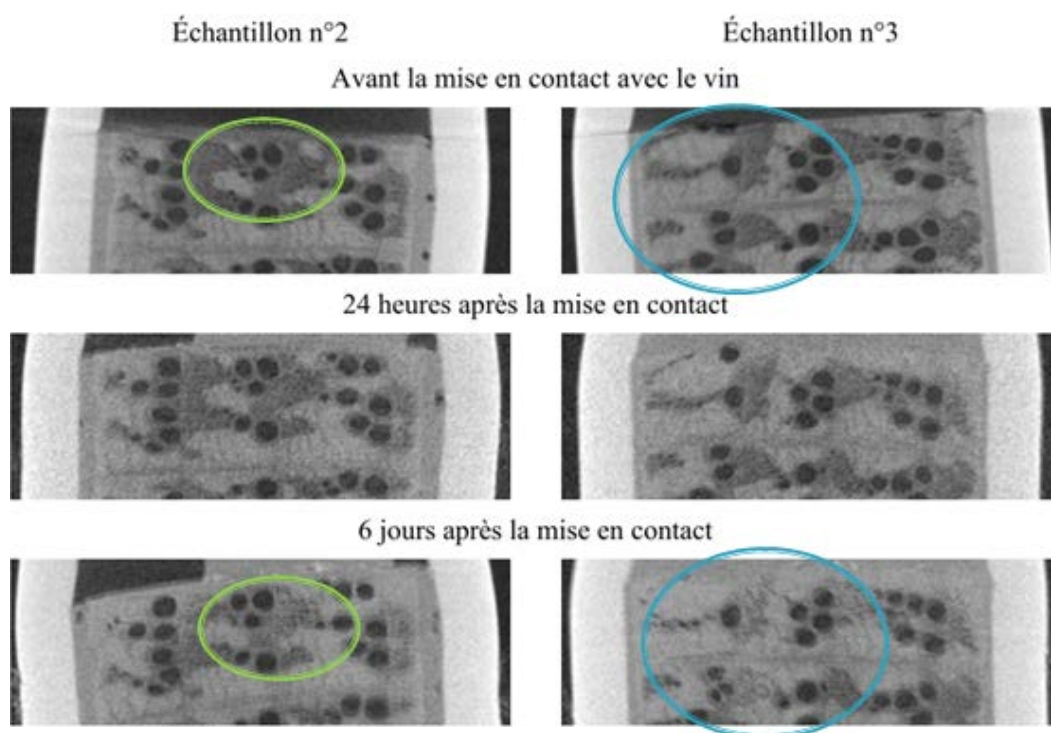


Figure 59 : Coupes de deux échantillons 2 et 3 à grain fin.

Pour les échantillons issus des bois de grain fin, la formation d'une bulle au niveau d'un vaisseau ouvert à la surface de l'échantillon n° 2 au bout de 24h a pu être observée lors de l'expérimentation. Cette bulle a disparu 6 jours plus tard, ce qui montre que le vin a imprégné le vaisseau. Les images présentées ne permettent pas de bien visualiser les différences. Seul le logiciel d'acquisition a permis l'interprétation des résultats.

Ce que nous observons en images de l'échantillon n° 3 est l'atténuation des niveaux de gris et le gonflement du bois sur la périphérie des vaisseaux (modification des couleurs de gris sur le logiciel). Nous constatons que les vaisseaux de bois de printemps ne sont pas imprégnés, seul le parenchyme autour de ces vaisseaux est imprégné ainsi que les fibres autour des vaisseaux de bois d'été. Les voies de passages du liquide sont donc clairement identifiées ici.

La figure 60 regroupe les coupes de deux échantillons n°1 et 3 à grain large.

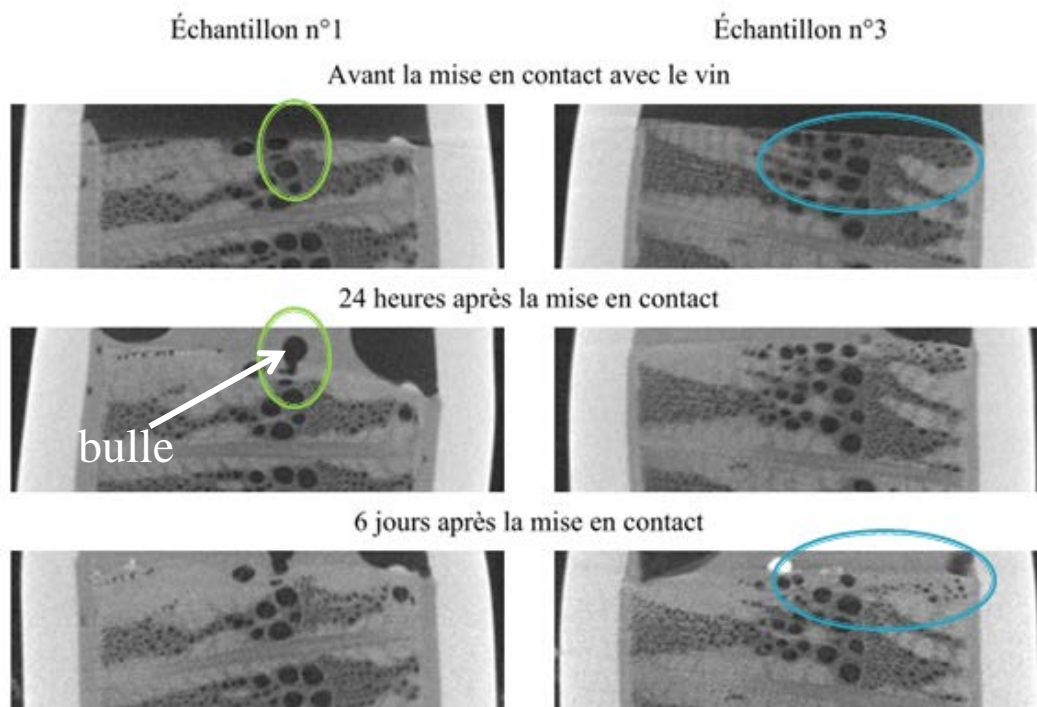


Figure 60 : Coupes des échantillons 1 et 3 à grain large.

Comme précédemment, nous observons un vaisseau d'échantillon n°1 du bois de grain large se remplir de vin (apparition puis disparition partielle d'une bulle durant 6 jours d'observation). De même, et de manière visible sur la troisième coupe de l'échantillon n°3, nous remarquons que les fibres à proximité des gros vaisseaux (bois de printemps) sont imprégnées (couleur devient gris pale) alors que les vaisseaux ne le sont pas (couleur reste noir).

Les deux types de grains nous amènent à la même observation : les vaisseaux sont très peu imprégnables contrairement aux fibres qui les entourent et que les vaisseaux favorisent cette imprégnation. L'imprégnation se fait plus facilement autour du vaisseau par les fibres dans la direction longitudinale. Le fait que le vaisseau reste vide peut être dû au fait que les molécules d'eau sont plus facilement absorbées par les tissus adjacents sous forme de l'eau libre ou l'eau liée en fonction de leur teneur d'humidité (Choong *et al*, 1965) :

Dans les structures par exemple des fibres d'été, il se trouve des celluloses et des hémicelluloses contenant des liaisons hydrogènes qui sont sensibles à la présence d'eau. Ces structures peuvent se combiner avec de l'eau liée, et sont responsables du gonflement du bois lors d'un changement d'humidité (Palin et Petty, 1981). Lorsque le point de saturation des fibres est atteint (35 % humidité à 20°C), le bois va cesser d'avoir un changement dimensionnel, l'eau va rester sous la forme libre et pouvoir remplir les vaisseaux conducteurs.

Dans les expériences présentées, 6 jours de contact ne sont peut être pas suffisants pour atteindre le point de saturation des fibres (arrêt du gonflement du bois).

### **3.4.2. Analyses et commentaires pour l'étude de l'imprégnation du chêne**

Dans cette partie de l'étude, les imageries en 2D permettent d'évaluer la distance d'imprégnation durant un contact bois/vin de 31 jours. Cette distance totale est estimée à 6,37 mm équivalent à 24 % sur une douelle dont l'épaisseur est de 27 mm. Il y a un fort gradient dans la cinétique d'imprégnation car nous constatons une modification des nuances de gris à 4,38 mm au bout de 3 jours. L'observation de la formation des bulles d'air sur l'ouverture des vaisseaux indique que l'imprégnation du liquide dans le chêne se déroule en même temps que la désorption de l'oxygène contenu dans le bois. Les deux phénomènes sont donc dépendants.

Dans les études de Feuillat en 1996, l'interface liquide/gaz ou frontière de l'imprégnation se situe à 6-7 mm de la surface interne de la barrique. Ce qui est validé par notre étude. Cependant, dans l'étude de Feuillat, la vitesse de la perte de volume du vin n'est stabilisée qu'autour du 140<sup>ème</sup> jour, tandis que dans notre étude, le front de l'imprégnation est à 6,37 mm à une trentaine de jours. Ceci indique qu'avec le temps, il est possible que la profondeur de l'imprégnation reste la même mais l'eau va continuer à saturer cette couche de 6,37mm en gonflant le bois.

Les imageries en 3D montrent les endroits où la pénétration est la plus facile: les fibres autour des vaisseaux de printemps et d'été. Entre l'image de l'échantillon sec et celle à 31 jours après la mise en contact avec du vin, nous pouvons noter que des plages de parenchymes sont imprégnées autour des vaisseaux sans que ceux-ci ne le soient. Donc, les fibres sont les structures les plus sensibles à l'imprégnation du liquide et ce sont ces éléments qui absorbent le vin le plus durant le premier mois de contact, avant que le bois ne soit saturé en eau liée.

Les vaisseaux sont responsables de la conduction du liquide même si ce sont les fibres avec les interconnexions qui gèrent éventuellement la cinétique de transfert d'humidité. Ainsi, si ces éléments sont remplis de liquide, ils peuvent constituer des barrières aux transferts de gaz.

**CHAPITRE QUATRE :**  
**ETUDE DE LA DESORPTION D'OXYGENE**  
**DU BOIS DE CHENE**

Suite à l'étude de l'imprégnation du chêne par du vin, l'hypothèse d'une grande capacité d'apport de l'oxygène par la désorption de l'air contenu dans la barrique peut être émise.

La quantification de cette désorption d'oxygène dans ce chapitre a été réalisée à 3 échelles :

- échelle industrielle (barrique),
- échelle semi industrielle (douelle de barrique),
- échelle laboratoire (morceaux de douelles).

Les conditions expérimentales considèrent des barriques neuves, des barriques utilisées une fois, plusieurs fois et des barriques placées dans des conditions inertées.

Dans la première partie de ce chapitre, l'échelle barrique est étudiée et le suivi de la concentration en oxygène pendant plusieurs mois est réalisé avec plusieurs conditions opératoires.

Dans un deuxième temps, la désorption d'oxygène de la barrique est quantifiée à l'échelle réduite (échelle douelle). Ces expériences ont été menées pour pouvoir identifier les éventuels facteurs influençant le phénomène de transfert.

Enfin, des morceaux de douelles ont été utilisés en laboratoire pour quantifier la désorption maximale pouvant être attribuée au bois.



## 4.1. DETERMINATION DU PHENOMENE DE DESORPTION D'OXYGENE DE LA BARRIQUE

Nous présentons dans cette partie les résultats obtenus sur les trois échelles. Au préalable, pour appréhender et bien comprendre le phénomène de désorption du gaz, il nous a semblé essentiel de déterminer et de quantifier les éventuelles forces en présence permettant la désorption de l'oxygène de la matrice bois. Nous avons établi que l'imprégnation s'opérait sur une période d'un mois et il nous a semblé pertinent de suivre l'évolution de la dépression au cours de cette période au sein d'une barrique. Les premiers instants vont donc imposer une force motrice qui va gérer les transferts de gaz.

### 4.1.1 Suivi de la dépression générée au sein d'une barrique au cours du temps.

La figure 61 présente l'évolution de la dépression en fonction du temps.

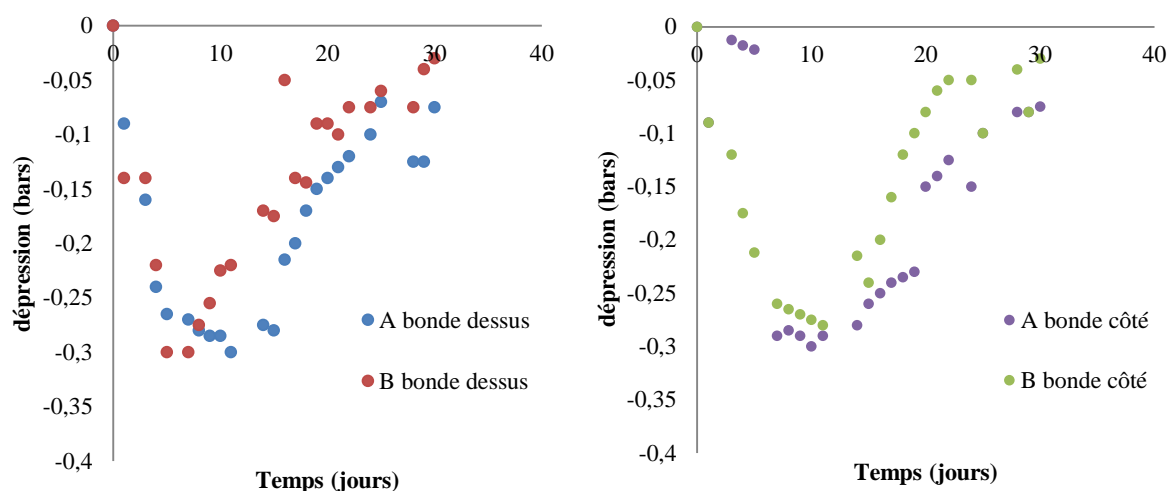


Figure 61 : Evolution de la dépression (bar) au cours du temps pour deux barriques équipées d'une bonde de dessus ou de bonde côté. Première répétition.

Nous constatons que les valeurs obtenues pour les deux cas de figure sont relativement proches. Les valeurs de dépression peuvent atteindre 300 mbar et un pic est constaté à 10 jours. Ensuite, cette dépression devient moins importante et se stabilise à des valeurs comprises entre 50 et 100 mbar au bout d'un mois. Ces résultats montrent l'importance du phénomène d'imprégnation au cours des premiers instants d'introduction du vin et de ses répercutions en terme d'équilibre global sur la barrique. En effet, cette force motrice induite va potentiellement engendrer des phénomènes de transfert de gaz au travers du bois de chêne. Ils peuvent apparaitre de manière diffusive (désorption de l'oxygène du bois due à la différence de

concentration) ou convective. Dans tous les cas, l'imprégnation impose une dépression et sa quantification peut permettre d'expliquer les phénomènes de désorption qui varient en fonction du temps. L'évolution de la concentration en oxygène dans la barrique doit être mise en relation avec la dépression.

#### 4.1.2. Echelle barrique : suivi de la concentration d'oxygène présent dans l'espace de tête et dissous dans des barriques neuves.

Trois barriques neuves (humidité 12 %) sont placées dans une chambre climatisée, remplies de la solution modèle dégazée. Un suivi de la concentration en oxygène dans les barriques est réalisé pendant 30 jours (Figure 62).

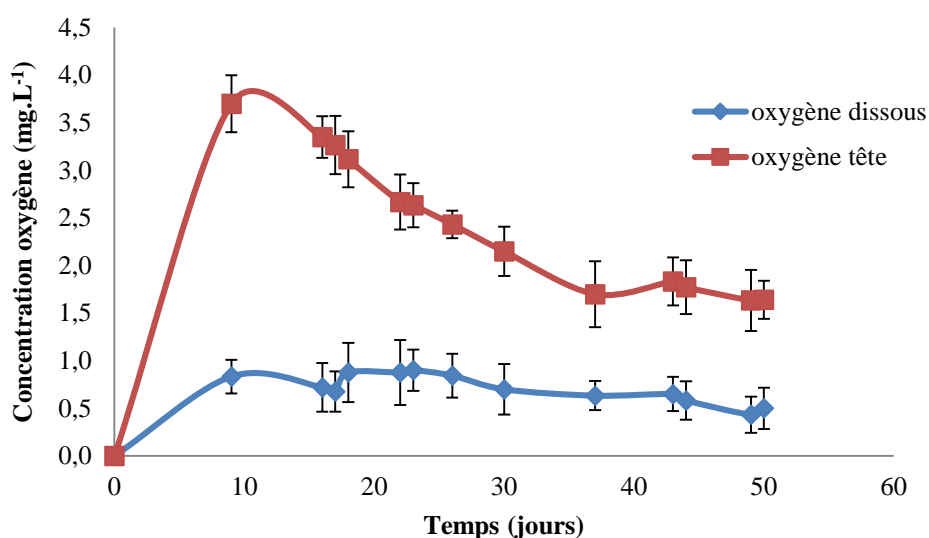


Figure 62 : Evolution de la concentration en oxygène pour trois barriques neuves. Première répétition.

Plusieurs phases peuvent être constatées dans les courbes de l'évolution de la concentration en oxygène. Durant le premier temps du contact bois/vin, le liquide est très rapidement absorbé dans la paroi de la barrique; ce qui crée une phase gazeuse au-dessus du liquide (phénomène de creux). Le gaz contenu dans cette phase est généralement de l'oxygène et du dioxyde de carbone (Moutounet *et al*, 1998), venant de la phase liquide (du vin) quand la barrique est hermétiquement fermée, ou venant de l'extérieur, passant au travers des douelles, par les inter-douelles, ou par les côtés de la bonde si elle est en verre.

La courbe rouge représente l'évolution de la concentration en oxygène dans l'espace de tête. La teneur en oxygène augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale non négligeable au bout de 10 jours à  $3,7 \pm 0,3 \text{ mg.L}^{-1}$ . Par la suite, la concentration diminue au bout de 37 jours jusqu'à

$1,7 \pm 0,35 \text{ mg.L}^{-1}$  puis les courbes se stabilisent autour de cette valeur, suggérant que l'oxygène s'est dissous dans la phase liquide et un équilibre se crée.

La courbe bleue représente l'évolution de la concentration d'oxygène dissous dans la phase liquide. Pour les trois barriques, la teneur en oxygène dissous est toujours inférieure à celle de l'espace de tête durant toute la période de mesure. Un pic de  $1 \pm 0,18 \text{ mg.L}^{-1}$  vers le 10<sup>ème</sup> jour est constaté puis cette valeur diminue au cours du temps jusqu'à sa stabilisation aux alentours de  $0,65 \pm 0,15 \text{ mg.L}^{-1}$ . L'augmentation de la concentration en oxygène dissous jusqu'à 10<sup>ème</sup> jour peut être expliquée par la désorption de l'air contenu dans les pores du chêne facilitée par l'imprégnation du liquide. En plus, la dépression a atteint son maximum autour du 10<sup>ème</sup> jour, cette force motrice peut faciliter également la désorption de l'oxygène du bois. Cette teneur en oxygène apportée par le bois lui-même est non-négligeable. Des composés polyphénoliques du bois se dissolvent également au fur et à mesure. Ils réagissent avec l'oxygène dissous et conduisent à une diminution de la teneur en oxygène dissous à partir du 10<sup>ème</sup> jour. Les valeurs stables de cette phase signifient qu'un équilibre entre la vitesse de consommation et la vitesse de transfert est atteint.

La quantification de cet apport d'oxygène du bois de chêne est essentielle à savoir. Néanmoins, à l'échelle réelle cette quantification n'est pas possible car durant le contact bois/liquide, la consommation par les composés polyphénoliques du bois apparaît significative au bout de quinze jours. De plus, la valeur non nulle de l'oxygène jusqu'à la fin de la mesure suggère qu'il peut y avoir un transfert de l'air permanent au travers du bois.

Dans ce cas, les barriques étaient neuves et sèches; des expériences complémentaires peuvent être menées avec des barriques ayant déjà contenu du liquide.

#### **4.1.3. Suivi de la concentration d'oxygène présent dans l'espace de tête ou dissous dans des barriques utilisées pour la deuxième fois.**

L'expérience de 4.1.2 est réalisée une nouvelle fois avec les mêmes barriques. L'objectif de cette partie est d'estimer la capacité d'apport en oxygène dans le cas d'une barrique imprégnée. Une imprégnation d'un mois est suffisante pour que le liquide pénètre dans les pores du bois comme l'a montré l'étude d'imprégnation réalisée en collaboration avec l'ECP.

Ainsi, les pores sont donc déjà imprégnés de liquide et la désorption de l'oxygène devrait être fortement impactée. Les barriques ont été vidées puis méchées avec une pastille de soufre (5 g) et ensuite remplies avec une solution modèle inertée. Les résultats présentés en figure 63

montrent l'évolution de la concentration en oxygène en fonction du temps pour des barriques imprégnées.

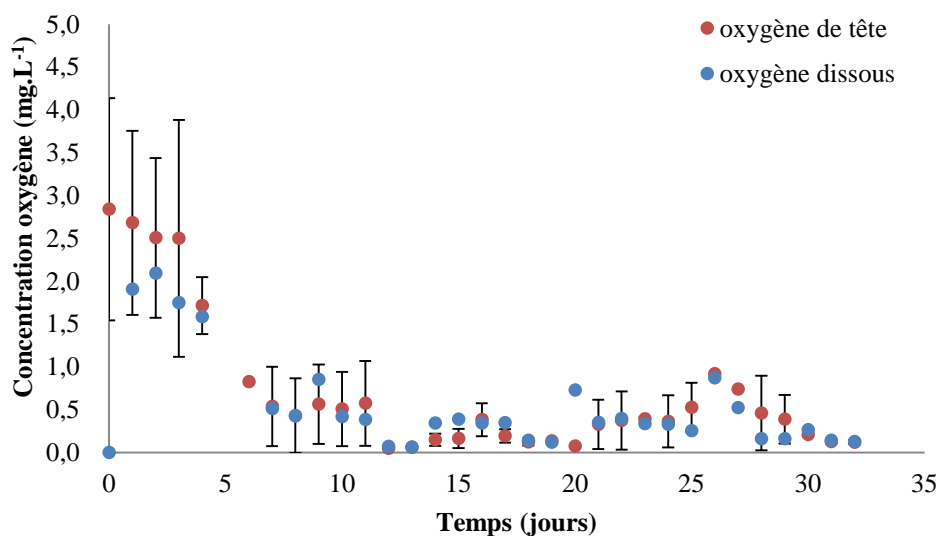


Figure 63 : Evolution de la concentration d'oxygène pour trois barriques déjà mouillées. (Deuxième répétition).

Nous constatons que les teneurs en oxygène dans l'espace de tête de ces barriques atteignent une teneur maximale autour du 2<sup>ème</sup> ou 3<sup>ème</sup> jour (au lieu du 10<sup>ème</sup> jour dans la première expérience). La valeur la plus élevée dans l'espace de tête est de 4,4 mg.L<sup>-1</sup>. En général, les valeurs sont inférieures à celles constatées en partie 4.1.2.

L'oxygène dissous dans le liquide augmente durant les cinq premiers jours (valeur maximum de 2,8 mg.L<sup>-1</sup>) et diminue ensuite jusqu'à la fin de la mesure (30 jours). Cette phase de diminution d'oxygène dissous apparaît beaucoup plus tôt que dans la première expérience (au bout de 5 jours seulement au lieu de 10 jours dans 4.1.2).

Plusieurs constatations peuvent être réalisées :

- La désorption d'oxygène est plus rapide.
- Les valeurs d'oxygène dans l'espace de tête et dissous sont inférieures aux premiers essais.
- La consommation est beaucoup plus précoce.

Plusieurs hypothèses peuvent être émises :

- Les polyphénols présents dans le bois sont plus facilement extraits car déjà solubilisés dans une interface « humide ».

- Cette consommation plus rapide peut cacher le phénomène de désorption d'oxygène du bois.
- La présence de soufre apporté par le méchage augmente la consommation d'oxygène.

Ces hypothèses sont à valider par des études plus locales à l'échelle du laboratoire. L'influence des paramètres opératoires tels que la température, l'humidité et les conditions de nettoyage devraient également être considérées dans les futures études.

#### 4.1.4. Suivi de l'évolution de l'oxygène dissous dans des barriques de plusieurs usages.

Cette partie a pour objectif d'évaluer si la quantité d'oxygène relargué évolue en fonction du nombre de soutirages réalisés. Dans un chai, il peut être réalisé plusieurs soutirages pendant l'élevage. Une fréquence de trois mois est généralement appliquée entre deux soutirages. Cette étape consiste à clarifier le vin pour le débarrasser de ses lies fines et aussi pour l'aérer. Pendant cette étape, la barrique est vidée, nettoyée et re-remplie à nouveau avec du vin. La barrique utilisée est la numéro 1 dans l'expérience précédente. La Figure 64 montre la quantité d'oxygène relargué dans la solution modèle après plusieurs utilisations. Il est à noter ici qu'aucun traitement physique n'est réalisé sur la barrique pour la nettoyer. Pour s'affranchir de contaminations microbiologiques ultérieures, nous avons utilisé une solution modèle contenant des antiseptiques.

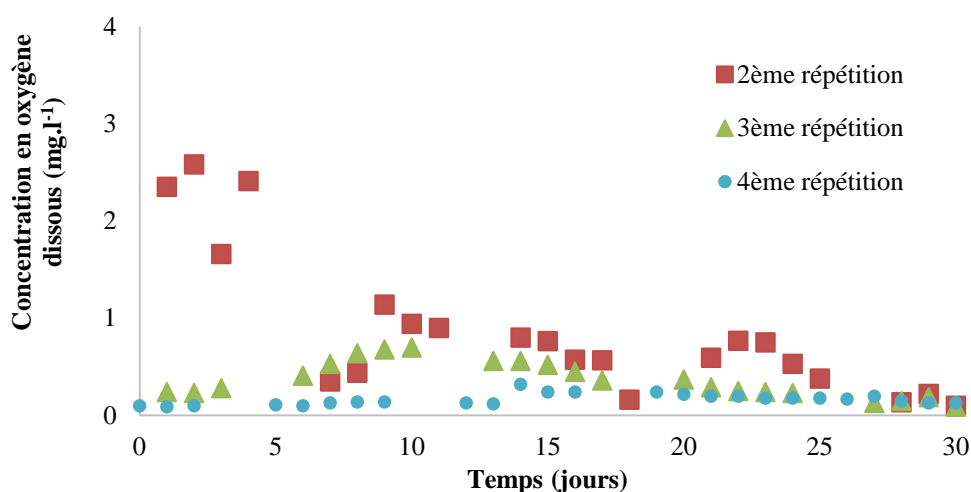


Figure 64 : Evolution de l'oxygène dissous dans une barrique réutilisée plusieurs fois.

La figure 64 montre que lorsque la barrique est imbibée et réutilisée directement (sans opération de nettoyage), la quantité d'oxygène cédée au liquide devient de plus en plus faible (voir proche de zéro pour la dernière répétition). En comparant les courbes obtenues pour cette série d'expérience, il est possible de considérer que l'apport d'oxygène de la barrique au vin est

le plus important à la première utilisation (cas de la barrique sèche) et que cette quantité d'oxygène devient de plus en plus faible en fonction du nombre de soutirages et du degré d'imprégnation (cas sans nettoyage). Ces quantités deviennent de plus en plus faibles car l'eau liée contenue dans les fibres du bois n'est pas extraite entre deux soutirages.

Un séchage naturel peut laisser évaporer de l'eau libre dans les vaisseaux de bois, mais pas de l'eau liée. L'évacuation de l'eau liée dans la structure du bois demande un niveau d'humidité ambiante entre 25 à 30 % HR à 20°C. Ce niveau d'humidité permet au bois de retrouver son point de saturation des fibres. L'humidité dans le laboratoire est de 60 % HR. Ainsi, un séchage naturel à un endroit par exemple dans le chai où l'humidité est élevée ne permet pas de sécher complètement la barrique.

L'influence de la désorption est de nouveau montrée par ces résultats. Néanmoins, cette série d'expériences ne permet pas de distinguer les ressources d'oxygène dissous. L'apport d'oxygène peut être issu de l'oxygène contenu dans la barrique, ou bien de l'air à l'extérieur avec une entrée par les creux ou les microdéformations de la barrique (Moutounet, 1998). Dans le but de discriminer ces hypothèses, une barrique neuve est mise dans un caisson rempli d'azote afin de l'isoler de l'air ambiant. L'apport d'oxygène du bois peut ainsi être évalué. Les résultats sont présentés dans la partie suivante.

#### **4.1.5. Comparaison de la teneur en oxygène dissous dans deux barriques mises en conditions différentes.**

Une barrique neuve est placée dans un caisson rempli d'azote (Figure 65). Une sonde à oxygène plongée au centre de la barrique permet de suivre l'évolution de la concentration en oxygène dissous au cours du temps. La teneur en oxygène dans l'espace de tête n'est pas mesurée.

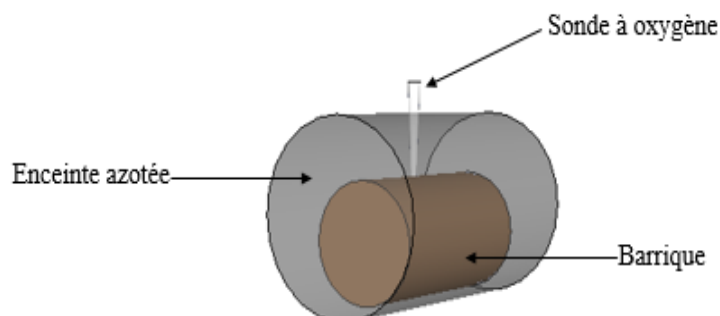


Figure 65 : Schématisation de la barrique mise dans un caisson hermétiquement fermé et rempli d'azote.

Trois répétitions ont été réalisées. La Figure 66 montre l'évolution de la teneur en oxygène dissous au cours du temps dans ces conditions expérimentales.

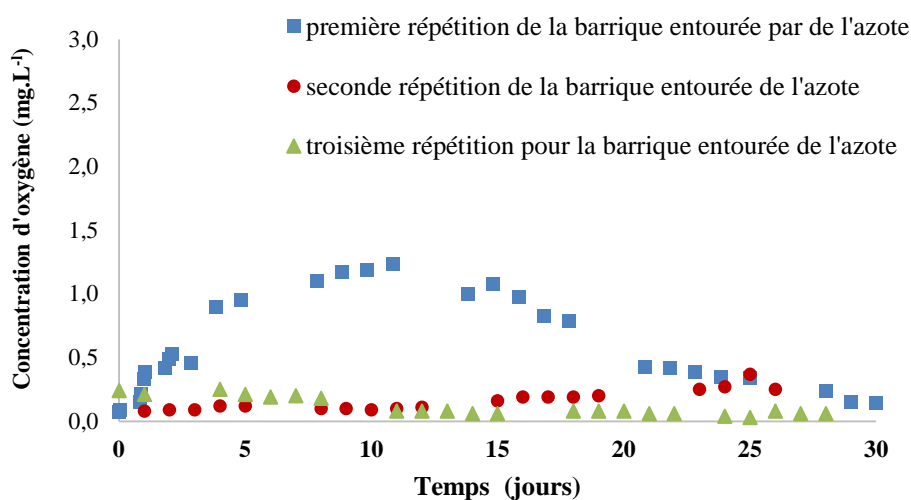


Figure 66 : Désorption d'oxygène d'une barrique mise dans un caisson rempli d'azote.

Durant le premier contact bois/vin de la barrique neuve, l'apport d'oxygène a atteint une valeur élevée de 1,24 mg.L<sup>-1</sup> au 10<sup>ème</sup> jour. Le même jour que pour les toutes premières barriques neuves testées en 4.1.2. La désorption d'oxygène du bois est alors mesurée dans cette expérience car l'oxygène ne peut provenir de l'extérieur.

Pour les deux autres répétitions, la concentration en oxygène dissous reste plus basse que la courbe du premier essai : 0,3 mg.L<sup>-1</sup> pour la deuxième répétition, proche de 0 mg.L<sup>-1</sup> pour la troisième répétition durant toute la durée d'expérience. Ceci indique que le relargage d'oxygène est ralenti et que la consommation d'oxygène par les polyphénols du bois est devenue aussi importante que le relargage en raison de l'imprégnation du liquide qui facilite la dissolution de ces composés.

Nous avons comparé l'évolution de la teneur en oxygène pendant un mois dans une barrique mise à l'air libre et dans des conditions inertées. Les résultats sont présentés en figure 67.

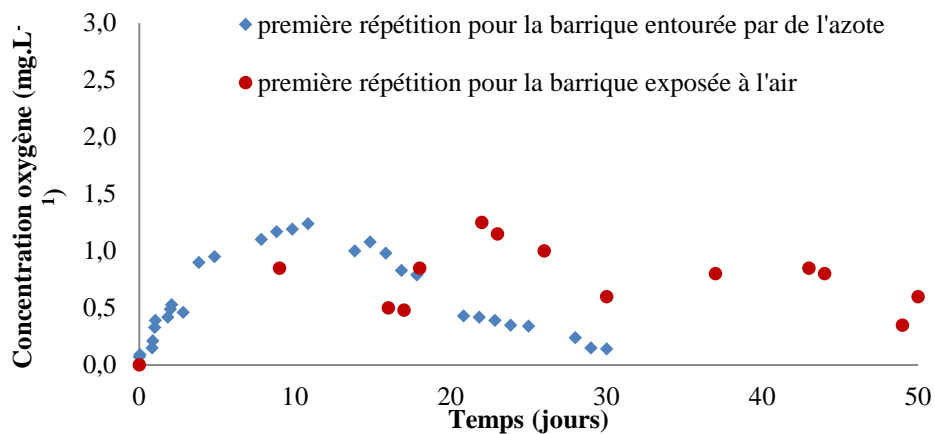


Figure 67 : Comparaison entre les barriques mises en conditions différentes. Première répétition.

Nous constatons sur ces résultats une différence entre les deux courbes. Dans le cas de la barrique entourée par de l'azote, la teneur en oxygène diminue de manière constante du 15<sup>ème</sup> jour au jour 30. Dans le cas de la barrique laissée à l'air libre (courbes de la barrique numéro 1 des expériences précédentes), nous avons toujours un résiduel d'oxygène dissous. La différence entre les deux courbes est significative et cela montre qu'il existe un transfert continu entre l'extérieur et l'intérieur de la barrique. En effet, dans ce second cas, la vitesse de consommation instantanée ne permet pas de combler le transfert d'oxygène au travers de l'interface. Si nous pouvions mesurer la vitesse de consommation instantanée d'oxygène dans ces conditions, nous pourrions établir la cinétique de transfert d'oxygène continu au travers du bois en s'affranchissant de la désorption. Il faudrait pour cela mesurer la concentration en polyphénols relargués, réaliser une identification et compléter le bilan matière au cours du temps. Une approche de ce travail a été menée dans le chapitre suivant.

Ces expériences montrent que des phénomènes de transfert d'oxygène au travers de la barrique existent bel et bien en continu. Cependant, ces expériences à l'échelle globale ne permettent pas de discriminer les phénomènes locaux et les passages préférentiels.

#### 4.1.6. Analyses et commentaires

L'étude de l'apport d'oxygène à l'échelle réelle permet de :

- Valider l'existence d'un phénomène de désorption d'oxygène par la barrique;
- Valider l'existence d'un apport d'oxygène de l'extérieur au travers de la barrique en continu. Néanmoins, les passages d'oxygène ne peuvent pas être discriminés par cette série d'expériences.



- Montrer la relation entre la quantité d'oxygène apportée par la barrique et le nombre de soutirages. Dans le cas de soutirages et remplissage sans nettoyage intermédiaire, plus la barrique est mouillée - moins elle apportera de l'oxygène au liquide à l'intérieur.

- Affirmer que la consommation de l'oxygène par les polyphénols devient conséquente à partir de quinze jours à l'échelle barrique.

Ces études à l'échelle industrielle sont essentielles à réaliser mais la compréhension fine des phénomènes doit être réalisée à plus petite échelle pour comprendre l'influence des conditions opératoires telles que la température et l'humidité.

## 4.2. CELLULE INTERMEDIAIRE

Cette étude est réalisée à l'échelle de la douelle. Une cellule spécifique a été développée pour tenter d'évaluer l'influence des conditions opératoires sur la cinétique de désorption. Le choix de cette échelle s'explique par le fait que les expériences doivent être triplées et que les conditions de température doivent être assurées pendant une longue période; ce qui est plus compliqué par l'emploi de trois barriques. Ainsi, cette cellule a été placée dans des conditions variées de température (10 et 30°C) et la concentration en oxygène dissous dans la cellule a été suivie au cours du temps. Les résultats sont présentés en Figure 68.

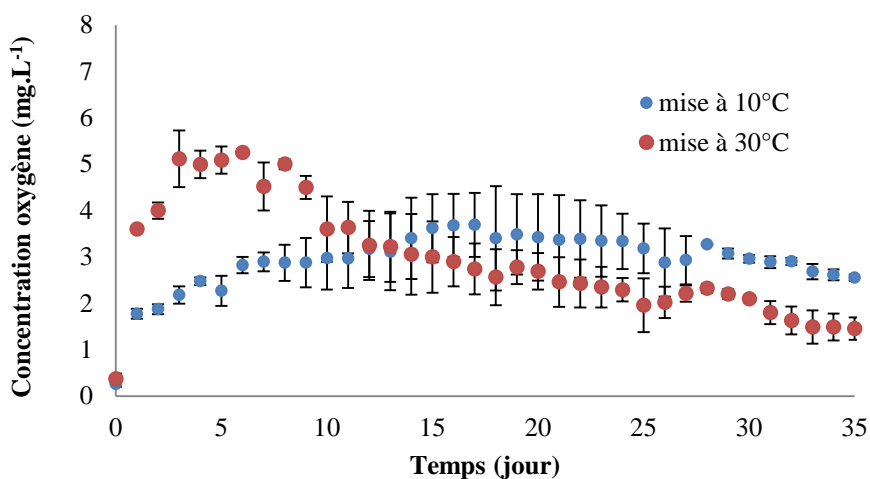


Figure 68 : Evolution de l'oxygène dissous dans la solution mise en contact avec une douelle de barrique pour différentes températures (10 et 30°C).

Les résultats ont démontré que la température a un effet important sur l'évolution de la concentration en oxygène dissous. Pour la cellule mise à la température de 30 °C, la désorption d'oxygène a été plus rapide que celle mise à une température plus basse à 10°C. Cette tendance a duré jusqu'au douzième jour de mesure. Pour la cellule à 30°C, la désorption a été aussi

rapide que la consommation d'oxygène puisque à partir du huitième jour, nous observons une consommation de l'oxygène dissous jusqu'à la fin de mesure. Pour la cellule à 10°C, la concentration en oxygène dissous ne cesse d'augmenter jusqu'au dix-huitième jour. Ceci montre que plus la température est haute, plus le phénomène d'imprégnation est facilité, et plus rapide est la réaction chimique.

Nous pouvons constater l'influence de la température sur la désorption d'oxygène. Cependant, l'effet chauffe de la douelle n'est pas travaillé dans cette partie et devra être réalisé. De plus, le grain n'a pas été pris en compte sur cette partie et pourrait être prépondérant. De même, la quantification de la désorption doit être plus précise pour réaliser le bilan matière. Il est en effet impossible d'évaluer la désorption dans ce cas car la désorption des polyphénols intervient rapidement. D'ailleurs, les polyphénols sont relargués plus facilement à 30°C qu'à 10°C car la consommation est avancée de 5 jours. En effet, une diminution est observée au bout de 5 jours dans le premier cas et de 10 jours pour le second. Dans cette partie, nous pouvons seulement constater que la température influe sur la désorption et la cinétique d'imprégnation.

### **4.3. DESORPTION D'OXYGENE DU CHENE, FACTEURS D'INFLUENCE ET QUANTIFICATION**

Une étude à l'échelle laboratoire est menée pour quantifier la désorption d'oxygène du bois et évaluer les facteurs d'influence. Des morceaux de douelle découpés ont été utilisés et plongés dans des solutions modèles. La quantification de l'oxygène désorbé a pu être réalisée pour de nombreux cas de figures. L'interprétation de ces résultats est corrélée avec les résultats obtenus lors de la caractérisation du bois et notamment le caractère hydrophobe / hydrophile.

#### **4.3.1. Influence du type de chauffe sur la désorption d'oxygène**

Pour étudier l'influence du type de chauffe, un protocole a été développé au laboratoire permettant de reproduire le contact bois/vin en barrique. La réduction des volumes de 225 L à 464 mL permet d'augmenter le nombre de répétitions et de variables. Dans une première partie, l'étude comparative des chauffes moyenne et moyenne+ est présentée puis celle de la chauffe forte et forte+. Le résultat détaillant la comparaison globale entre toutes les chauffes est ensuite analysé.

##### **4.3.1.1. Suivis de la cinétique de la désorption d'oxygène des différentes chauffes**

Les chauffes sélectionnées sont des chauffes moyenne et moyenne +. Ces deux chauffes sont étudiées comparativement car elles sont couramment utilisées au chai pour élaborer du vin

rouge. Le suivi de la désorption est réalisé tous les jours durant 50 jours. Pendant ce suivi, il y a plusieurs cycles d'observations. Chaque cycle correspond à 5 jours de mesure puisque chaque 5<sup>ème</sup> jour, la bouteille est vidée et remplie d'une nouvelle solution modèle inertée. Par cette manipulation, nous obtenons des extraits à chaque cycle sur lesquels nous allons évaluer la capacité à consommer l'oxygène et nous aurons en parallèle, la désorption d'oxygène. La Figure 69 montre le suivi de la désorption d'oxygène des morceaux de douelles de chêne durant 50 jours de mesure.

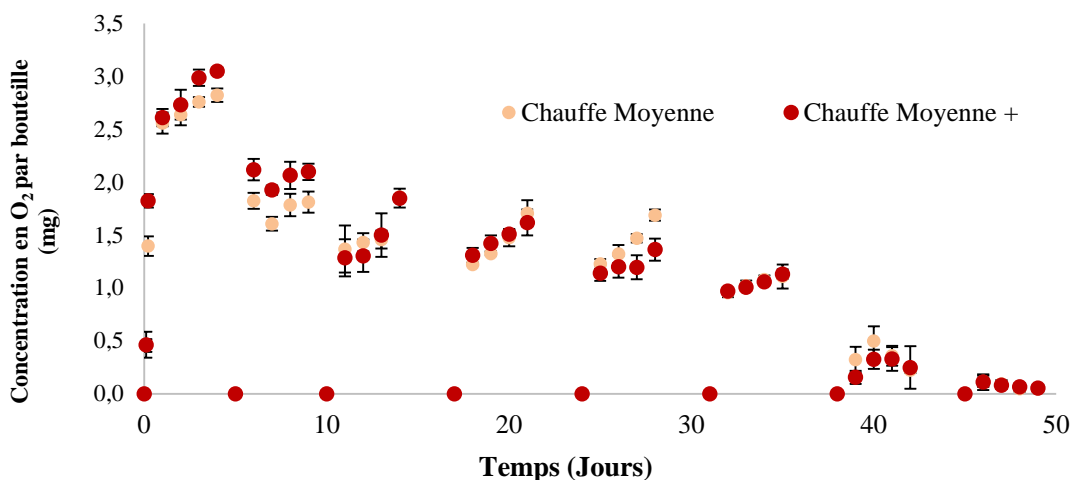


Figure 69 : Suivi de la désorption du bois de chêne de chauffes moyenne et moyenne+.

Nous constatons d'abord, une augmentation de la concentration en oxygène dissous en début de chaque cycle. Au bout de cinq jours, nous changeons la solution modèle. La vitesse de la désorption devient ralentie au cours du temps. Les deux courbes de chauffe moyenne et moyenne + sont très similaires. A partir du 8<sup>ème</sup> cycle (45<sup>ème</sup> jour), le bois ne cède plus d'oxygène.

Comme la porosité du bois a été définie entre 53 et 70 % du volume total (Mirabel *et al*, 2011) la quantité d'oxygène présent dans un volume donné de bois peut être estimée. Une moyenne de 60 % de la porosité est utilisée. Ce calcul est réalisé de la façon suivante :

$$pV = n RT$$

Où p est la pression (Pa), V est le volume de l'air (m<sup>3</sup>), n représente le nombre de molécules (mol), R est le constant du gaz (J. mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>), T est la température de la mesure (K).

Si le volume de bois est de 146 cm<sup>3</sup> (volume de bois par bouteille, 2.7 cm \* 54 cm<sup>2</sup>)

$$pV = n R T$$

$101325 \text{ Pa} * 60 \% * 21,7 \% * 146 * 10^{-6} \text{ m}^3 = \text{mo}_2 / 32 \text{ g.mol}^{-1} * 8,314 \text{ J} / (\text{mol.K}) * (273 \text{ K} + 20 \text{ K})$

Le poids d'oxygène total contenu dans ce volume de bois est calculé à 25 mg, ce qui donne une quantité d'oxygène dans le bois de **170 g.m<sup>-3</sup>** (25 mg / 146 cm<sup>3</sup>). Pour une barrique de 225 L, le volume est d'environ  $5,45 * 10^{-2} \text{ m}^3$  (2,7 cm \* 2,02 m<sup>2</sup>), l'oxygène total contenu dans ce volume du bois de la barrique est estimé à 9,27g.

Cette valeur de l'oxygène total de 25 mg permet de calculer le pourcentage d'oxygène du bois désorbé par cycle d'observation, présenté en Figure 70.

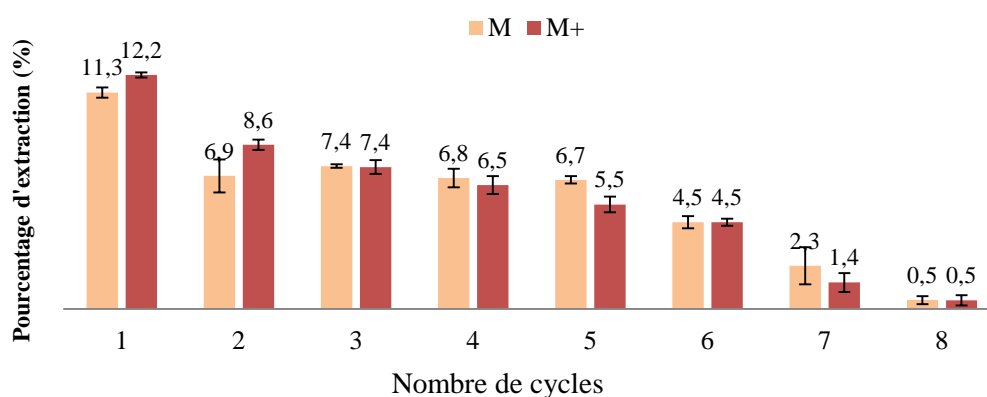


Figure 70 : Pourcentage d'extraction d'oxygène des bois de chauffes moyenne et moyenne+.

Cette figure permet d'exprimer de manière plus explicite la désorption d'oxygène du bois. Cette figure montre que la désorption n'est pas linéaire dans le temps mais que les premiers jours (5 premiers cycles soit le premier mois) apporte beaucoup d'oxygène en comparaison des cycles 7 et 8. La valeur maximum pour un cycle correspond au premier cycle du bois chauffe moyenne+ (12,2 % d'oxygène du total). Si nous faisons la somme des pourcentages d'oxygène d'extraction, il est noté que 39,1% de l'oxygène total présent dans le bois a été désorbé pendant les 5 premiers cycles pour le bois de chauffe moyenne et 40,2 % lorsque le bois a subi une chauffe moyenne+. L'écart entre ces deux valeurs ne permet pas de définir si la chauffe du bois a un impact sur la désorption d'oxygène. Une comparaison de résultats avec ceux obtenus dans la partie « imprégnation » est présenté en fin de chapitre pour affirmer la distance de pénétration du liquide en un mois.

La même tendance est retrouvée dans les bois de chauffe forte et forte+ (Figure 71 et 72).

Les chauffes forte et forte + sont plus souvent employées pour fabriquer les futailles pour les eaux de vie. Ces chauffes sont parfois utilisées pour les barriques destinées à l'élevage du vin,

d'après la demande des clients. La figure 71 présente l'évolution de la teneur en oxygène au cours du temps pour les chauffes forte et forte +. Comme précédemment, les résultats sont également présentés en pourcentage d'oxygène extrait au cours du temps (Figure 72).

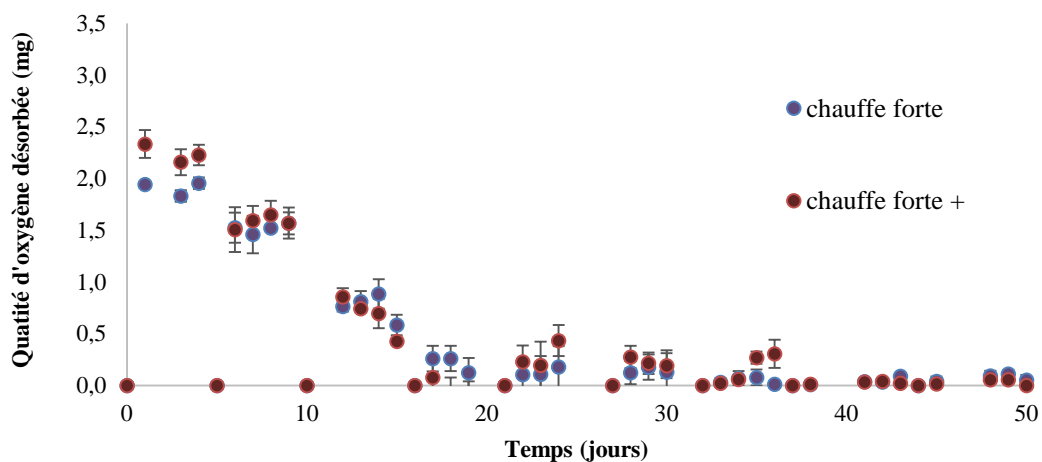


Figure 71 : Suivi de désorption du chêne de chauffe forte et forte +.

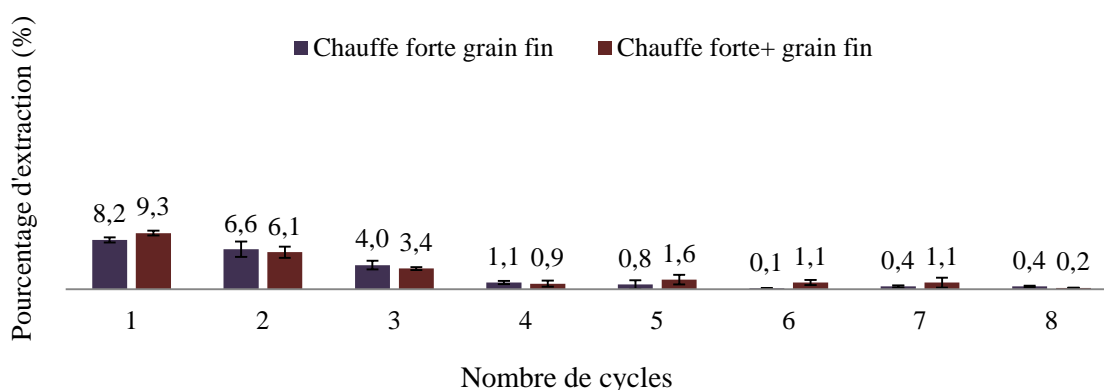


Figure 72 : Pourcentage d'oxygène désorbé des bois de chauffe forte et forte +.

Durant 50 jours de mesure, nous observons une désorption importante durant les premiers 3 cycles. Au total, 24,2 % d'oxygène total est extrait du chêne de chauffe forte, 18,8% est extraction pour celui de chauffe forte+. A partir du 4<sup>ème</sup> cycle, la désorption d'oxygène devient très faible (1,1% pour le chêne de chauffe forte, 0,9 % pour le chêne de chauffe forte+). La quantité maximale d'oxygène extrait par cycle est de 9,3 % pour le bois chauffe forte + au cours du premier cycle.

Durant les 8 cycles, la somme de la quantité d'oxygène extrait pour le chêne chauffe forte est 22 % et de 24 % pour le chêne chauffe forte+. Nous pouvons noter que les cinétiques de désorption sont nettement variables en comparaison des résultats obtenus sur les chauffes

moyennes. Afin d'appréhender l'importance de la chauffe sur la désorption d'oxygène du chêne, ces expériences ont également été menées sur des bois n'ayant pas subi de chauffe (même grain) (Figure 73 et 74).

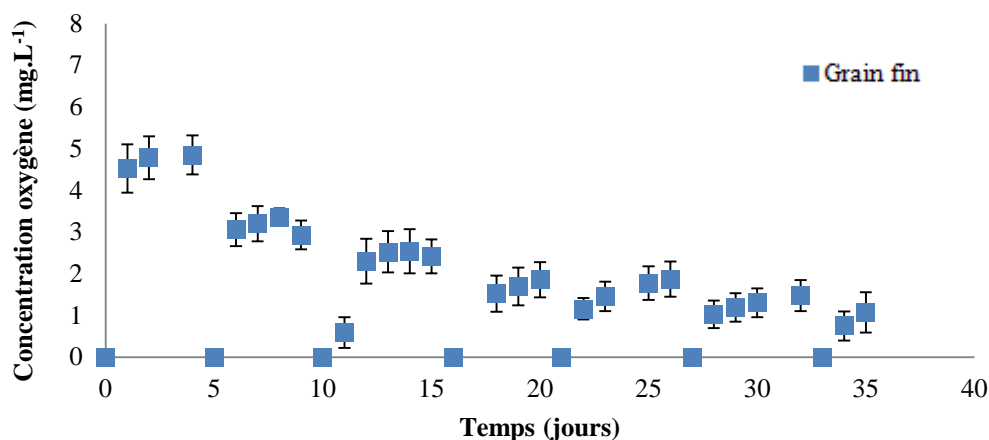


Figure 73 : Suivi de désorption de chêne non chauffé.

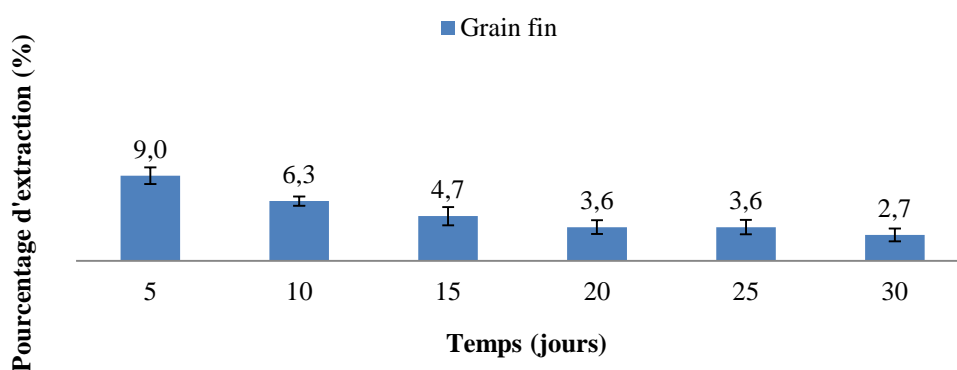


Figure 74 : Pourcentage d'oxygène désorbé des bois non chauffés.

Ces deux figures montrent la même tendance sur la désorption de l'oxygène pour le bois non-chauffé que les bois de chauffe moyenne et forte. La comparaison des pourcentages de désorption de l'oxygène de toutes ces modalités est présentée dans la partie suivante.

#### 4.3.1.2. Comparatif des suivis de la désorption d'oxygène du chêne de chauffes différentes

Les résultats de cette partie sont donnés en pourcentage d'oxygène désorbé pour plus de clarté. Cette mise en forme permet de comparer rapidement deux cycles de désorption entre eux. La figure 75 présente la synthèse des valeurs de pourcentage d'oxygène désorbé du bois de grain fin ayant subi une chauffe moyenne (M), moyenne+ (M+), forte (F), forte + (F+), et Non chauffé (NC).

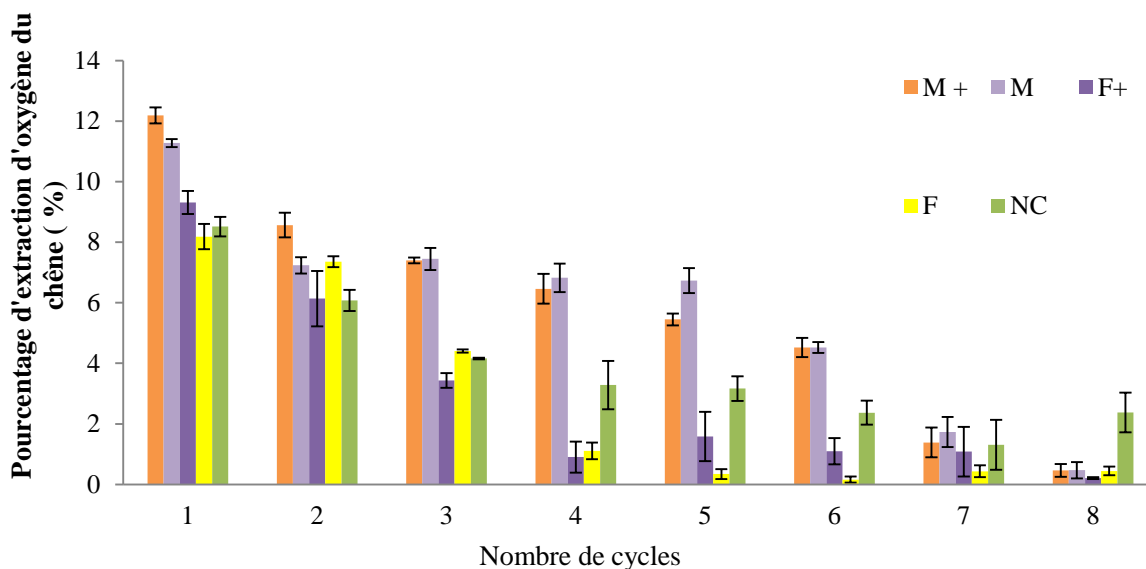


Figure 75 : Représentation de l'influence de la chauffe du bois sur la désorption d'oxygène.

Nous constatons de nettes différences entre toutes les modalités testées. Cependant, la tendance est difficile à dégager. Dans le chapitre précédent, les résultats de Digidrop ont montré que le bois était moins hydrophile quand la chauffe augmente. Dans cette expérience, la solution modèle s'imprègne plus rapidement dans le bois ayant subi un bousinage plus important que dans le bois non-chauffé. En 8 cycles de contact entre le bois et la solution modèle, les bois de chauffe moyenne et moyenne+ ont désorbé 11,6 mg d'O<sub>2</sub>; le bois non chauffé 7,8 mg et le bois ayant subi d'une chauffe forte 5,5 mg d'O<sub>2</sub>.

La cinétique de la désorption de cette expérience ne semble pas en lien direct avec le degré de chauffe. Ceci peut être dû à un autre facteur : la structure des échantillons testés.

L'hétérogénéité structurelle présente naturellement chez le chêne peut avoir un impact important sur les résultats. Chaque morceau de douelle a sa propre structure par rapport au grain, au nombre et à la distribution des rayons médullaires, à la largeur de rayon, au pourcentage des fibres autour des vaisseaux. Il est ainsi difficile de trouver des merrains identiques.

Les douelles utilisées pour cette expérience sont fournies par la tonnellerie. Selon la tradition, les douelles non-chauffées, de chauffe moyenne/ moyenne+ sont faites avec du bois grain fin mais ils étaient sélectionnés à partir de lots différents. L'hétérogénéité structurelle présente naturellement chez le chêne, l'effet 'lot', peut avoir un impact sur les résultats. et même masquer l'écart entre les bois de différentes chauffes.

### 4.3.2. Influence du 'lot' sur la désorption d'oxygène du chêne

Afin de diminuer l'impact du facteur hétérogénéité du grain, l'effet 'lot', un choix précautionneux a été réalisé pour sélectionner les douelles d'un même tronçon et de grain similaire sur tous les échantillons. Ces douelles ont été chauffées spécifiquement pour cette expérience. Nous en retenons des douelles non-chauffé (NC), chauffé moyenne (M) et chauffé forte (F). L'expérience est conduite durant 5 cycles. Les résultats sont montrés sur la figure 76. Cette figure présente la comparaison des cycles de désorption d'oxygène du bois de même grain, en fonction du type de chauffe.

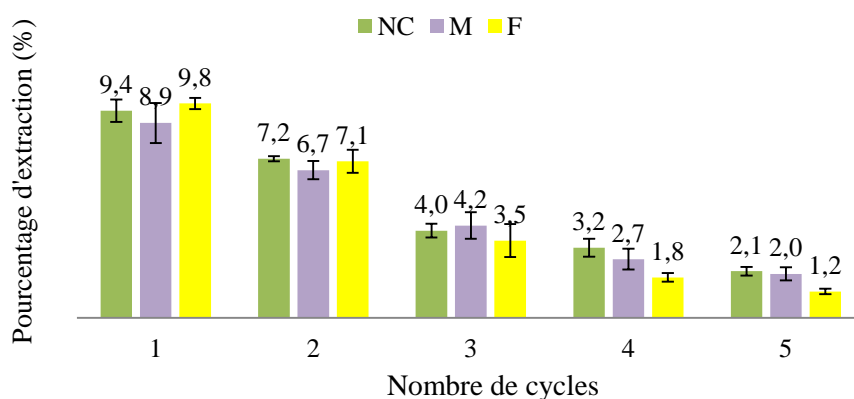


Figure 76 : Pourcentage d'extraction d'oxygène du bois du même grain mais de chauffe différente.

On note que la désorption d'oxygène a la même tendance que celle des expériences précédentes; c'est-à-dire que la vitesse diminue au fur et à mesure.

Si nous somons la désorption d'oxygène du chêne issue des différentes chaufes, nous pouvons établir une corrélation entre la désorption et la chauffe sur les douelles de grain similaire: la somme de la quantité d'oxygène désorbé dans la solution durant le premier mois de contact est de 6,5 mg (25,9 %) pour le chêne non-chauffé, 6,3 mg (24,5 %) pour le chêne de chauffe moyenne et 5,8 mg (23,4 %) pour le chêne de chauffe forte. La quantité d'oxygène désorbé du chêne non-chauffé est 6 % plus élevée que celle du chêne chauffe moyenne, 11 % plus que celle du chêne chauffe forte.

Si on calcule la profondeur de l'imprégnation pour le pourcentage désorbé d'oxygène total, durant ces 5 cycles d'observation, 6,3 mm de profondeur du bois a été imprégné (27 mm x 23,4 %) pour le bois de chauffe forte, 6,6 mm a été imprégné (27 mm x 24,5 %) pour le bois de chauffe moyenne, et 7 mm (27 mm x 25,9 %), pour le bois non chauffé.



Cette expérience a montré que plus la chauffe est intensive, moins le chêne cède de l'oxygène à la solution puisque la surface d'échange devient moins hydrophile. Dans ce cas, nous pouvons établir un lien avec les résultats obtenus dans nos précédents travaux en affirmant que c'est le caractère hydrophile qui impose la cinétique d'imprégnation dans la matrice bois. Cependant, dans les cas réels, nous constatons que l'effet hétérogénéité des lots prend largement le dessus sur les valeurs réelles de désorption.

### 4.3.3. Influence du type de grain sur la désorption d'oxygène

La même expérience a été faite avec des morceaux de chêne non chauffés de grain large et grain fin (Figure 77 et 78).

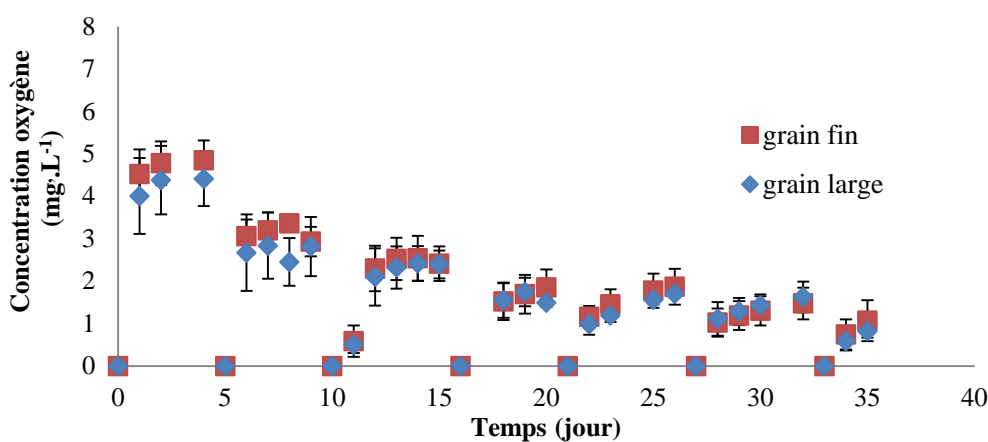


Figure 77 : Suivi de désorption du chêne non chauffé de grain large et grain fin.

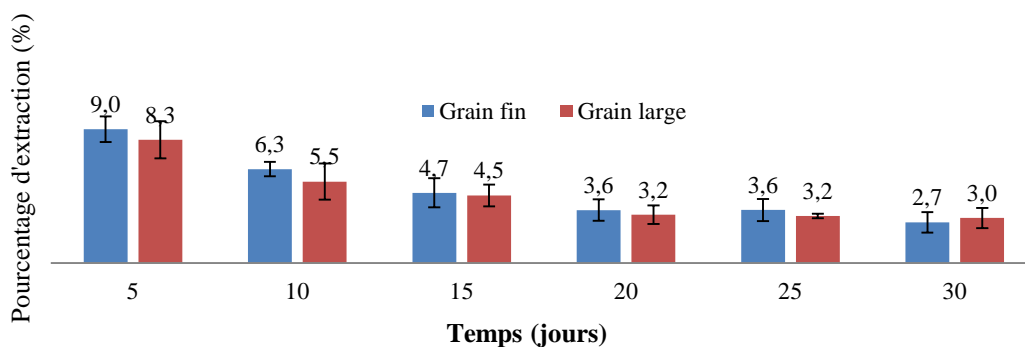


Figure 78 : Pourcentage d'oxygène désorbé des bois non chauffés de grain large et grain fin.

Les résultats montrent que la somme de l'oxygène désorbé pour le chêne de grain fin est légèrement plus importante que du grain large, 29,9 % pour le grain fin et 24,5 % pour le grain large. Cette meilleure désorption d'oxygène du chêne grain fin est directement liée avec sa structure. Le chêne du grain fin possède plus de vaisseaux de printemps dans un volume donné.

#### 4.3.4. Quantification de l'apport d'oxygène du chêne durant le premier mois de contact

La quantification de la désorption d'oxygène du bois de chêne testé dans 4.3.1, 4.3.2. et 4.3.3. est ainsi réalisée pour le premier mois (cinq cycles d'observation) de contact bois/liquide (Tableau 7). La quantité d'oxygène total contenu dans le bois de 146 cm<sup>3</sup> est estimée à 25 mg, la surface du bois imprégnée dans 146 cm<sup>3</sup> est 54 cm<sup>2</sup>.

	<b>Echantillon</b>	<b>Pourcentage désorbé (%)</b>	<b>Profondeur de l'imprégnation (mm)</b>
lot différent	Forte	20,7	5,6
	Forte+	21,3	5,8
	Moyenne	39,1	10,6
	Moyenne+	41,7	11,3
	Non Chauffé	29,9	8,1
même lot	Forte	23,4	6,3
	Moyenne	24,5	6,6
	Non Chauffé	25,9	7,0
	<i>Moyenne</i>	<b>25,2</b>	6,8

Tableau 7 : Quantification de la désorption d'oxygène du chêne de chauffe différente durant le premier mois de contact.

La moyenne calculée de la désorption d'oxygène est basée sur les valeurs du chêne de même lot. Elle est estimée à 25,2 %, correspondant à une imprégnation de 6,8 mm en profondeur du bois de chêne. Cette valeur de 6,8 mm d'imprégnation correspond aux résultats obtenus dans les études d'imprégnation présentées en chapitre 3, ou 6,37 mm du bois de chêne a été imprégné durant un mois, observé par les méthodes de microtomographie.

Pour une barrique neuve, l'apport d'oxygène lié à la désorption conjointe à l'imprégnation lors du premier usage pendant le premier mois peut atteindre ainsi  $9,27 \text{ g} * 25,2 \% = 2,34 \text{ g}$ . La concentration d'oxygène qui va se dissoudre dans une barrique de 225 L est ainsi estimée à  $10,4 \text{ mg.L}^{-1}$ .

#### 4.4. CONSOMMATION D'OXYGENE DU MACERAT DU BOIS

Une première approche de l'évaluation de la consommation d'oxygène du macérât du bois a été réalisée en cette partie de l'étude. Cette étude est nécessaire non seulement pour boucler le bilan matière, mais elle sert aussi à fixer certains paramètres (tels que la durée de mise en contact bois/liquide) au cours des prochaines manipulations.

Outre l'hétérogénéité des lots de douelles, les conditions de fabrication des barriques vont également impacter les composés du bois (les consommateurs d'oxygène). En effet, le bousinage ayant un impact sur ces composés, leur nature, concentration et extractibilité vont être modifiées. Cette étude multiparamétrique est complexe et seule une approche de quantification est proposée dans cette partie. Pour mener à bien cette étude, nous avons utilisé les fractions de macérât obtenues lors de l'étude de la partie 4.3.

#### 4.4.1. Suivi de la consommation d'oxygène par les macérâts du bois de chêne.

Pour évaluer la capacité de consommation instantanée des macérâts obtenus aux cours des différents cycles, nous avons réalisé des suivis de consommation d'oxygène sur toutes les fractions. Nous cherchons à mesurer dans cette partie l'impact des polyphénols extraits sur l'oxygène dissous.

Les suivis de la consommation d'oxygène dans la solution récupérée de chaque cycle de chêne du bois de chauffe moyenne et moyenne+, celles du chêne de chauffe forte et forte+ de 4.3.1. et celles du chêne non-chauffé de 4.3.2. ont été réalisés. La mesure de la consommation d'oxygène a été suivie durant 25 jours.

La figure 79 montre l'évolution de la teneur en oxygène au cours du temps pour les chauffes non chauffée, moyenne, moyenne +, forte et forte + après plusieurs temps d'extraction.

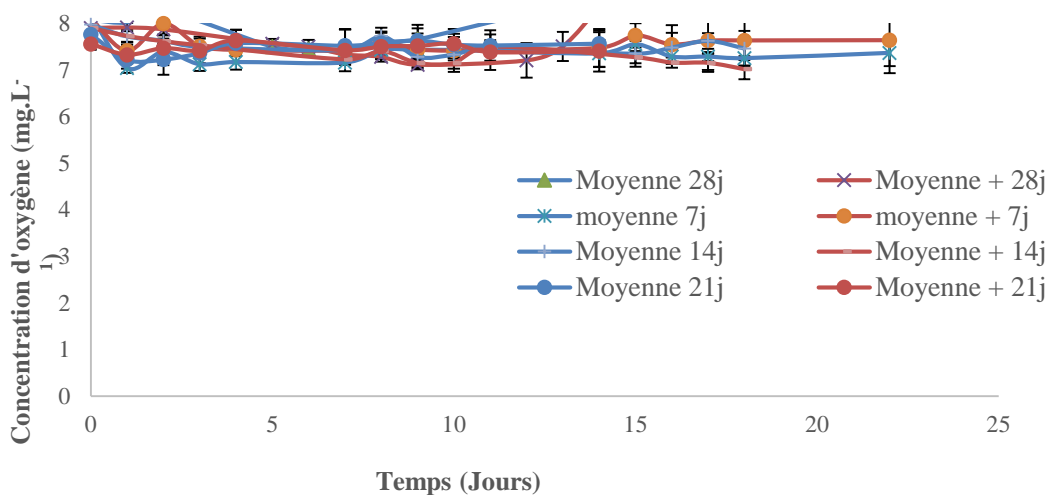


Figure 79 : Consommation d'oxygène des macérâts de chauffes moyenne et moyenne +, macérât de 7, 14, 21, 28 jours.

Peu d'oxygène a été consommé pour les fractions de 7, 14, 21, 28 jours. La consommation d'oxygène par les polyphénols commence avec le macérât de 35 jours présentée en Figure 80.

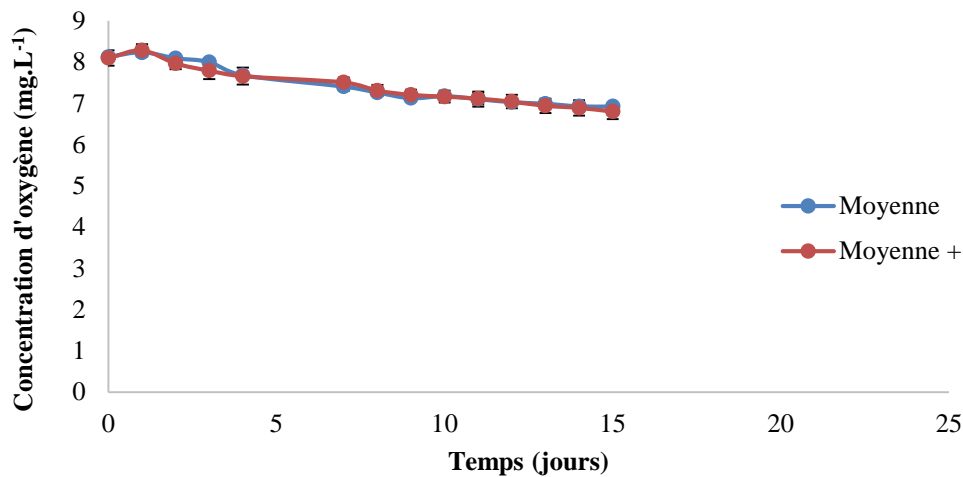


Figure 80 : Consommation d'oxygène des macérâts de chauffes moyenne et moyenne + au 35<sup>ème</sup> jour.

Une légère quantité d'oxygène de 0,6 mg d'O<sub>2</sub> (dans 464 mL du liquide) a été consommé en 15 jours. Il s'agit de l'activité anti-oxydante fournie par la barrique au vin du 30<sup>ème</sup> au 35<sup>ème</sup> jour. La solution observée est légèrement colorée en jaune.

Les expériences sur des macérâts issus de chauffe forte et chauffe forte+ sont également réalisées. Les résultats de consommation sont présentés sur la figure 81.

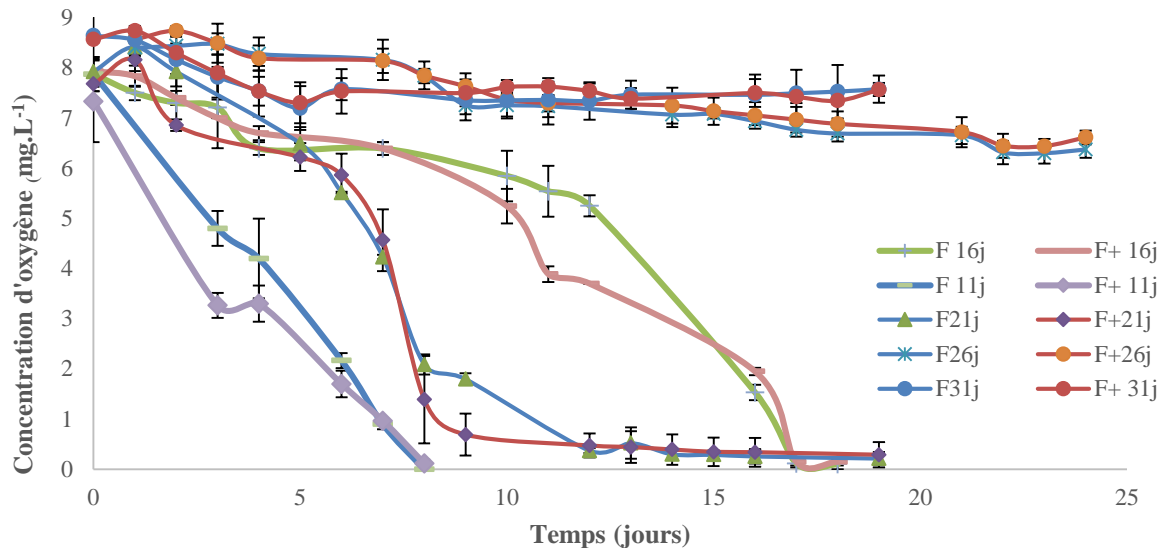


Figure 81 : Consommation d'oxygène des macérâts de chauffes forte et forte + au 11,16, 21, 26, et 31<sup>ème</sup>jour.

Pour le bois de chauffe forte et forte+, la consommation d'oxygène dissous dans les macérâts commence plus tôt que celle du bois chauffe moyenne. A partir de 11<sup>ème</sup> jour, on observe une descente rapide de la teneur en oxygène dissous. 7 mg.L<sup>-1</sup> d'oxygène a été consommé en 8

jours. La même tendance a été trouvée pour les macérâts de 16 jours. La vitesse de consommation ralentit autour de 26 jours, avec 1 mg.L<sup>-1</sup> consommé en 25 jours. Aucune consommation d'oxygène n'a été observée pour les macérâts de chauffe forte et forte+ de 41, 51 et 61 jours.

Cette forte capacité de consommation par les macérâts de bois chauffe forte et forte + durant le premier mois de contact peut être causée par des molécules formées durant le bousinage.

Les mêmes expériences ont été faites sur le bois non chauffé; les résultats sont montrés en figure 82.

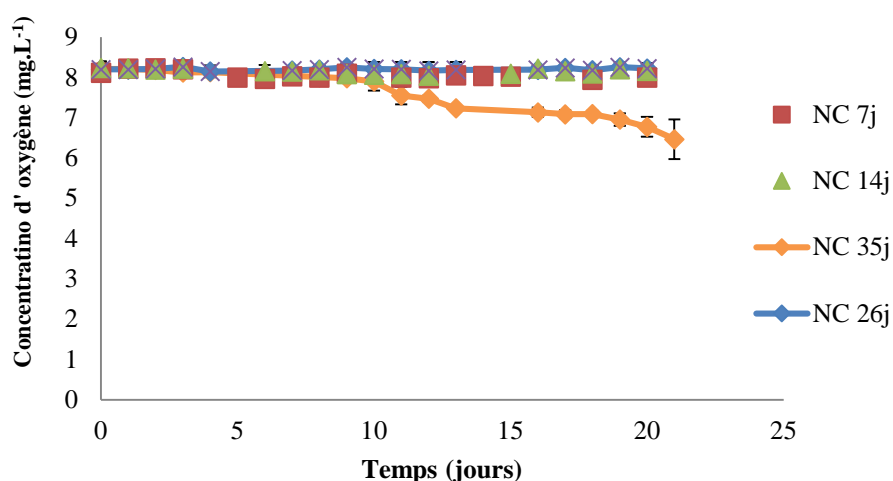


Figure 82 : Consommation d'oxygène des macérâts de bois non chauffé au 7, 14, 26 et 35<sup>ème</sup> jour.

Les résultats de consommation d'oxygène par les macérâts du bois non chauffé montrent qu'aucune consommation n'a eu lieu dans les macérâts de 7, 14 et 26 jours. La consommation commence dans la fraction de 35 jours, comme pour les chauffes moyennes.

#### 4.4.2. Approche globale de la cinétique de consommation

Pour cette partie, nous cherchons à établir les cinétiques de consommation quand les fractions sont mélangées. Nous avons dans l'étude précédente montrée que chaque fraction (0-5, 5-10, 10-15, 15-20, 20-25 et 25-30 jours) apportait des cinétiques de consommations différentes. Cependant, nous cherchons à établir le moment à partir duquel la consommation devient importante. Ce point est à identifier car cela imposera une durée d'acquisition limite sur l'étude (présentée en 5.2, 5.3, 5.4).

Des prélèvements à 0, 7, 14, 21 et 28 jours ont été réalisés avec la solution dans la barrique N.1 de l'étude en 4.1.2. Cette barrique est de chauffe moyenne. Ces prélèvements ont été introduits

dans des flacons et saturés en air comprimé à  $8 \text{ mg.L}^{-1}$ . Les cinétiques de consommation d'oxygène au cours de 5 jours de mesure sont présentées en Figure 83.

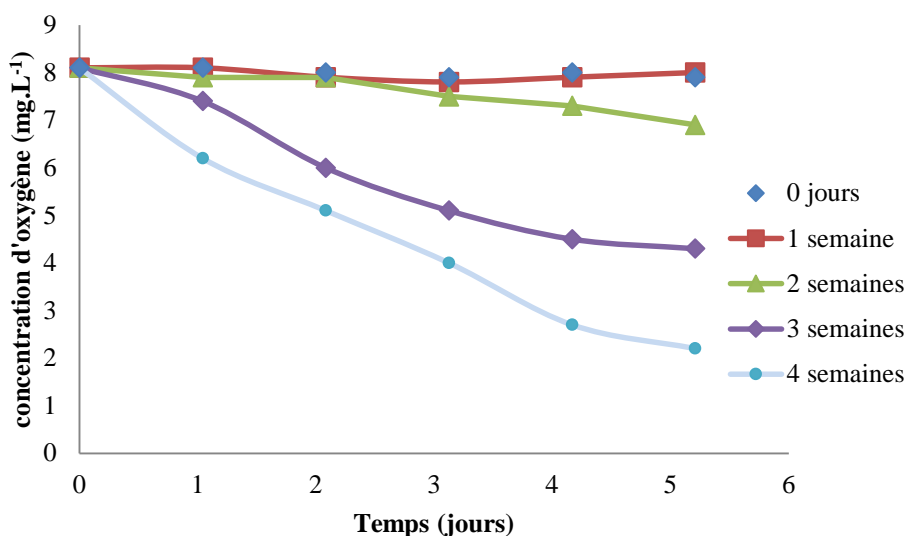


Figure 83 : Evolution de la concentration en oxygène dissous dans les différents prélèvements de solution au sein d'une barrique.

Nous constatons sur cette figure que les cinétiques de consommation deviennent effectives à partir de deux semaines d'extraction.  $1 \text{ mg.L}^{-1}$  d'oxygène a été consommé en 5 jours.

Il y a très peu ou pas de consommation d'oxygène pour les prélèvements de 7 jours. Ce résultat est essentiel car nous pouvons considérer qu'en dessous de ce délai, nous n'aurons pas d'artefact lié à la consommation. Il est à noter également que comparé avec les vitesses de consommation d'oxygène par les fractions de 4.5.1., la globalisation des molécules entraînent une nette différence (une accélération) sur les cinétiques de consommations. Le relargage des molécules dans les premiers instants doivent alors réagir avec les molécules extraites à partir de 15 jours et favorisent alors les interactions avec l'oxygène. Ce ne sont que des hypothèses ici qui doivent être validées par d'autres expériences.

#### 4.4.3. Dosage des ellagitanins par la méthode HPLC-MS

Une identification des ellagitanins (Castalagine, Vescalagine, Granidine, Roburine A et Roburine E) a été réalisée. Cette approche est réalisée avec les fractions de macérâts de bois chauffe forte, forte + et non-chauffé dans 4.3. Le but est d'estimer la relation entre la consommation d'oxygène observée et le type ainsi que la quantité des ellagitanins extraits du bois. Les résultats sont regroupés et présentés en Figure 84 et 85.

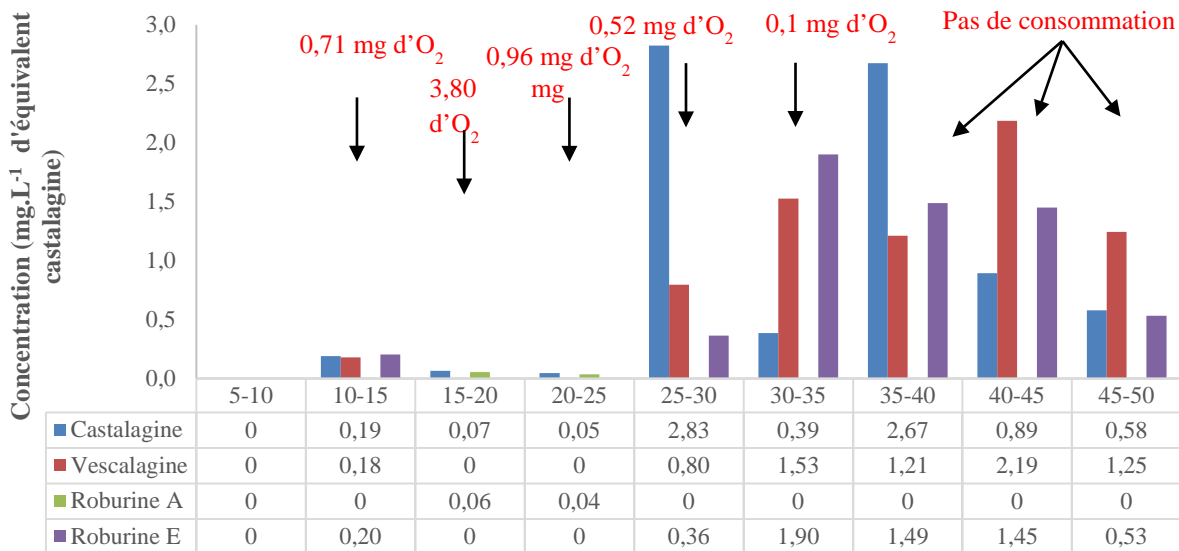


Figure 84 : Dosage des ellagitanins moléculaires dans les macérâts de bois ayant subi une chauffe forte.

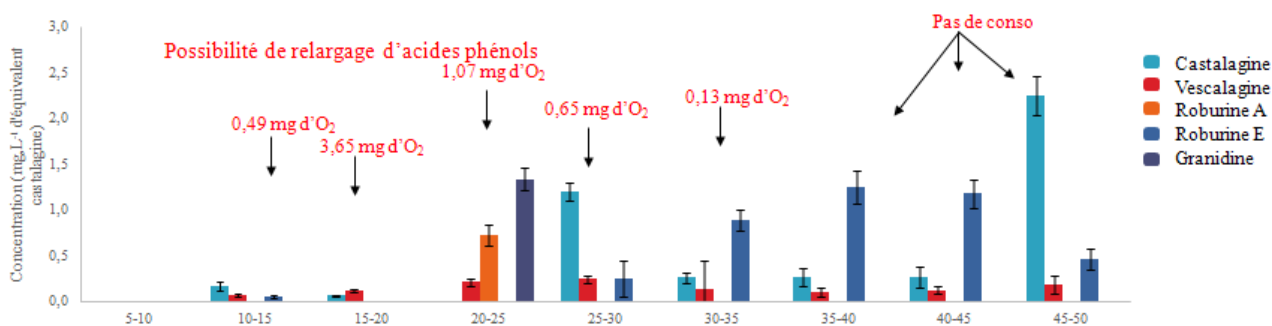


Figure 85 : Dosage des ellagitanins moléculaires dans les macérâts de bois ayant subi une chauffe forte+.

Avec les dosages des composés tanniques du bois de chêne, nous avons observé une augmentation dans la concentration et le nombre de types d'ellagitanins en fonction du temps. Cependant, la quantité d'oxygène consommée n'est pas proportionnelle avec les quantités des ellagitanins extraits de toutes les fractions.

Il faut prendre en compte le fait que ce dosage ne concerne que les ellagitanins et non pas l'ensemble des molécules pouvant être oxydées. Il est donc tout à fait possible que cette consommation d'oxygène sur les trois premiers cycles soit due à d'autres composés chimiques. L'identification et la quantification des autres composés oxydables tels que les acides coumariques et les acides galliques sont nécessaires pour mieux expliquer le phénomène de consommation d'oxygène.

## 4.5. ANALYSES ET COMMENTAIRES

Par l'utilisation de barriques et de mesures au laboratoire, la désorption d'oxygène du bois de chêne a été estimée. De ces études, nous pouvons extraire les principaux résultats suivants :

- Lors du premier contact bois/vin, la barrique cède au liquide une certaine quantité d'oxygène, cette quantité d'oxygène varie légèrement en fonction de plusieurs paramètres : degré de chauffe du bois, structure du chêne, et type de grain.
- Si le bois de chêne est du type grain fin, non-chauffé, le pourcentage extrait d'oxygène durant un mois est de 25,2 %. Basé sur cette valeur, la profondeur de pénétration du liquide peut être estimée à 6,8 mm.
- La quantité d'oxygène d'une barrique neuve du type non-chauffé apportée au liquide est estimée à 10,4 mg.L<sup>-1</sup> durant le premier mois de contact. La désorption d'oxygène du bois de chêne devient très faible après cette période.
- Suite à cette désorption d'oxygène, l'oxygène dissous est progressivement consommé par les consommateurs d'oxygène; ce qui conduit à la diminution de la concentration en oxygène dissous.

Ces résultats sont d'importance et doivent être intégrés au bilan matière. Nous pouvons affirmer que l'effet désorption est largement sous-estimé dans les études qui visent à estimer des taux d'oxygène de transfert.

Pour compléter le bilan matière, les cinétiques de consommation doivent également être déterminées.



**CHAPITRE CINQ :**  
**ETUDE DU TRANSFERT D'OXYGENE AU**  
**TRAVERS DU BOIS DE CHENE**

## INTRODUCTION

Après le premier mois d'élevage, la désorption d'oxygène de la barrique devient faible, l'apport en oxygène de la barrique se fait par la perméabilité du chêne mais également par les passages préférentiels éventuels tels que l'inter-douelle, les pièces de fonds et la bonde.

L'objet de ce chapitre est de discriminer les différents phénomènes de l'apport de l'oxygène par une barrique, notamment par les voies de passages préférentielles en proposant un perméamètre innovant. Des méthodologies de caractérisation ont également été réalisées pour appréhender les gradients de pression à l'inter-douelle dans une barrique.

Dans ce chapitre, nous présentons dans un premier temps les résultats du test d'étanchéité de la cellule puis les expériences qui ont permis d'affiner le choix du type de gaz utilisé, la valeur de pression à appliquer sur les douelles pour évaluer le transfert et obtenir une réponse en moins de quinze jours. Ensuite, nous présenterons les résultats obtenus pour établir les cinétiques de passage d'oxygène au travers :

- du chêne en phase gazeuse (cas de la douelle sèche)
- du chêne en phase liquide (cas de la douelle mouillée)
- de l'inter-douelle
- des fonds (jonc)
- de la bonde

La cellule devra être validée par des essais de répétabilité sur une même douelle avec une solution modèle de vin (solution hydro-alcoolique à pH = 3,5). La cinétique de transfert d'oxygène sera déterminée sur cinq expérimentations successives avec démontage et remontage de la douelle. La même expérimentation sera effectuée sur deux douelles identiques afin de valider la mesure de transfert sur l'inter-douelle. L'installation ne sera considérée comme utilisable sur les expérimentations que lorsque ces essais auront montré une parfaite répétabilité. Ainsi, une méthodologie doit être développée permettant de caractériser les transferts. Les pressions appliquées doivent être relativement proches des valeurs observées (300 mbar) mais un compromis doit être trouvé entre temps de réponse et force motrice. Ainsi nous présentons tout d'abord une synthèse des expériences qui ont permis d'orienter la méthodologie finale : dans un premier temps les résultats du test d'étanchéité de la cellule puis les expériences qui ont permis d'affiner le choix du type de gaz utilisé, la valeur de pression à appliquer sur les douelles pour évaluer le transfert et obtenir une réponse en moins de 15 jours. En plus de 15 jours, des phénomènes de consommation viendraient perturber les résultats.

## 5.1. TEST D'ÉTANCHEITE DU PERMEAMETRE

Dans un premier temps, un test d'étanchéité a été réalisé sur la cellule. Les valeurs proches de zéro ( $< 300 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) devaient être maintenues sur une période supérieure à deux jours pour s'assurer de l'absence de fuites. Les résultats du suivi de concentration d'oxygène dans le système sont présentés ci-dessous (Tableau 8):

Concentration d'oxygène dans les compartiments du perméamètre	Temps = 0 heure ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	Temps = 60 heure ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	$\Delta C(\text{oxy}) / \text{heure}$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
Amont	0,147	0,172	0,0004
Intermédiaire	0,238	0,295	0,0009
Aval	0,099	0,114	0,0002

Tableau 8 : Test d'étanchéité : Concentrations en oxygène des trois compartiments du perméamètre au départ et au bout de 60 heures.

Nous constatons qu'au bout de 60 heures, il y a peu de variation de concentration d'oxygène dans la chambre amont, intermédiaire et aval. Les augmentations de concentration d'oxygène détectées sont toutes inférieures au seuil de précision réel de l'appareil de mesure ( $0,025 \text{ mg.L}^{-1}$ ). Cela signifie que la cellule a une très bonne étanchéité; ce qui nous assure qu'il n'existe pas d'échange de gaz avec l'extérieur ou entre les trois compartiments au cours de l'expérience

## 5.2. MISE EN PLACE DU PROTOCOLE

### 5.2.1. Détermination du temps de réponse

Afin d'éviter la perturbation des cinétiques liée à la phase consommation, la durée de mesure est ainsi fixée à 5 jours. En effet, au cours des différentes expériences en chapitre 4 nous avons pu constater que la consommation d'oxygène ne se manifeste pas durant les premiers 5 jours de contact. Nous estimons qu'avec ce temps d'expérimentation et sous une pression suffisante, les phénomènes de transfert pourront être discriminés.

L'acquisition des données pourra être réalisée en une semaine. Les périodes plus longues limiteraient l'étude car il faut outre la période de mesure, une longue période de préparation de l'échantillon et une période pour préparer les solutions à utiliser. Ce temps de réponse relativement court permettra de tripler les expérimentations. Il faudra au final approximativement un mois pour tester un paramètre et tripler les mesures. En considérant tous ces points, le choix de la pression est un enjeu primordial.

## 5.2.2. Détermination de la pression et du type de gaz envoyé

Pour pouvoir discriminer l'influence des différents paramètres du bois tels que l'épaisseur de la douelle, la présence de l'inter-douelle, les conditions opératoires de température et d'humidité, il faut valider le protocole opératoire à mettre en place. Les conditions de pression doivent être définies pour permettre de vérifier si de l'oxygène passe dans tous ces cas de figure (douelle entière, inter-douelle). Ainsi, cette série d'expériences consiste à déterminer la pression appliquée dans la chambre amont afin de mettre en place la méthode.

Des essais ont été réalisés avec 1,2 bar, 0,8 bar, 0,5 bar et 0,2 bar de surpression d'air comprimé (AC) dans la chambre amont. Le résultat est présenté sur la Figure 86.

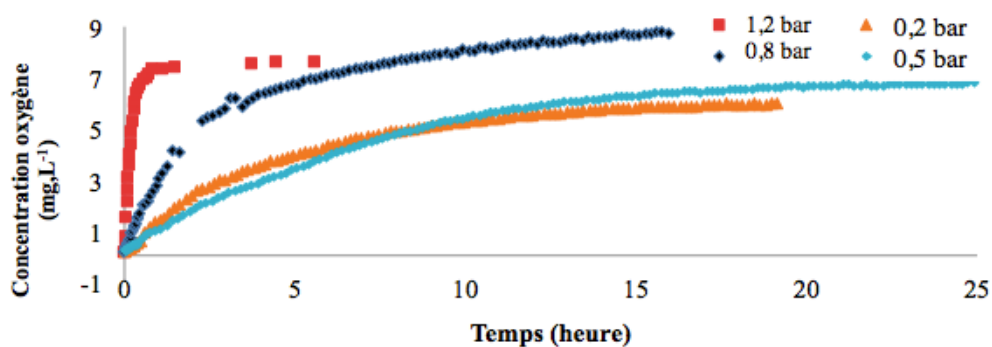


Figure 86 : Evolution de la concentration en oxygène dissous avec 1,2, 0,8, 0,5, 0,2 bar de pression en amont.

Pour les essais avec 0,8 ou 1,2 bar de pression, la concentration en oxygène augmente jusqu'à 6 mg.L<sup>-1</sup> en dix heures, puis se stabilise à ce niveau. L'évolution de la teneur en oxygène dissous est très rapide pour pouvoir discriminer les phénomènes.

Les courbes de l'évolution d'oxygène dissous avec 0,5 bar ou 0,2 bar sont très proches; la pression ne semble pas modifier les cinétiques de transfert de ces deux pressions appliquées. En effet, après une phase d'augmentation rapide de la concentration pendant les premières 6 premières heures, la valeur de la concentration d'oxygène augmente peu et reste proche des 7 – 8 mg.L<sup>-1</sup> jusqu'à la fin de la mesure, proche du point de saturation (8,4 mg.L<sup>-1</sup> à 20°C).

Ainsi, la pression de 0,5 bar a été retenue car cette valeur est relativement proche de celle constatée lors de la mise en service des barriques (chapitre 4.1.2.3).

Pour discriminer les phénomènes, nous avons opté pour l'emploi d'un nouveau gaz : l'oxygène pur. En effet, en utilisant ce gaz, la saturation de la solution devra atteindre 40 mg.L<sup>-1</sup>. Nous pourrons ainsi faire la part entre le gaz relargué par le bois et le transfert réel au travers des différentes douelles. Si nous constatons une saturation dans la phase liquide supérieure à 8,4

mg.L<sup>-1</sup>, ce sera forcément imputable au passage de l'oxygène pur provenant de la cellule amont.

### 5.3. PERMEABILITE DU CHENE SEC

Durant l'élevage en barrique, une étape appelée l'ouillage est couramment employée parmi les travaux au chai. Il s'agit de remplir à nouveau les barriques plusieurs fois avec une petite quantité du vin. Cette étape vient de l'observation d'une diminution de la quantité de vin à l'intérieur de la barrique, qui se manifeste par une baisse rapide du niveau du liquide au dessous de la bonde pendant les premiers mois d'élevage. La fréquence d'ouillage peut être élevée, par exemple chaque mois, voire chaque semaine, dépendant de la tradition des travaux.

Cette étape montre que dans la paroi de la barrique, il existe une zone relativement faible en teneur d'humidité : la zone autour de la bonde. Comparé avec d'autres endroits de la barrique, cette zone n'est pas imprégnée avec du vin tout au long de la période d'élevage. La détermination du taux de transfert dans du bois de chêne dont l'humidité est de 12 % semble donc nécessaire pour compléter le bilan de l'apport d'oxygène d'une barrique.

La perméabilité tangentielle du chêne en contact avec de l'azote est ainsi dans un premier temps étudiée avec le perméamètre, par la méthode décrite en chapitre II.

Un exemple de mesure est présenté par la Figure 87. Le flux de transfert d'oxygène de cette éprouvette est calculé à 0,0039 mg.L<sup>-1</sup>.heure<sup>-1</sup>, soit 93,7 µg.L<sup>-1</sup>.jour<sup>-1</sup>. Nous observons que les bois de chêne ont une perméabilité tangentielle faible même quand le bois est sec.

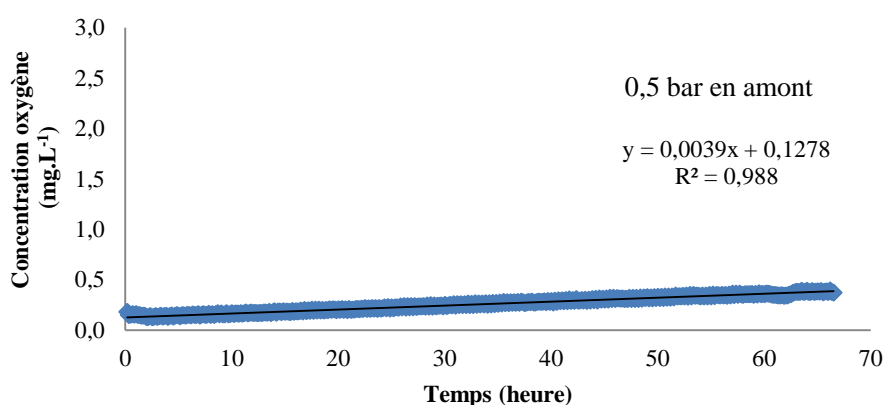


Figure 87 : Taux de transfert d'oxygène au travers d'une éprouvette de chêne.

13 tests ont été conduits pour les éprouvettes de chêne, les résultats sont regroupés en tableau 9.

Echantillon du chêne	Chambre amont	Taux du transfert ( $\mu\text{g.L}^{-1}.\text{jour}^{-1}$ )
1	N <sub>2</sub>	86,3
2	N <sub>2</sub>	875,9
3	N <sub>2</sub>	508,8
4	N <sub>2</sub>	247,1
5	N <sub>2</sub>	175,1
6	N <sub>2</sub>	362,5
7	N <sub>2</sub>	261,6
8	N <sub>2</sub>	211,0
9	N <sub>2</sub>	235,1
10	N <sub>2</sub>	611,0
11	N <sub>2</sub>	93,7
12	N <sub>2</sub>	436,7
13	N <sub>2</sub>	494,5
14	AC	86,3
15	AC	170,4
16	AC	105,5

Tableau 9 : Perméabilité du chêne sec.

Le gaz employé dans la chambre amont est de l'azote. La quantité d'oxygène extrait correspond à l'air initialement présent dans les pores du bois. Cette expérience montre aussi que 60 heures ne suffisent pas à désorber tout l'oxygène contenu dans l'éprouvette. Les tests avec de l'air comprimé ont été conduits et nous constatons que les quantités d'oxygène mesurées sont relativement proches.

Ainsi, dans le cas de bois sec, le passage d'oxygène au travers des douelles de 23 mm d'épaisseur est inefficace. A la vue de ces résultats, nous pouvons considérer que les ponctuations / perforations ne permettent pas la diffusion du gaz au travers de la structure. Nous avons également pu constater que la désorption de gaz était très importante et que cela devait être pris en compte dans les bilans. Le transfert de gaz dans le sens longitudinal est donc largement limité par la présence des thylles et dans le sens de la longueur, la diffusion est limitée par le fait que les ponctuations perforations sont colmatées par un agglomérat de polyphénols formés pendant la période de duraminisation.

#### **5.4. TRANSFERT D'OXYGENE AU TRAVERS D'UNE DOUELLE PARTIELLEMENT SATUREE.**

Afin de simuler la partie d'une barrique en contact avec du vin, la chambre aval est remplie de solution modèle. Dans ce cas de figure, l'éprouvette de chêne est en contact avec le liquide.

Cette solution modèle est initialement dégazée et la concentration d'oxygène dissous dans la phase liquide est proche de zéro (toujours  $< 300 \mu\text{g.L}^{-1}$ ). Un dégazage total est impossible à réaliser car le système aval contient plusieurs éléments : pompe, tuyaux, chambre aval et flacon et que l'azote utilisé est pur à 99,9 %. Un résidu d'oxygène existe donc même dans l'azote utilisé pour inerte.

Dans la majeure partie de la barrique, les douelles de chêne sont imbibées avec du vin et une dépression est stabilisée à environ 100 mbar pendant l'élevage. D'après les considérations apportées lors de la caractérisation du bois de chêne (2.1.1), la perméabilité du chêne pourrait être considérablement réduite alors que sa teneur en humidité augmente (Vivas *et al*, 2003, Nevares *et al*, 2014); cependant les essais étaient réalisés sur des douelles de plus faible épaisseur.

Durant les expériences précédentes en 4.3, nous avons également observé que lors du contact bois/liquide, la quantité d'oxygène cédée au liquide devient de plus en plus petite en fonction du nombre d'utilisations de la barrique.

Dans notre étude, le taux de transfert d'oxygène est évalué sur une douelle de 23 mm d'épaisseur de type grain fin. Sa teneur en humidité initiale est de 16 %. Le gaz utilisé dans la chambre amont est dans un premier temps de l'azote afin de démontrer l'existence de la désorption de l'oxygène. La chambre aval est remplie avec une solution modèle dégazée en contact avec le bois. Le test est répété trois fois (Figure 88).

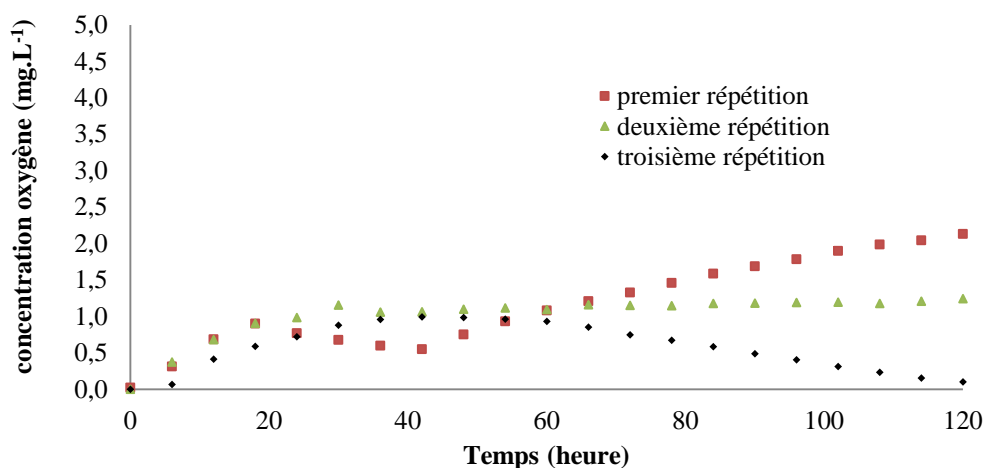


Figure 88 : Désorption d'oxygène du bois de chêne type grain fin dans la chambre aval.

Les résultats présentés sur la figure 88 valident la désorption de l'oxygène de l'échantillon du bois de chêne lorsque celui-ci rentre en contact avec la solution modèle. La concentration en oxygène dissous de la première répétition est la plus élevée :  $2,44 \text{ mg.L}^{-1}$  au bout de 120 heures

d'expérimentation. Les phénomènes de désorption sont ralentis au cours de la deuxième et de la troisième répétition: 1,2 et 0,15 mg.L<sup>-1</sup> d'oxygène sont mesurés dans la solution modèle à la fin de l'expérience. A la fin de la troisième répétition, la diminution de la teneur en oxygène peut être imputable au relargage des polyphénols du bois de chêne.

Pour évaluer le possible transfert d'oxygène au travers du chêne imprégné, on réalise la même expérience avec de l'oxygène pur dans la chambre amont à une pression de 0,5 bar. La valeur de saturation de l'oxygène pur étant supérieure à 8 mg.L<sup>-1</sup>, la présence d'un taux d'oxygène supérieur à 8 mg.L<sup>-1</sup> dans la chambre aval prouverait l'existence d'un transfert de gaz. La période d'essai est menée pendant 45 jours (Figure 89).

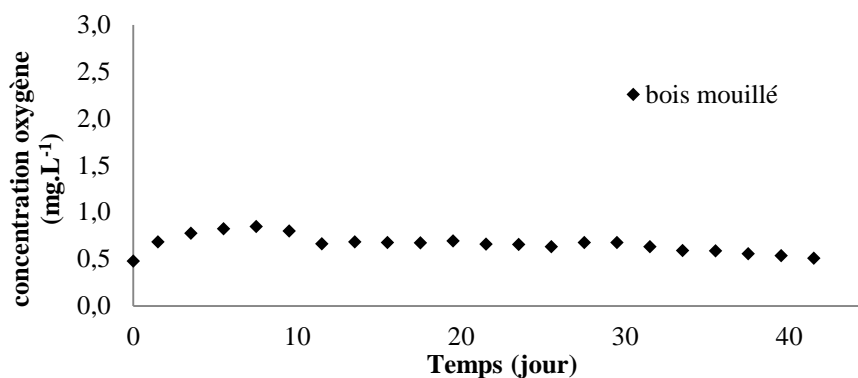


Figure 89 : Mesure du transfert d'oxygène au travers d'une douelle de chêne durant 45 jours.

Au cours de cette longue période d'observation, aucun transfert n'a été observé : L'oxygène pur n'a pas migré à travers l'échantillon d'une épaisseur de 23 mm. A la fin de la mesure, le niveau d'oxygène est inférieur 0,5 mg.L<sup>-1</sup>. La diminution de la concentration en oxygène est probablement due à la libération d'extraits de chêne. Nous avons observé que la couleur de la solution modèle a légèrement jauni à partir du vingtième jour et ce, jusqu'à la fin de la mesure. Nous pouvons affirmer à partir de ces résultats que le transfert d'oxygène au travers du bois dans le cas d'une douelle imbibée est quasi nul. Cette expérience est également été menée avec du bois sec (Figure 90).



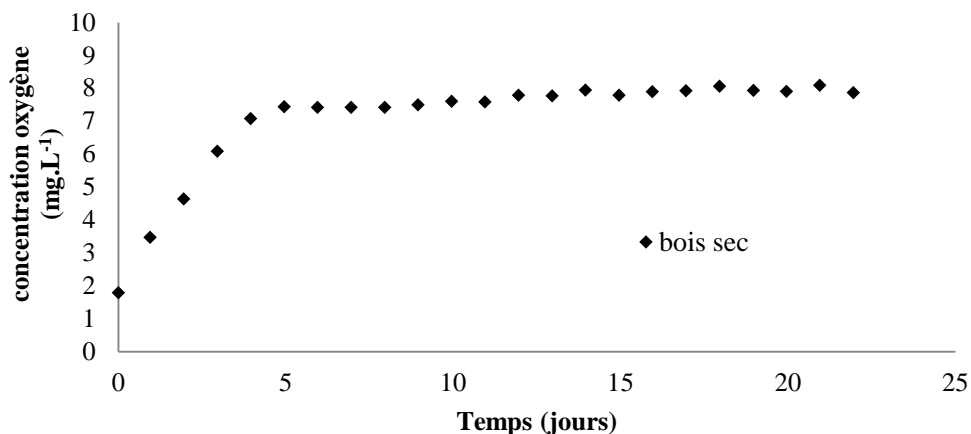


Figure 90 : Mesure du transfert d'oxygène au travers d'une douelle de chêne sec durant 25 jours.

Nous constatons que la concentration de l'oxygène dissous dans la solution mise en contact avec du bois sec a augmenté rapidement pendant les cinq premiers jours. 7 mg.L<sup>-1</sup> d'oxygène a été dissous dans la solution. La concentration d'oxygène dissous reste autour de 8 mg.L<sup>-1</sup> durant la reste de l'expérience. Avec du bois sec, on a pu observer une phase de la désorption de l'oxygène durant les premiers jours de contact, mais aucun transfert de l'oxygène au travers du bois de chêne n'a été observé.

Avec les résultats obtenus, nous avons constaté que le bois soit mouillé ou non, le transfert de gaz au travers de la douelle n'est pas privilégié. Les passages préférentiels peuvent éventuellement se trouver plus au niveau de l'inter-douelle.

## 5.5. ETUDE SUR LES PASSAGES D'OXYGENE PREFERENTIELS A L'INTER-DOUELLE.

La conception d'une barrique est un processus complexe. Comme présenté en partie bibliographique, les douelles sont préparées et l'agencement requiert un grand savoir-faire. Les angles formés sur le côté de chaque douelle sont déterminés en fonction de la longueur de la douelle pour permettre d'assurer l'étanchéité. Cependant, pour des raisons de résistance mécanique, de nettes disparités de pression à l'inter-douelle existent au sein d'une barrique.

### 5.5.1. Distribution de la pression à l'inter-douelle.

Le corps d'une barrique est constitué d'environ 30 pièces de douelle. Ces douelles sont retenues par 6 ou 8 cercles métalliques qui servent à serrer les douelles les unes contre les autres afin que la barrique reste imperméable au liquide.

D'après les travaux de Moutounet *et al* (1994), les barriques peuvent subir des microdéformations durant l'élevage, générées par la dépression et le poids du vin. Ces déformations sont dans la plupart des cas, trouvées sur la pièce du fond de la barrique, suggérant la distribution non-homogène de la pression à l'intérieur de la paroi. Il est aussi possible que cette irrégularité de la pression dans une barrique existe déjà avant qu'elle ne soit remplie du vin.

Le stress mécanique induit par les cercles métalliques sur les douelles n'a pas été étudié par les chercheurs. Dans cette étude, nous avons d'abord cherché à établir la gamme de pressions à l'inter-douelle dans une barrique avant de reproduire les mêmes conditions à l'échelle laboratoire.

Une déformation peut immédiatement former des passages pour le transfert de gaz. Cette déformation peut rendre le contact à l'inter-douelle plus serré, ou bien plus faible, laissant à l'air plus ou moins de possibilités pour être transféré.

Pour mener à bien cette étude, la gamme de pressions a été mesurée en employant un marqueur de contrainte (membrane Prescale) dont le fonctionnement est décrit en chapitre II. A la tonnellerie, une barrique fabriquée a été démontée et nous avons inséré les membranes à différents endroits : l'inter-douelle - pièces du fond et pièces du corps. La barrique a ensuite été remontée. Après deux minutes de temps de contact, les membranes colorées ont été retirées pour estimer la pression appliquée et l'état de contact à ces différents emplacements. Une fois les membranes retirées, nous avons pu estimer de manière visuelle la distribution des pressions sur les différents points de la barrique (Photo 21).

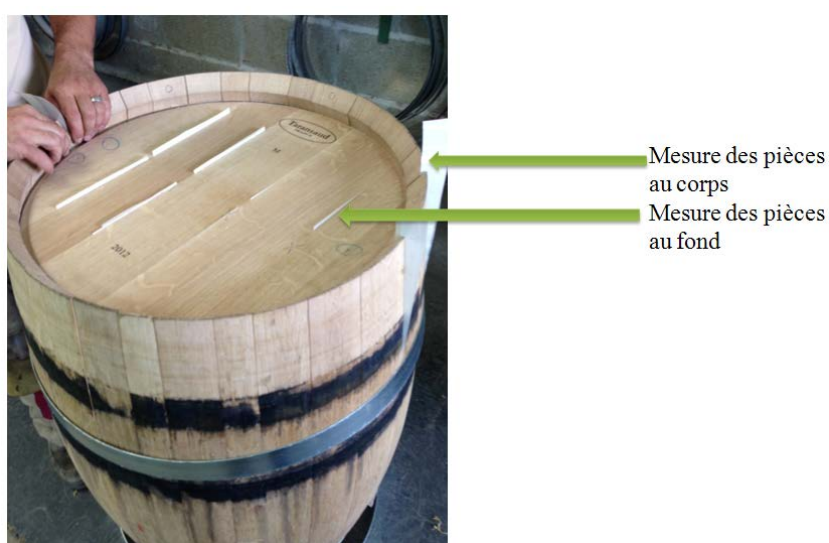


Photo 21 : Test de la distribution de pressions à l'inter-douelle.

La gamme de pressions a été mesurée entre 0 et 25 bar sur les côtés de la barrique, et entre 25 et 30 bar, pour des pièces du fond. La surface de la zone rouge ainsi que l'intensité de la couleur sur la membrane est non-homogène sur les différents points de contrôle. Il existe également des zones larges non colorées indiquant un contact irrégulier entre deux douelles (Photo 22).

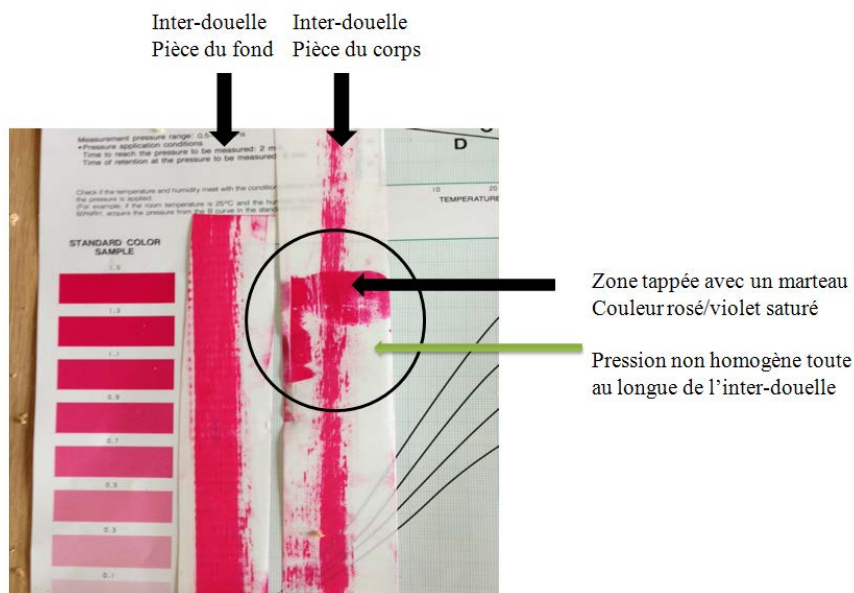


Photo 22 : Membranes de pression insérées à l'inter-douelle des pièces du corps et des pièces du fond.

A titre d'exemple, sur la membrane insérée à l'inter-douelle des pièces du corps, la distance de contact la plus courte mesurée est d'environ 6 mm (sur l'épaisseur de 26 mm). La gamme de pressions pour les pièces du fond est comprise entre 25 et 30 bar. A ce titre, les inter-douelles des pièces du fond ont un contact beaucoup plus homogène et élevé que celles à l'inter-douelle du corps de la barrique.

Au niveau du corps de la barrique, la pression varie entre 0 et 25 bar (0 représente les parties non-touchées entre les douelles). Les pressions les plus faibles sont au centre de la douelle et les pressions les plus élevées aux extrémités. Nous pouvons supposer que cette force de cintrage aura des conséquences sur les cinétiques de transfert.

### 5.5.2. Influence de la pression appliquée sur le transfert d'oxygène.

La condition de l'inter-douelle est recréée avec la perméamètre équipé d'un bras de serrage au laboratoire. Quatre paires de l'éprouvette de bois de chêne ont été fabriquées, nommées A, B, C, D. Chaque paire est réalisée à partir d'un morceau de chêne coupé en demi-rond. Ces 4

paires de douelles sont retirées de la même planche de douelle de chêne afin d'éviter une hétérogénéité excessive de la structure du bois.

Les membranes Prescale sont coupées en rectangles et sont insérées entre deux demi-cercles puis placées dans le bras de serrage. La pression appliquée sur la paire de chêne est choisie comme décrite en chapitre II. De cette manière, chaque paire d'éprouvette peut avoir une empreinte à chaque pression appliquée.

Pour les Paires A et B, sont appliquées des pressions de 8 et 14 bar et pour les paires C et D de 3 et 24 bar. Les paires de douelles sans membrane sont ensuite replacées dans la cellule pour lancer l'expérimentation. Les paramètres de pression sont reproduits afin de mesurer l'influence de ce paramètre sur le transfert d'oxygène.

#### 5.5.2.1. Influence de la pression appliquée sur l'efficacité du transfert d'oxygène.

La durée d'expérience est fixée à 120 heures pour cette série. Les traces de contact sont visibles sur les membranes en Photo 23.

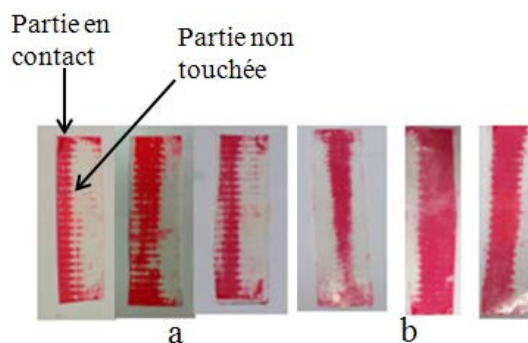


Photo 23 : a. Membranes insérées dans la paire B avec 8 bar de pression. b. Membranes insérées dans la paire B avec 14 bar de pression, 3 répétitions pour chaque pression appliquée.

Nous présentons les résultats de la paire A et B pour appréhender l'effet hétérogénéité de contact. En effet, même si les pressions sont identiques, le contact pourra être modifié car les aspérités entre les deux douelles ne seront jamais identiques entre deux paires.

#### **Paire B**

Nous présentons sur la figure 91 l'évolution de la concentration en oxygène en fonction du temps au travers de la paire B pour des pressions de 8 et 14 bar.

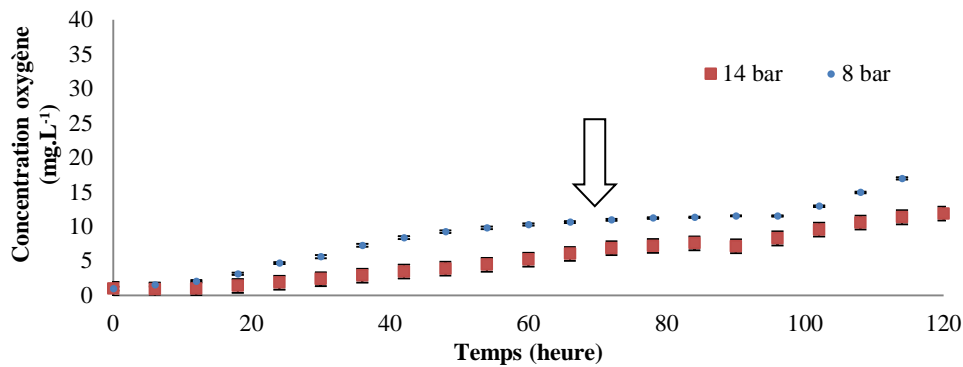


Figure 91 : Evolution de la concentration d'oxygène dans la chambre aval, condition inter-douelle serrée à 8 puis à 14 bar pour la paire B.

Nous constatons dans les deux cas un transfert de gaz à travers l'inter-douelle au bout de 120 heures. Un transfert d'oxygène pur a été observé pour l'essai 8 bar à partir de 70 heures. En effet, lorsque les valeurs dépassent 8 mg.L<sup>-1</sup>, il ne s'agit pas que de la désorption mais du transfert de l'oxygène pur au travers de l'épaisseur de la douelle. Pour la pression à 14 bar, ce transfert d'oxygène apparaît au bout de 120 h.

Une diminution de la pression à l'inter-douelle semble induire une accélération du taux de transfert du gaz. Cette hypothèse doit être vérifiée par l'essai sur d'autres paires de douelle ayant des contacts de surface potentiellement différents.

Nous traçons de la même manière l'évolution de la concentration en fonction du temps pour la paire A à 8 et 14 bar.

### **Paire A**

Pour le paire A, on a obtenu la même conclusion, qu'en serrant plus fort cette paire d'éprouvette de chêne de 8 à 14 bar, l'efficacité du transfert du gaz est réduite. La courbe de 14 bar pour la paire A est légèrement plus basse que la courbe de 8 bar même si l'écart entre ces deux courbes est faible (Figure 92).

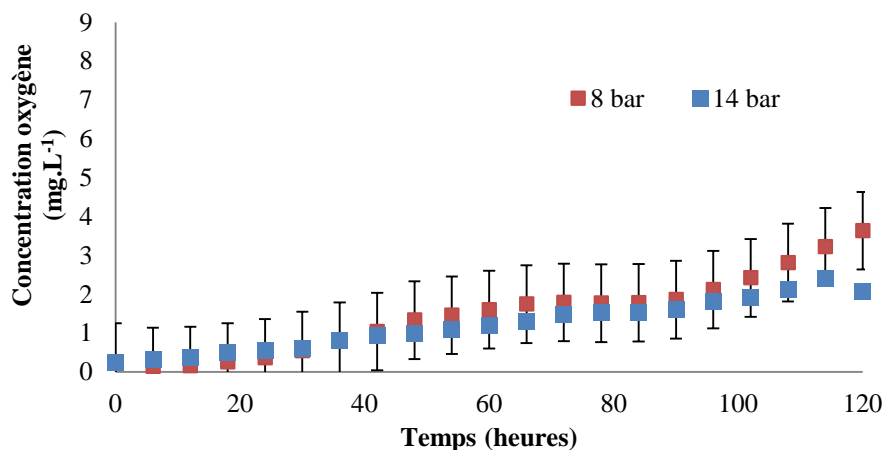


Figure 92 : Evolution de la concentration d'oxygène dans la chambre aval, condition inter-douelle: serrée à 8 et 14 bar pour la paire A.

La figure 92 montre également que la paire A possède un meilleur contact que la paire B, puisque les deux courbes de la concentration d'oxygène dissous pour cette paire n'ont pas dépassé 8 mg.L<sup>-1</sup>. A la fin de la mesure, les concentrations d'oxygène dissous se situent autour de 3,6 et 2 mg.L<sup>-1</sup>. Nous pouvons également constaté visuellement que cette paire a un meilleur « contact » en observant les traces sur les membranes (Photo 24).

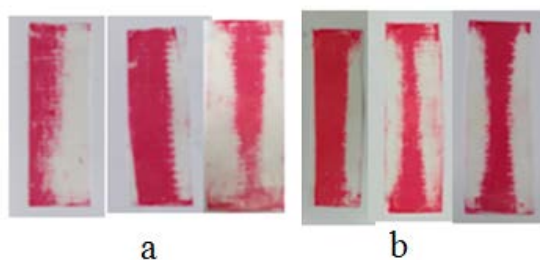


Photo 24 : a. Membranes insérées dans la paire A avec 8 bar de pression. b. Membranes insérées dans la paire B avec 14 bar de pression, 3 répétitions pour chaque pression.

Sur la photo 24, nous remarquons que la couleur rouge sur les membranes de 14 bar (b) est plus foncée, même si la surface de contact est plus étroite et centrée vers le milieu. Comparées avec les empreintes de contact de la paire B, les traces rouges sont beaucoup plus régulières et foncées suggérant une pression de contact à l'inter-douelle plus régulière et homogène.

Ceci montre que la qualité de la surface de l'inter-douelle est essentielle et permet la formation de micro-passages préférentiels. Cette différence sur la surface de contact est difficile à éviter en considérant l'influence de l'hétérogénéité sur le plan longitudinal du chêne et le fait qu'une moindre imperfection au cours de la fabrication des douelles est suffisant pour diversifier l'état de la condition de contact à l'inter-douelle.

### 5.5.2.2. Influence de la condition de contact sur l'efficacité du transfert d'oxygène.

Avec les mêmes résultats pour les figures 90 et 91, l'influence de la condition de contact à l'inter-douelle sur l'efficacité du transfert d'oxygène est déterminée (Figure 93 et 94).

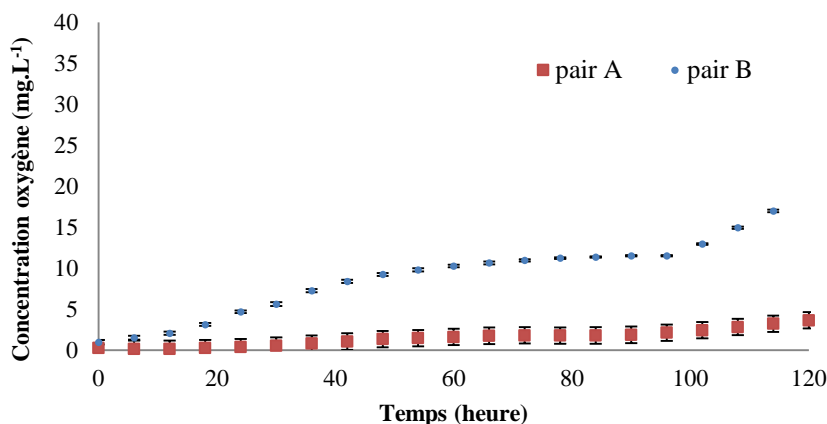


Figure 93 : Evolution de la concentration d'oxygène dans la chambre aval, condition inter-douelle serrée à 8 bar pour la paire A et la paire B.

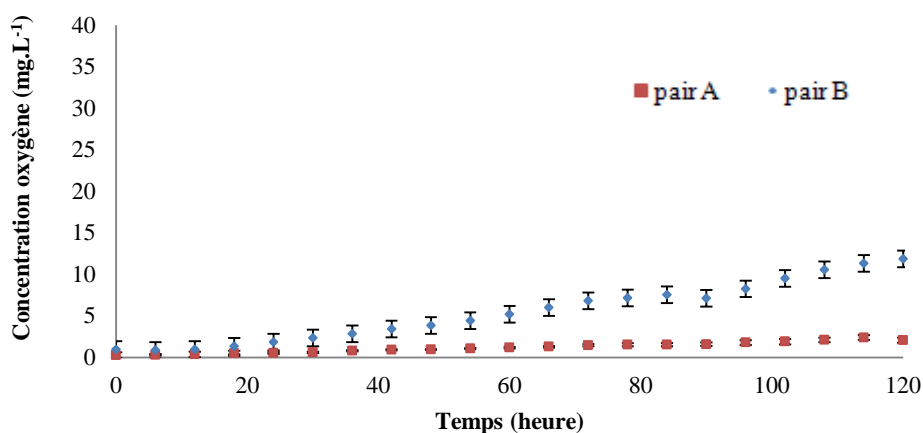


Figure 94 : Evolution de la concentration d'oxygène dans la chambre aval, condition inter-douelle serrée à 14 bar pour la paire A et la paire B.

Avec la même pression appliquée, à 8 ou à 14 bar, la paire B laisse traverser une quantité plus grande d'oxygène pur à l'inter-douelle comparée à la paire A. L'influence de la surface de contact est démontrée: celle-ci peut nettement influencer les capacités de transfert.

Une diminution importante de la pression appliquée à l'inter-douelle (3 bar) a été réalisée sur la paire C et la paire D.

#### Paire C

Une diminution importante de la pression appliquée jusqu'à 3 bar a été réalisée sur la paire C et la paire D (Photo 25).

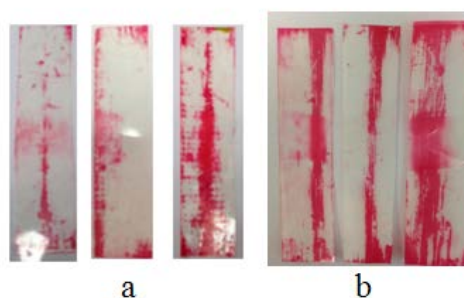


Photo 25: (a). Membranes insérées dans la paire C avec 3 bar de pression. (b). Membranes insérées dans la paire D avec 3 bar de pression, 3 répétitions pour chaque test.

Cette valeur de pression a été mesurée au centre des douelles. En termes de résistance mécanique, cela s'explique car les douelles sont les plus fragiles à cet endroit (cintrage maximum) et une force supérieure augmenterait la fréquence des casses. Cependant, ces faibles pressions peuvent être le siège de passages préférentiels. L'évolution de la concentration en oxygène pour la paire C avec une pression de 3 bar est montrée en Figure 95.

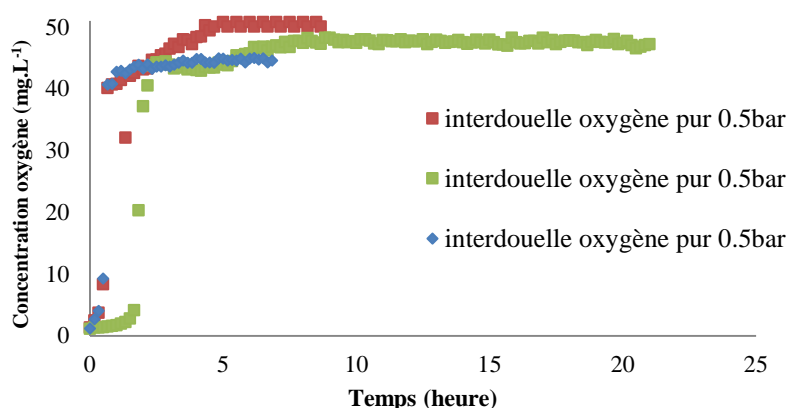


Figure 95 : Evolution de la concentration d'oxygène dans la chambre aval, condition inter-douelle serrée à 3 bar, la paire C.

Cette diminution de la pression a facilité énormément le taux du transfert d'oxygène au travers de l'inter-douelle. La paire C serrée à 3 bar permet un transfert de l'oxygène pur très rapide saturant la solution modèle à 40 mg.L<sup>-1</sup> au bout de 5 heures.

### **Paire D**

Par contre, ce faible contact sur la paire C n'a pas eu la même influence sur le paire D. Sur la photo 26, on observe un contact plus serré de la paire D que la paire C. La courbe de la paire D



montre que cette paire est plus imperméable. La photo 26 montre l'état de surface de la paire C et D.

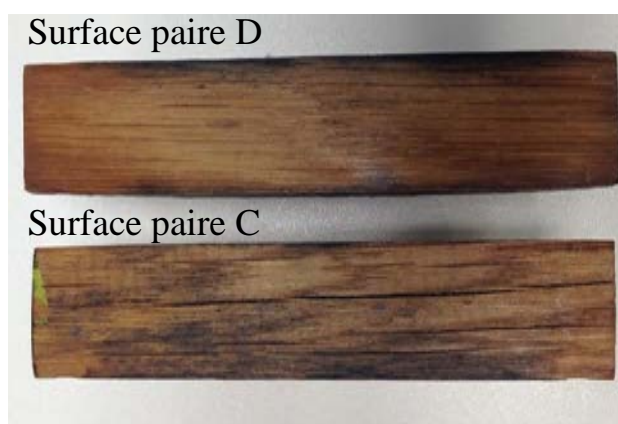


Photo 26 : Surface des paires C et D.

Nous observons que sur la surface de la paire C, il existe des fissures. La figure 96 présente la paire D serrée à 24 bar. Deux répétitions pour la paire D à 3 bar ont été effectuées.

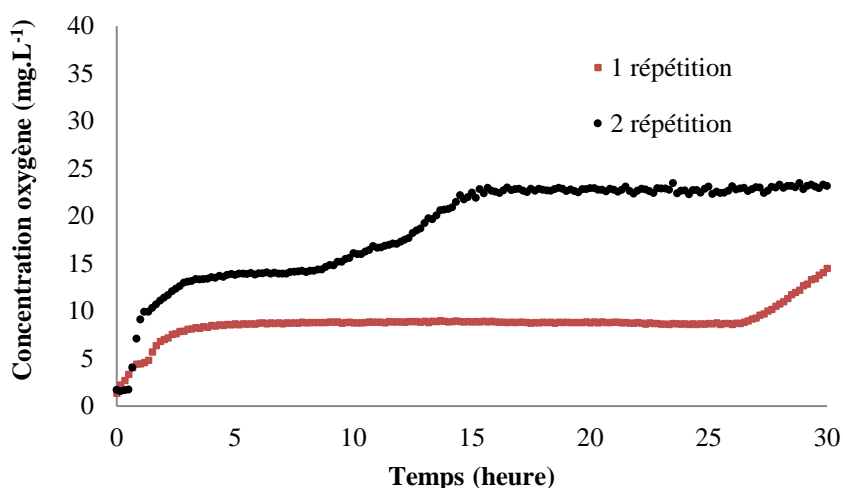


Figure 96 : Evolution de la concentration oxygène dans la chambre aval, condition inter-douelle : serrée à 3 bar pour la paire D.

Nous constatons qu'à cette pression de nettes différences peuvent être observées. Au cours de la première expérimentation, un délai de 25 heures a été nécessaire avant l'arrivée de l'oxygène pur dans la chambre aval. Au cours de la seconde répétition, 10 heures ont été suffisantes pour permettre le passage de l'oxygène. Ce constat valide tout de même que le passage est largement facilité à des faibles pressions à l'inter-douelle même si les cinétiques sont différentes. Nous notons également pour les paires C et D que les différences potentielles de surface de contact

ne permettent pas de limiter les transferts. Nous pouvons considérer qu'à ces pressions, les transferts sont facilités quelle que soit la surface de contact.

Nous avons décidé ensuite de nous placer dans les valeurs hautes de pression d'inter-douelle (située notamment sur les bords de la barrique). Nous traçons l'évolution de la concentration en oxygène en fonction du temps pour des paires placées à 24 bar (Figure 97).

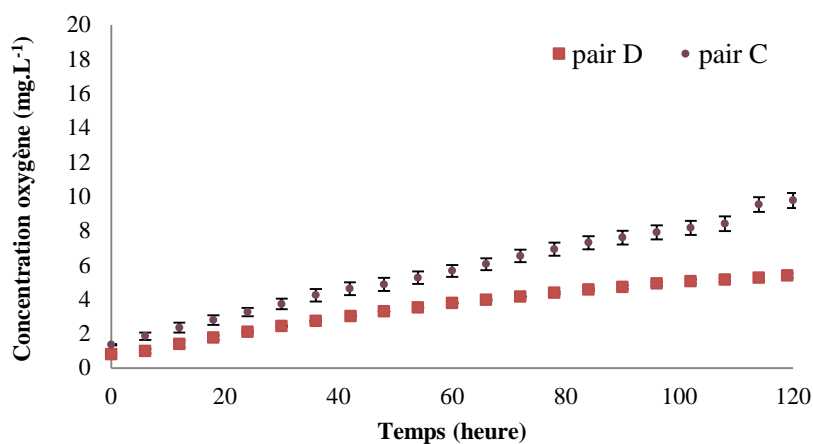


Figure 97 : Evolution de la concentration en oxygène dans la chambre aval, condition l'inter-douelle : serrées à 24 bar, paires C et D.

La même tendance a été observée pour les paires C et D serrées à 24 bar. Cependant, nous constatons que la paire D laisse passer une quantité plus faible. Nous pouvons supposer que le contact est meilleur pour ce cas de figure. La paire C a laissé passer plus d'oxygène (9,76 mg.L<sup>-1</sup> est dissous dans la solution modèle en fin de la mesure).

L'ensemble de résultats à 3 et 24 bar prouve que la condition de contact a bien une influence sur les conditions de transfert.

Les paires d'éprouvette (A, B, C, D) sont fabriquées à partir de la même planche de douelle. Les coupes sont réalisées consécutivement avec le même procédé. Néanmoins, les résultats montrent que la différence entre ces quatre paires est influencée par les conditions de pression et les conditions de contact. Ainsi, ceci indique que la qualité et la stabilité du façonnage de la coupe a une influence primordiale sur la cinétique de transfert.

Nous pouvons cependant établir que des passages préférentiels peuvent exister au sein d'une barrique et notamment sur les plus faibles pressions d'inter-douelles. La Figure 98 présente une synthèse des résultats obtenus. Sur la figure, on note que sur la même paire de bois de chêne, la cinétique de transfert est directement liée avec la pression appliquée sur cette paire.

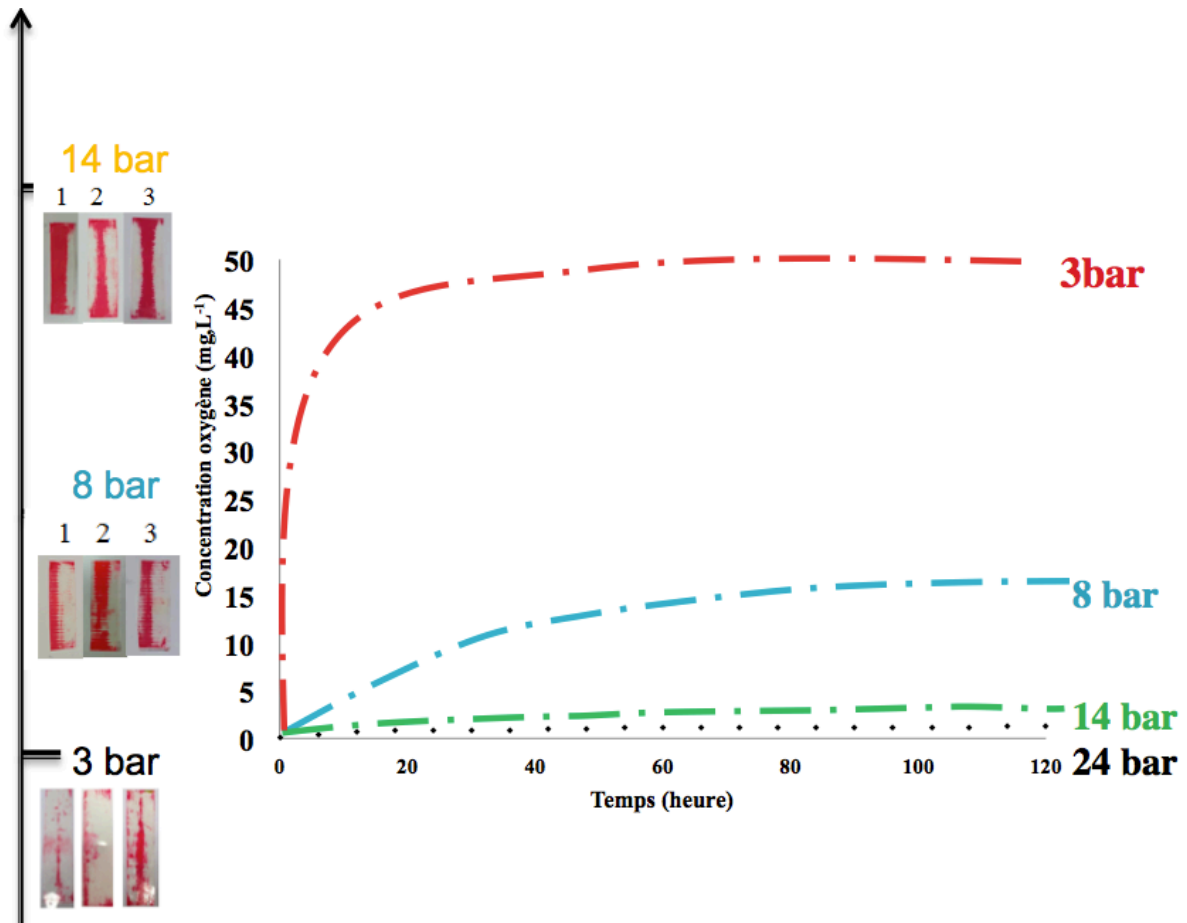


Figure 98 : Vue d'ensemble du transfert d'oxygène au travers de l'inter-douelle à différentes pressions.

Cependant, nous devons également préciser que les conditions de contact à l'inter-douelle sont également à considérer et peuvent faire fluctuer ces tendances.

## 5.6. PERMEABILITE DES DOUELLES DES PIÈCES DU FOND.

Les douelles de fonds représentent une partie importante du métrage total d'inter-douelle. L'inter-douelle d'une barrique représente approximativement 35 m<sup>2</sup> et 8 m<sup>2</sup> sont attribués à l'inter-douelle de la pièce du fond. La paire de chêne est fournie avec du jonc à l'intérieur, l'ensemble est placé dans le perméamètre. La pression appliquée est de 20 bar pour approcher au cas réel (Figure 99).

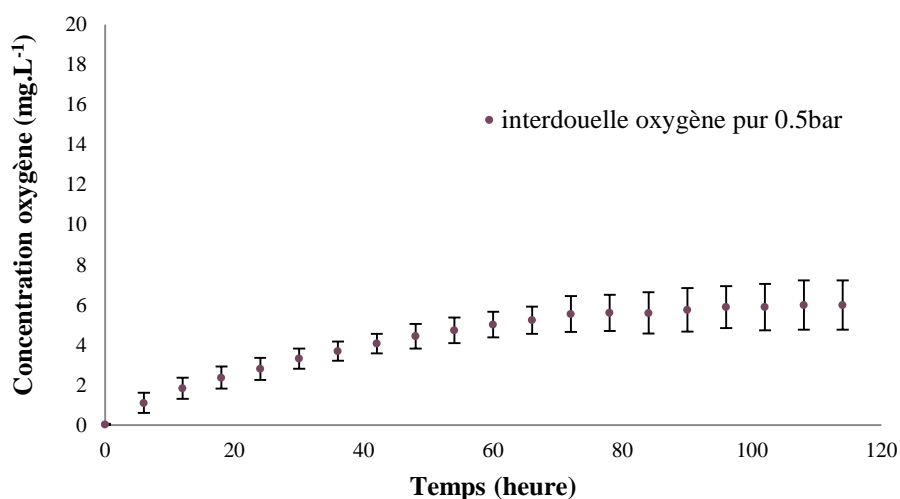


Figure 99 : Evolution de la concentration en oxygène dans la chambre aval, condition inter-douelle avec du jonc intégré, serré à 20 bar.

Ces résultats montrent qu'une désorption classique d'oxygène du bois s'opère jusqu'à la fin de la mesure. La concentration d'oxygène dissous détectée reste inférieure à 8 mg.L<sup>-1</sup> suggérant que le transfert n'a pas eu lieu au travers d'une paire de douelles avec du jonc. Aucun transfert n'a été observé. Dans les pièces du fond, la pression testée avec des membranes Prescale est entre 25 et 30 bar, 20 bar est choisi pour notre expérience en raison de la contrainte du perméamètre. La courbe de la figure 99 valide le fait que l'étanchéité des pièces du fond est assurée par la haute pression et les joncs.

Pour conclure sur cette partie, nous constatons que le contact bois / bois doit être travaillé pour bien gérer les conditions de transfert d'oxygène. La partie des fonds est impactée car un jonc est placé entre les douelles pour modifier la surface de contact.

## 5.7. PERMEABILITE DES DOUELLES AVEC LES SURFACES TRAITÉES.

Les surfaces de contact de la paire B sont rabotées avec du papier de verre, grain fin afin de modifier l'état de surface. Avec la même pression appliquée à l'inter-douelle (14 bar), la surface modifiée diminuerait le nombre de passages en rendant le contact plus imperméable. Cette hypothèse est testée avec la paire B et les résultats sont montrés en Figure 100.

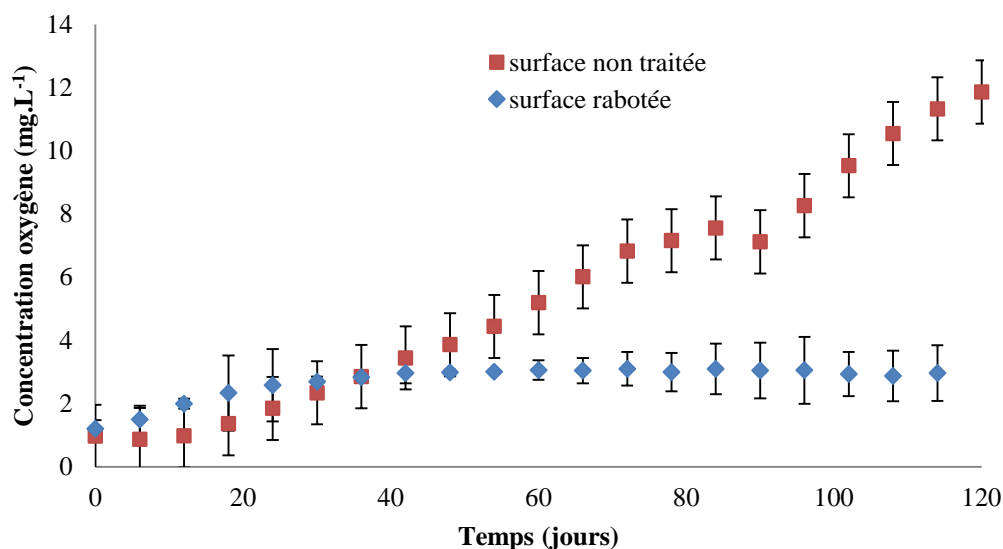


Figure 100 : Comparaison de l'évolution de la concentration d'oxygène dans la chambre aval, surface rabotée, paire B serrée à 14 bar.

Nous constatons qu'avec les surfaces traitées, la quantité d'oxygène transférée à la chambre aval a largement diminué. Cela signifie une réduction dans le nombre de passages du gaz à l'inter-douelle. Ainsi, le contact bois / bois devrait être bien travaillé pour bien gérer les conditions de transfert d'oxygène.

## 5.8. TRANSFERT AU TRAVERS DE L'INTERFACE BOIS/BONDE

Dans cette partie, nous cherchons à évaluer l'importance de la bonde sur le transfert d'oxygène. La figure suivante présente l'évolution de la concentration en oxygène en fonction du temps (Figure 101). Les deux courbes représentent l'évolution de la concentration de l'oxygène dissous dans les conditions de bonde côté et dessus.

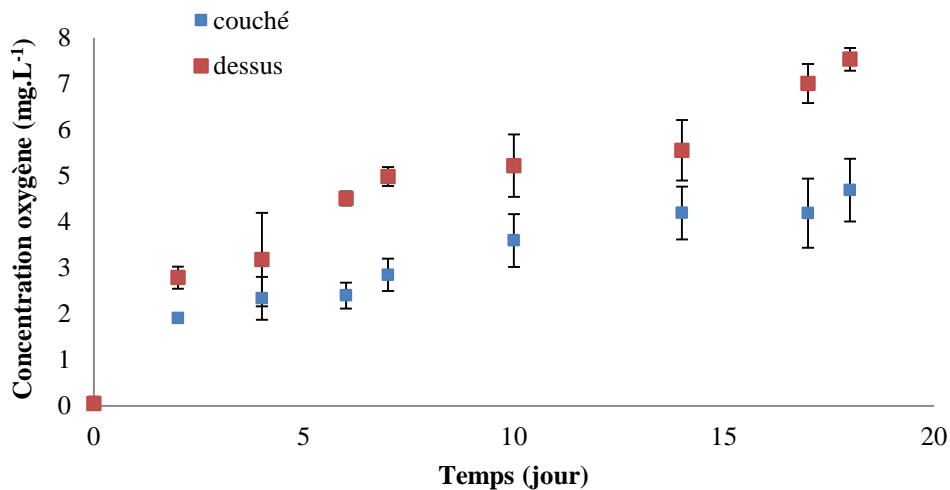


Figure 101 : Transfert d'oxygène autour de la bonde.

La figure 101 montre que durant 20 jours de mesure, il y a un apport d'oxygène important pour les deux conditions.

Cependant, les deux courbes ne sont vraiment dissociées qu'à partir du deuxième jour, suggérant que différents phénomènes sont intervenus. L'évolution de la concentration de l'oxygène dissous en conditions bonde "côté" est plus lente que celle de bonde dessus. A la fin de la mesure, l'oxygène dissous pour la bonde dessus est presque vers le point de saturation à 8 mg.L<sup>-1</sup>. Pour les conditions de bonde dessus, le phénomène dominant est le transfert d'oxygène puisque la surface interne de la douelle est isolé du liquide par du gel silicone. La désorption d'oxygène du bois n'a pas été possible.

Pour les conditions bonde de côté, il a été observé que la solution est de plus en plus colorée en extrait de bois en raison du contact bois/liquide. Ce contact bois/liquide ne peut être réalisé que par le seul endroit qui n'est pas recouvert avec du gel silicone, la surface autour de la bonde. Cette extraction des composés du bois peut générer une consommation de l'oxygène dissous et conduit à une baisse de la courbe de la concentration en oxygène dissous. Pour la bonde de position côté, la désorption d'oxygène et une consommation sont les phénomènes dominants.

Un autre facteur qui peut influencer l'écart de ces deux courbes est la rétractabilité du bois. Une imprégnation de liquide engendre le gonflement du bois, rendant le contact douelle/bonde plus serré et réduisant ainsi le nombre de passages possibles à l'interface bonde/douelle.

Cette expérience valide le fait que l'imprégnation du liquide va déclencher le phénomène de désorption d'oxygène contenu dans le bois, pour la bonde de côté. Cependant, la cinétique de l'évolution de l'oxygène dissous est rendue différente par des phénomènes mécaniques et des

réactions chimiques. La position 'bonde dessus' laisse la possibilité du transfert d'air au travers de l'interface bonde/douelle, et la position 'bonde de côté' renforce l'étanchéité de la zone bonde par le gonflement du bois et facilite l'extraction des consommateurs d'oxygène.

## 5.9. ANALYSES ET COMMENTAIRES

Dans ce chapitre, le transfert de l'oxygène au travers d'une douelle, à l'inter-douelle de la pièce du corps, de la pièce du fond, ainsi qu'au niveau de la bonde a été étudié.

Nous constatons que pour une douelle entière en contact avec du liquide, le transfert de l'oxygène est impossible. Une désorption classique peut être observée s'il s'agit d'une douelle neuve. Si la douelle est déjà mouillée, cette désorption devient très faible.

La désorption peut également être observée pour le bois de chêne sec.

Les résultats permettent de définir les zones de transfert de l'oxygène:

- l'inter-douelle où la pression appliquée est faible (paire C et D à 3 bar),
- l'inter-douelle où la surface de contact n'est pas de bonne qualité (paire B, 8 bar)
- Le jonc et la pression (>20 bar) assurent l'imperméabilité de la pièce du fond
- Un traitement de la surface du bois de chêne à l'inter-douelle pourrait améliorer son contact et ainsi une meilleure étanchéité de la barrique.
- L'oxygène passe également à l'interface de la bonde/ barrique. La position 'bonde dessus' favorise le transfert de l'oxygène à cet endroit.

## CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Dans cette étude concernant les phénomènes de transfert de l'oxygène au travers d'une barrique, les expériences sont réalisées d'après le bilan matière qui peut être décrit ci-dessous :

$O_2$  transféré à travers de la douelle +  $O_2$  transféré à travers l'inter-douelle +  $O_2$  transféré à l'interface bonde/barrique +  $O_2$  désorbé du chêne =  $O_2$  consommé par les composés extraits du bois +  $O_2$  consommé par le vin +  $O_2$  résiduel.

Chaque partie de l'équation a été étudiée avec des méthodes spécifiquement développées :

- Méthode de mesure aux Rayons X pour étudier la profondeur et le cheminement de l'imprégnation du bois de chêne.
- Protocole de mesure de la désorption pour quantifier la désorption d'oxygène du bois de chêne ainsi que l'influence de la chauffe et du type de grain sur ce phénomène.
- Mesure des pressions inter-douelles avec des bandes Prescale.
- Conception d'un perméamètre pour étudier la perméabilité d'une douelle sèche ou mouillée, et pour définir le transfert à l'inter-douelle sous l'influence de la pression appliquée et de la condition de contact.
- Conception d'une enceinte inertée pour une barrique.

A partir de ces nouveaux équipements et des nouvelles méthodologies, les principaux résultats peuvent être résumés en Schéma 2 :



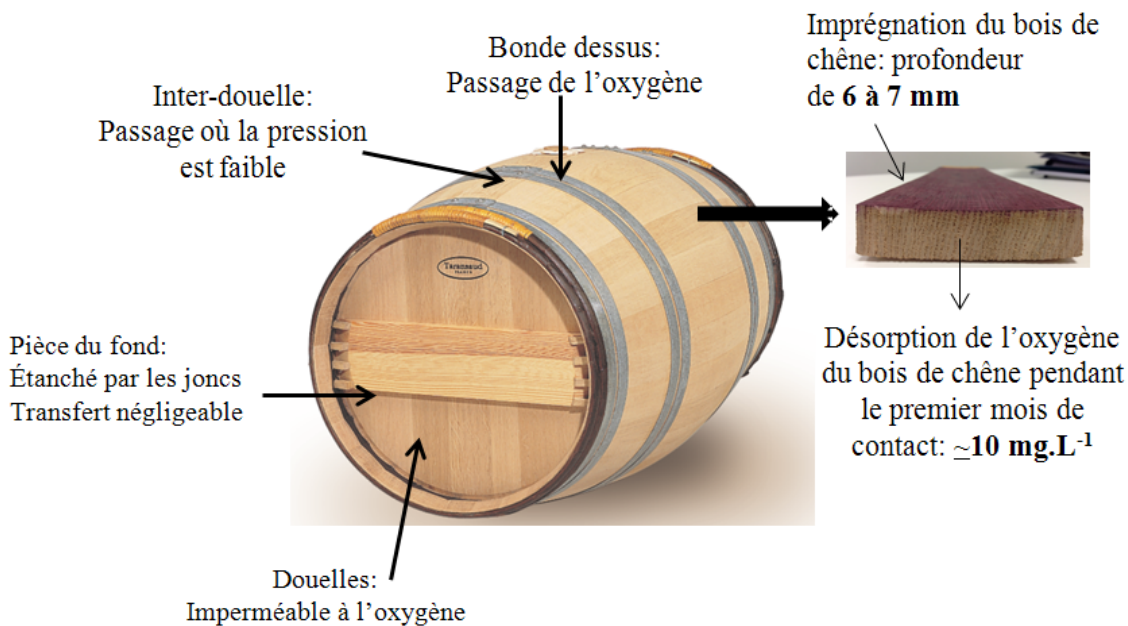


Schéma 2 : Transfert de l'oxygène au travers d'une barrique.

Avec les résultats expérimentaux, nous pouvons établir la manière dont le vin pénètre dans le bois et les conséquences que cela peut amener :

Durant le premier mois de contact bois-vin, il est prouvé que l'apport principal de l'oxygène de la barrique provient de la désorption de l'oxygène contenu dans le bois de chêne. Ce phénomène se déroule simultanément à l'imprégnation du liquide dans le bois. La cinétique de cette désorption dépend des caractéristiques du bois telles que le degré de chauffe et le type de grain. Une quantification de ce phénomène montre qu'environ 10 mg.L<sup>-1</sup> d'oxygène peut être apporté au liquide dans les conditions opératoires utilisées: barrique fermée avec une bonde silicone et dépression apparaissant au cours du temps. L'imprégnation s'arrête entre 6 et 7 mm de la profondeur du bois.

Il a été constaté que durant ce premier mois de contact, la douelle de chêne (dont l'épaisseur est entre 23 et 27 mm) est imperméable au gaz quand elle est en contact avec du liquide. Cette imperméabilité est due à la fois, à la présence des thylles observées sur le plan ligneux du bois, à la fois aux caractéristiques des ultra-structures du bois. Des éléments de la structure du bois de chêne tels que les pores sur la membrane, des perforations et des ponctuations sont potentiellement fermés en présence d'eau et colmatés par les polyphénols du bois. Le bois de chêne est ainsi rendu imperméable. Des observations microscopiques sont nécessaires pour valider cette déduction.

Après le premier mois de contact, l'apport d'oxygène est plus géré par les paramètres de conception assurant la structure d'une barrique. L'air peut passer au travers de la barrique. Les quantités d'oxygène apportées sont fonction des conditions de surface de contact et de la pression existant à l'inter-douelle.

Sur une barrique, les mesures avec les bandes Prescale ont montré des pressions de plus de 20 bar sur les pièces de fonds. Les pressions mesurées sur les pièces de corps de la barrique vont de l'ordre de 4 bar au centre de la douelle à 14 bar aux extrémités.

Les mesures avec le perméamètre ont permis de montrer qu'une pression de 24 bar appliquée à l'inter-douelle peut empêcher le transfert de l'oxygène pur au travers de la paire de bois par une bonne condition de contact entre les demi-rondelles. Une diminution de la pression appliquée à 14 bar et 8 bar va faciliter le transfert du gaz car la condition de contact est moins bonne : au bout de 5 jours, la concentration de l'oxygène dissous peut atteindre  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ . Avec une faible pression appliquée à 3 bar à l'inter-douelle, le transfert d'oxygène peut atteindre  $40 \text{ mg.L}^{-1}$  en 5 heures. Il a été aussi constaté des passages d'air à l'interface bonde-barrique, ce transfert est favorisé par la position 'bonde dessus'.

L'effet de surface est mis en évidence dans cette étude : le contact entre la paire de bois peut être amélioré en modifiant la rugosité de la surface du bois au niveau de l'inter-douelle.

Dans le cas des pièces du fond en présence du jonc, le transfert d'oxygène est négligeable. De plus, l'étanchéité des pièces du fond est assurée par des pressions élevées (25 à 30 bar à l'inter-douelle).

Durant l'imprégnation du bois, nous avons constaté la dissolution des composés du bois ainsi que son influence sur la concentration de l'oxygène dissous dans la phase liquide. Cette consommation de l'oxygène dissous par les polyphénols du bois est inévitable, l'identification de toutes les molécules responsables est difficile à réaliser. Cependant, nous avons dans l'étude développé les méthodes pour diminuer leur influence sur les mesures de la perméabilité du bois à l'oxygène ainsi que sur le bilan d'oxygène, en maîtrisant le temps de l'imprégnation.

En résumé, notre étude a mis en évidence l'importance de la désorption de l'oxygène du bois de chêne, la valeur étant  $10,4 \text{ mg.L}^{-1}$  durant le premier mois, ce qui correspond aux valeurs estimées par Ribéreau-Gayon pour une barrique hermétiquement fermée pendant 6 mois ( $15$  à  $20 \text{ mL.L}^{-1}.\text{an}^{-1}$  soit  $20$  à  $27 \text{ mg.L}^{-1}.\text{an}^{-1}$ ). Cette valeur était interprétée auparavant comme le résultat d'un transfert d'oxygène au travers de la barrique. Nos expérimentations ont montré que la moitié de cette teneur en oxygène est issue de la désorption du bois de chêne. Nous avons

validé également les hypothèses émises par Peterson et Singleton indiquant que la barrique peut être très hermétique si elle reste fermée, et que la perméabilité de l'air de la barrique dépend principalement de la qualité du contact à l'inter-douelle (état de surface et pression).

Pour compléter les résultats obtenus dans cette étude, et approfondir les connaissances sur le sujet du transfert de l'oxygène au travers de la barrique, il serait intéressant de réaliser des études complémentaires :

- L'étude de la cinétique de la désorption de l'oxygène du bois ainsi que le transfert de l'oxygène au travers d'une douelle mouillée jusqu'à trois mois. Ceci dans le but de se rapprocher des conditions réelles.
- L'étude sur le transfert d'oxygène au travers de l'inter-douelle d'une paire de bois sec, qui est représentatif de la zone autour de la bonde.
- L'étude de l'influence de la teneur en alcool sur la cinétique de l'imprégnation du bois et sur la désorption d'oxygène du bois. La teneur en alcool peut être élevée à 45%, pour l'alcool distillé conservé dans les barriques.
- L'étude de l'influence de l'humidité environnementale sur le transfert d'oxygène au travers d'une barrique afin de reproduire les conditions au chai.
- L'étude de l'influence du nettoyage de la barrique sur la désorption de l'oxygène du bois et la cinétique de l'imprégnation.

L'ensemble de ces résultats permettra de mieux comprendre les facteurs d'influence sur le phénomène du transfert de l'oxygène de la barrique, de mieux guider les utilisateurs pour l'emploi de la barrique et de fournir aux tonneliers des données pour améliorer leurs procédures de fabrication.

## REFERENCES

- Agoua, E. (2001). Diffusivité et perméabilité du bois: validation de méthodologies expérimentales et prise en compte de paramètres morphologiques simples pour la modélisation physique. *PhD Diss., ENGREF, Nancy, France.*
- Alañon M.E., Castro-Vàszquez L., Diaz-Maroto M.C., Gordon M.H., Pérez-Coello M.S., (2011) "A study of the antioxidant capacity of oak wood used in wine ageing and the correlation with polyphenol composition", *Food chemistry*, no. 128.
- Alonso, A. M., Castro, R., Rodríguez, M. C., Guillén, D. A., & Barroso, C. G. (2004). Study of the antioxidant power of brandies and vinegars derived from Sherry wines and correlation with their content in polyphenols. *Food research international*, 37(7), 715-721.
- Arramon, G. (2001). *Les triterpènes et lignanes des bois de chêne européen Quercus robur L. Et Quercus Petraea Liebl.: quantification et apports qualitatifs aux eaux de vie d'Armagnac* (Doctoral dissertation, Bordeaux 2).
- Assouad, A. (2004). *Modélisation du séchage sous vide discontinu du bois de chêne: intégration d'un critère de qualité mécanique* (Doctoral dissertation, Bordeaux 1).
- Bailey, P. J., & Preston, R. D. (1969). Some aspects of softwood permeability. I. Structural studies with Douglas fir sapwood and heartwood. *Holzforschung-International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood*, 23(4), 113-120.
- Barnoud, F. (1980). La cellulose. *Les polymères végétaux*, 66-86.
- Behr, E. A., Sachs, I. B., Kukachka, B. F., Blew, J.O. (1969). Microscopic examination of pressure-treated wood. *Forest Products Journal* 19(8): 31-40.
- Bloem, A., Lonvaud-Funel, A., & de Revel, G. (2008). Hydrolysis of glycosidically bound flavour compounds from oak wood by *Oenococcus oeni*. *Food microbiology*, 25(1), 99-104.
- Boeglin, N., Kuzara, S., Duchanois, G., & Masson, D. (1993). Étude du chêne de tonnellerie: Perméabilité et cintrage. *Revue française d'oenologie*, 33(144), 35-40.
- Bolton, A. J., & Petty, J. A. (1978). A model describing axial flow of liquids through conifer wood. *Wood Science and Technology*, 12(1), 37-48.
- Bosshard H-H, (1965). Aspects of the aging process in cambium and xylem. *Holzforschung*, 19 (3): 65-69.

Boulin, P. (2008). *Expérimentation et modélisation du transfert d'hydrogène à travers des argiles de centre de stockage de déchets radioactifs* (Doctoral dissertation, Institut National Polytechnique de Grenoble-INPG).

Brucciamachie, M, Ramond R. (1989). 'Caractérisation des plans ligneux du bois de chêne dans le cadre des relations bois-vin'. Notice de recherche, ENITEF, Nancy.

Cadahía, E., Muñoz, L., Fernández de Simón, B., & García-Vallejo, M. C. (2001). Changes in low molecular weight phenolic compounds in Spanish, French, and American oak woods during natural seasoning and toasting. *Journal of agricultural and food chemistry*, 49(4), 1790-1798.

Catesson, A. M. (1980). Les tissus végétaux. Ultrastructure biogénèse. *Les Polymères*.

Canas, S., Casanova, V., & Belchior, A. P. (2008). Antioxidant activity and phenolic content of Portuguese wine aged brandies. *Journal of Food Composition and Analysis*, 21(8), 626-633.

Cano-López, M., López-Roca, J. M., Pardo-Minguez, F., & Plaza, E. G. (2010). Oak barrel maturation vs. micro-oxygenation: Effect on the formation of anthocyanin-derived pigments and wine colour. *Food Chemistry*, 119(1), 191-195.

Chattaway, M. M. (1949). The Development of Tyloses and Secretion of Gum in Heartwood Formation. *Australian Journal of Biological Sciences*, 2(3), 227-240.

Chatonnet, P. (1991). *Incidences du bois de chêne sur la composition chimique et les qualités organoleptiques des vins: Applications technologiques*.

Chiciuc, I. (2010). *Étude des paramètres affectant le transfert d'oxygène dans les vins* (Doctoral dissertation, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I).

Choong, E. T., McMillin, C. W., & Tesoro, F. O. (1975). Effect of surface preparation on gas permeability of wood. *Wood Sci For Prod Res Soc Madison*.

Choong, E. T., Tesoro, F. O., & Manwiller, F. G. (2007). Permeability of twenty-two small diameter hardwoods growing on southern pine sites. *Wood and Fiber Science*, 6(1), 91-101.

Comstock, G. L. (1965). Longitudinal permeability of green Eastern hemlock, *Forest Products Journal* 15(10) : 441-449.

Collardet, J, Besset, J, (1992). Les bois commerciaux. Tome I- Feuillus des zones tempérées. Vials, H. et CTAB(eds). Paris.

- Côté, W. A., JR. (1963). Structural factors affecting the permeability of wood. *Journal of Polymer Science : Part C 2* : 231-242.
- Courtoisier, F. (1976). Étude des relations entre stations et qualité du bois de chêne en forêt de Bride et de Saint-Jean (57). *Rapport de stage de l'Enitef, France*, 54.
- Darcy H. (1856). Les fontaines publiques de la ville de Dijon. V. Dalmont, Paris, 1856.
- De Adana, M. R., López, L. M., & Sala, J. M. (2005). A Fickian model for calculating wine losses from oak casks depending on conditions in ageing facilities. *Applied thermal engineering*, 25(5), 709-718.
- Del Alamo, M.; Nevares, I. (2014) Recent advances in the evaluation of the oxygen transfer rate in oak barrels, *Agricultural and food chemistry*, 62, 8892-8899.
- Deret-Varcin, E. (1983). Etude comparative de la qualité du bois de trois types de chênes (rouvres, pédonculés et intermédiaires), en forêt de Morimond. In *Annales des sciences forestières* (Vol. 40, No. 4, pp. 373-398). EDP Sciences.
- Dupouey, J. L., & Badeau, V. (1993). Morphological variability of oaks (*Quercus robur L*, *Quercus petraea (Matt) Liebl*, *Quercus pubescens Willd*) in northeastern France: preliminary results. In *Annales des sciences forestières*(Vol. 50, No. Supplement, pp. 35s-40s). EDP Sciences.
- Duval, C. J., Gourrat, K., Perre, P., Prida, A., & Gougeon, R. D. (2013). A HS–SPME–GC–MS analysis of IR heated wood: Impact of the water content on the depth profile of oak wood aromas extractability. *Food Research International*, 54(1), 277-284.
- Everett, D. H. (1972). *Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units, appendix II: Definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry. Pure and Applied Chemistry*, 31(4), p 79.
- Fernández de Simón, B., Sanz, M., Cadahía, E., Poveda, P., & Broto, M. (2006). Chemical characterization of oak heartwood from Spanish forests of *Quercus pyrenaica* (Wild.). Ellagitannins, low molecular weight phenolic, and volatile compounds. *Journal of agricultural and food chemistry*, 54(21), 8314-8321.
- Feuillat, F. (1992) Mise au point sur la notion de « grain » utilisée pour le classement des merrains de chêne. *Rev. Fr. Œnologie*, 139 65-69.

Feuillat, F., Huber, F., Keller, R. (1993) - La porosité du bois de Chêne (*Quercus robur L.* ; *Quercus petraea Liebl.*) utilisé en tonnellerie. Relation avec la variabilité de quelques caractéristiques physiques et anatomiques du bois. *Rev. Fr. Œnologie*, 142 5-19.

Feuillat, F., Perrin, J.R., Keller, R., (1994) Simulation expérimentale de « l'interface tonneau » : mesure des cinétiques d'imprégnation du liquide dans le bois et d'évaporation de surface, *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*, 28 227-245.

Feuillat, F. (1996). *Contribution à l'étude des phénomènes d'échanges bois/vin/atmosphère à l'aide d'un " fût" modèle: relations avec l'anatomie du bois de Chêne: Quercus robur L., Quercus petraea Liebl* (Doctoral dissertation, École Nationale du Génie Rural, des Eaux et des Forêts, Centre de Nancy).

Feuillat, F. & Keller, R. (1997) Variability of Oak Wood (*Quercus robur L.*, *Quercus petraea Liebl.*) Anatomy Relating to Cask Properties *Am. J. Enol. Vitic*, 48, 502-508.

Feuillat, F., Keller, R., & Huber, F. (1998). " Grain" et qualité du chêne de tonnellerie (*Quercus robur L.*, *Quercus petraea Liebl.*): Mythe ou réalité? Première partie. *Revue des oenologues et des techniques vitivinicoles et oenologiques: magazine trimestriel d'information professionnelle*, 25(87), 11-15.

Fujita M., Nakagaza K., Mori N., Harada H., (1978) « The season of tylosis development and changes in parenchyma cell structure in *Robinia pseudoacacia L* », *Bull Kyoto Univ For*, p. 20: 183-190.

García-Estévez I, C. Alcalde-Eon, L. Le Grottaglie, J.C. Rivas-Gonzalo, M.T. Escribano-Bailón, (2015) Understanding the ellagitannin extraction process from oak wood, *Tetrahedron*, 71 3089-3094

Gasson P, (1987). Some implication of anatomical variations in the wood of pedunculate Oak (*Quercus robur L*) including comparisons with common beech (*Fagus sylvatica L*). *IAWA Bull*, 8: 149-166.

Gerry E-J, (1914). Tyloses: their occurrence and practical significance in some American Woods. *Journal Agriculture Res*, 1:445-469.

Giraud, W. (2009). *Étude physico-chimique de l'interface bois-vin pendant l'élevage en barriques* (Doctoral dissertation, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier).

- Gonzales T., G.C. et Siau, J.F. (1978). Longitudinal liquid permeability of American beech and eucalyptus. *Wood Science* 11(2):105-110.
- Guignard J-L, Cosson L, Henry M, (1985). Stereoisomers of  $\beta$ -methyl- $\gamma$ -lactone. I – Quantification in brandies as a function of wood origin and treatment of the barrels. *American Journal of Enology and Viticulture*, 46 : 419-423.
- Guilley, E. (2000). *WOOD DENSITY IN SESSILE OAK (Quercus petraea Liebl.): modelling of the within-and between-tree variability; origin and non-destructive assessment of the «tree» effect; interpretation of the developed model with anatomical traits* (Doctoral dissertation, ENGREF (AgroParisTech)).
- Haluk, J. P., Schloegel, F., & Metche, M. (1991). Chimie de la couleur du bois. Etude comparative des constituants polyphénoliques dans le chêne sain et le chêne coloré. *Holzforschung-International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood*, 45(6), 437-444.
- Hakkou, S. (2010). *Etude de la migration des liquides dans le bois* (Doctoral dissertation, Nancy 1).
- Hansmann, C. H., Wimmer, W. G. R., & Teischinger, A. (2002). Permeability of wood-A review. *Drevarsky Vyskum*, 47(4), 1-16.
- Hernández-Orte, P., Franco, E., Huerta, C. G., García, J. M., Cabellos, M., Suberviola, J., ... & Cacho, J. (2014). Criteria to discriminate between wines aged in oak barrels and macerated with oak fragments. *Food Research International*, 57, 234-241.
- Hillis W-E, (1987). Heartwood and tree exudates. Springer Verlag, Berlin, Heilderverg, New-York.
- Hroš, M., & Vavrčík, H. (2014). Comparison of earlywood vessel variables in the wood of *Quercus robur* L. and *Quercus petraea* (Mattuschka) Liebl. growing at the same site. *Dendrochronologia*, 32(3), 284-289.
- IAWA, Committee on Nomenclature, (1964). Multilingual glossary of terms used in wood anatomy. *Verlagsanstalt Buchdruckeri Konkordia Winterthur*, Switzerland.
- Isaacs, C.P., Choong, E.T., Fogg, P.J., (1971). Permeability variation within a cottonwood tree. *Wood Science* 3(4): 231-237.



- Jacquot, C., Trenard, Y., & Dirol, D. (1973). *Atlas d'anatomie des bois des angiospermes (essences feuillues)*. 2 vols (Vol. 72). Paris.
- Joly, P., & More-Chevalier, F. (1980). *Théorie, pratique et économie du séchage des bois*. Editions H. Vial.
- Jordão, A. M., Correia, A. C., DelCampo, R., & SanJosé, M. L. G. (2012). Antioxidant capacity, scavenger activity, and ellagitannins content from commercial oak pieces used in winemaking. *European Food Research and Technology*, 235(5), 817-825.
- Joseleau, J. P. (1980). Les hémicelluloses. *Les polymères végétaux*, 87-121.
- Joseph, E., & Marché, M. (1972). Contribution al 'étude du vieillissement du cognac. *Connaissance Vigne Vin*, 6, 373-330.
- Jourdes, M. (2003). *Réactivité, synthèse, couleur et activité biologique d'ellagitannins C-glycosidiques et flavano-ellagitannins* (Doctoral dissertation, Bordeaux 1).
- Jourdes, M.; Michel, J.; Saucier, C.; Quideau, S.; Teissedre, P. L.,(2011). Identification, amounts, and kinetics of extraction of C-glucosidic ellagitannins during wine aging in oak barrels or in stainless steel tanks with oak chips. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 401, 1535-1543.
- Kauman W., Le matériau bois. ARBOLOR, 1983.
- Keller, R. (1987). Différentes variétés de chênes et leur répartition dans le monde. *Connaissance de la vigne et du vin*, 21(3), 191-229.
- Keller, R. (1992). Les chênes dans le monde. Les chênes de tonnellerie en France: *Quercus petraea* et *Quercus robur*. *J. Intern. Sci. Vigne Vin*, 7-28.
- Keller, R. (1994). La constitution du bois. *Le Bois Matériau d'Ingénierie*. ARBOLOR, Nancy, 13-51.
- Kouchade, (2004). *Détermination en routine de la diffusivité massique dans le bois par méthode inverse à partir de la mesure électrique en régime transitoire*. (Doctoral dissertation, ENGREF).
- Le Moigne, N. (2008). *Mécanismes de gonflement et de dissolution des fibres de cellulose*. (Doctoral dissertation, Ecole Nationale Supérieur des Mines de Paris).

- Lequin, S. (2010). *Etude de l'adsorption et de la diffusion en phase gazeuse, de petites molécules actives du vin dans le liège* (Doctoral dissertation, Université de Bourgogne).
- Levèbvre R., Chapitre IV « L'écoulement et diffusion des gaz en milieu poreux », 2006.
- Malenfant, J. C. (2012). *Influence de l'endommagement sur la perméabilité des matériaux composites: application à la conception d'une capacité cryogénique sans liner* (Doctoral dissertation, Bordeaux 1).
- Mantanis, G. I., & Young, R. A. (1997). Wetting of wood. *Wood science and Technology*, 31(5), 339-353.
- Marco, J., Artajona, J., Larrechi, M. S., & Rius, F. X. (1994). Relationship between geographical origin and chemical composition of wood for oak barrels. *American Journal of Enology and Viticulture*, 45(2), 192-200.
- Masson, G., Puech, J. L., & Moutounet, M. (1994). Localization of the ellagitannins in the tissues of *Quercus robur* and *Quercus petraea* woods. *Phytochemistry*, 37(5), 1245-1249.
- Masson, G.; Moutounet, M.; Puech, J. L., Ellagitannin content of oak wood as a function of species and of sampling position in the tree. *American Journal of Enology and Viticulture*. 1995, 46, 262-268.
- Mazet, J. F., & Nepveu, G. (1991). Relations entre caractéristiques de retrait et densité du bois chez le pin sylvestre, le sapin pectiné et l'épicéa commun. In *Annales des sciences forestières* (Vol. 48, No. 1, pp. 87-100). EDP Sciences.
- Meyer R-W. (1967). Tyloses Development in White Oak. *Forest Products Journal*, 17:50-56.
- Michel, J.; Jourdes, M.; A. Silva, M.; Giordanengo, T.; Mourey, N.; Teissedre, P.-L., (2011) Impact of Concentration of Ellagitannins in Oak Wood on Their Levels and Organoleptic Influence in Red Wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59, 5677-5683.
- Michel, J. (2012). *Classification et influences des polyphénols du bois de chêne sur la qualité sensorielle des vins (Application du procédé OakScan®)* (Doctoral dissertation, Bordeaux 2).
- Militz, H. (1993). Meßmethoden zur Bestimmung der Permeabilität von Fichtenholz gegenüber Luft und Wasser. *Holz Zentralblatt* 115 : 1798-1802.

- Mbonimpa, M., & Aubertin, M. (2003). *Mouvement des gaz en milieux poreux partiellement saturés*. École polytechnique.
- Mirabel M.Teissier Du Cros, R. De Beauregard D. Balu F. Giraud W.Comtat M., « OENO 2011 Actes de colloques du 9ème symposium international d'oenologie de Bordeaux », 2011, p. 950-955.
- Monties B., (1987) "Composition Chimique des Bois de Chêne: Composés Phénoliques, Relation avec quelques Propriétés Physiques et Chimiques Susceptibles d'Influencer la Qualité des Vins et des Eaux-de-Vie." *Connaissance Vigne Vin*, no. 21, 169-190.
- Mosedale, J. R.; Puech, J.-L.; Feuillat, F., The influence on wine flavor of the oak species and natural variation of heartwood components. *Am. J. Enol. Vitic.* 1999, 50, 503-512.
- Moutounet, M., Mazauric, J. P., Saint-Pierre, B., Micaleff, J., & Sarris, J. (1994). Causes et conséquences de microdéformations des barriques au cours de l'élevage des vins. *Revue des Oenologues*, 74, 34-39.
- Moutounet, M., Mazauric, J. P., Saint Pierre, B., & Hanocq, J. F. (1998). Gaseous exchange in wines stored in barrels. *Journal des Sciences et Techniques de la Tonnellerie (France)*.
- Murmanis L, (1975). Formation of Tyloses in Felled *Quercus rubra L.* *Wood Sciences Technologie* 9:3-14.
- Nepveu G., (1990). les facteurs influençant la qualité du bois de chêne( chêne rouvre et chêne Pédonculé), *revu forestière française*, pp. 128-133, Ed. Ecole National du Génie Rural des Eaux et des forêts.
- Nepveu, G. (1991). La variabilité du bois. In: ARBOLOR, Association pour la Recherche du Bois en Lorraine - Nancy (FRA), *Le matériau-bois* (p. 56 p.).
- Nevares, I., del Alamo-Sanza, M. (2014) Oxygène et barriques Actualisation des connaissances quantité et voies de pénétration de l'oxygène dans la barrique. *Rev. Oenol.*, 153, 1 – 4.
- Nevares, I., Crespo, R., Gonzalez, C., del Alamo-Sanza, M. (2014) Imaging of oxygen transmission in the oak wood of wine barrels using optical sensors and a colour camera. *Aust. J. Grape Wine Res.* 20,353 – 360.
- Nevares, I., & del Alamo-Sanza, M. (2015). Oak Stave Oxygen Permeation: A New Tool To Make Barrels with Different Wine Oxygenation Potentials. *Journal of agricultural and food chemistry*, 63(4), 1268-1275.

Oberholster, A., Elmendorf, B. L., Lerno, L. A., King, E. S., Heymann, H., Brenneman, C. E., & Boulton, R. B. (2015). Barrel maturation, oak alternatives and micro-oxygenation: Influence on red wine aging and quality. *Food chemistry*, 173, 1250-1258.

Okuda T., Yoshida, T., Hatano T., (1993) "Classification of oligomeric hydrolysable tannins and specificity of their occurrence in plants." *Phytochemistry*, no. 32: 507-521.

Ott, E., Spurlin, H. M., & Grafflin, M. W. (1954). *Cellulose and Cellulose Derivatives* Interscience. New York and London, 674-687.

Quideau S., Jourdes M., Lefeuvre D., Pardon P., Saucier C., Teissedre P.-L., Glories Y., (2010) "Ellagitannins - An underestimated class of bioactive plant polyphenols: chemical reactivity of C-glucosidic ellagitannins in relation to wine chemistry and biological activity." *Recent advances in polyphenol research*, Santos-Buelga, C.; Escribano-Bailon, T.; Lattanzio, V., Eds. Blackwell Publishing, Vol. 2, 81-137.

Peng, S., Scalbert, A., & Monties, B. (1991). Insoluble ellagitannins in *Castanea sativa* and *Quercus petraea* woods. *Phytochemistry*, 30(3), 775-778.

Perré, P. (1987). Le séchage convectif de bois résineux: choix, validation et utilisation d'un modèle (Doctoral dissertation, Paris 7).

Peterson, R. G. (1976). Formation of reduced pressure in barrels during wine aging. *American Journal of Enology and Viticulture*, 27(2), 80-81.

Petritan, A. M., Biris, I. A., Merce, O., Turcu, D. O., & Petritan, I. C. (2012). Structure and diversity of a natural temperate sessile oak (*Quercus petraea* L.)–European Beech (*Fagus sylvatica* L.) forest. *Forest Ecology and Management*, 280, 140-149.

Polge, H., & Keller, R. (1973). Qualité du bois et largeur d'accroissements en forêt Tronçais. In *Annales des Sciences Forestières* (Vol. 30, No. 2, pp. 91-125). EDP Sciences.

Pons, A., Prida, A., Benoît, V., Darriet, P., Dubourdieu, D., (2014) Etude de la contribution des morceaux de bois de chêne à l'apport d'oxygène dans les vins au cours de l'élevage sous bois de chêne. *Revue des œnologues et des techniques vitivinicoles et œnologiques*.

Pradier, E. Le matériau Bois - Cours de Génie Civil

Prida, A., & Puech, J. L. (2006). Influence of geographical origin and botanical species on the content of extractives in American, French, and East European oak woods. *Journal of agricultural and food chemistry*, 54(21), 8115-8126.

- Resch, H. et Ecklund, B. A. (1964), Permeability of wood. Exemplified by measurements on redwood. *Forest Products Journal* 14 : 199-206.
- Ribéreau-Gayon, J. (1933). Contribution à l'étude des oxydations et réductions dans les vins.
- Robert, D.; Chen, C. L., Biodegradation of lignins in spruce wood by *Phanerochaete chrysosporium*: Quantitative analysis of biodegraded spruce lignins by <sup>13</sup>C NMR spectroscopy. *Holzforschung* 1989, 43, 323-332.
- Rudman, P. (1966). Studies in wood preservation. Part II, Movement of aqueous solutions through the pits and cell walls of eucalyptus sapwoods. *Holzforschung* 20 (2), 60-67.
- Sachs, I., & Kuntz, J. (1970). Tyloses structure. *Wood & Fiber*, 2(3), 259-68.
- Sarni F., Rabier P.; Moutounet M., (1990) a "Fabrication des barriques et thermotraitement; relevé des températures". *Revue Française d'oenologie*, no. 123, 53-58.
- Sarni, F., Moutounet, M., Puech, J. L., & Rabier, P. (1990) b. Effect of heat treatment of oak wood extractable compounds. *Holzforschung-International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood*, 44(6), 461-466.
- Sauvageot, F., Tessier, C., & Feuillat, F. (2002). Variation (according to species, forest and tree) in the aroma of French oak cooperage evaluated by the sniffing of wood chips. *Annals of Forest Science (France)*.
- Schneider, M. H. et Omidvar, A. (1997). Effect of MC and penetration direction on the distribution of styrene in red maple. *Forest Products Journal* 47 (11/12) : 97-101.
- Seikel, M. K.; Hostettler, F. D.; Niemann, G. J., (1971). Phenolics of *Quercus rubra* wood. *Phytochemistry*, 10, 2249-2251.
- Siau, J. F. (1984). Transport processes in wood. Transport processes in wood.
- Singleton, V.L. (1995). Maturation of wines and spirits: comparisons, facts, and hypotheses. *American Journal of Enology and Viticulture*, 46(1), 98-115.
- Skaar, C. & Babiak, M. (1982) A model for bound-water transport in wood. *Wood Science and Technology*, 16, 123-138.
- Skaar, C. & Siau, J.F. (1981). Thermal diffusion of bound water in wood. *Wood Science and Technology*, 15, 105-112.

Stamm, A. (1973) Penetration of hardwoods by liquids. *Wood Sci.Technol*, 7, 285 – 296.

Venet, J. (1970). Identification et classement des bois français. Ecole nationale du génie rural, des eaux et des forêts, Centre de Nancy.

Verzelloni, E., Tagliazucchi, D., & Conte, A. (2007). Relationship between the antioxidant properties and the phenolic and flavonoid content in traditional balsamic vinegar. *Food Chemistry*, 105(2), 564-571.

Viriot, C., Scalbert, A., du Penhoat, C. L. M., & Moutounet, M. (1994). Ellagitannins in woods of sessile oak and sweet chestnut dimerization and hydrolysis during wood ageing. *Phytochemistry*, 36(5), 1253-1260.

Vivas N. et Glories Y. (1994). 'Etude du soutirage des vins rouges élevés en barriques. Essais de classification des différentes techniques de soutirage'. *Progress Agriculture Viticulture.*, 111, 421-424.

Vivas, N. (1995) . Sur la notion de grain en tonnellerie. *J. Sci. Technol.Tonnellerie* 1, 17 – 32.

Vivas, N. & Glories, Y. (1996). 'Role of oak wood ellagitannins in the oxidation process of red wines during aging', *American Journal of Enology and Viticulture.*, 47,103-107.

Vivas, N. & Glories, Y. (1997) Modélisation et calcul du bilan des apports d'oxygène au cours de l'élevage des vins rouges. II. Les apports liés au passage d'oxygène au travers de la barrique. *Prog. Agric. Vitic.* 114, 315 – 316.

Vivas, N. (1999) Modélisation et estimation du bilan des apports d'oxygène au cours de l'élevage des vins rouge. IV-élevage du vin rouge en conditions d'oxygénations ménagées contrôlées. *Progress Agric.Vitic*, 116, 305-311.

Vivas, N., (2002) a. Chapitre I- De l'intérêt de l'utilisation de la futaille. *Manuel de Tonnellerie à l'usage des utilisateurs de futaille*, 131-168.

Vivas, N., (2002) b. Chapitre III - Le chêne, un arbre noble et complexe. *Manuel de Tonnellerie à l'usage des utilisateurs de futaille*, 43-130.

Vivas N., (2002) c. Chapitre IV - Le bois: une matière première précieuse, *Manuel de Tonnellerie à l'usage des utilisateurs de futaille*, (pp. 131-168). Féret, Ed.

Vivas N., (2002) d. Chapitre V - Travail et traitement du bois en tonnellerie, *Manuel de Tonnellerie à l'usage des utilisateurs de futaille*, (pp. 169 - 189). Féret, Ed.

Vivas, N., Debeda, H., Ménil, N., Vivas de Gaulejac, N., & Nonier, M. F. (2003). Mise en évidence du passage de l'oxygène au travers des douelles constituant les barriques par l'utilisation d'un dispositif original de mesure de la porosité du bois. Premiers résultats. *Sciences des aliments*, 23(5-6), 655-678.

Vivas, N. (2014). *Théorie et pratiques de l'élevage des vins rouges*.

Wadsö, L. (1993). *Studies of water vapor transport and sorption in wood* (Doctoral dissertation, Lund University).

Wardrop, A. B., & Davies, G. W. (1961). Morphological factors relating to the penetration of liquids into wood. *Holzforschung-International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood*, 15(5), 129-141.

Wheeler, E. A., & Thomas, R. J. (1981). Ultrastructural characteristics of mature wood of southern red oak (*Quercus falcata Michx.*) and white oak (*Quercus alba L.*). *Wood & Fiber*, 13, 169-81.

Ziegler H, (1983). Physiologie. In: 'Lehrbuch der Botanik Fur Hochschulen' (Strasburger, E, fond) 32. Ed, Gustav Verlag, Stuttgart, Nez-York:310-372.

Zimmermann M.H., 1983, Xylem structure and the ascent of sap, Springer series in wood science.

t