



HAL
open science

Étude multi-échelle des transferts couplés de liquide et d'oxygène à travers la barrique en chêne et les douelles

Claire Roussey

► **To cite this version:**

Claire Roussey. Étude multi-échelle des transferts couplés de liquide et d'oxygène à travers la barrique en chêne et les douelles. Génie des procédés. Université Paris-Saclay, 2020. Français. NNT : 2020UPAST037 . tel-04299085

HAL Id: tel-04299085

<https://theses.hal.science/tel-04299085v1>

Submitted on 22 Nov 2023

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.

Étude multi-échelle des transferts couplés de liquide et d'oxygène à travers la barrique en chêne et les douelles

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n° 579, Sciences mécaniques et énergétiques,
matériaux et géosciences (SMEMAG)
Spécialité de doctorat: Génie des Procédés
Unité de recherche : Université Paris-Saclay, CentraleSupélec, Laboratoire de Génie
des Procédés et Matériaux, 91190, Gif-sur-Yvette, France
Réfèrent : CentraleSupélec

Thèse présentée et soutenue en visioconférence totale,
le 20 Novembre 2020, par

Claire ROUSSEY

Composition du Jury

Gilles DE REVEL Professeur, ISVV, Université de Bordeaux	Président
Philippe COUSSOT Professeur, Navier, ENPC	Rapporteur & Examineur
Thomas KARBOWIAK Professeur, Agrosup Dijon, Université de Bourgogne	Rapporteur & Examineur
María DEL ÁLAMO SANZA Professeure, Université de Valladolid	Examinatrice
Giana ALMEIDA Maître de Conférences, AgroParisTech	Examinatrice
Patrick PERRE Professeur, LGPM, CentraleSupélec	Directeur de thèse
Julien COLIN Maître de Conférences, LGPM, CentraleSupélec	Co-Encadrant
Rémi TEISSIER DU CROS Ingénieur de Recherche, Chêne & Cie	Invité
François LITOUX-DESRUES Ingénieur de Recherche, Chêne & Cie	Invité

Résumé

Titre : Étude multi-échelle des transferts couplés de liquide et d'oxygène à travers la barrique en chêne et les douelles.

L'élevage des vins et spiritueux en barrique en chêne modifie leurs qualités organoleptiques par deux phénomènes principaux. D'une part, le bois libère des composés volatiles et non volatiles qui enrichissent la boisson, et, d'autre part, les propriétés du bois permettent une légère oxydation tout au long du vieillissement. Dans ce dernier cas, les modes de transfert d'oxygène ainsi que les facteurs limitants sont aujourd'hui peu connus alors qu'ils sont d'une grande importance dans la qualité du produit final. Cette thèse vise à mieux comprendre la dynamique des transferts d'oxygène dans le chêne, et ce, en présence du front d'imbibition du liquide dû au contact entre le contenu et la surface interne de la barrique. À cette fin, plusieurs montages expérimentaux originaux ont été développés.

Dans un premier temps, à l'échelle macroscopique, 4 barriques instrumentées dans un chai ont permis d'étudier ces transferts en conditions réelles. Il se produit une perte de liquide au cours de l'élevage du vin, ce qui génère une dépression interne. Ainsi, à la diffusion d'oxygène à travers la barrique, s'ajoute un phénomène de percolation de l'air vers l'intérieur de la barrique à partir d'un certain seuil de dépression. Ce seuil de percolation peut être atteint lors de variations des conditions en humidité relative et en température du chai, ce qui est expliqué par le changement dimensionnel de la barrique. On constate des apports d'oxygène entre 10 et 100 µg/L par événement de percolation. Ces apports ne sont pas négligeables par rapport à la quantité d'oxygène que le vin reçoit durant son élevage.

Dans un second temps, à l'échelle microscopique, chaque mécanisme est traité de façon découplée : diffusion d'oxygène d'une part et suivi du front d'imbibition d'autre part. La diffusion d'oxygène est étudiée pour le chêne sessile (*Quercus petraea* (Matt.) Liebl.) et le chêne pédonculé (*Quercus robur* L.) de largeurs de cerne différentes grâce à un dispositif expérimental innovant. Un modèle numérique fondé sur la méthode des volumes finis est employé pour identifier le coefficient de diffusion. On constate une bonne représentation de la diffusion via la simulation. Ensuite, le suivi du front d'imbibition est réalisé par un système d'imagerie à rayons X sur des échantillons de merrains en contact avec de l'eau et de l'éthanol. Un algorithme de corrélation d'images non supervisé est développé pour suivre l'avancée du front de liquide, et ce sur plusieurs mois.

Enfin, l'étude des transferts simultanés est réalisée en combinant les deux dernières expériences. On observe alors une forte diminution de la diffusion de l'oxygène avec l'avancée du front d'imbibition dans le bois. Ces résultats nous permettent de mieux appréhender la complexité de la dynamique des transferts d'oxygène lors du vieillissement des vins et spiritueux en barrique en chêne.

Mots clés : milieu poreux, diffusion massique, modélisation numérique, mesures de champs spatiaux, imagerie à rayons X, corrélation d'images, anatomie du chêne, barriques, vins et spiritueux.

Abstract

Title : Multiscale study of coupled liquid and oxygen transfers through oak barrels and staves.

The aging of wines and spirits in oak barrels modifies their organoleptic qualities by two main phenomena. Firstly, the wood releases volatile and non-volatile compounds that enrich the beverage, and secondly, the wood properties allow a slight oxidation throughout the aging process. In the latter case, the modes of oxygen transfer as well as the limiting factors are little known today, although they are of great importance in the quality of the final product. This thesis aims to provide a better understanding of the dynamics of oxygen transfer in oak, in the presence of the liquid impregnation front due to the contact between the liquid and the internal surface of the barrel. To this end, several original experimental set-ups have been developed.

Initially, at the barrel scale, 4 instrumented barrels were placed in a cellar to study the transfers in real conditions. The loss of liquid during aging generates an internal underpressure. Thus, in addition to the diffusion of oxygen through the wood thickness, there is a phenomenon of air percolation towards the inside of the barrel from a certain threshold of the pressure gap. This percolation threshold can be reached during variations in relative humidity and temperature conditions in the cellar, which provoke dimensional changes of the barrel. Oxygen inputs between 10 and 100 $\mu\text{g/L}$ per percolation event are observed. These contributions are not negligible compared to the quantity of oxygen that the wine receives during its aging.

Secondly, at the stave scale, each mechanism is treated in a decoupled way: diffusion of oxygen on the one hand and monitoring of the imbibition front on the other. Oxygen diffusion is studied for sessile oak (*Quercus petraea* (Matt.) Liebl.) and pedunculate oak (*Quercus robur* L.) with various ring widths using an innovative experimental device. A numerical model based on the finite volume method is used to identify the diffusion coefficient. A good representation of the diffusion via simulation is observed. Next, the imbibition front is monitored by an X-ray imaging system on stave samples in contact with water and ethanol. An unsupervised image correlation algorithm is developed to monitor the progress of the liquid front over several months.

Finally, the study of simultaneous transfers is carried out by combining the last two experiments. A strong decrease in oxygen diffusion is then observed with the advance of the imbibition front in the stave thickness.

These results allowed us to better apprehend the complexity of the dynamics of oxygen transfer during the aging of wines and spirits in oak barrels.

Key words: porous media, mass diffusion, numerical modeling, spatial field measurement, X-ray imaging, digital image correlation, oak anatomy, barrels, wines and spirits.

Remerciements

Cette thèse a été réalisée à l'école CentraleSupélec, dans le cadre d'une convention CIFRE, gérée par l'Association Nationale de la Recherche et de la Technologie et établie entre Chêne & Cie et le Laboratoire de Génie des Procédés et Matériaux (LGPM). L'aboutissement de ce travail de thèse a été possible grâce au soutien et à l'apport de nombreuses personnes.

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse, Patrick Perré pour m'avoir accueillie au sein de son équipe et pour toute la contribution qu'il a apporté dans ce projet. Je le remercie pour ses précieux apports techniques et scientifiques, qui ont fait de ce travail ce qu'il est aujourd'hui.

Je remercie également Julien Colin, co-encadrant de ma thèse, pour son énorme investissement dans ce travail et qui m'a étroitement accompagné sur tous les plans de cette thèse. Je le remercie de m'avoir fait profiter de ses vastes connaissances et capacités pédagogiques dont je l'espère j'ai pu m'imprégner.

Je remercie Joel Casalinho, ingénieur d'étude au LGPM, pour sa très grande implication dans ce travail de thèse pour lequel la qualité et la robustesse des dispositifs expérimentaux en sont la clé.

Je remercie Rémi Teissier du Cros, ingénieur de recherche à Chêne & Cie pour son encadrement côté entreprise. Je le remercie pour m'avoir fait découvrir la filière viti-vinicole ainsi que le monde de la tonnellerie. C'est une chance d'avoir pu travailler dans ce domaine auprès de grands professionnels, et ce fut un réel plaisir d'y avoir travaillé à ses côtés. Je le remercie également pour ses nombreuses contributions dans ce travail de thèse, et pour sa réactivité qui ont grandement participé au bon déroulement des échanges entre les deux entités.

Je remercie également François Litoux-Desrues, directeur R&D de Chêne & Cie qui est arrivé en milieu de thèse et qui a participé sur la dernière ligne droite. Je suis très contente de voir que les travaux menés durant cette thèse donnent suite auprès de l'équipe R&D de Chêne & Cie.

Je remercie de plus Florian Pierre et Vincent Renouf, qui ont participé à l'encadrement au début de ces travaux de thèse, et à mon intégration au sein du LGPM et de Chêne & Cie.

Je remercie également toutes les autres personnes qui ont contribué à l'aboutissement de ce travail. Mahamadou Mounkaila pour le travail que nous avons mené pendant plusieurs mois à la Chaire de Biotechnologie de CentraleSupélec. Sébastien Gauthier et Thierry Martin pour leurs aides précieuses à l'atelier du LGPM. Moctar Keita, en stage au LGPM pour sa grande rigueur dans les prises d'images au système d'imagerie à rayons X et sa contribution dans l'élaboration du dispositif expérimental du dernier chapitre de ce manuscrit. Jean-Clément Raffenaud, en stage à Chêne & Cie, pour sa grande rigueur également dans les prises de mesure en chai à Phélan Ségur et sa qualité de restitution qui ont pu donner une rapide exploitation des données malgré la distance. Dang-Mao Nguyen pour ses mesures DVS. Didier Coudray et Frédéric Lesage pour leur temps de formation et de réalisation au Fab Lab de CentraleSupélec.

J'adresse également mes sincères remerciements aux membres du jury qui ont accepté d'évaluer mon travail. En premier lieu, je remercie Philippe Coussot et Thomas Karbowski pour avoir été

rapporteur de mon manuscrit et d'avoir pris le temps de l'analyser. Merci à María del Alamo-Sanza, Giana Almeida et Gilles de Revel, président du jury, pour avoir examiné mes travaux et les avoir confrontés à leurs propres expériences.

Un grand merci aussi à toutes les personnes que j'ai côtoyées quotidiennement durant ces années de thèse. Notamment toute l'équipe du LGPM qui fait de ce laboratoire un endroit très appréciable. Une pensée évidemment à tous les doctorants avec qui j'ai passé d'excellents moments, l'expérience que nous avons vécue est unique, et je suis enchantée d'avoir partagé cela avec vous. Une pensée aussi à toute l'équipe du midi, sans qui les pauses n'auraient pas été aussi bénéfiques et agréables.

Je remercie également mes amis d'école et de prépa, qui m'ont bien soutenu et m'ont permis le temps de soirées ou de week-ends de prendre du recul par rapport à tout ce travail et cet investissement. Un grand merci à ceux d'entre vous qui ont assisté à ma soutenance de thèse, cela m'a vraiment fait plaisir de vous avoir à mes côtés.

Enfin, je suis reconnaissante envers ma famille pour m'avoir permis d'arriver jusqu'ici. Un grand merci pour leur présence et leur soutien. Je remercie tout particulièrement les membres de ma famille ayant suivi ma soutenance de thèse, qui devient finalement un moment agréable par la présentation de ses travaux à ses proches.

J'adresse mes derniers remerciements à Nathan, pour sa présence quotidienne, son énorme soutien et sa grande patience qui ont été si précieux durant ces années de thèse. Ce chapitre de notre vie se clôt enfin, et j'ai hâte de passer au prochain à tes côtés.

Table des matières

LISTE DES SYMBOLES	1
LISTE DES ABREVIATIONS	3
PREAMBULE	5
INTRODUCTION GENERALE	7
CHAPITRE 1. REVUE DE LITTERATURE	9
1 Utilisation de la barrique en chêne pour l'élaboration des vins et spiritueux	9
1.1 Fabrication de la barrique en chêne.....	9
1.2 Les différentes fonctionnalités de la barrique en chêne	16
1.3 L'oxygène et les vins et spiritueux.....	18
2 Le bois de chêne.....	22
2.1 Le chêne	22
2.2 Croissance du chêne et production du bois	24
2.3 Éléments anatomiques.....	26
2.4 Composition et organisation des parois cellulaires	31
3 Les transferts de liquide et d'oxygène à travers le bois de tonnellerie.....	34
3.1 État du liquide dans le bois et transfert de liquide à travers la douelle	34
3.2 Transfert d'oxygène à travers le bois de tonnellerie	58
CHAPITRE 2. CARACTERISATION DES TRANSFERTS SIMULTANES DE VIN ET D'OXYGENE A TRAVERS LA BARRIQUE EN CONDITION REELLE.....	63
1 Préambule	63
2 In-situ monitoring of wine volume, barrel mass, ullage pressure and dissolved oxygen for a better understanding of wine-barrel-cellar interactions	65
Abstract.....	65
Keywords	65
2.1 Introduction	66
2.2 Materials and methods.....	68
2.3 Results and discussion.....	71
2.4 Conclusions	85
CHAPITRE 3. ÉTUDE DE LA DYNAMIQUE DE GONFLEMENT ET DE LA MIGRATION DE L'EAU ET DE L'ETHANOL DANS LE BOIS DE CHENE.....	87
1 Préambule	87
2 The dynamic of swelling and water/ethanol migration in oak wood explored by X-	

ray imaging: application to cooperage	89
Abstract	89
Keywords	89
2.1 Introduction	90
2.2 Materials and methods.....	92
2.3 Results and discussion.....	99
2.4 Conclusion.....	110
CHAPITRE 4. DETERMINATION DE LA DIFFUSIVITE DU BOIS DE CHENE A L'OXYGENE.....	111
1 Préambule	111
2 Inverse analysis of oxygen diffusivity in oak wood using the back-face method: application to cooperage	113
Abstract	113
Keywords	113
2.1 Introduction	114
2.2 Materials and methods.....	115
2.3 Results and discussion.....	121
2.4 Conclusions	129
CHAPITRE 5. TRANSFERTS SIMULTANES DE LIQUIDE ET D'OXYGENE DANS LE BOIS DE CHENE	131
1 Introduction	131
2 Matériel et méthodes	132
2.1 Le bois de chêne.....	133
2.2 Support échantillon	134
2.3 Détermination de la teneur en eau du bois	136
2.4 Caractérisation de la diffusion d'oxygène.....	140
3 Résultats et discussions	142
4 Conclusions	148
CONCLUSIONS GENERALES	149
PERSPECTIVES.....	152
LISTE DES FIGURES.....	156
LISTE DES TABLEAUX	160
ANNEXE	161
RÉFÉRENCES	165

Liste des symboles

Lettres grecques

α	coefficient de gonflement
Δ	différence
ε	retrait ou gonflement
θ	angle de contact
λ	spectre
μ	coefficient d'atténuation ou viscosité
ν	fréquence
σ	tension superficielle
τ	temps ou tortuosité
ρ	masse volumique
Φ	porosité

Lettres latines

C	concentration
c	concentration
D	coefficient de diffusion
E	énergie
e	longueur ou épaisseur
G	grossissement
g	accélération de la pesanteur
H	constante de Henry ou hauteur
h	constante de Planck
I	intensité
J	flux massique
K	perméabilité
L	longueur ou longitudinal
M	masse molaire
m	masse
\dot{m}	variation de la masse
n	nombre de mole
P	pression ou pression partielle
Q	débit volumique
R	constante des gaz parfaits ou radial
r	rayon
S	section ou surface
SD	distance

SE	distance
T	température ou transmittance ou tangentiel
t	temps
X	teneur en eau
<i>x</i>	épaisseur ou distance
z	distance verticale

Indice ou Exposant

<i>a</i>	anhydre
<i>bois</i>	Bois
<i>BN</i>	black noise
<i>d</i>	diffusive
<i>éq</i>	équilibre
<i>g</i>	gaz
<i>l</i>	longitudinal ou liquide
O ₂	dioxygène
<i>psf</i>	point de saturation des fibres
<i>r</i>	radial
<i>s</i>	surface ou saturé ou solide
<i>t</i>	tangentiel
<i>solide</i>	parois cellulaires
<i>0</i>	faisceau incident ou atmosphérique

Liste des abréviations

ROI	region of interest
PSF	point de saturation des fibres
FSP	fiber saturation point
HR	humidité relative
MC	moisture content
IZ	identification zone
DIC	digital image correlation
SIP	shrinkage intersection point

Préambule

Ce manuscrit est construit à partir des publications scientifiques rédigées pendant la thèse. Ces articles constituent les chapitres de résultat. Ces derniers sont en anglais, et le reste du manuscrit est rédigé en français. Ce choix de rédaction peut entraîner certaines redondances dans le manuscrit. Notamment au niveau de l'état de l'art et des introductions des publications scientifiques. En effet, les articles ont besoin d'être autosuffisant pour publication.

Les références des trois publications sont les suivantes :

- Roussey, C., Colin, J., Teissier du Cros, R., Casalinho, J., Perré, P., **In-situ monitoring of wine volume, barrel mass, ullage pressure and dissolved oxygen for a better understanding of wine-barrel-cellar interactions.** Journal of Food Engineering. 291 (2021)
- Roussey, C., Colin, J., Teissier du Cros, R., Litoux-Desrues, F., Nguyen, D M., Casalinho, J., Perré, P. **The dynamic of swelling and water/ethanol migration in oak wood explored by X-ray imaging: application to cooperage.** (prêt à soumettre)
- Roussey C., Perré P., Casalinho J., Colin J. **Inverse analysis of oxygen diffusivity in oak wood using the back-face method: application to cooperage**
Soumis dans la revue Wood Science and Technology le 30 Août 2020

Ces travaux de thèse ont aussi fait l'objet de communications orales lors de conférences nationales et internationales.

- Roussey, C., Colin, J., Teissier du Cros, R., Casalinho, J., Perré, P., **Dynamique des transferts couplés de liquide et d'oxygène dans le chêne : application à la tonnellerie.** Prix Thèse des Bois 2019, Septembre 2019, Québec, Québec.
- Roussey, C., Colin, J., Teissier du Cros, R., Casalinho, J., Perré, P., **Study of the coupled liquid and oxygen transfer in wood: Application to oak for cooperage.** 11th Annual Meeting Interpore, May 2019, Valencia, Spain.
- Roussey, C., Colin, J., Teissier du Cros, R., Casalinho, J., Perré, P., **Étude expérimentale du transfert de liquide dans le bois de chêne de tonnellerie par imagerie à rayons X.** 7^{ème} Journées Annuelles du GDR3544 « Sciences du bois », Novembre 2018, Cluny, France.
- Roussey, C., Teissier du Cros, R., Colin, J., Raffenaud J-C., Casalinho, J., Renouf, V., Perré, P., **Study, in real-life conditions, of liquid and oxygen transfers through a barrel when aging a wine in a cellar.** Macrowine 2018, May 2018, Zaragoza, Spain.
- Roussey, C., Pierre, F., Teissier du Cros, R., Casalinho, J., Perré, P., **Étude en conditions réelles des transferts de liquide et d'oxygène à travers des fûts en chêne.** 6^{ème} Journées Annuelles du GDR3544 « Sciences du bois », Novembre 2017, Nantes, France.

Introduction générale

Inventée par les Gaulois, adoptée par les Romains au vu de ses avantages par rapport aux amphores de terre cuite, la barrique en chêne possède 2000 ans d'histoire vinicole. Utilisée historiquement comme contenant de stockage au chai et permettant les expéditions à travers le monde, la barrique offre un usage d'affinement et de renforcement des propriétés organoleptiques depuis moins d'un siècle. La recherche d'arômes qui sortent de l'origine vinicole et fermentaire est ainsi très récente. L'élevage et le vieillissement en barrique en chêne doivent être adaptés pour chaque type de vin et spiritueux et le choix du maître de chai. De nombreux paramètres sont à considérer afin de maîtriser l'impact du bois de chêne sur la qualité finale des vins et spiritueux. Trois phénomènes sont à l'origine de la transformation de la boisson : l'oxydoréduction, la dissolution des composés volatiles et la dissolution des composés non volatiles du bois.

Les barriques en chêne assurent un apport lent et régulier de l'oxygène dans la boisson. Cet apport s'effectue par divers processus, liés au type d'alcool recherché. Ceci concerne les opérations d'élevage, les manipulations, les traitements de la boisson ainsi que l'apport qui s'effectue à travers la barrique en chêne. La quantité d'oxygène apportée au niveau la barrique peut représenter 50 % de l'apport total et cette contribution non négligeable reste encore peu maîtrisée et très aléatoire. Il dépend de plusieurs paramètres à différentes échelles.

À l'échelle de la barrique, la quantité d'oxygène apportée varie en fonction de sa contenance, du nombre de douelles utilisées pour sa fabrication, de l'épaisseur des douelles, du ratio surface de fonds/surface de douelles, du type de bonde adopté ainsi que de la position de la bonde.

À l'échelle de la douelle, l'apport en oxygène varie en fonction des propriétés anatomiques du bois de chêne (qui présentent une forte variabilité) et de l'état hydrique du bois. Par ailleurs, lors de la fabrication de la barrique en tonnellerie, le bois subit un traitement thermique et un cintrage qui change l'état de surface du bois et sa structure anatomique suite au phénomène de traction/compression.

La migration d'alcool dans le bois et son évaporation est communément connue sous le nom de « part des anges ». Cette perte peut représenter entre 1 et 9 % de la quantité totale de breuvage initiale. Lors de l'imprégnation de liquide dans le contenant, l'état du bois est particulièrement affecté. La position du front d'imprégnation dans l'épaisseur de douelle peut atteindre plusieurs millimètres, variant suivant l'hétérogénéité du bois et les conditions du chai. Le transfert de liquide dans le bois est aujourd'hui encore peu maîtrisé malgré son fort impact sur l'apport d'oxygène.

Ce travail propose de mieux caractériser les mécanismes de transfert de liquide et d'oxygène dans le bois de chêne de tonnellerie.

Ces recherches sont réalisées pour un groupe de tonnellerie, Chêne & Cie, acteur majeur mondial dans son domaine. Ce dernier cherche à mieux caractériser ses produits et comprendre les phénomènes de transferts pendant leurs utilisations. Ainsi, les tonneliers pourront à terme

accroître la spécificité de leurs barriques vis-à-vis de la demande de leurs clients, en fonction de chaque type de vin et de spiritueux, et mieux guider les vigneron dans leurs choix de barriques ou de type d'élevage.

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'un partenariat entre Chêne & Cie et le laboratoire de Génie des Procédés et Matériaux (LGPM) de CentraleSupélec qui possède des compétences dans la compréhension et la modélisation des transferts couplés chaleur/masse dans les milieux biosourcés. Ce travail de thèse repose sur une association de résultats expérimentaux originaux à différentes échelles et sur les analyses poussées des résultats obtenus.

Plan du manuscrit

Le manuscrit est composé de 5 chapitres.

Le premier chapitre décrit l'état de l'art du domaine de recherche. La fabrication de la barrique en chêne, son utilisation dans le domaine vinicole, l'anatomie du bois de chêne, les mécanismes de transferts de liquide et d'oxygène lors de l'utilisation de la barrique, sont des points qui y sont détaillés.

Le deuxième chapitre présente une campagne expérimentale réalisée en conditions réelles. Des barriques instrumentées pendant l'élevage d'un vin rouge en chai ont permis d'obtenir les cinétiques de transferts de vin et d'oxygène à travers la barrique. Une attention particulière a été portée sur l'effet des conditions du chai sur ces transferts.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de la dynamique de transfert d'eau et d'éthanol dans le bois de chêne à l'échelle de la douelle. Un dispositif de mesure développé au laboratoire a permis de suivre la migration des deux espèces dans le bois pendant 6 mois sur 15 échantillons. L'hétérogénéité du bois et l'effet du liquide en contact avec le bois, sont étudiés.

Le quatrième chapitre est dédié à l'étude de la diffusion d'oxygène à travers le bois de chêne sec à l'air, à l'échelle de la douelle. L'identification du coefficient de diffusion de l'oxygène dans le bois est effectuée en régime transitoire à partir d'une méthode expérimentale développée au laboratoire couplée avec une méthode inverse numérique. L'hétérogénéité du bois ainsi que la chauffe du bois sont étudiées.

En guise de synthèse, le cinquième et dernier chapitre est consacré à l'étude des transferts simultanés de liquide et d'oxygène dans le bois de chêne à l'échelle microscopique. Ce chapitre n'a pas fait l'objet d'une publication scientifique, car les résultats y restent préliminaires. En revanche, la méthode de l'étude de ces transferts simultanés est détaillée, et les premiers résultats y sont présentés.

Ce manuscrit se termine par une conclusion générale des résultats obtenus, et des perspectives de ce travail.

Chapitre 1.

Revue de littérature

1 Utilisation de la barrique en chêne pour l'élaboration des vins et spiritueux

1.1 Fabrication de la barrique en chêne

La barrique est un contenant couramment utilisé dans le processus d'élaboration des vins et spiritueux. Sa capacité est très variable, allant de quelques dizaines de litres à 700 litres. Cette variabilité provient de l'origine et de l'utilisation de la barrique. Dans cette partie, où les étapes de fabrication de la barrique seront décrites, nous prendrons l'exemple d'une barrique en chêne français telle qu'elle peut être fabriquée par la Tonnellerie Taransaud (Figure 1-1).



Figure 1-1: Barrique avec ses cercles de bois en châtaignier et sa barre de fond en chêne. Photo Taransaud - Jean-Yves Boyer.

1.1.1 De l'arbre sur pied à la douelle

Les chênes utilisés pour la fabrication des barriques sont de grandes qualités et répondent à des critères très sévères de sélection : bois droit de fil, absence de nœuds ou de picots épars, pas d'aubier et généralement des cernes fins (Vivas, 2002). Les bois proviennent des plus belles forêts généralement gérées en futaies régulières depuis plusieurs siècles (Vivas, 2002). Les espèces utilisées sont le chêne sessile (*Quercus petraea* (Matt.) Liebl.) et le chêne pédonculé (*Quercus robur* L.).

Chap.1. Revue de littérature

La fabrication débute à la merranderie, où les grumes préalablement sélectionnées sur les meilleures qualités de bois sont envoyées. La première étape de fabrication consiste à tronçonner les grumes en billon de 1 mètre de long environ (Figure 1-2).



Figure 1-2: Tronçonnage des grumes en billon. Photo Taransaud - Richard Brimer

Les billons sont par la suite fendus en quartier dans le sens des fibres, puis les ébauches obtenues sont usinées à la scie à ruban et délignées à la scie circulaire multi-lame en merrain. L'extérieur et le cœur de l'arbre sont éliminés ainsi que d'éventuels défauts du bois (Figure 1-3). La traçabilité de chaque lot de grumes est identifiée jusqu'aux merrains. Vu la rareté et le coût de la matière première, le merrain a une largeur variable afin d'optimiser le rendement au débit.



Figure 1-3: Fendage du billon à la merranderie Chêne Bois. Photo Taransaud - Richard Brimer

Les merrains sont ensuite envoyés à la tonnellerie. La longue étape de maturation du bois sur parc peut débuter après un empilage spécifique, maintenant une bonne aération entre les merrains (Figure 1-4). Le bois est alors exposé à la pluie, au soleil, au vent ce qui permet de le sécher, d'extraire et d'éliminer certains composés indésirables pour l'élevage du vin (Vivas, 2002). La pluie lessive le bois et crée un environnement propice au développement de micro-organismes (Chatonnet *et al.*, 1994a). D'autres études ont montré que le séchage naturel diminue la quantité de composés phénoliques (Cadahía *et al.*, 2001b; Doussot *et al.*, 2002) et augmente la concentration en composés volatiles qui seront relargués aux vins et spiritueux (Chatonnet *et al.*, 1994b). La maturation du bois dans le parc à merrain s'effectue sur une durée variable (Vivas and Glories, 1996; Doussot *et al.*, 2002). Selon l'épaisseur des merrains et la structure anatomique (notamment la largeur de cerne, appelée grain), la tonnellerie conserve les bois sur parc de vieillissement au minimum entre deux et trois ans. Certains restent jusqu'à cinq

ans, et sont disposés à la fabrication de barriques de très hautes qualités.



Figure 1-4: Parc à merrains de la tonnellerie Taransaud à Cognac, France. Photo Taransaud.

Une fois le vieillissement naturel terminé, les merrains sont placés dans un hall de stabilisation. En trois semaines, le bois atteint une teneur en eau d'équilibre proche de 16 %. Les merrains sont ensuite amenés à l'usinage.

Il existe deux lignes de fabrication en parallèle en amont de l'assemblage de la barrique, pour fabriquer les douelles, d'une part, et les pièces de fond, d'autre part.

Pour la fabrication des douelles, les merrains sont tout d'abord écourtés, afin d'enlever les gerçures pouvant apparaître lors de la longue phase de vieillissement naturel. Ils sont ensuite dolés, ce qui correspond à l'arrondissement de la face externe (convexe). Ensuite vient l'étape du jointage (champs radiaux), puis l'évidage (face concave). Un talon (surépaisseur) est conservé aux extrémités, mais il n'existe pas de traces grisâtres de vieillissement. Un contrôle qualité est réalisé à la fin de ces étapes d'usinage (Figure 1-5). Les douelles présentant des défauts peuvent être jointées à nouveau voire préalablement délignées.



Figure 1-5: Contrôle qualitatif des douelles une fois usinées. Photo Taransaud-Richard Brimer

Les merrains pour la fabrication des pièces de fonds sont, dans un premier temps, rabotés sur les 4 faces. Ils sont ensuite placés côte à côte sous un laser traçant la forme circulaire du fond afin d'optimiser le montage et limiter la perte de matière en fonction de leur largeur et longueur (Figure 1-6). Les pièces sont ensuite liées entre elles par un assemblage par tourillons et un joint en jonc afin d'assurer l'étanchéité du fond.



Figure 1-6: Montage de la pièce de fond. Photo Taransaud - Stéphane Charbeau

1.1.2 Assemblage de la barrique

Une trentaine de douelles sont sélectionnées et accolées à l'intérieur d'un cercle métallique, c'est la « mise en rose » (Figure 1-7).



Figure 1-7: Mise en rose de la barrique. Photo Taransaud - Richard Brimer.

Les barriques « en rose » sont ensuite aspergées d'eau et placées au-dessus d'un brasero alimenté par des chutes de chêne pour la phase de préchauffage (Figure 1-8). Par l'action de l'humidité, le point de transition vitreuse du bois est abaissé. Ce point de transition vitreuse peut-être franchi avec l'augmentation de température permise par la chauffe (Placet *et al.*, 2008). Grâce à l'activation du comportement viscoélastique du bois, les douelles peuvent subir l'opération de cintrage. La barrique prend forme et un cercle métallique est placé à l'autre extrémité.

Après cintrage, les barriques sont placées sur des braseros pour la dernière étape, le bousinage. L'objectif est de développer des arômes et différents goûts (noisette, beurré, vanillé, voire fumé), de dégrader les tannins du bois et de finir d'assouplir les fibres afin de garder la forme cintrée. C'est certainement l'étape la plus discriminante vis-à-vis des caractéristiques sensorielles et des nuances aromatiques développées par les vins et spiritueux en barriques neuves (Chatonnet *et al.*, 1989; Chatonnet, 1992; Cadahía *et al.*, 2001a).

Fabrication de la barrique en chêne



Figure 1-8: Après la mise en rose les barriques sont préchauffées, cintrées puis bousinées. Photos Taransaud.



Figure 1-9: Mise en place du fond. Photo Taransaud - Richard Brimer.

Chap.1. Revue de littérature

Une fois l'étape de cuisson réalisée, les bouts des barriques sont usinés pour former le chanfrein, le pas d'asse et le jable qui accueillera le fond (Figure 1-9). Le trou de bonde est percé sur la douelle sélectionnée préalablement à l'assemblage pour sa largeur et sa robustesse. Les extrémités de la barrique sont poncées et les fonds sont installés. Les cercles de travail sont remplacés par les cercles galvanisés définitifs.

Afin de garantir l'étanchéité de la barrique, un contrôle des fuites a lieu en fin de chaîne de fabrication. Chaque nouvelle barrique subit ce contrôle. De l'eau chaude est introduite par le trou de bonde. Pendant quelques minutes, le contenant est retourné, secoué, de façon à ce que l'eau humecte la totalité de la surface interne puis la barrique est mise sous pression. Si une fuite apparaît sur une douelle, elle est immédiatement réparée à l'aide de petits coins en bois ou d'épingle conique. En cas de persistance, la douelle est remplacée. Si une fuite apparaît sur un fond, la pièce de fond est remplacée. Les barriques sont ensuite poncées. Si le type de barrique le nécessite, comme les barriques bordelaises (Figure 1-10), elles sont habillées de cercles de bois en châtaignier liés à l'osier et d'une barre de fond en pin maintenue par des chevilles en châtaignier sur chacun des fonds. Après personnalisation par marquage laser, les barriques sont emballées puis expédiées chez le client.

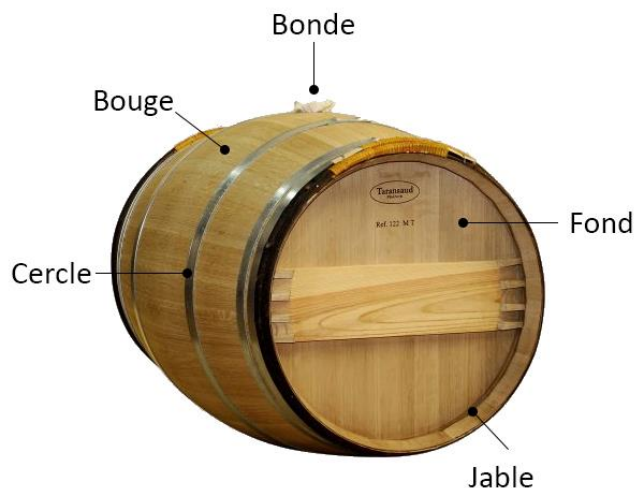


Figure 1-10: Barrique bordelaise avec ses cercles de bois en châtaignier et sa barre de fond en pin. Photo Taransaud

Le diagramme de fabrication ci-après retrace l'ensemble des étapes de fabrication de la barrique en chêne (Figure 1-11).

Fabrication de la barrique en chêne

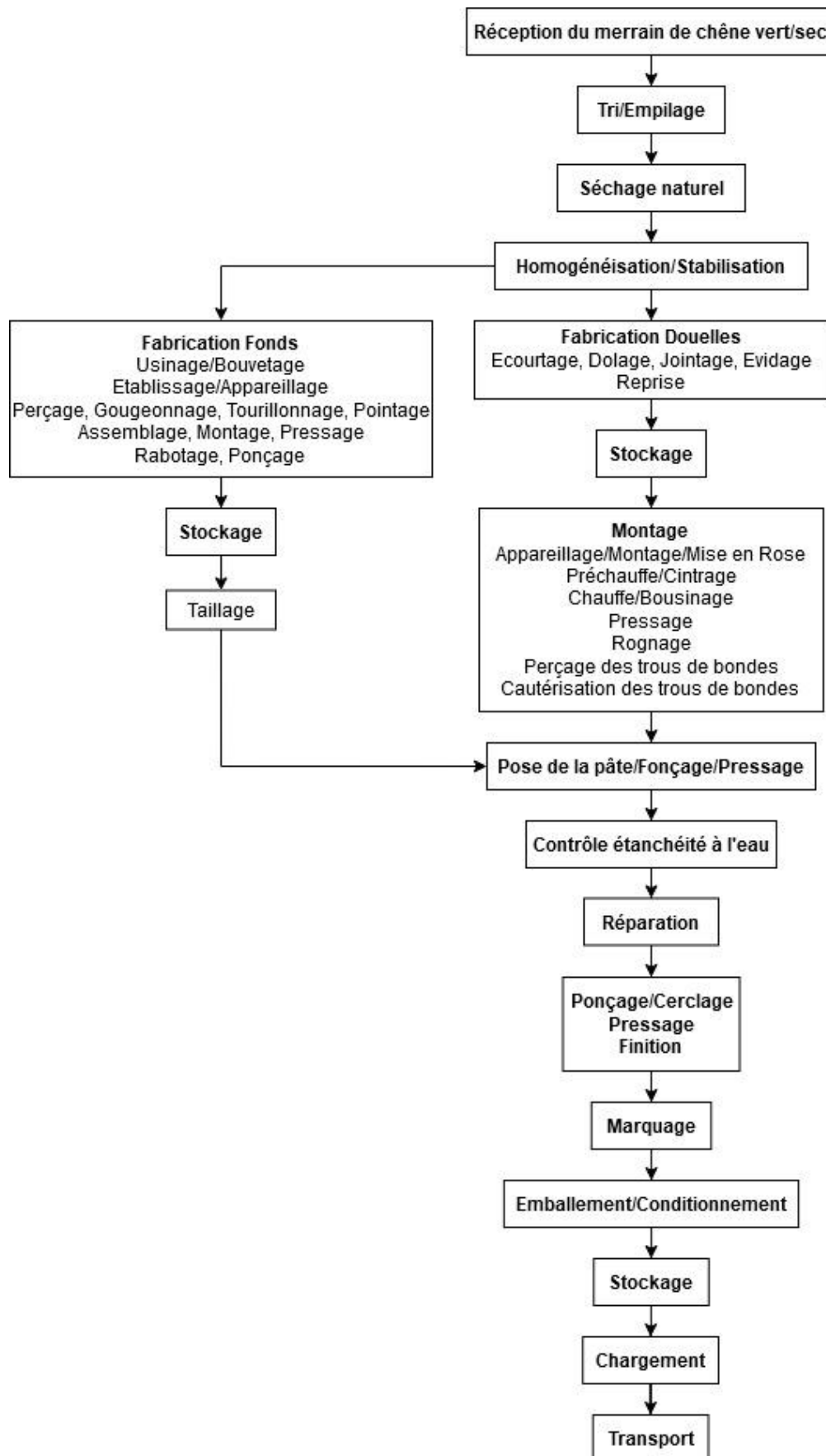


Figure 1-11: Diagramme de fabrication d'une barrique en chêne.

Chap.1. Revue de littérature

D'après la méthode de fabrication de la barrique, le client dispose de plusieurs critères dans le choix de sa barrique :

- L'origine géographique du bois de chêne qui impacte les propriétés physiques et chimiques du bois.
- La sélection des bois par l'épaisseur des merrains et par le grain (largeur de cerne) : grain extra-fin, grain fin et gros grain.
- Le temps de vieillissement du parc.
- La chauffe réalisée lors du cintrage et du bousinage du tonneau.
- Le volume interne et la forme de la barrique.

Ce choix est réalisé en fonction de l'utilisation de la barrique en chêne. En effet, celle-ci peut être utilisée dans l'élevage des vins rouges, dans la vinification et l'élevage des vins blancs secs et dans le vieillissement des spiritueux.

1.2 Les différentes fonctionnalités de la barrique en chêne

1.2.1 Elevage des vins rouges

Lors de l'élaboration des vins, la vinification qui correspond à la transformation du raisin en vin, se distingue de l'élevage qui regroupe les phases d'affinage, de traitement et de transformation du vin. L'élevage débute alors à la fin de la vinification (achèvement des fermentations) et se termine lors de la mise en bouteille (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2012b). Bien qu'il existe d'autres méthodes d'élevage (del Alamo-Sanza *et al.*, 2010), seul l'élevage en barrique en chêne sera détaillé dans ce manuscrit. L'élevage des vins rouges en barrique en chêne est un processus délicat, qui peut durer entre 6 et 36 mois, dans lequel intervient plusieurs mécanismes simultanés (Zamora, 2019). Le bois de chêne relargue aux vins des substances volatiles qui apportent des arômes plus complexes et plus intenses (Boiron *et al.*, 1988; Cadahía *et al.*, 2003; Navarro *et al.*, 2018). Ces composés volatiles sont initialement présents dans le bois, et sont aussi créés lors de la chauffe effectuée en tonnellerie. Ainsi, des arômes de noix de coco, de vanille ou de clou de girofle par exemple peuvent être apportés aux vins. Le bois de chêne relargue aussi des composés non volatiles tels que des ellagitannins qui ont une influence sur la structure du vin comme l'astringence ou l'amertume (Cadahía *et al.*, 2001b). Ces substances non volatiles ont aussi un impact sur la stabilisation de la couleur du vin. La proportion en ellagitannins du bois va dépendre de l'origine géographique du chêne, de son temps de vieillissement sur parc ainsi que de la chauffe du tonnelier. Certains vigneronns vont préférer utiliser des barriques neuves, qui vont apporter plus de boisés, tandis que d'autres vont privilégier des barriques utilisées lors des millésimes précédents. Les quantités de composés extractibles sont alors moins importantes. De plus, la barrique en chêne permet un passage lent et continu d'oxygène du milieu extérieur, le chai, vers l'intérieur de la barrique, tout au long de l'élevage (Vivas and Glories, 1993; Moutounet *et al.*, 1998b). Ainsi une oxydation ménagée des composés du vin s'effectue et permet de modifier la composition et la qualité du vin. Ces oxydations ont un effet structurant, participent à la stabilisation de la couleur du vin, à la

dégradation des caractères végétaux du vin et à la disparition des goûts de réduit (Lemaire, 1995). Enfin, des particules initialement présentes en suspension dans le vin, les lies, se déposent au fond de la barrique ce qui entraîne ainsi une clarification de la boisson (Vivas, 2014).



Figure 1-12: Elevage des vins rouges au Château Phélan Ségur. Photo Château Phélan Ségur.

Nous reviendrons plus en détail sur le passage de l'oxygène qui s'effectue durant l'élevage des vins rouges dans la partie 1.3 de cette synthèse bibliographique.

1.2.2 Vinification et élevage des vins blancs secs

La barrique en chêne est aussi utilisée pour la vinification et l'élevage des vins blancs de qualité. Par rapport aux vins rouges, les levures interviennent dans l'utilisation de la barrique pour les vins blancs. Ces levures possèdent une paroi constituée de polymères glucidiques polysaccharides, qui sont libérés pendant la fermentation alcoolique, et présents lors de l'élevage sur lies (technique qui consiste à élever un vin sans le séparer de ses lies). Ces composants peuvent combiner les composés phénoliques du vin. Le vin blanc élevé en barrique est ainsi moins riche en polyphénol qu'un vin blanc élevé en cuve inox. Ainsi, la couleur jaune du vin diminue, l'impact gustatif des tannins est limité, et la stabilité du vin s'accroît (Vivas, 2002; Robinson and Harding, 2015). Lors de l'élevage sur lies, le bâtonnage est effectué. Il s'agit de régulièrement remettre en suspension les lies déposées au fond des barriques à l'aide d'une dodine (grande spatule). Ceci permet de limiter les phénomènes d'oxydoréduction. Par ailleurs, le bois apporte toujours des notes aromatiques particulières. Les levures ont ici aussi un rôle majeur puisque leurs parois vont fixer certaines molécules aromatiques (Vivas, 2002).

1.2.3 Vieillessement des spiritueux

Après distillation, les eaux-de-vie nouvelles débutent leur vieillissement en barrique en chêne (I.N.A.O, 2018). Le temps de vieillissement dépend des caractéristiques des eaux-de-vie, du profil qualitatif du produit recherché, ainsi que du type et de l'âge de la barrique. Il peut durer plusieurs années, voire plusieurs décennies. En sortie d'alambic, les eaux-de-vie ont un titre alcoométrique moyen de 70 %. Durant leur passage en barrique en chêne, une forte évaporation de l'éthanol et de l'eau s'effectue. Contrairement aux vins, la baisse de niveau dans les barriques n'est pas systématiquement compensée par un ajout d'alcool. Le titre

alcoométrique est ramené à 40 % durant ou après le vieillissement, par ajout d'eau distillée (Vivas, 2002). Les apports en composés du chêne sont très recherchés pendant le vieillissement des eaux-de-vie en barrique. De même que pour l'utilisation de la barrique pour les vins rouges et blancs, l'apport en oxygène à travers le contenant est recherché. Des réactions physico-chimiques vont permettre une modification de la couleur de l'eau-de-vie, ainsi que l'accumulation de sucres et d'arômes dans la boisson.

1.3 L'oxygène et les vins et spiritueux

L'apport d'oxygène pendant l'élevage des boissons est primordial pour la qualité de produit recherchée. Il est aujourd'hui bien établi que l'oxygène joue un rôle fondamental dans l'élaboration des vins et spiritueux (Ribéreau-Gayon, 1933; Singleton, 1987). L'oxygène participe à la stabilisation et à l'intensification de la couleur, et à l'assouplissement des tannins. Une oxygénation lente de la boisson permet de développer sa complexité aromatique tandis qu'une oxydation rapide entraîne une diminution de ses qualités organoleptiques (Vivas *et al.*, 1993). Pour cela, il est nécessaire de connaître les conditions qui gouvernent l'apport, la dissolution et la consommation de l'oxygène par les vins. Dans cette partie, les formes de l'oxygène dans la boisson vont être décrites, puis l'apport de l'oxygène lors de l'élevage du vin rouge sera détaillé.

1.3.1 Dissolution de l'oxygène

Lorsqu'un gaz est mis en contact avec un liquide, les molécules de ce gaz y diffusent jusqu'à saturation du liquide pour une pression et une température donnée. La loi de Henry énonce que la concentration d'un gaz dissous dans un liquide est proportionnelle à la pression partielle qu'exerce ce gaz sur le liquide. Elle s'exprime de la façon suivante pour l'oxygène (Equation 1-1) :

$$P_{O_2} = H \cdot C_{O_2}^* \quad (1-1)$$

Avec P_{O_2} la pression partielle de l'oxygène dans le gaz (Pa), H la constante de Henry, ou constante de solubilité ($\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) et $C_{O_2}^*$ la concentration en oxygène à l'équilibre ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$).

La pression partielle de l'oxygène à l'équilibre dans l'eau ou le vin saturé d'air est de 188 hPa à 20 °C et à pression atmosphérique (Moutounet and Mazauric, 2001).

La constante de Henry dépend en partie de la nature du liquide dans lequel le gaz est solubilisé. La concentration à l'état saturé dépend ainsi du milieu. Dans la filière œnologique, cette concentration est généralement exprimée en $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. La solubilité de l'oxygène diminue légèrement avec l'augmentation de la teneur en éthanol jusqu'à 30 % v/v, puis augmente fortement au-delà de cette teneur (Tableau 1-1) :

Tableau 1-1: Solubilité de l'oxygène à l'équilibre de saturation, à 20 °C et à 1013 hPa (Moutounet and Mazauric, 2001).

Solutions	Eau distillée	Vin (éthanol 10 % v/v)	Eau-de-vie (éthanol 66 % v/v 3g d'extrait sec)
Pression partielle (hPa)	188	188	188
Concentration (mg·L ⁻¹)	9.2	8.4	15.0

La constante de Henry dépend aussi de la température. La solubilité de l'oxygène diminue avec l'augmentation de la température (Figure 1-13) :

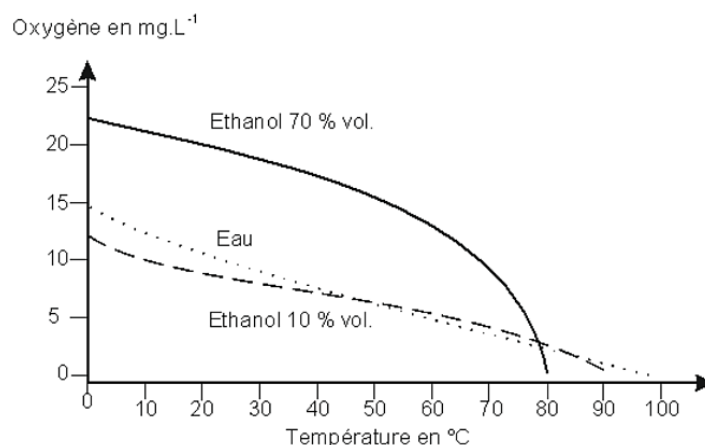


Figure 1-13: Solubilité de l'oxygène à 1013 hPa en fonction de la température et de la nature du liquide (Moutounet and Mazauric, 2001).

1.3.2 Consommation de l'oxygène

À la suite de sa dissolution, l'oxygène est progressivement consommé dans le vin par de nombreux composés. La vitesse de consommation de l'oxygène dépend fortement de la température. Pour un vin rouge saturé et sans nouvel apport, l'oxygène est consommé en 25 jours à 13 °C, en 18 jours à 17 °C, 4 jours à 20 °C et en 3 jours à 30 °C. Seulement quelques minutes suffisent à 70 °C (Ribéreau-Gayon and Peynaud, 1961; Moutounet and Mazauric, 2001). La capacité d'absorption totale de l'oxygène pour les vins est très élevée. Elle est de 80 mg·L⁻¹ pour les vins blancs, et de 800 mg·L⁻¹ pour les vins rouges.

Tout au long du processus d'élaboration de la boisson, de l'oxygène est apporté par différentes voies et en différente quantité. Nous évoquerons ci-dessous seulement le cas de l'élevage du vin rouge, objet de la présente étude.

1.3.3 L'apport en oxygène pendant l'élevage du vin rouge

Lorsque l'élevage débute, le vin a déjà reçu une quantité significative d'oxygène lors de la vinification. Ces apports d'oxygène s'effectuent lors du traitement des moûts, des remontages lors des fermentations, des écoupages et de la macération post-fermentaire. L'apport total

Chap.1. Revue de littérature

d'oxygène pendant la vinification varie de 100 à 200 mg·L⁻¹ (Vivas, 2014).

Lors de l'élevage en barrique en chêne, une partie des apports d'oxygène se déroule pendant les opérations d'élevage (entonnage, ouillage, soutirage), les manipulations (pompage, transvasement), les traitements des vins (filtration, centrifugation, sulfitage, collage), et à travers la barrique en chêne (Vivas, 2014).

L'entonnage est l'opération de mise en barrique du vin. Après entonnage, le volume de vin dans le contenant, principalement en barrique neuve, baisse suite à l'imprégnation du vin dans le bois et à son évaporation. Au bout d'un certain temps un espace gazeux peut se former en haut de la barrique, appelé ciel gazeux, et peut présenter des risques d'oxydation. Du vin est alors régulièrement ajouté dans la barrique pour compenser cette perte, connue aussi sous le nom de part des anges. Cet ajout est l'ouillage. La fréquence d'ouillage est de 1 à 2 fois par semaine en début d'élevage, puis la fréquence diminue jusqu'à 1 à 2 fois par mois, voire moins dans certains cas, en particulier lorsque la bonde est mise sur le côté. Pendant l'élevage des vins rouges, le soutirage peut aussi être effectué. Il s'agit d'enlever le vin de la barrique, éliminer les lies sédimentées puis nettoyer la barrique, et enfin la remplir à nouveau de vin. Cette opération a plusieurs objectifs. Le premier est de séparer le vin clair des dépôts divers, les lies, qui sédimentent et se déposent au fond de la barrique. C'est un rôle de clarification qui prévient en même temps l'apparition de goûts non désirables dans le vin dus à des dérives microbiologiques comme par exemple avec la présence trop importante de *Brettanomyces bruxellensis*. La deuxième intention du soutirage est d'apporter au vin une oxygénation ainsi qu'une décarbonation suite au contact plus ou moins prolongé à l'air suivant les techniques de soutirage. L'oxygénation assure l'évolution de la qualité et de la composition du vin. Pour finir, le vigneron a l'occasion lors du soutirage de suivre les facteurs physicochimiques de son vin, d'ajuster éventuellement la teneur en SO₂, ou de réaliser des assemblages. Les soutirages sont réalisés tous les 3 à 4 mois en première année d'élevage, puis la fréquence diminue jusqu'à 1 ou 2 soutirages par an.

Les apports d'oxygène pendant l'élevage sont recensés dans le Tableau 1-2 (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2012b; Vivas, 2014).

Tableau 1-2: Apports d'oxygène pendant l'élevage des vins rouges par différents procédés.

Apports	Oxygène dissous (mg·L⁻¹)
Barrique	8 à 45
Pompages	5 à 10
Ouillages	3 à 12
Soutirages	5 à 25
Transvasement (collage)	7
Centrifugation	8
Filtration	4
Mise en bouteille	3

De nombreuses études ont rapporté différents taux d'oxygène apportés au vin durant son élevage en barrique. Ces mesures ont débuté en 1933 (Ribéreau-Gayon, 1933), et sont toujours d'actualité.

Nous remarquons l'importance de l'apport d'oxygène reçu par la barrique par rapport à l'apport total que le vin reçoit durant son élevage. Cette part est très aléatoire, et dépend de plusieurs paramètres à différentes échelles. À l'échelle de la barrique, Vivas and Glories (1997) ont effectué des mesures afin de déterminer les voies de passage de l'oxygène à travers le contenant. Le passage de l'oxygène s'est réparti de la manière suivante : trou de bonde 21 %, interstices interdouelles 63 %, bois 16 %. Ceci rejoint le résultat de del Alamo-sanza and Nevares (2014), la concentration en oxygène dissous à l'intérieur de la barrique est plus élevée en haut de la barrique, au niveau de la bonde lorsque celle-ci est positionnée en haut lors de l'élevage, qu'en bas de la barrique. Ces apports ne sont pas constants dans le temps (Singleton, 1995; Vivas and Glories, 1997; del Alamo-sanza and Nevares, 2014; Nevares *et al.*, 2014; del Alamo-Sanza *et al.*, 2017). La boisson reçoit environ 20 % de la quantité annuelle durant les 3 premières semaines d'élevage (Figure 1-14). Ceci s'explique en partie par le dégazage de l'oxygène initialement présent dans les porosités du bois (Pons *et al.*, 2014; Nevares *et al.*, 2016; Qiu, 2016; Prat-garcía *et al.*, 2019). Ce dégazage est conséquent et représente une bonne part de l'apport total d'oxygène. Nous verrons que ce fort apport en début d'élevage se justifie aussi par la faible teneur en eau du bois.

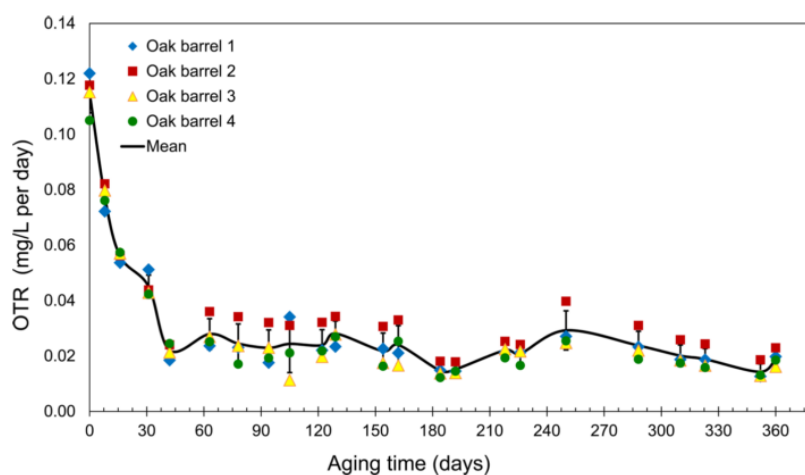


Figure 1-14: Apport d'oxygène ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{jour}^{-1}$) pour 4 barriques de chêne Américain durant 1 an (OTR = Oxygen Transfer Rate) (del Alamo-sanza and Nevares, 2014).

Le transfert d'oxygène dépend de plusieurs paramètres tels que le volume interne, l'épaisseur et le nombre de douelles. La pression à l'interdouelles influe significativement sur le transfert d'oxygène (Qiu, 2016; Qiu *et al.*, 2018). Plus la pression augmente, plus la diffusivité diminue. Les pourcentages identifiés par Vivas and Glories (1997) ne sont ainsi pas définitifs. D'ailleurs, un essai réalisé sur deux barriques, se différenciant par leur capacité de transfert, a montré que le taux de transfert diffère plus entre ces deux barriques lorsque les interdouelles sont étanchéifiées avec de la résine époxy, que lorsqu'elles ne le sont pas (Nevares and del Alamo-sanza, 2015). L'apport est ainsi propre à chaque barrique. Cette même étude a aussi rendu compte de l'effet limitant du traitement thermique et du cintrage sur la capacité de transfert.

Chap.1. Revue de littérature

Les barriques de capacités de transfert différentes ont été fabriquées à partir de mesures faites sur des échantillons de merrains (Nevares and del Alamo-sanza, 2015). Les deux bondes placées sur ces deux barriques assurent l'étanchéité à ce niveau. La fabrication de la barrique à partir de ces merrains, a entraîné une diminution du transfert d'oxygène par rapport aux mesures réalisées sur les échantillons (non cintrés et non chauffés). Enfin, la méthode d'usinage des merrains peut aussi impacter la capacité de transfert. En raison de la forte thyllose de *Quercus alba* L., les merrains de ce chêne sont sciés, au lieu d'être fendus dans le sens du fil comme les chênes français. Ceci pourrait entraîner un flux d'oxygène plus élevé pour les chênes américains car leurs rayons ligneux ne sont pas parallèles à la surface (del Alamo-sanza and Nevares, 2014). Par ailleurs, le type d'élevage peut aussi avoir un impact. En effet, le type de bonde peut varier, elle peut être en verre ou en silicone ou en bois, avec ou sans toile, posée à l'endroit ou à l'envers. De plus, la barrique peut être tournée de façon à avoir la bonde sur le côté et non en haut de la barrique.

À l'échelle de la douelle, il est nécessaire dans un premier temps de connaître l'anatomie du bois de chêne pour anticiper les voies d'apport de l'oxygène. Les caractéristiques anatomiques du bois de chêne impactant l'apport d'oxygène seront alors décrites dans un second temps (Partie 3.2.1.1).

2 Le bois de chêne

Afin de comprendre les interactions entre la barrique en chêne et son environnement, il est primordial de connaître les propriétés du bois de chêne, sa structure microscopique et macroscopique. Cette partie va tout d'abord introduire le chêne français utilisé en tonnellerie (Figure 1-15). Puis la description du matériau bois commencera par sa composition chimique, et sera suivie par la description macroscopique du chêne, ses différents éléments anatomiques et se terminera par sa structure cellulaire.

2.1 Le chêne

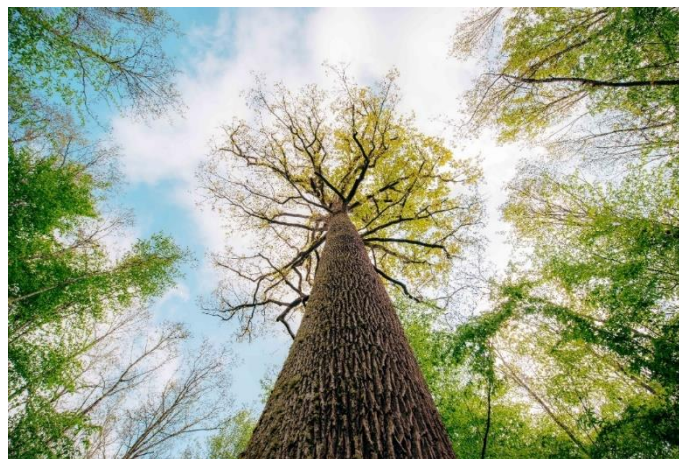


Figure 1-15: Chêne de la forêt de Tronçais. Photo Malaury Buis - OTI Vallée du coeur de France, CDT Allier.

La forêt en France métropolitaine couvre 16,9 millions d'hectares soit 31 % du territoire. Le chêne, étant l'essence majoritaire (IGN, 2019), recouvre 27 % de la surface forestière. Cette essence feuillue appartient au genre *Quercus* de la famille des *Fagaceae*. Le genre *Quercus* regroupe plus de 300 espèces d'arbre, dont la plus grande partie se situe dans les zones tempérées de l'hémisphère Nord (Camus, 1936). Le bois de chêne a été largement employé par le passé, que ce soit en construction navale et civile, en bois de chauffage ou pour la tonnellerie. Le chêne est l'essence forestière la plus utilisée aujourd'hui en tonnellerie du fait de ses propriétés nécessaires à la fabrication de la barrique : bonnes propriétés mécaniques, facilité de débit par fendage, de courbure et de cintrage, bonne isolation thermique, légère perméabilité pour faciliter l'oxydation ménagée et apport des composés pour la bonification de la boisson. Les principales espèces utilisées pour la fabrication des barriques appartiennent au sous-genre *Euquercus* et à la section *Lepidobalanus*. On retrouve principalement, le chêne pédonculé (*Quercus robur* L.) et le chêne rouvre ou sessile (*Quercus petraea* (Matt) Liebl.). Chacune de ces deux espèces représente plus de 40 % des chênes français soit en tout 22 % du volume sur pied en forêt avec une représentation égale des deux espèces (IGN, 2019). Elles sont ainsi très répandues en France, jusqu'à 1600 mètres d'altitude, à l'exception de la région méditerranéenne, et du bassin aquitain pour le chêne sessile (Figure 1-16).

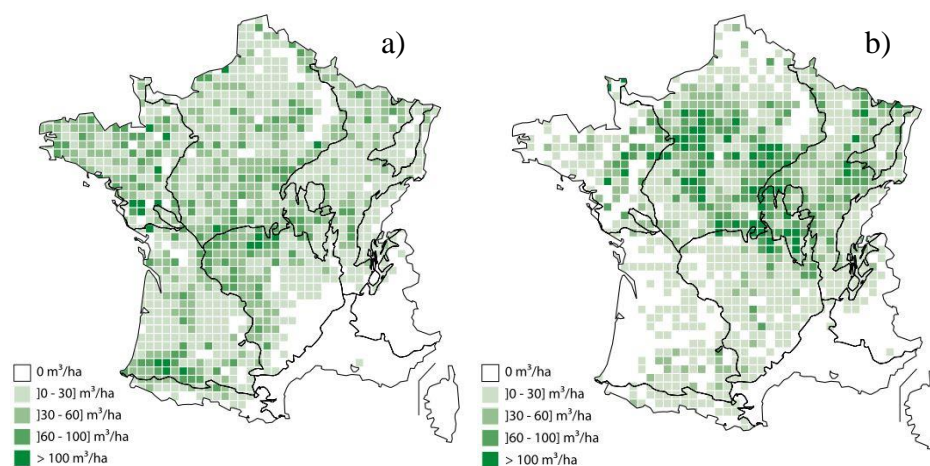


Figure 1-16: Volume moyen à l'hectare du chêne pédonculé (a) et du chêne sessile (b) (IGN, 2019).

Ces deux espèces de chêne sont utilisées conjointement en tonnellerie. Leurs distinctions n'est pas si aisée, plusieurs méthodes peuvent être appliquées (Vivas, 2002) :

Les méthodes morphologiques

La structure de la feuille peut être analysée : le périmètre, la surface, la largeur maximale, le nombre et la dimension des lobes, la longueur de pétiole, l'angle des sinus, le nombre et la longueur des nervures intercalaires sont quelques exemples (Dupouey and Badeau, 1993; Vivas, 2002).

La configuration du fruit entre les deux espèces de chêne est un bon indicateur. Le gland et la cupule du chêne pédonculé sont rattachés à la branche par un long pédoncule (Figure 1-17a), tandis que le gland et la cupule du chêne sessile, poussent sur le rameau (Figure 1-17b).



Figure 1-17: Glands et cupules (a) du chêne pédonculé et (b) du chêne sessile (CNPF, 2010).

Les méthodes génétiques

Il existe trois sortes d'ADN chez les plantes. Le plus complexe est l'ADN du noyau, appelé aussi ADN nucléaire. C'est celui des chromosomes, hérité des deux parents. Il est présent en un petit nombre de copies dans les cellules du chêne.

Les deux autres types sont plus courts, moins informatifs mais présents en plus grand nombre. L'ADN des chloroplastes et des mitochondries.

La distinction des espèces de chêne s'opère avec l'ADN le plus riche en informations : l'ADN nucléaire. Le résultat indique si la grume ou le merrain, abattu depuis moins de 6 mois, est du chêne sessile, pédonculé ou hybride. L'évaluation renseigne si l'hybride est plus proche du pédonculé ou du sessile (Guichoux and Petit, 2014; FCBA, 2016).

Pour la fabrication des barriques, il n'y a pas de distinction réalisée entre les deux espèces. À cela s'ajoute le fait qu'il existe de nombreux hybrides qui ne sont bien sûr pas différenciés. Comme précisé dans la première partie, la structure anatomique du bois et la composition du bois sont des points décisifs sur les propriétés de transfert du merrain. Ces caractéristiques du bois sont très variables suivant l'origine géographique de croissance et la gestion sylvicole.

2.2 Croissance du chêne et production du bois

Le chêne croît en hauteur grâce au méristème primaire, tissu cellulaire spécialisé dans la croissance apicale de l'arbre, situé au niveau des bourgeons. Sa croissance en diamètre est assurée par deux méristèmes secondaires. La première assise génératrice est appelée cambium, située sous l'écorce de l'arbre qui forme l'aubier vers l'intérieur, et le liber vers l'extérieur. Ces deux tissus sont les tissus conducteurs de la sève dans l'arbre. L'aubier conduit la sève brute ascendante, riche en éléments minéraux et en eau et le liber conduit la sève élaborée descendante dans laquelle se trouvent les sucres, fabriqués lors de la photosynthèse, essentiels pour la croissance de l'arbre. La deuxième assise génératrice est appelée suberophellodermique. Elle est située dans l'écorce et est responsable de la formation des éléments protecteurs, le liège et le phelloderme. L'aubier va subir au cours de sa vie un phénomène physicochimique complexe, appelé duraminisation, pour devenir duramen (Figure 1-18). L'ensemble aubier et duramen forment le xylème (ou bois). Le duramen est composé de cellules

mortes et devient le plus résistant de l'arbre vis-à-vis des agents biologiques. Il n'a plus le rôle de conduction des éléments nutritifs, mais conserve tout de même son rôle mécanique structurel de l'arbre (Schweingruber, 1990). C'est le seul tissu utilisé pour la fabrication des barriques car il est plus résistant mécaniquement et moins perméable que l'aubier.

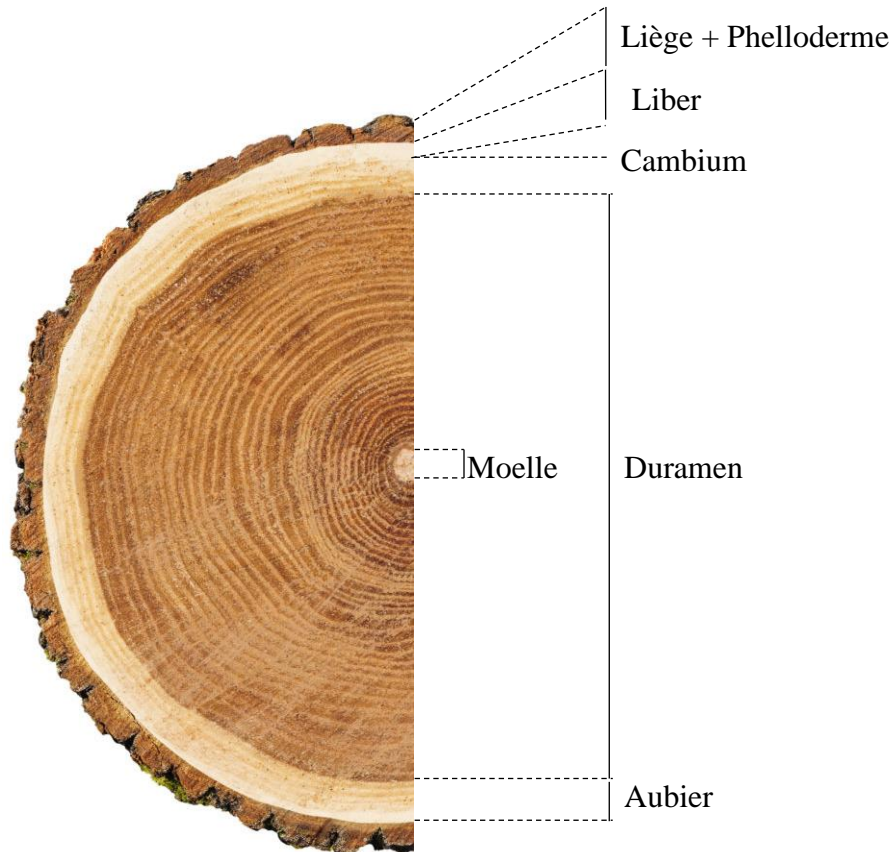


Figure 1-18: Constitution du bois. Image reprise de (Foreska, 2020) et figure réalisée d'après (Grosser, 1977).

Le chêne est une essence tempérée pour laquelle la division cellulaire du cambium n'est en fonctionnement qu'une partie de l'année. Elle ne commence qu'au printemps et se poursuit jusqu'à la fin de l'été. Le bois de chêne est caractérisé comme un bois à zone initiale poreuse. Au début de la saison de végétation, l'arbre a un besoin important en sève, les cellules formées sont ainsi plus larges à parois minces pour limiter la résistance à la conduction de sève. C'est le bois de printemps, ou bois initial. Tandis qu'en été, la formation de bois répond prioritairement à la fonction de soutien mécanique de l'arbre, les cellules sont donc plus étroites avec des parois plus épaisses. C'est le bois d'été, ou bois final. Le bois initial est donc plus poreux que le bois final, ce qui est visible sur une coupe transversale du chêne (Figure 1-18), des cernes annuels se forment autour de la moelle (Kollman, 1968). En fonction du contexte pédoclimatique et de son espèce, le chêne croît à des vitesses différentes. Ceci se répercute sur la largeur des cernes annuels. Une croissance rapide de l'arbre amène une augmentation de la proportion de bois d'été. Cette particularité impacte directement la porosité du matériau. La porosité Φ est définie comme le rapport du volume de vide sur le volume total et peut s'écrire de la manière suivante en négligeant la masse d'air (Equation 1-2).

$$\Phi = 1 - \frac{\rho_{bois}}{\rho_{solide}} \quad (1-2)$$

Avec ρ_{bois} la masse volumique du bois et ρ_{solide} la densité des parois cellulaires ($\rho_{solide} = 1530 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ (Desch and Dinwoodie, 1981)).

Ainsi, plus la vitesse de croissance du chêne augmente, plus sa porosité diminue et sa masse volumique augmente. En tonnellerie, un bois à croissance rapide, à larges cernes, est qualifié de gros grain, et un bois à croissance lente, à petits cernes, de grain fin. Le grain est un critère traditionnel dans le classement qualitatif des merrains, même si le lien avec les propriétés physicochimiques n'est pas systématique (Mirabel *et al.*, 2011).

Le bois de chêne est ainsi un matériau très hétérogène et ses propriétés physiques varient considérablement suivant les variabilités structurelles et chimiques de celui-ci. On peut définir trois directions perpendiculaires d'anisotropie. La direction longitudinale qui correspond à l'axe de l'arbre, la direction tangentielle, tangente aux cernes d'accroissement et la direction radiale, orientée de la moelle à l'écorce. Les plans associés à chacune de ses directions sont les plans de référence (Figure 1-19).

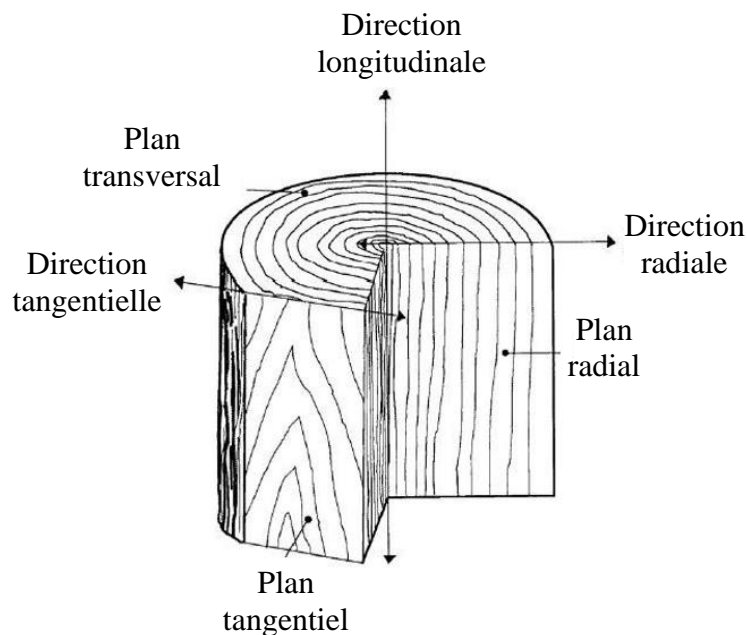


Figure 1-19: Les directions d'anisotropie du bois. D'après (Guitard, 1987)

La structure anatomique du bois de chêne s'arrange autour de ces trois directions de références.

2.3 Éléments anatomiques

Le bois de feuillus présente différents types cellulaires qui ont chacun une fonction particulière : les fibres, les vaisseaux, les parenchymes longitudinaux et les rayons ligneux entre autres (Jacquiot *et al.*, 1973; Keller, 1994).

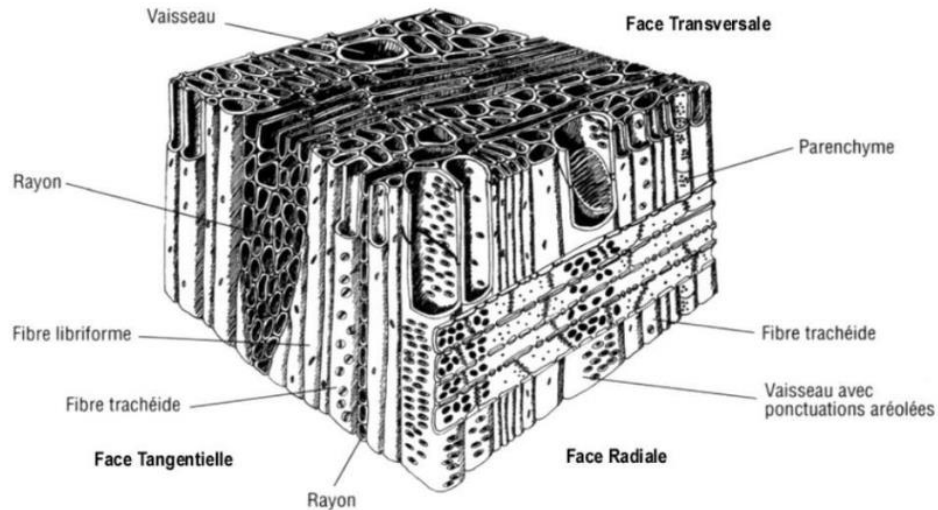


Figure 1-20: Éléments anatomiques du bois de chêne (Bodig and Jayne, 1982).

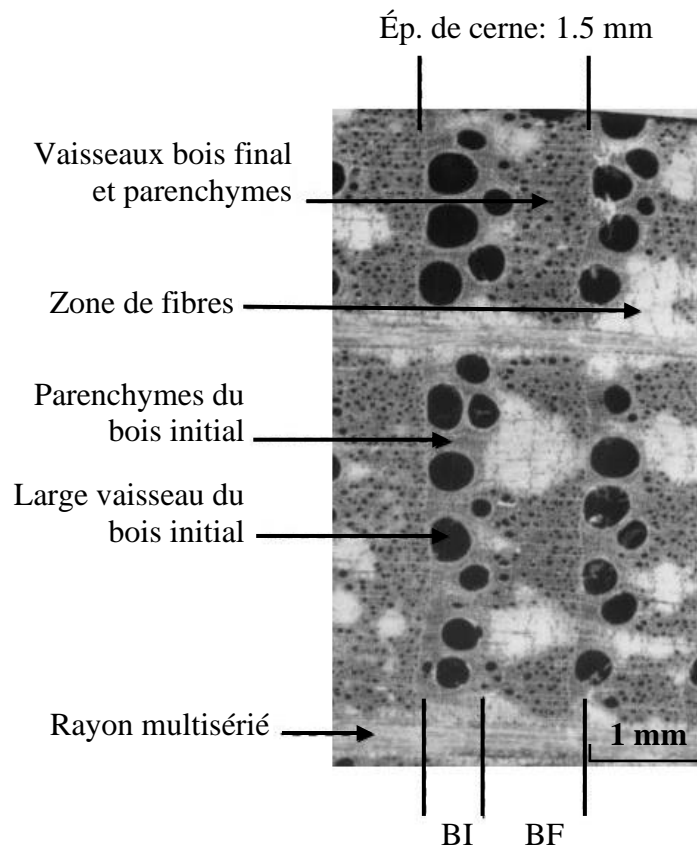


Figure 1-21: Coupe transversale du bois de chêne. BI: Bois initial; BF: Bois final. D'après (Feuillat et al., 1997).

- Les fibres sont orientées dans la direction longitudinale (Figure 1-20), et ont un rôle de soutien et de résistance mécanique. Elles maintiennent ainsi la verticalité des tiges et l'angle des branches. Les fibres ont une longueur d'environ 1,3 mm et ont un diamètre compris entre 15 μm et 30 μm . Elles constituent environ 50 % à 60 % de la masse du bois.

Chap.1. Revue de littérature

L'inclinaison des fibres et leur rectitude est un paramètre important dans le bois de tonnellerie. L'inclinaison notamment doit être la plus faible possible par rapport à l'axe du tronc afin d'éviter une casse de la douelle lors du cintrage.

Des différences ont été observées par Feuillat *et al.* (1997) entre les deux espèces de chêne. Le chêne sessile présente des plages de fibres plus larges que le chêne pédonculé. Cette différence est significative dans le bois d'été.

- Les vaisseaux, orientés dans la direction longitudinale de l'arbre (Figure 1-20), ont pour fonction la conduction de la sève brute ascendante depuis les racines jusque dans les feuilles. Ces éléments sont ainsi reliés bout à bout par des perforations (simples ou multiples), afin de former des longues files de cellules de quelques décimètres à plusieurs mètres de long. Pour le bois de chêne, les vaisseaux dans le bois initial ont un diamètre plus grand que dans le bois final. Au printemps, leurs diamètres varient entre 300 μm et 400 μm , alors qu'en été, leurs diamètres diminuent jusqu'à 20 μm (Figure 1-21). En été, les petits vaisseaux sont disposés en plages dans la direction radiale, qui alternent avec les plages de fibres.

Les deux espèces de chêne présentent encore une diversité anatomique. Le nombre et la surface des vaisseaux dans le bois initial sont supérieurs pour le chêne pédonculé que pour le chêne sessile (Deret-varcin, 1983; Feuillat *et al.*, 1997).

- La proportion de parenchyme atteint 10 % environ dans le bois de chêne et ils atteignent un diamètre moyen proche de 15 μm . Les parenchymes longitudinaux ont deux fonctions majeures. D'une part, ils stockent les réserves dans l'aubier afin de les transformer et les restituer et d'autre part, ils jouent un rôle important dans la duraminisation du bois. Certains parenchymes sont placés autour des vaisseaux et sécrètent de la thyllose, qui remplissent les vaisseaux. Lorsque les cellules de parenchyme deviennent inactives, le phénomène de duraminisation est alors achevé. L'aubier, dans lequel la sève est transportée par les vaisseaux, est ainsi transformé en duramen où la sève ne circule plus.
- Les rayons ligneux, constitués par les cellules de parenchyme, sont orientés dans la direction radiale de l'arbre (Figure 1-20). Le diamètre moyen de ces cellules est compris entre 10 μm et 15 μm . La plupart des rayons sont formés par une seule file de cellules, et sont qualifiés d'unisériés. Cependant, certains peuvent atteindre une cinquantaine de cellules en largeur et plusieurs centimètres de hauteur (Jacquiot *et al.*, 1973). Ce sont les seuls éléments qui permettent le transport de nutriments dans le sens radial.

Toutes ces cellules sont reliées entre elles par des ouvertures au niveau de leurs parois latérales afin de permettre la circulation de l'eau et des éléments nutritifs nécessaires au bon développement de l'arbre (Figure 1-22).

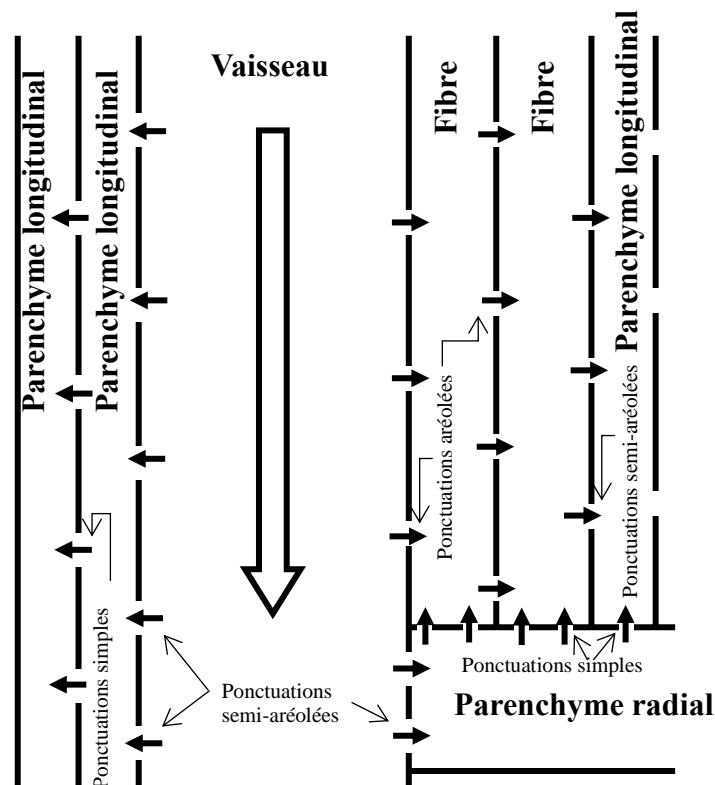


Figure 1-22: Réseau de connexions entre les différentes cellules (coupe tangentielle). D'après (Siau, 1984).

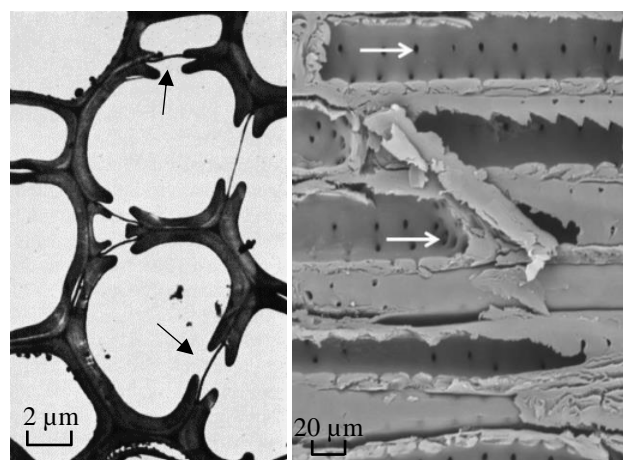


Figure 1-23: Ponctuations aréolées entre deux vaisseaux à gauche (coupe transversale (Siau, 1984)). Ponctuations simples à droite (coupe tangentielle (Trouy, 2020)).

Ces ouvertures sont appelées ponctuations, et sont différentes suivant les cellules connectées. Il existe des ponctuations simples, des ponctuations aréolées et des ponctuations semi-aréolées (Figure 1-23). Des incrustations au niveau de ces membranes peuvent advenir, et peuvent ainsi entraîner un blocage au niveau de la ponctuation, ce qui limite considérablement les transferts entre éléments anatomiques (Kollman, 1968).

Le bois de chêne est un bois poreux, mais aussi perméable par la présence des nombreuses ponctuations et perforations qui relient ses différents éléments anatomiques entre eux. Malgré cette perméabilité lors de la vie des cellules qui le constituent, le bois de chêne peut servir de contenant pour l'élevage des vins et des spiritueux notamment grâce à une imperméabilité

Chap.1. Revue de littérature

acquise lors de la duraminisation, lorsque le vaisseau n'a plus son rôle de conduction de la sève (Cochard and Tyree, 1990). Les vaisseaux, éléments majeurs dans la perméabilité du matériau pour assurer la conduction de la sève, se remplissent lorsque l'aubier est transformé en duramen d'une membrane appelée thylle. Les thyilles sont des proliférations tissulaires issues de l'excroissance, à travers les ponctuations des vaisseaux, des cellules de parenchymes accolées aux vaisseaux (Figure 1-24). Les parois des thyilles sont fortement lignifiées ce qui renforce l'imperméabilité du bois. Ce phénomène résulte d'une forte activité du parenchyme avant sa mort.

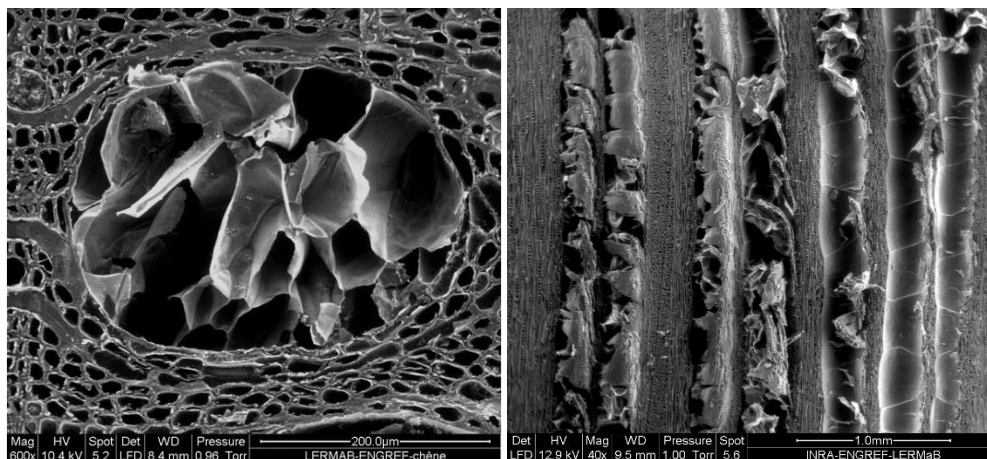


Figure 1-24: Formation de thyilles dans les vaisseaux. Coupe transversale à gauche. Coupe tangentielle à droite. (LERMAB - ENGREF).

Les gros vaisseaux bouchés par les thyilles sont de plus en plus nombreux lorsque l'on se rapproche du bois de cœur du chêne, pour atteindre presque 100 %.

La thylose permet donc d'utiliser le chêne sessile et le chêne pédonculé en tonnellerie. Les thyilles assurent une étanchéité aux liquides pour limiter les pertes lors de la maturation des alcools (Feuillat *et al.*, 1997). En revanche, les chênes rouges (*Quercus rubra* L. et *Quercus palustris*) et les chênes verts (*Quercus ilex* L.) qui développent peu de thyilles (Jacquot *et al.*, 1973) sont très peu utilisés en tonnellerie. Au contraire, le chêne blanc d'Amérique (*Quercus alba* L.) possède une quantité de thyilles supérieure au chêne sessile et au chêne pédonculé. Cette espèce est ainsi très utilisée aux États-Unis pour la fabrication des barriques. En outre, elle n'a pas la contrainte de devoir suivre strictement le fil du bois pour maintenir une étanchéité d'où la possibilité de fabriquer du merrain par sciage et non pas fendage comme pour les chênes français.

La douelle garantit alors l'étanchéité de la barrique vis-à-vis des liquides dans le sens axial, par la présence de ses thyilles. Dans la direction tangentielle, les hauts et larges rayons ligneux participent à l'étanchéité du bois de chêne (del Alamo-Sanza and Nevares, 2017).

Ces nombreux composés du bois, se lient entre eux afin de former des cellules ligneuses agencées en plusieurs couches superposées.

2.4 Composition et organisation des parois cellulaires

2.4.1 Composition chimique du bois

Le bois de chêne est constitué essentiellement de trois macro-polymères qui participent à la définition des propriétés microscopiques et macroscopiques du matériau. Ils représentent 90 % de la masse anhydre du bois, et sont répartis comme suit (Chuteira and Grao, 2013) : La cellulose (40-45 %), l'hémicellulose (20-35 %) et la lignine (15-35 %). Les autres composés (10 %) sont des composés organiques extractibles et des minéraux, des composés à faible poids moléculaire.

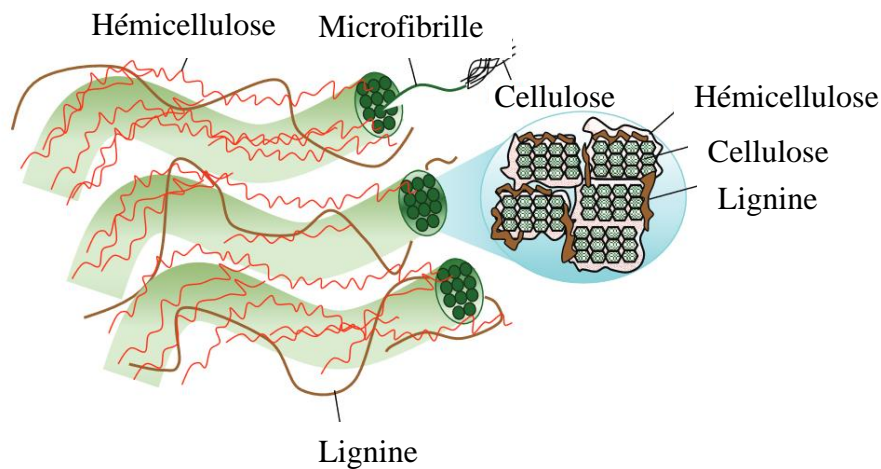


Figure 1-25: Structure de la paroi cellulaire du bois, et section d'une microfibrille. D'après (Lee et al., 2014)

2.4.1.1 Les composés macromoléculaires

La cellulose

La cellulose est composée d'unités anhydroglucopyranose reliées par des liaisons $\beta(1\rightarrow4)$ glycosidiques pour former une chaîne moléculaire appelée polymère β -glucane. L'unité répétitive de la cellulose est la cellobiose (Figure 1-26).

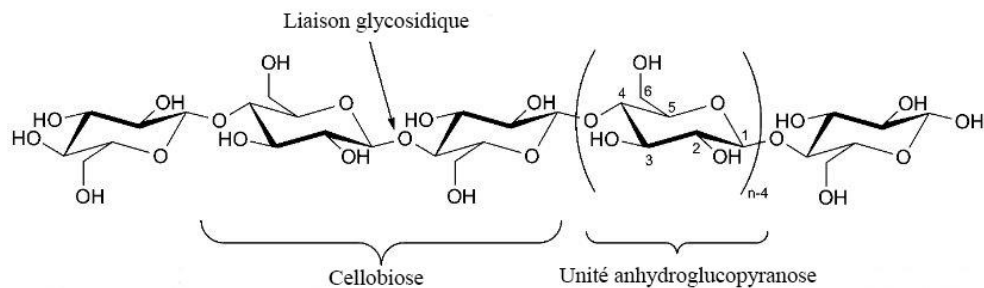


Figure 1-26: Représentation d'une chaîne de cellulose (Eyley and Thielemans, 2014).

Le degré de polymérisation est de 3500 à 15000 unités. De nombreuses liaisons hydrogène intra et intermoléculaires se forment et créent des fibrilles de celluloses (entre 37 et 42 chaînes de

Chap.1. Revue de littérature

celluloses parallèles). Ces fibrilles se lient entre elles pour former les microfibrilles (Haluk, 1994). Ces complexes supramoléculaires sont formés à 60-70 % de cellulose cristalline, ou ordonnée, et à 40-30 % de cellulose amorphe, ou désordonnée. Les régions amorphes présentent une affinité avec l'eau bien supérieure aux régions cristallines. Les groupements hydroxyles de la cellulose amorphe sont plus accessibles, les liaisons hydrogène se forment avec les molécules d'eau qui s'intercalent dans la chaîne cellulaire et créent un gonflement des parois cellulaires. Nous reviendrons en détail sur ce point dans la 3^{ème} partie de cette synthèse bibliographique.

L'hémicellulose

Les chaînes moléculaires de l'hémicellulose sont des polymères hétérogènes contenant des pentoses, des hexoses, des acides uroniques avec un degré de polymérisation de 150-200. Dans les bois de feuillus, les xylanes se retrouvent en abondance. Ce sont des polyoses dans lesquels les unités xylose sont liées entre elles par des liaisons $\beta(1\rightarrow4)$ glycosidiques.

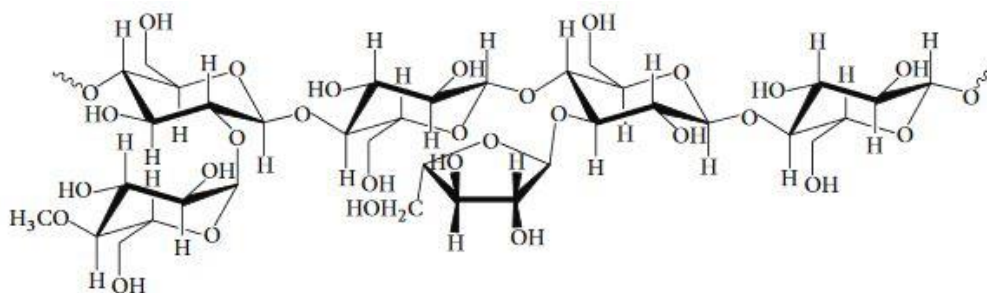


Figure 1-27: Structure chimique du xylane (Lee et al., 2014).

Les hémicelluloses ont en partie pour rôle le maintien des microfibrilles de cellulose entre elles (Figure 1-27). Ces matrices amorphes sont les constituants les plus hydrophiles du bois (Haluk, 1994).

La lignine

La lignine présente une grande hétérogénéité de composition. C'est une molécule formée de différents monomères aromatiques qui contient de nombreux points de liaison. Elle confère au bois de chêne sa résistance aux contraintes mécaniques mais aussi aux dégradations chimiques et biochimiques. Elle est plus hydrophobe que les macropolymères vus précédemment grâce à ses noyaux aromatiques simples. De plus, certaines études ont démontré l'importance de la lignine dans les arômes relargués au vin pendant l'élevage. Après la cuisson réalisée en tonnellerie, des saveurs de vanille sucrée émergent suite à la dégradation de ce composé (Cadahía et al., 2003; Li and Duan, 2018).

2.4.1.2 Les composés à faible poids moléculaire

D'autres composés sont présents dans le bois et ne font pas partie des constituants structuraux : les extractibles et les minéraux. Les extractibles recouvrent un grand nombre de constituants. Ils ont une influence sur certaines propriétés du bois telles que la couleur, l'odeur

et le goût du bois. Ils participent aussi à la protection du bois contre les insectes et les champignons (Jörg B., 2007). En tonnellerie, une différence de composition et de concentration en extractibles est conséquente dans le vieillissement de l'alcool (Díaz-maroto *et al.*, 2008). Nous pouvons mentionner ici l'importance des whisky-lactones ainsi que les ellagitannins extraits du bois de chêne. Les composés minéraux sont contenus dans les cendres obtenues après destruction de la matière organique. Ils représentent un faible pourcentage, mais sont tout de même essentiels dans la croissance de l'arbre (Haluk, 1994).

2.4.2 Structure sub-pariétale

Les parois végétales du bois sont composées de plusieurs couches qui se distinguent suivant la composition macromoléculaire et l'orientation de ces composés (Figure 1-28).

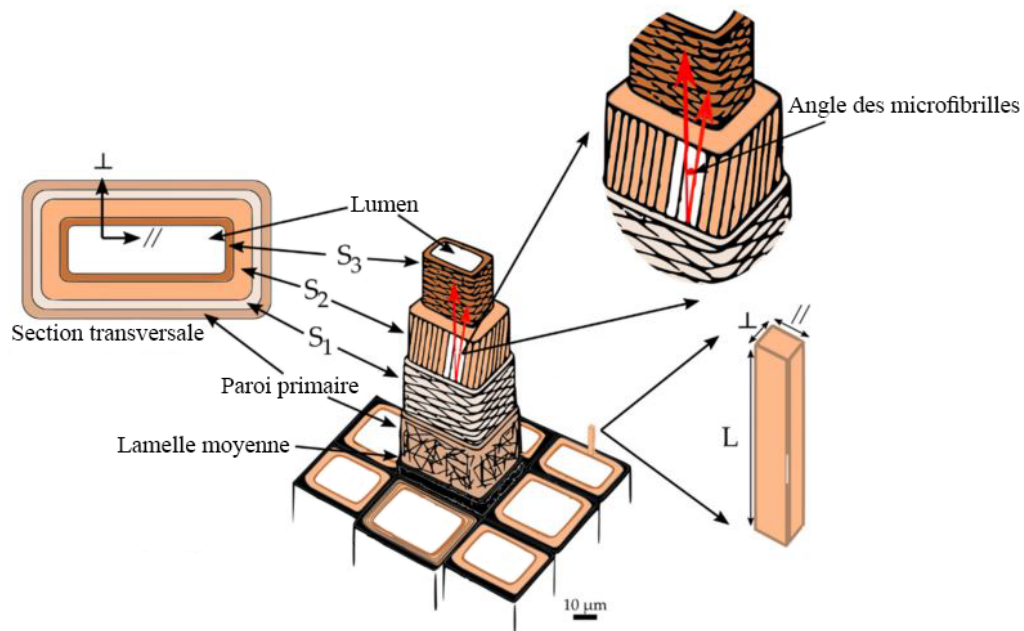


Figure 1-28: Schéma de la paroi cellulaire du bois. L : axe longitudinal de la cellule. \perp et \parallel : axes perpendiculaires à L. Adapté de (Arzola-villegas *et al.*, 2019).

Les cellules ligneuses présentent de l'extérieur vers l'intérieur (Keller, 1994; Jörg B., 2007) :

- Une couche intercellulaire qui relie les cellules voisines entre elles, appelée aussi lamelle moyenne. Elle est essentiellement composée de lignine, et atteint 1.5 µm d'épaisseur.
- Une paroi primaire qui apparaît sous forme d'une très fine paroi élastique. Elle est constituée de plusieurs couches de microfibrilles de cellulose enchevêtrées et atteint une épaisseur de 0,1 µm dans un bois sec.
- Une paroi secondaire qui se dépose sur la paroi primaire, qui est la partie la plus résistante mécaniquement. Cette paroi est formée de trois couches qui se déposent successivement :

- La couche externe S_1 formée de microfibrilles de cellulose disposées en hélices d'orientation variable et alternée. L'angle de ces microfibrilles varie entre 50° et 70° par rapport à l'axe de la cellule. Son épaisseur atteint $0.1 \mu\text{m}$
- La couche centrale S_2 est la plus volumineuse de la paroi, notamment dans les fibres. Son épaisseur est proche de $0.6 \mu\text{m}$. L'angle de ses microfibrilles varie entre 5° et 30° par rapport à l'axe de la cellule. C'est elle qui impose son comportement à l'ensemble de la paroi et qui contribue aux propriétés mécaniques du bois.
- La couche interne S_3 est relativement mince, son épaisseur atteint $0.1 \mu\text{m}$ et l'angle de ses microfibrilles par rapport à l'axe de la cellule varie de 60° à 90° .

Le bois de chêne est ainsi un matériau complexe, mais ses propriétés, chimiques, anatomiques et macroscopiques en font un idéal pour son utilisation dans la vinification et l'élevage des boissons. À cette interface bois/vin se réalisent de nombreux phénomènes physico-chimiques qui entraînent alors des transferts de liquide et d'oxygène à travers le bois.

3 Les transferts de liquide et d'oxygène à travers le bois de tonnellerie

Dans cette partie, nous allons tout d'abord introduire l'état du liquide dans le bois. Ensuite, les transferts de liquide qui s'effectuent dans le bois en général puis à travers la douelle en particulier vont être décrits. Enfin, nous allons terminer par l'étude des transferts d'oxygène à travers la douelle.

3.1 État du liquide dans le bois et transfert de liquide à travers la douelle

Dans un premier temps, seules les interactions entre le bois et l'eau seront présentées, puis nous terminerons avec l'effet de l'éthanol.

3.1.1 Propriétés hydriques du bois

Le bois est un matériau poreux hygroscopique. Ainsi, la mise en contact du bois avec de l'eau provoque une entrée du liquide dans son réseau de pores et, en contact avec l'air humide, le bois absorbe ou désorbe des molécules d'eau sous forme de vapeur afin de s'équilibrer avec son environnement extérieur.

3.1.1.1 États de l'eau dans le bois

L'eau existe sous 3 états différents dans le bois (Figure 1-29).

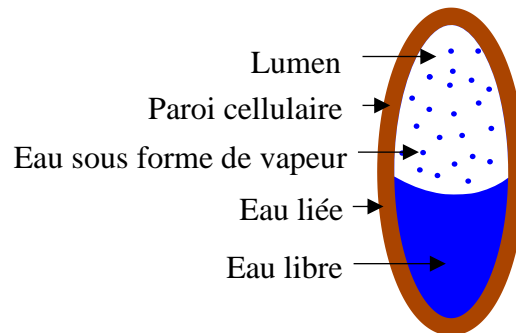


Figure 1-29: Trois formes d'eau dans une cellule de bois de chêne.

Eau liée

Les polymères structuraux du bois, sont composés de nombreux sites de sorption, notamment des sites hydroxyles -OH, où des liaisons hydrogène peuvent se former avec l'eau. L'eau est dite sous forme liée aux parois cellulaires du bois. Ces liaisons hydrogène sont fortes et se créent plus facilement lorsque la structure de la paroi végétale est amorphe. Ainsi, l'hémicellulose, surtout, mais aussi la cellulose amorphe ont une plus grande affinité avec l'eau que la cellulose cristalline et la lignine.

Eau libre

Le bois de chêne est un matériau poreux et de nombreuses punctuations et perforations relient les pores du bois. La porosité est donc ouverte. De l'eau sous forme liquide peut s'accumuler dans les vides du bois. L'eau est retenue aux parois du bois grâce à la mouillabilité de cette dernière.

Eau sous forme de vapeur

De la vapeur d'eau est présente dans les lumens des cellules. Sa pression partielle est considérée en équilibre avec la concentration locale d'eau liée.

Dans le cas des vins et spiritueux, l'eau et l'éthanol mélangés sont présents dans la paroi du tonneau sous chacune de ces trois formes.

3.1.1.2 Teneur en eau du bois

La teneur en eau du bois sur base sèche est définie comme le rapport de la masse d'eau contenue dans la pièce de bois (sous les trois formes) et la masse anhydre du bois (Equation 1-3).

$$X = \frac{m_h - m_0}{m_0} \quad (1-3)$$

Avec X , m_h et m_0 qui sont respectivement, la teneur en eau (adimensionnelle), la masse du bois humide (kg) et la masse du bois anhydre (kg).

Point de saturation des fibres

À partir d'un échantillon de bois anhydre, une augmentation de la teneur en eau de l'échantillon entraîne dans un premier temps une augmentation de la quantité de l'eau liée jusqu'à saturation des sites hydrophiles de la paroi cellulaire. La teneur en eau correspondante est appelée point de saturation des fibres (PSF) et correspond à la quantité maximale d'eau qui peut être retenue sur les parois cellulaires. Ce point est atteint à environ 30 % de teneur en eau pour la majorité des essences (Equation 1-4), et varie légèrement avec la température (Stamm, 1928; Siau, 1984).

$$X_{psf}(\%) = 32.5 - 0.1 \cdot T(^{\circ}C) \quad (1-4)$$

De l'état anhydre au point de saturation des fibres, le bois est dit dans le domaine hygroscopique. Au-delà du PSF, la teneur en eau du bois peut continuer à augmenter grâce à l'apparition d'eau liquide dans les lumens. Ainsi, une mesure de teneur en eau supérieure au PSF permet d'indiquer la présence d'eau libre dans le bois.

Teneur en eau d'équilibre

La teneur en eau du bois en contact avec l'air humide tend à s'équilibrer avec les conditions ambiantes (Skaar, 1988). La teneur en eau d'équilibre, X_{eq} , est fonction de l'humidité relative et de la température de l'environnement ambiant. Tabulée sous forme d'abaques appelés isothermes de sorption (Figure 1-30).

État du liquide dans le bois et transfert de liquide à travers la douelle

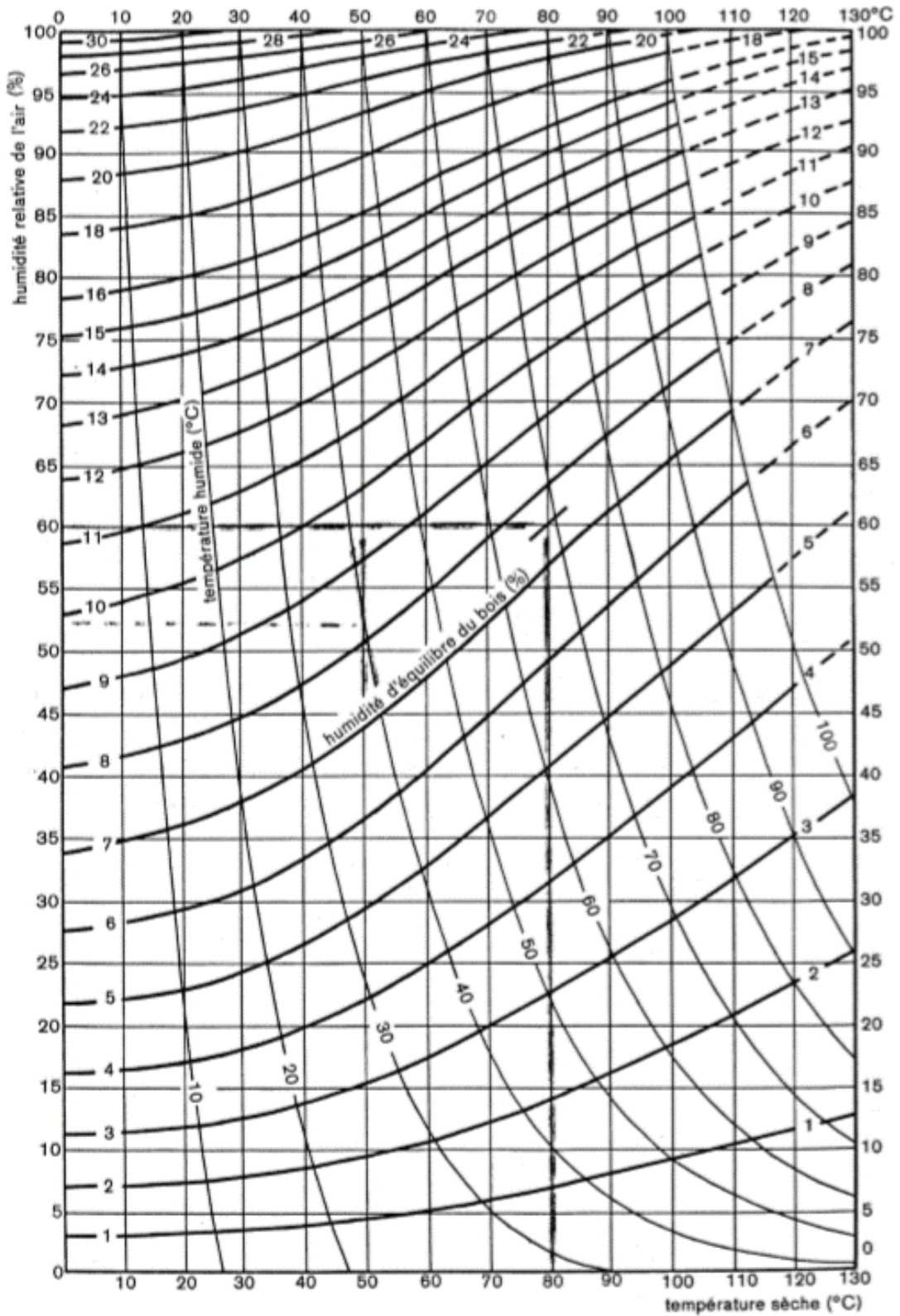


Figure 1-30: Isothermes de sorption du bois (d'après Keylwerth, 1969, repris de Perré, 1993).

Chap.1. Revue de littérature

Plusieurs relations entre $X_{\text{éq}}$ et les conditions ambiantes ont été déduites de ces isothermes de sorption (Perré and Turner, 1999; Simpson and TenWolde, 1999). La formulation retenue dans ces travaux pour calculer la teneur en eau d'équilibre du bois $X_{\text{éq}}$ en fonction des conditions ambiantes est l'Equation (1-5) ci-dessous (Simpson and TenWolde, 1999). Cette relation a l'avantage d'être valable pour toutes les essences de bois, feuillus et résineux :

$$X_{\text{éq}} = \frac{1800}{W} \left[\frac{KHR}{1 - KHR} + \frac{K_1KHR + 2K_1K_2K^2HR^2}{1 + K_1KHR + K_1K_2K^2HR^2} \right] \quad (1-5)$$

Avec HR l'humidité relative, et W , K , K_1 , et K_2 les constantes suivantes pour une température T en °C (Equations 1-6) :

$$\begin{cases} W = 349 + 1.29T + 0.0135T^2 \\ K = 0.805 + 0.000736T - 0.00000273T^2 \\ K_1 = 6.27 - 0.00938T - 0.000303T^2 \\ K_2 = 1.91 - 0.0407T - 0.000293T^2 \end{cases} \quad (1-6)$$

3.1.1.3 Méthodes de mesure de teneur en eau du bois

La teneur en eau du bois impacte de nombreuses propriétés du bois telles que sa rigidité ou sa perméabilité (V Glass and L Zelinka, 2010). Différentes méthodes existent aujourd'hui pour la déterminer.

Description générale des méthodes de mesure

La méthode de la pesée

La masse humide de l'échantillon m_h est mesurée puis l'échantillon est placé dans un four à 103 °C. L'échantillon est considéré anhydre quand l'évolution de sa masse entre deux pesées successives de 4h n'excède pas 0,5 % de sa masse (norme NF B51-004). Une fois que l'échantillon est anhydre, on relève sa masse m_0 . La teneur en eau de l'échantillon se calcule à partir de l'Equation (1-3).

Cette méthode peut être appliquée pour déterminer la teneur en eau en fonction de l'épaisseur d'un même échantillon après que celui-ci ait été débité. De fines lamelles de bois sont usinées au préalable, et la mesure se réalise sur chaque lamelle. Cette méthode permet par exemple de mesurer la profondeur d'imprégnation de l'eau mais a l'inconvénient d'être destructive (Nevares *et al.*, 2016). Par ailleurs, l'usinage du bois entraîne un séchage de matériau par l'augmentation de la température.

Les méthodes non destructives

Ces méthodes non destructives sont diverses et nombreuses. Le Tableau 1-3 regroupe une partie de ces différentes méthodes, avec indiqué pour chacune d'elles la propriété du bois qui est mesurée.

État du liquide dans le bois et transfert de liquide à travers la douelle

Tableau 1-3: Les méthodes non destructives de mesure de teneur en eau du bois. Repris de (Bucur, 2003).

Propriété mesurée	Technique	Références
Propriété diélectrique	Électrique	(Kouchade, 2004)
	Résonance Magnétique Nucléaire	(Almeida <i>et al.</i> , 2007; Zhou <i>et al.</i> , 2018)
	Infrarouge	(Tsuchikawa <i>et al.</i> , 2003)
	Microwave	(James <i>et al.</i> , 1985; Hansson <i>et al.</i> , 2005)
Propriété thermique	Infrarouge	(Cielo <i>et al.</i> , 1988)
Absorption rayonnement ionisant	Rayons X	(Perré and Thiercelin, 2004; Baettig <i>et al.</i> , 2006)
	Rayons Gamma	(Sharma <i>et al.</i> , 2017)
Propriétés élastiques	Ultrasons	(Simpson, 1998; Calegari <i>et al.</i> , 2011)

Chacune de ces méthodes possèdent ses avantages et inconvénients. Par exemple, la méthode électrique est simple à mettre en œuvre et délivre une précision de mesure acceptable en dessous du PSF. Cependant, au-delà de ce point, la précision de mesure diminue considérablement. La méthode de mesure par RMN a elle l'inconvénient d'être très chère et limitée à une application en laboratoire, mais est tout de même très prisée par sa haute précision. Une autre méthode de laboratoire très précise repose sur l'imagerie par rayons X. Cette méthode permet d'obtenir des profils de teneur en eau au sein de l'échantillon après calibration du dispositif (Bouali *et al.*, 2012). Cette méthode est adaptée à nos besoins de mesures, et le laboratoire dispose d'un système d'imagerie à rayons X. Nous avons ainsi utilisé cette technique de mesure pour ces travaux. Cette méthode sera donc détaillée ci-après.

Description détaillée de l'imagerie à rayons X

Principe de mesure

La détermination de teneur en eau par imagerie à rayons X repose sur le principe de la transmittance, en mesurant l'atténuation de l'intensité d'un faisceau de rayons traversant le bois. Cette atténuation dépend de la nature et de la densité des espèces chimiques traversées.

Production des rayons X

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques constituées de photons qui transportent une énergie photonique E , proportionnelle à la fréquence de l'onde ν (Equation 1-7):

$$E = \nu \cdot h \quad (1-7)$$

avec h , la constante de Planck.

L'énergie photonique des rayons X va de quelques centaines d'électronvolts à 1 MeV (1 eV, ou électronvolt est égal à $1,602 \cdot 10^{-19}$ Joules), soit une longueur d'onde qui varie de 10^{-12} à 10^{-9} m (Als-Nielsen and McMorrow, 2011).

Chap.1. Revue de littérature

La production des rayons X est couramment réalisée dans des tubes à rayons X dans lesquels un vide est créé. Des électrons sont émis par un filament chauffé (la cathode), le plus souvent en tungstène, qui est parcouru par un courant électrique. Ces électrons sont accélérés par une différence de potentiel élevée et sont dirigés vers une cible (l'anode). Ils entrent alors en collision avec la cible et la forte décélération des électrons produit des photons ainsi que de la chaleur. Le principe est illustré sur la Figure 1-31.

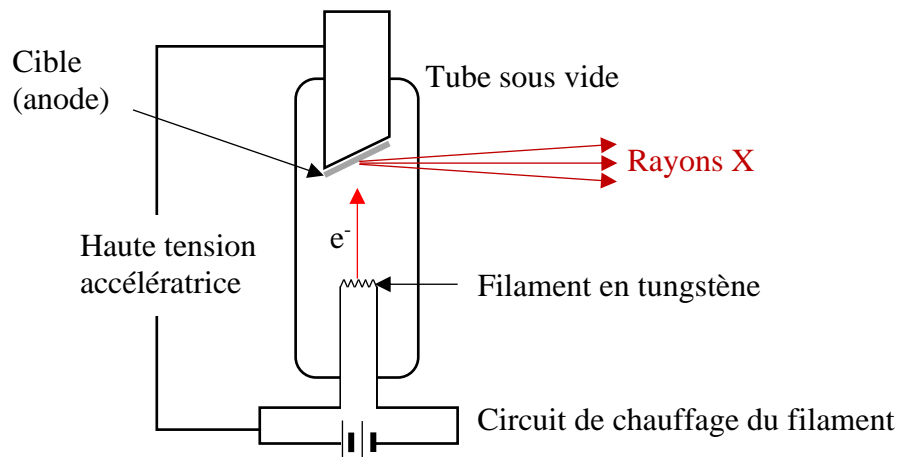


Figure 1-31: Schéma de principe tube à rayon X. D'après (Simand-Vernin, 2007).

Deux paramètres peuvent être ajustés lors de la production des rayons X. La différence de potentiel entre l'anode et la cathode, ce qui affecte la dureté du faisceau, et l'intensité de courant qui passe dans le filament ce qui impacte l'intensité du faisceau. La possibilité de régler ces paramètres est un avantage, mais entraîne en revanche une émission d'un faisceau polychromatique : les photons présentent différentes énergies photoniques. Or, l'interaction des photons avec la matière dépend en partie de cette énergie photonique.

Interaction des rayons X avec la matière

Si l'on considère un échantillon soumis à un faisceau d'intensité I_0 . Les photons incidents interagissent avec la matière par différents mécanismes : diffusion Thomson, diffusion Compton et fluorescence (Als-Nielsen and McMorro, 2011). Le faisceau incident est atténué par la matière, seule une partie du faisceau est transmise.

Dans le cas d'un faisceau monochromatique, l'intensité du faisceau transmis I par l'échantillon, est reliée à l'intensité du faisceau incident I_0 par la relation suivante :

$$I = I_0 \cdot \exp^{-\mu x} \quad (1-8)$$

Avec μ le coefficient d'atténuation, et x l'épaisseur de l'échantillon.

Le coefficient d'atténuation μ dépend de l'énergie des photons incidents et de la nature de l'échantillon. Il dépend en particulier du numéro atomique Z de chaque constituant mais pas des liaisons chimiques entre les constituants du matériau.

Dans le cas d'un faisceau polychromatique, la distribution spectrale $I_0(\lambda)$ émise doit être prise en compte. L'Equation (1-8) devient alors :

$$I = I_0 \cdot \frac{\int_0^\infty I_0(\lambda) \exp^{-\mu(\lambda)x} d\lambda}{\int_0^\infty I_0(\lambda) d\lambda} \quad (1-9)$$

Détection des rayons X

Les images sont acquises au moyen d'une caméra CCD. Cependant, ce type de capteur ne permet généralement pas de convertir directement les rayons X en signal électrique. Un scintillateur est placé en amont du capteur afin de convertir le rayonnement X en rayonnement visible. La caméra CCD enregistre donc le signal optique émis par le scintillateur. L'intensité de ce signal est assez faible. Ainsi, l'enregistrement doit être maintenu pendant une durée permettant l'intégration d'une information suffisante pour limiter le bruit. Afin de limiter le bruit de lecture et le courant d'obscurité, le capteur est refroidi jusqu'à -35 °C par effet Peltier.

Détermination de la teneur en eau

Dans le cas d'un faisceau polychromatique, la teneur en eau sur une zone de l'image peut être déterminée à partir de l'équation suivante (Bouali *et al.*, 2012):

$$\ln \frac{I}{I_0} = A\rho^* + B \left[1 - \exp\left(-\frac{\rho^*}{\lambda}\right) \right] \quad (1-10)$$

Avec A , B et λ des constantes et ρ^* la densité équivalente considérant le bois et l'eau, $\rho^* = (\alpha + X) \cdot \rho_s$, avec ρ_s la densité apparente surfacique du bois, X la teneur en eau et α un facteur de conversion de l'atténuation du bois en eau équivalente.

Afin de déterminer la teneur en eau du bois à des temps différents, les mêmes zones du bois doivent être comparées entre elles. Pour cela, les images doivent être nettes et présenter un grand contraste. Les sources de perturbation sont alors à connaître pour apporter les corrections nécessaires.

Facteurs impactant la qualité d'image et de l'analyse

Plusieurs sources de défauts sont à considérer afin d'obtenir une image finale de bonne qualité.

Emplacement de l'échantillon entre la source et le détecteur

Les relations (1-8) et (1-9) sont vérifiées pour l'ensemble de la surface de l'échantillon dès lors que l'épaisseur traversée localement est constante. Or, cette épaisseur traversée dépend non seulement de l'épaisseur physique de l'échantillon mais aussi de l'angle d'incidence des rayons. Il convient donc de s'assurer que les faces de l'échantillon sont deux à deux parallèles et que les rayons sont autant que possible parallèles. Or le faisceau d'émission des rayons X est conique.

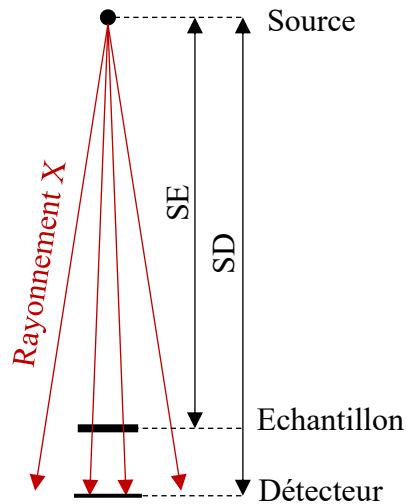


Figure 1-32: Schéma vue du haut d'un système d'imagerie à rayons X.

Afin d'avoir la conicité du faisceau la plus faible possible, il est possible de minimiser la distance entre l'échantillon et le capteur CCD par rapport à la distance entre la source et le capteur CCD. En revanche, la résolution pixel (en μm) est dans ce cas plus élevée.

$$\text{résolution pixel} = \frac{\text{résolution détecteur}}{G} \quad (1-11)$$

avec G le grossissement :

$$G = \frac{SD}{SE} \quad (1-12)$$

avec SD la distance source-détecteur et SE la distance source-échantillon (Figure 1-32).

À ces défauts apportés par la géométrie du dispositif expérimental s'ajoutent des défauts provenant du matériel utilisé.

Dark field

Ce terme regroupe le courant d'obscurité du détecteur (proportionnel au temps d'exposition) et l'offset de la caméra qui peut être non nul (ne dépend pas du temps d'exposition). Ce bruit, aussi connu sous le nom de « Black Noise » peut être corrigé à l'image en enregistrant son intensité I_{BN} qui s'obtient sans émission de rayons X (Van Nieuwenhove *et al.*, 2015). Le temps d'exposition pour la mesure de I_{BN} doit être égal à celui de prise d'image avec l'échantillon (I).

Flat field

Cette erreur comprend la non-uniformité spatiale de plusieurs paramètres. Celles du faisceau X polychromatique, de la sensibilité des pixels du CCD ainsi que de la réponse du scintillateur (Van Nieuwenhove *et al.*, 2015).

Cette erreur se corrige en enregistrant l'intensité I_0 du faisceau incident, sans échantillon placé entre la source et le détecteur durant le même temps d'exposition que I et I_{BN} (Figure 1-33).

Ainsi, pour chaque pixel (x,y) la transmittance du faisceau se calcule de la façon suivante :

$$T(x, y) = \frac{I(x, y) - I_{BN}(x, y)}{I_0(x, y) - I_{BN}(x, y)} \quad (1-13)$$

La transmittance T est comprise entre 0 (absorption totale) et 1 (absorption nulle).

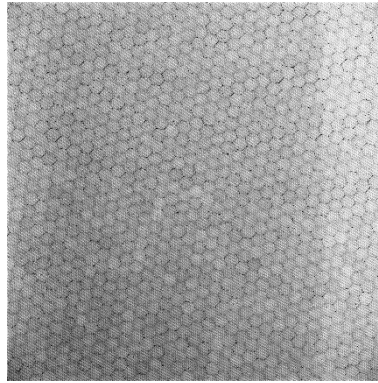


Figure 1-33: Enregistrement du Flat field qui rend compte de la non uniformité spatiale du faisceau X, de la réponse du CCD et du scintillateur (le contraste sur cette image a été augmenté afin de mieux apprécier la non uniformité).

Bruit environnant

Une autre source de bruit peut diminuer la qualité de l'image. Des parasites extérieurs au dispositif, tels que les rayons cosmiques, peuvent venir frapper le détecteur, et générer ainsi un défaut sur un ou plusieurs pixels de l'image finale. Pour répondre à ces problèmes localisés dans l'espace et le temps, plusieurs images à la suite peuvent être enregistrées et un filtre médian est appliqué sur chaque pixel (x,y) de ces images.

3.1.1.4 Déformations du bois

L'usage de l'imagerie par rayons X pour la détermination du champ de teneur en eau impose d'être en capacité de suivre l'évolution locale de la transmittance. Or, le bois est connu pour se déformer en fonction de sa teneur en eau.

Dans le domaine hygroscopique, la quantité de d'eau liée aux parois cellulaires du bois varie en fonction des conditions ambiantes. L'encombrement stérique ainsi que l'organisation des chaînes de molécules du bois évoluent et modifie la largeur des microfibrilles de cellulose. Le bois subit ainsi des déformations. Lors d'une augmentation de la teneur en eau dans le domaine hygroscopique, le bois subit un gonflement et, au contraire, il subit un retrait lors d'une diminution de sa quantité d'eau liée (Stamm, 1935). Le gonflement est défini par rapport à l'état anhydre (Equation 1-14).

$$\varepsilon = \frac{L - L_a}{L_a} \cdot 100 \quad (1-14)$$

Où ε est le retrait ou le gonflement en % et L_a la longueur mesurée à l'état anhydre.

Dans le domaine hygroscopique, le gonflement est une fonction linéaire de la teneur en eau :

$$\varepsilon = \alpha \cdot \frac{X}{100} \quad (1-15)$$

avec α le coefficient de gonflement total en % et X la teneur en eau en %.

$$\alpha = \frac{L_s - L_a}{L_a \cdot \frac{X_{psf}}{100}} \cdot 100 \quad (1-16)$$

avec L_s la longueur mesurée au PSF.

Au-delà du PSF, le bois ne subit plus de déformations (Figure 1-34).

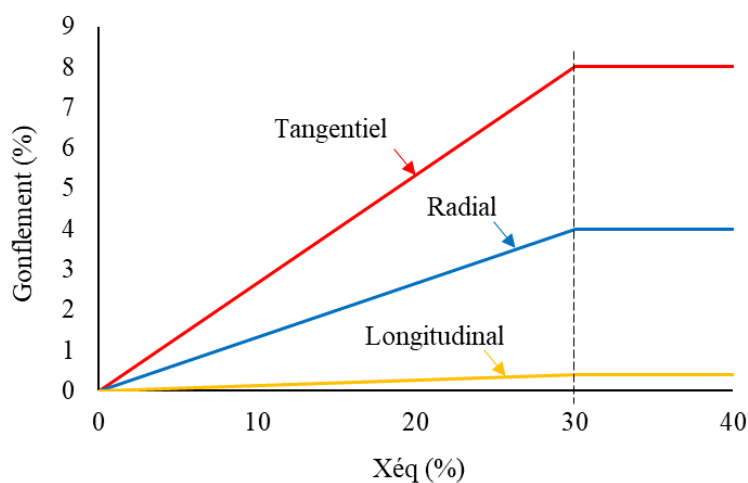


Figure 1-34: Gonflement du bois en fonction de l'augmentation de sa teneur en eau, pour ses trois directions d'anisotropie (Guitard, 1987).

Les déformations sont anisotropes suivant les trois directions de référence du bois. Les déformations dans la direction longitudinale sont très faibles par rapport aux déformations dans les directions transversales. Et les déformations dans la direction radiale sont plus faibles que dans la direction tangentielle. On estime ainsi $\varepsilon_r \approx 20 \cdot \varepsilon_l$ et $\varepsilon_t \approx 2 \cdot \varepsilon_r$. De l'état anhydre au point de saturation des fibres avec de l'eau, les déformations du bois de chêne sont de l'ordre de 0.4 % dans la direction longitudinale, de 4,0 à 4,6 % dans la direction radiale, et de 7,8 à 10 % dans la direction tangentielle (Schniewind, 1959). Cette anisotropie s'explique par les éléments anatomiques du bois (Peck, 1957; Botosso, 1997; Elaieb *et al.*, 2019) :

Angle des microfibrilles

La faible déformation longitudinale se justifie par la composition de la paroi cellulaire. La couche S_2 de la paroi est la plus épaisse et représente plus de 60 % de la paroi. C'est donc la couche S_2 qui influence le plus les déformations du bois. L'angle des microfibrilles de cette couche est faible par rapport à l'axe longitudinal de l'arbre. Or les liaisons hydrogène se trouvent en majorité à l'intérieur ou entre les microfibrilles. Cela entraîne un fort changement dimensionnel dans la section transversale de la paroi cellulaire. La dimension dans la direction longitudinale est ainsi très peu impactée (Stamm, 1935).

Rayons ligneux

Lindsay and Chalk en 1954 ont remarqué que la déformation du bois était plus importante sans rayons ligneux. Les rayons du bois de chêne sont ainsi en partie responsables de la différence de gonflement observée entre la direction radiale et la direction tangentielle (Skaar, 1988).

Composition chimique des parois cellulaires

La lignine existe sous différentes formes dans la lamelle moyenne ainsi que dans les couches de la paroi cellulaire. De par son caractère hydrophobe, elle est considérée comme l'un des facteurs explicatifs du comportement d'anisotropie du bois. D'après les travaux de Bosshard (1956), la teneur en lignine est supérieure dans la paroi radiale que dans la paroi tangentielle de la lamelle moyenne. Ceci contribuerait à la déformation plus importante dans la direction tangentielle.

Interaction entre le bois initial et le bois final

Une autre théorie qui expliquerait l'anisotropie du bois concerne la disposition en parallèle du bois initial et du bois final dans un cerne annuel (Mörath, 1932; Ritter and Mitchell, 1952). Les parois cellulaires du bois initial sont plus minces que celles du bois final ce qui implique une déformation et une résistance plus faibles de ces cellules (Badel and Perré, 2007). Ainsi, dans la direction tangentielle, le bois initial ne résiste pas aux déformations du bois final. Alors que dans la direction radiale, ces deux zones se présentent en alternance, le bois initial est ainsi libre de se déformer (Derome *et al.*, 2011)

D'autres facteurs interviennent dans le changement dimensionnel du bois, notamment, la nature du liquide. Plusieurs auteurs ont présenté la corrélation négative entre la taille des molécules de liquide et le gonflement total (Stamm, 1935; Stamm and Tarkow, 1950; Ishimaru and Sakai, 1988; Mantanis *et al.*, 1994). Ce phénomène s'explique par la difficulté qu'ont les molécules à pénétrer dans la paroi cellulaire lorsque leur encombrement stérique augmente (Nayer and Hossfeld, 1949). De plus, la polarité des molécules de liquide affecte aussi les liaisons qui peuvent être engendrées (Prusov *et al.*, 2014). Dans le cas des vins et spiritueux, nous sommes en présence de liquide mixte eau - éthanol.

3.1.1.5 Effet de l'éthanol

L'éthanol ne réagit pas de la même manière que l'eau avec le bois. Les isothermes de sorption de l'eau pure, de l'éthanol pur et de mélanges eau/éthanol à 21 %, 44 % et 70 % d'éthanol (fraction massique : éthanol / (eau + éthanol)) ont été mesurés par Bossu *et al.*, (2018) sur des échantillons de placages de peuplier. Ces isothermes sont représentés sur la Figure 1-35.

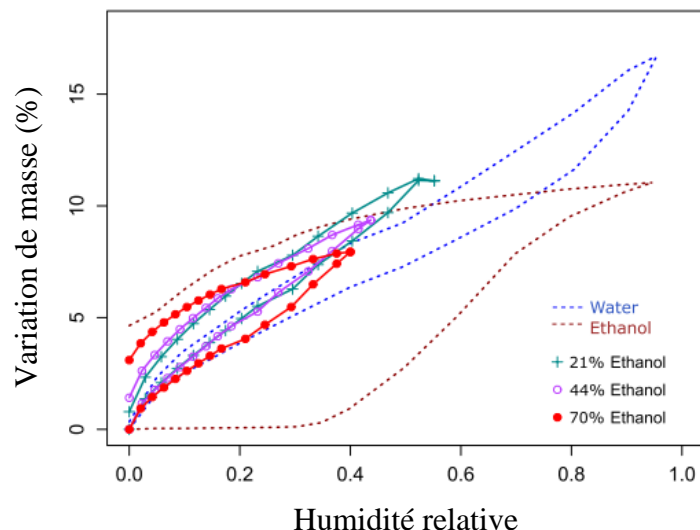


Figure 1-35: Isothermes de sorption d'échantillons de placage de peuplier pour différents solvants (Bossu *et al.*, 2018).

Nous pouvons tout d'abord remarquer que la prise de masse de l'échantillon en contact avec l'eau pure est rapide dès l'augmentation de l'humidité relative. À HR = 0.95, la teneur en eau de l'échantillon atteint les 17 %. Puis le phénomène de désorption est réversible, la masse de l'échantillon revient à sa masse initiale.

Pour l'éthanol, l'isotherme diffère sur plusieurs points. D'une part, lors de l'augmentation de la pression relative, il n'y a pas de prise de masse de l'échantillon tant que HR est inférieur à 0.3. Ensuite, pour HR = 0.95, la prise de masse de l'échantillon est plus faible que pour l'eau et atteint les 11 %. Pour finir, la désorption est irréversible, la masse de l'échantillon n'est pas revenue à son état initial, mais a augmenté de 4.6 %. De l'éthanol est resté adsorbé dans le bois après désorption. Ceci suggère fortement une chimisorption de l'éthanol. Ce phénomène a aussi été étudié par Lequin *et al.*, (2013) qui ont mesuré l'isotherme de sorption de l'éthanol pour le liège. Ils ont en plus mesuré l'isotherme de sorption pour quelques constituants du liège, en particulier la cellulose et la lignine. Il s'avère que l'isotherme de sorption de l'éthanol pour la lignine est réversible tandis que pour la cellulose il est irréversible. Il se peut alors que la cellulose soit responsable de la chimisorption de l'éthanol dans le liège.

Enfin, les isothermes de sorption des mélanges eau/éthanol augmentent très rapidement lors de l'augmentation de HR. La prise de masse au début de la sorption est plus rapide qu'avec l'eau. Ainsi, la présence de l'eau déclencherait la sorption de l'éthanol (Bossu *et al.*, 2018). Par ailleurs, nous retrouvons l'irréversibilité lors de la désorption qui augmente avec l'augmentation de la fraction massique d'éthanol.

L'adsorption de l'eau et de l'éthanol entraînent deux comportements différents sur les parois cellulaires du bois. Les cellules immergées dans de l'eau ont une paroi secondaire épaisse. Alors que les cellules immergées dans de l'éthanol pur ont des parois minces et plusieurs séparations entre les parois cellulaires se développent (Figure 1-36 et Figure 1-37). En particulier entre la lamelle moyenne et la paroi primaire (séparation 1 Figure 1-36) et entre les couches de la paroi secondaire (séparation 2 Figure 1-36).

État du liquide dans le bois et transfert de liquide à travers la douelle

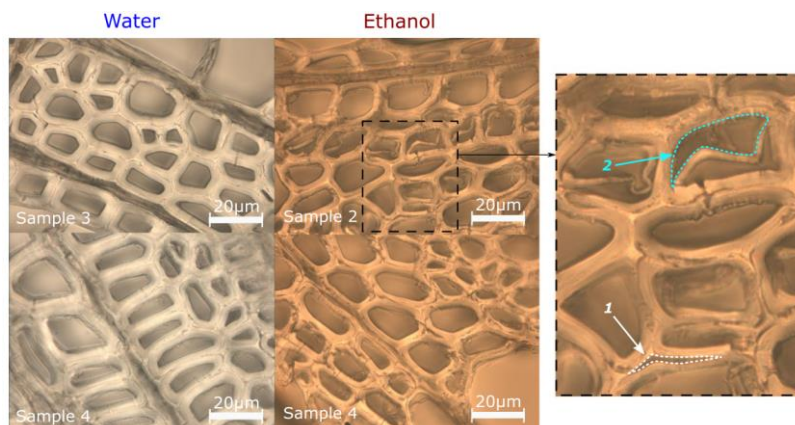


Figure 1-36: Micrographie de la paroi cellulaire de peuplier après immersion dans de l'eau ou de l'éthanol à 40 °C (Bossu *et al.*, 2018).

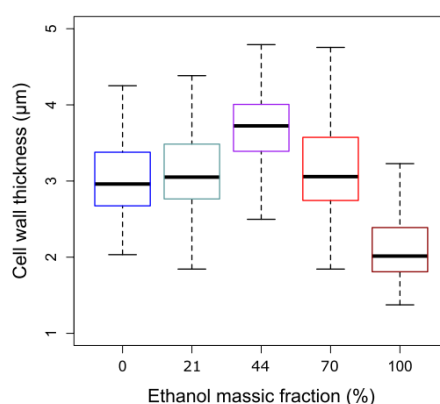


Figure 1-37: Effet de la fraction massique de l'éthanol sur l'épaisseur de la paroi cellulaire du peuplier. L'immersion des échantillons s'est effectuée à 40 °C (Bossu *et al.*, 2018).

L'éthanol réagit de préférence avec la lignine (Lequin *et al.*, 2013). La lamelle moyenne est majoritairement composée de ce composé. Elle est ainsi modifiée par l'éthanol, ce qui expliquerait les séparations entre les parois observées. De même, dans la paroi secondaire, la couche possédant le plus de lignine est la couche S₁ ce qui entraîne sa séparation avec la couche S₂.

Dans le cas d'un mélange eau-éthanol, le gonflement du bois suit un comportement assez singulier (Figure 1-37). La déformation du bois s'effectue par le réarrangement cellulaire des molécules du bois avec l'eau et par la décohésion des couches avec l'éthanol. Le couplage des deux phénomènes entraîne un gonflement supérieur du bois que celui obtenu avec les solvants purs (Meier *et al.*, 2006, 2014; Bossu *et al.*, 2018). Au-delà d'une fraction massique d'éthanol de 60 %, la fraction de molécules d'eau libres se réduit, en raison des liaisons qui se créent dans le mélange entre l'eau et l'éthanol. Ainsi, le gonflement du bois diminue (Prusov *et al.*, 2014).

Le bois de chêne est ainsi un matériau perméable et hygroscopique. En contact avec les vins et spiritueux, plusieurs mécanismes de transferts adviennent au sein du bois pour tendre vers un état d'équilibre.

3.1.2 Les mécanismes de transfert de matière

Les transferts de matière sont générés par différentes forces motrices (gradient de concentration ou de pression) et implique différentes propriétés du bois (diffusivité et perméabilité respectivement).

3.1.2.1 Diffusion des molécules liées et de la vapeur

Lois de la diffusion

La diffusion fait référence à un flux de molécules qui se crée sous l'effet d'un gradient de concentration. À partir du mouvement aléatoire des molécules, une migration a lieu d'une zone de forte concentration vers une zone de plus faible concentration.

Le flux massique généré dépend du gradient de concentration et d'une constante qui est intrinsèque au matériau. Une relation empirique déterminée par Fick et connue sous le nom de première loi de Fick. Selon son expression simplifiée, elle définit le flux massique dans un système isobare et isotherme (Crank, 1975) comme suit :

$$J = -D \cdot \nabla c \quad (1-17)$$

Avec J le flux massique ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), D le coefficient de diffusion intrinsèque au matériau ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) et ∇c le gradient de concentration ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{m}^{-1}$). Selon la valeur du coefficient de diffusion, un matériau réagit plus ou moins rapidement à un changement de conditions externes.

Un bilan de matière, connu sous seconde loi de Fick est utilisé pour résoudre des problèmes en régime transitoire. Dans un cas unidirectionnel, cette équation-bilan est la suivante :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1-18)$$

Avec, t le temps (s), x la distance (m) et c la concentration ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$).

À travers une douelle en chêne, le mouvement de l'eau et de l'éthanol sous l'effet d'un gradient de concentration s'effectue de deux manières.

Le mouvement de l'eau et de l'éthanol dans le bois gouverné par la diffusion

Il existe une diffusion de la vapeur, d'eau et d'éthanol, qui se réalise dans les lumens, et les punctuations ouvertes. Ainsi qu'une diffusion de l'eau liée et de l'éthanol lié qui se réalise dans les parois cellulaires du bois. Les molécules d'eau et d'éthanol peuvent diffuser alternativement sous forme liée et vapeur, par adsorption et désorption au niveau de la paroi (Figure 1-38).

État du liquide dans le bois et transfert de liquide à travers la douelle

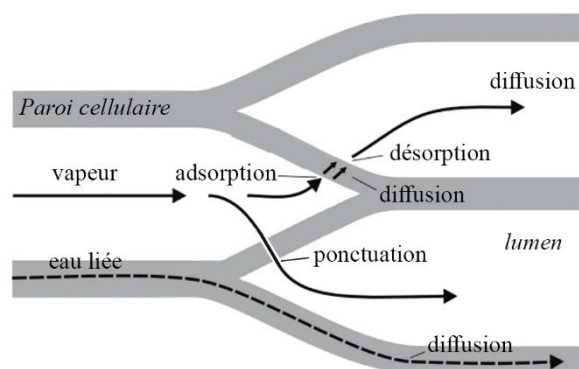


Figure 1-38: Diffusion de l'eau liée et de la vapeur d'eau dans le bois. D'après (Krabbenhoft *et al.*, 2004).

La diffusion dans les parois cellulaires est complexe car elle dépend de plusieurs paramètres liés tels que le volume libre dans les polymères qui composent les parois, le mouvement de ces polymères, la dimension des molécules qui diffusent ainsi que la solubilité de ces molécules avec les polymères (E. Jakes *et al.*, 2019).

L'aptitude du bois à être plus ou moins diffusif peut être caractérisée à partir de l'identification du coefficient de diffusion D intrinsèque à l'échantillon (Equations 1-17 et 1-18).

Identification du coefficient de diffusion

Plusieurs méthodes expérimentales et numériques sont employées aujourd'hui pour déterminer D . Elles reposent très largement sur l'étude de la diffusion en configuration unidirectionnelle. En régime permanent, la méthode de la coupelle peut être utilisée. Cette méthode consiste à placer l'échantillon test sur un récipient contenant une solution saline saturée, afin d'imposer une humidité relative au niveau de la face inférieure de l'échantillon. L'étanchéité est assurée entre les bords de l'échantillon et le récipient (Zohoun, 1998). L'ensemble est placé dans une enceinte dont l'air, en contact avec la face supérieure de l'échantillon, est régulé en humidité relative et en température. Ainsi, les conditions de pression de vapeur en face avant et face arrière de l'échantillon sont connues et constantes. En fonction de ces conditions, l'ensemble constitué par le récipient et l'échantillon va perdre ou gagner du poids. Le flux massique est la plupart du temps mesuré par gravimétrie. Cette méthode a l'avantage d'être facile à appliquer et à analyser. Elle est ainsi couramment utilisée (Rousset *et al.*, 2004; Tarmian *et al.*, 2012). En revanche, le temps requis pour atteindre le régime permanent peut être très élevé. De plus, il s'est avéré qu'avec des échantillons très perméables, une correction due à la résistance de la lame d'air en face avant et arrière de l'échantillon doit être apportée (Zohoun *et al.*, 2003).

En régime transitoire, d'autres méthodes peuvent être employées. Par exemple, (Agoua *et al.*, 2001) utilisent deux enceintes régulées à la même température mais à des humidités relatives différentes. L'échantillon test, dont les deux faces sont libres à l'air, est transféré d'une première enceinte (dans laquelle il est en équilibre hygrothermique avec l'air humide) à l'autre (dans laquelle il tend vers un nouvel équilibre hygroscopique) par un sas. Ses deux surfaces d'échange sont donc soumises à un brusque échelon d'humidité relative. Des balances disposées dans chacune des enceintes permettent de suivre en permanence la variation de masse de l'échantillon. L'identification de D est réalisée ensuite par méthode inverse. Le suivi de masse

Chap.1. Revue de littérature

est fastidieux et génère une faible quantité de données. Une nouvelle méthode a été développée au sein du laboratoire (Perré *et al.*, 2015) reposant sur l'analyse de la composition de l'air en face arrière de l'échantillon. L'échantillon est placé dans un tube en PVC dans lequel l'étanchéité latérale est assurée. La face avant de l'échantillon est soumise à des conditions en humidité relative et température connues, et l'évolution des conditions en humidité relative et température sont mesurées en face arrière de l'échantillon (Figure 1-39). L'identification de D s'effectue par méthode inverse (Perré and Turner, 1999; Challansonnex *et al.*, 2018). Cette méthode est reprise pour ces travaux de thèse et sera plus amplement détaillée dans le 4^{ème} chapitre de ce manuscrit.

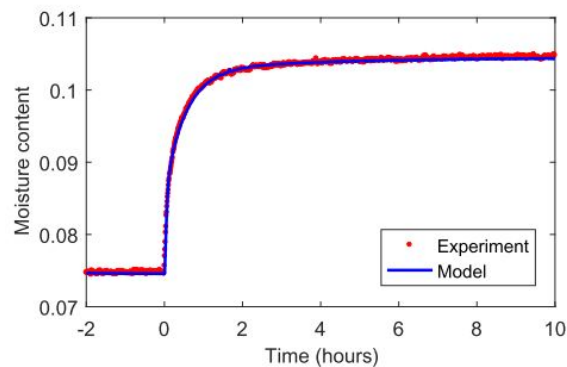


Figure 1-39: Identification du coefficient de diffusion de l'épicéa (Challansonnex, 2019).

D'autres méthodes de détermination du coefficient de diffusion s'appuient sur l'évolution du profil de teneur en eau dans l'échantillon, par résonance magnétique nucléaire (Pel and Brocken, 1996), par radiographie à neutron (Pleinert *et al.*, 1998), ou par tomographie à rayons X (Danvind and Ekevad, 2006). Les deux premières méthodes permettent de déterminer un coefficient de diffusion global tandis que la troisième permet de déterminer une distribution locale du coefficient de diffusion.

Dans la direction tangentielle du bois de chêne français le coefficient de diffusion a été identifié à plusieurs reprises. Dans les travaux de Kouchade (2004), D varie entre $9 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (absorption) et $1.06 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (désorption). Et dans les travaux de Ruiz De Adana *et al.* (2005), D est égal à $1.05 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

3.1.2.2 Migration du liquide

Un autre mécanisme de transfert d'eau ou de mélange eau/éthanol s'effectue sous forme liquide, sous l'effet d'un gradient de pression.

La perméabilité

La perméabilité d'un matériau poreux est son aptitude à se laisser traverser par un fluide (gaz ou liquide) sous l'effet d'un gradient de pression. Pour cela, le matériau doit être poreux, et ses pores doivent être interconnectés. C'est le cas du bois de chêne qui possède des éléments reliés par des ponctuations et des perforations (Figure 1-22). La perméabilité spécifique d'un matériau K (m^2) découle des travaux de Darcy (Darcy, 1856). Elle se calcule à partir de la loi de Darcy :

$$K = \frac{Q \cdot L \cdot \mu}{S \cdot \Delta P} \quad (1-19)$$

Avec Q , le débit volumique ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), L la longueur de l'échantillon dans la direction du flux (m), μ la viscosité du liquide ($\text{Pa} \cdot \text{s}$), S la section perpendiculaire au flux (m^2) et ΔP la différence de pression à travers l'échantillon (Pa).

La perméabilité spécifique est intrinsèque au matériau, et dépend de la morphologie de ses pores.

Pression capillaire

Lors de l'imprégnation du liquide dans le bois, 3 phases coexistent dans le milieu : le liquide, le bois solide et l'air. Les propriétés au niveau de l'interface de ces phases vont avoir un rôle significatif dans la migration.

Tension superficielle

Dans une phase liquide, les molécules exercent entre elles des interactions dans toutes les directions. La résultante de ces forces est nulle. En revanche, les molécules placées au niveau d'une interface liquide/gaz perdent la moitié de leurs molécules voisines. Ceci entraîne une forte interaction entre les molécules de liquide à l'interface. Ce renforcement à la surface est appelé tension superficielle σ . Il se forme à la surface un enchaînement de molécules qui n'ont pas les mêmes propriétés, elles forment une sorte « d'élastique » sous tension. Une différence de pression est ainsi créée de part et d'autre de cette interface, et s'exprime suivant la loi de Laplace :

$$\Delta P = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (1-20)$$

avec, ΔP la différence de pression (Pa), σ la tension superficielle ($\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$), r_1 et r_2 les deux rayons de courbure selon les deux directions principales de la surface (m).

La tension superficielle entre l'eau et l'air dépend de la température T et est la suivante (Perré, 2007) :

$$\sigma = (76,06 - 0,1676 \cdot T) \cdot 10^{-3} \quad (1-21)$$

La température T doit être renseignée en $^{\circ}\text{C}$.

Dans un système composé d'eau, de gaz et de bois, la tension superficielle est définie pour chaque interface : liquide/gaz σ_{lg} , liquide/solide σ_{ls} et solide/gaz σ_{sg} . À l'intersection de ces trois phases, l'équilibre est satisfait à partir d'un angle θ particulier, appelé angle de contact (Figure 1-40).

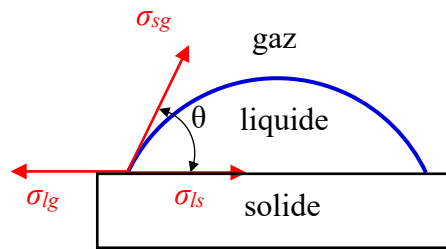


Figure 1-40: Goutte de liquide posée sur une surface solide.

Si $\theta < 90^\circ$ la phase liquide est la phase mouillante (c'est le cas entre l'eau et le bois de chêne non traité) et si $\theta > 90^\circ$ la phase liquide est non mouillante.

Ascension capillaire

Lorsqu'un capillaire de section circulaire est plongé dans un liquide mouillant (Figure 1-41), l'Equation 1-20 donne le résultat suivant :

$$P_0 - P_1 = \frac{2 \cdot \sigma_{lg} \cdot \cos \theta}{r} \quad (1-22)$$

Avec P_0 la pression atmosphérique, P_1 la pression dans le liquide au niveau du ménisque et r le rayon du capillaire.

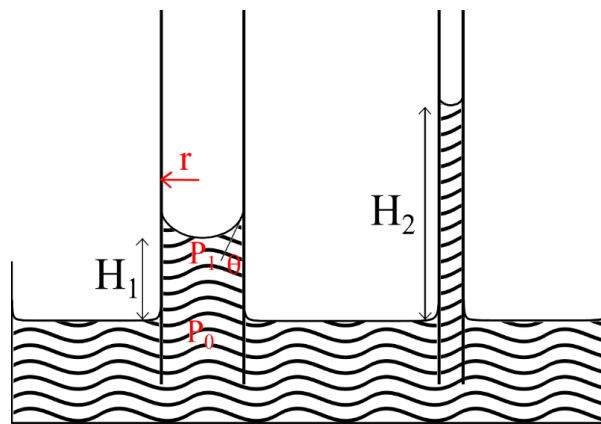


Figure 1-41: Tubes de différents rayons plongés dans un liquide mouillant.

La pression P_1 , située dans la partie convexe, est inférieure à la pression atmosphérique P_0 . C'est pourquoi le liquide monte dans le tube. La hauteur à laquelle le liquide monte est liée à la différence de pression entre P_0 et P_1 , à partir de l'équation fondamentale de la statique des fluides.

$$\Delta H = \frac{\Delta P}{\rho_l \cdot g} = \frac{2 \cdot \sigma_{lg} \cdot \cos \theta}{r \cdot \rho_l \cdot g} \quad (1-23)$$

Avec ΔH la différence de hauteur entre le bas du ménisque et la surface de liquide (m), ρ_l la densité de liquide ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) et g l'accélération de la pesanteur ($\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$).

Ainsi, le liquide monte plus haut dans un capillaire de rayon plus faible.

L'interface air-liquide-solide existe dans le bois de chêne tant que les pores de celui-ci ne sont

pas saturés en liquide. La pression capillaire au niveau de ces ménisques génère un gradient de pression qui provoque une migration de liquide dans le bois (imprégnation). Une multitude de ménisques se retrouve à l'échelle du pore.

Les méthodes de mesure de la perméabilité

La perméabilité du bois peut être mesurée à partir de liquide ou de gaz (Perré, 2007). L'identification de K s'effectue principalement en régime permanent. Deux méthodes peuvent être utilisées (Perré, 2007) :

- Le flux résultant d'un gradient de pression, contrôlé de part et d'autre de l'échantillon, est mesuré.
- Le gradient de pression généré par un flux, contrôlé à travers l'échantillon, est déterminé.

La Figure 1-42 représente le dispositif expérimental utilisé par Mellouki Bendim'Red (2012) afin de déterminer la perméabilité à l'air du chêne de tonnellerie.

Le gradient de pression est imposé de part et d'autre de l'échantillon et le débitmètre permet de mesurer le flux d'air Q qui passe à travers l'échantillon. Ce dispositif a été utilisé aussi dans d'autres travaux (Agoua, 2001). Il doit ainsi être capable de déterminer K sur une grande plage de mesure. En effet, le bois étant un matériau orthotrope, la perméabilité dans ses trois directions de références, est différente (de l'ordre de 10^6 fois plus élevé en longitudinal qu'en transversal pour certains feuillus). À cela s'ajoute la grande hétérogénéité entre l'aubier et le duramen. Dans le cas du chêne, du fait du développement de la thyllose et de dépôts d'extractibles, la perméabilité dans le duramen est plus faible que dans l'aubier (Siau, 1984; Mellouki Bendim'Red, 2012).

Les travaux de Mellouki Bendim'Red (2012) recensent des mesures de perméabilité réalisées dans la direction longitudinale du bois de chêne de l'ordre de 10^{-13} m².

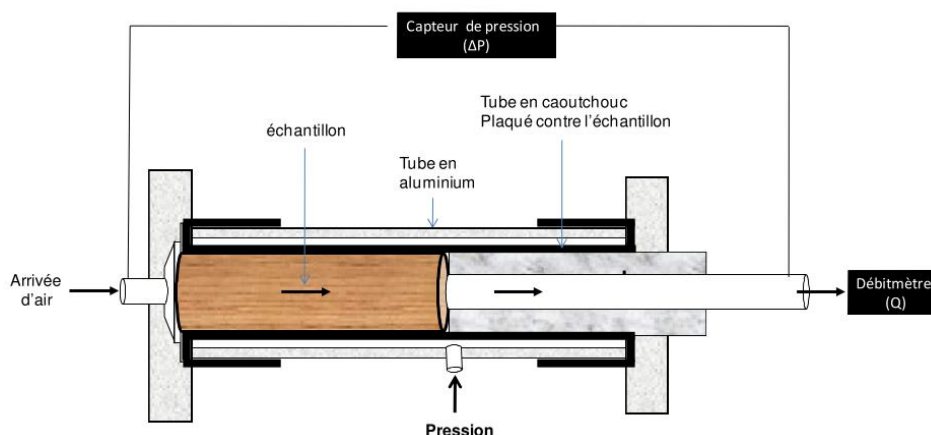


Figure 1-42: Dispositif expérimental utilisé pour la détermination de la perméabilité (Mellouki Bendim'Red, 2012).

3.1.3 Les transferts d'humidité pendant l'élevage des vins et spiritueux.

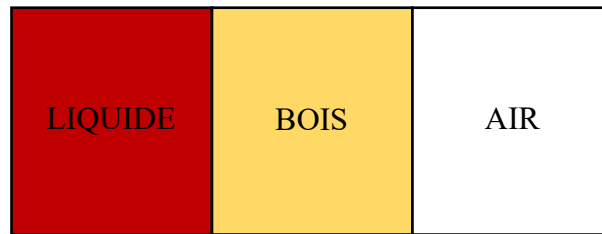
Les phénomènes physiques évoqués, diffusion et migration capillaire, se retrouvent lors de l'élevage d'un vin ou d'un spiritueux en barrique en chêne.

Lors de l'élevage d'un vin ou d'un spiritueux, la barrique en chêne est placée dans un chai pendant de nombreux mois. Le chai est un endroit assez humide et frais. Suivant les vignobles, les conditions du chai peuvent être régulées ou non.

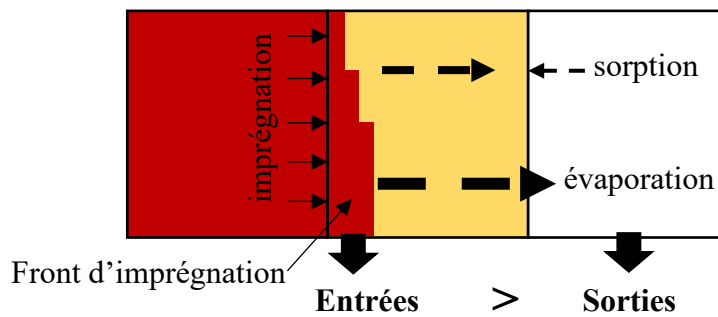
Ainsi, après entonnage des barriques, un gradient de pression partielle de vapeur d'eau et d'éthanol est créé de part et d'autre de la douelle. En effet, les pressions partielles d'eau et d'éthanol atteignent les pressions de vapeur saturantes à l'intérieur de la barrique tandis que cette saturation n'est pas atteinte dans l'air ambiant. On assiste alors à une diffusion des molécules d'eau et d'éthanol de l'intérieur de la barrique vers le chai. Simultanément, du vin s'imprègne dans le bois, en raison de la pression capillaire. Au vu de la méthode de fabrication de la barrique, ces transferts se déroulent principalement dans la direction tangentielle du bois. Ces deux mécanismes entraînent une perte de liquide pendant l'élevage sous bois. Cette perte de liquide est appelée « consume » par les vignerons et les tonneliers, et est aussi connue sous le nom de « part des anges ». En 1976, Ribéreau-Gayon *et al.*, ont estimé une perte de liquide variant de 1 à 9 % par barrique de 225 L par an. Cette perte a un réel impact économique, mais engendre aussi d'autres phénomènes que nous détaillerons par la suite.

Les travaux de Feuillat (1996), Canas and Sousa (2002) et de Acuña *et al.*, (2014) ont permis de détailler les différentes phases de transfert d'humidité lors de l'élevage en barrique. Les travaux de Feuillat ont été effectués sur des échantillons de douelle en forme de disque, placés dans un support assurant une étanchéité latérale, et permettant de placer une des deux faces de l'échantillon en contact avec du liquide et l'autre face avec l'air ambiant. Bien entendu, l'échantillon est positionné de façon à avoir un transfert dans la direction tangentielle du bois, comme dans la barrique. La prise régulière de mesures (pesée et volume de liquide restant) ont permis de suivre l'imprégnation au cours du temps. Les cinétiques de transfert ont été établies sur des échantillons de 9 mm et 25 mm d'épaisseur et avec un vin rouge (Figure 1-44). Il s'avère que le transfert s'effectue en plusieurs phases (Figure 1-43).

État initial



Régime transitoire



Régime permanent

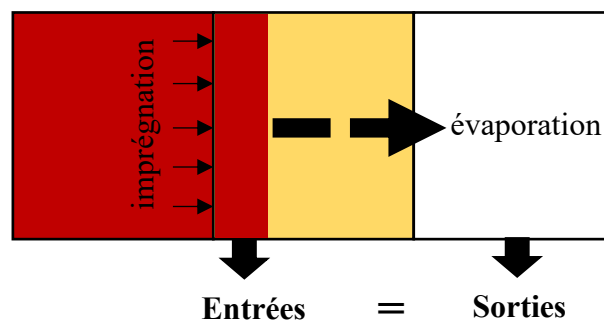


Figure 1-43: Dynamique des transferts de liquide dans la barrique. Repris de Feuillat (1996).

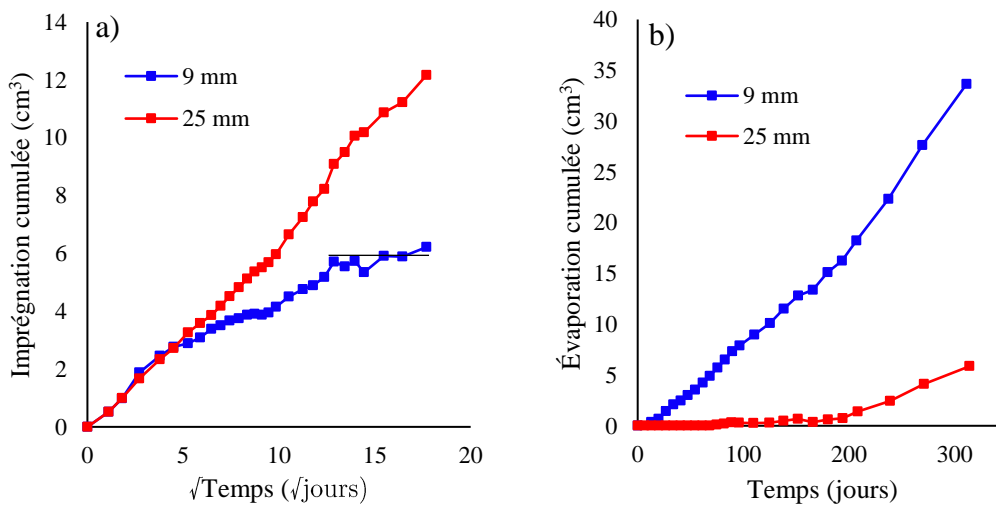


Figure 1-44: a) Imprégnation en fonction de la racine carrée du temps pour des disques de 9 mm et 25 mm d'épaisseur. b) Cinétique d'évaporation pour des échantillons de 9 et 25 mm d'épaisseur. Repris de Feuillat, (1996).

Chap.1. Revue de littérature

L'entonnage de la boisson dans la barrique correspond à l'état initial (Figure 1-43). À cet instant, le système est un ensemble de trois compartiments, liquide, bois sec à l'air (teneur en eau 12 %) et air ambiant. Aucun échange ne s'est encore déroulé entre ces trois compartiments. Le transfert débute instantanément après contact avec le bois (Stamm, 1973). Débute ainsi le régime transitoire (Figure 1-43). Le transfert d'humidité s'effectue par les deux mécanismes évoqués précédemment, diffusion et imprégnation capillaire. Durant cette phase, un front d'imprégnation progresse dans le bois à partir de la face interne de la barrique. Le gradient de teneur en eau migre dans le bois, et n'a pas encore eu le temps d'atteindre la face externe. L'évaporation est donc très faible durant cette phase (Figure 1-44b). Les analyses de la diminution du volume de liquide ont permis d'établir une relation linéaire entre la quantité de liquide imprégné et la racine carrée du temps en début d'imprégnation (Figure 1-44a). Au bout de 40 jours, la cinétique d'imprégnation montre un ralentissement pour une épaisseur de 9 mm, alors que les échantillons d'épaisseur 25 mm ne montrent pas de signe de ralentissement au bout de 300 jours d'expérimentation. Simultanément, une sorption d'eau s'effectue sur la face externe. La teneur en eau initiale du bois est plus faible que sa teneur en eau d'équilibre dans le chai (conditions en humidité relative plus élevée et température plus faible). Ce phénomène de sorption se traduit par une prise de masse du dispositif au début de l'expérimentation. Ainsi, le « retard à l'évaporation » dépend de deux paramètres : la cinétique de transfert de liquide de la face interne vers la face externe, et la cinétique de sorption de la face externe, pour tendre vers la teneur en eau d'équilibre. Petit à petit, la cinétique d'évaporation augmente (au bout de 24 heures pour une épaisseur de 9 mm et 82 jours pour une épaisseur de 25 mm), et la cinétique d'imprégnation diminue due à la résistance hydraulique. Ainsi, ces deux cinétiques (évaporation et imprégnation) se rejoignent, et le système entre en régime permanent. Les pertes de liquide sont dans ce régime, contrôlées par l'évaporation. Les flux d'entrées (imprégnation) et de sorties (évaporation) sont alors égaux. Le front d'imprégnation a trouvé une position d'équilibre dans l'épaisseur de douelle. Cette position dépend de l'équilibre entre la pression capillaire, la résistance hydraulique, la diffusion de vapeur et de l'eau liée et de l'éthanol et l'évaporation. Ce régime correspond au palier observé pour l'imprégnation cumulée pour l'épaisseur de 9 mm en fin d'expérimentation (Figure 1-44a). La cinétique d'évaporation dépendant des conditions du chai (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1976; Singleton, 1995), le régime permanent n'est ainsi plus établi lors d'un changement des conditions externes.

L'épaisseur a une forte influence sur le transfert d'humidité. Les douelles ont une épaisseur de 22 mm ou de 27 mm suivant le type de barrique. Pour des conditions climatiques équivalentes, les cinétiques de transfert dans une barrique peuvent alors rejoindre les résultats de Feuillat sur ses essais réalisés avec des disques de 25 mm.

D'autres paramètres, intrinsèques au matériau, peuvent avoir un impact sur les transferts d'humidité.

- La porosité totale du bois, est positivement corrélée à la vitesse d'imprégnation (Feuillat, 1996). Plus la porosité du bois augmente, plus celui-ci possède une forte proportion de vaisseaux et une faible proportion de fibres. Ceci rejoint les coefficients de diffusion identifiés par Perré and Turner (2001).

État du liquide dans le bois et transfert de liquide à travers la douelle

- La proportion de thyllles impacte la vitesse d'imprégnation (Feuillat, 1996; del Alamo-Sanza *et al.*, 2017). Les résultats de l'expérimentation de Feuillat ont montré une vitesse d'imprégnation plus rapide pour les échantillons ayant les vaisseaux moins obstrués par les thyllles.
- Des incrustations peuvent aussi se révéler au niveau des ponctuations, ce qui impacte de la même manière l'imprégnation (Ahmed *et al.*, 2011).

Ces corrélations sont plus significatives en début de régime transitoire. Au fur et à mesure de l'imprégnation, la teneur en eau du bois augmente et ceci influe fortement sur la diffusivité de la vapeur d'eau dans le bois (Siau, 1984; Perré and Turner, 2001; Hansmann *et al.*, 2002; E. Jakes *et al.*, 2019). Une augmentation de la teneur en eau du bois favorise la diffusion de l'eau liée. Ainsi, alors que les chênes à forte porosité facilitent la diffusion de la vapeur, la différence générée par l'effet de la porosité s'atténue par l'augmentation de la teneur en eau.

En revanche, contrairement à ce que l'on pourrait penser au vu de la faible affinité entre les rayons ligneux et l'eau, le nombre, la largeur et la proportion de gros rayons ligneux ne semblent pas être corrélés aux caractéristiques de transfert d'humidité (Feuillat, 1996).

Au-delà des propriétés du bois, la chauffe effectuée en tonnellerie a aussi une influence sur le transfert d'humidité. Acuña *et al.* (2014) ont repris le dispositif expérimental de Feuillat (1996), et ont pu étudier l'effet de la chauffe de tonnellerie (165 °C pendant 35 min) sur des échantillons de bois de différentes espèces. Pour le bois de chêne sessile, le traitement a eu pour effet d'augmenter la quantité de vin imprégné et évaporé. Tandis que pour le chêne blanc d'Amérique (*Quercus alba L.*), le traitement a eu un effet contraire : la quantité de vin imprégné et évaporé a diminué après traitement.

En régime permanent, la position de front d'imprégnation dans l'épaisseur de douelle a été étudiée à plusieurs reprises (Feuillat, 1996; Canas and Sousa, 2002; Ruiz De Adana, 2002; Ruiz De Adana *et al.*, 2005; Nevares *et al.*, 2014, 2016; del Alamo-Sanza *et al.*, 2017). Cette position est déterminée la plupart du temps par la méthode de la pesée. Les échantillons tests sont prélevés, et débités en fines lamelles à partir desquelles la teneur en eau est calculée. Ces positions varient entre et 4 et 6 mm de profondeur dans l'épaisseur de douelle. À noter qu'une étude a déterminé une profondeur d'imprégnation de 10 mm (del Alamo-Sanza *et al.*, 2017).

Cette profondeur d'imprégnation est une donnée importante pour les vigneron. D'une part, la quantité de liquide imprégné dans le bois et évaporé génère une perte économique non négligeable. D'autre part, les propriétés de la matrice bois vont être modifiées par la présence de liquide, ce qui peut impacter le transfert d'oxygène qui s'effectue de manière simultanée.

3.2 Transfert d'oxygène à travers le bois de tonnellerie

3.2.1 Les mécanismes de transfert d'oxygène durant l'élevage

3.2.1.1 Diffusion d'oxygène

Les vins et spiritueux subissent de nombreuses réactions d'oxydations durant leur élevage (Vivas and Glories, 1993). Ces réactions entraînent une faible concentration en oxygène dissous à l'intérieur de la barrique. Le bois de chêne devient alors une interface à travers laquelle existe un gradient de concentration d'oxygène. Dans le chai, la pression partielle d'oxygène est égale à 212 hPa, tandis que à l'intérieur de la barrique, la pression partielle d'oxygène est proche de 1 hPa (Nevares and del Alamo-Sanza, 2018). Ainsi, nous retrouvons un transfert avec pour force motrice un gradient de concentration : la diffusion. Des molécules d'oxygène diffusent du milieu extérieur vers l'intérieur de la barrique selon la loi de Fick (Equation 1-17).

Les molécules d'oxygène diffusent à travers les lumens du bois, et les ponctuations. Le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le bois a été beaucoup moins étudié que celui de l'humidité dans le bois. La méthode d'identification utilisée est similaire à la méthode face arrière décrite pour l'humidité. Elle repose sur le suivi de l'évolution de la concentration d'oxygène en face arrière d'un échantillon soumis à une contrainte en concentration d'oxygène en face avant. En 2006, Sorz et Hietz ont effectué des mesures sur plusieurs essences d'arbres, des feuillus et des résineux, dans leurs directions longitudinales et radiales. Ils ont identifié des coefficients de diffusion d'oxygène variant entre $4 \cdot 10^{-11}$ et $2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Une étude plus ancienne a été effectuée en 1967 par Yokota sur des essences japonaises. Les échantillons ont été préalablement séchés au four. Les coefficients identifiés varient entre $5 \cdot 10^{-7}$ et $2.4 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ dans la direction longitudinale, entre $3.5 \cdot 10^{-10}$ et $2.8 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ dans la direction radiale, et entre $4 \cdot 10^{-9}$ et $2.85 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ dans la direction tangentielle, direction principale de transfert dans les douelles de la barrique.

Nous avons évoqué dans la première partie de cette synthèse bibliographique la grande variabilité d'apport d'oxygène pendant l'élevage en barrique en chêne, et la part importante qu'elle représente. Cette part aléatoire, dépend de plusieurs paramètres à différentes échelles. À l'échelle de la barrique, nous avons vu que le ratio entre volume interne et surface cumulée des douelles, l'épaisseur de douelle, le nombre de douelle, la pression entre chaque douelle, et bien sûr le type d'élevage (bonde en verre ou silicone, placée en haut de la barrique ou non), influent sur la quantité d'oxygène apporté et donc indirectement sur la part de l'oxygène fourni par diffusion.

À l'échelle de la douelle, la diffusion de l'oxygène dépend d'une part des propriétés anatomiques du bois de chêne. Cette essence à zone initiale poreuse est très hétérogène, et ses propriétés anatomiques varient considérablement en fonction des conditions de croissance de l'arbre (Schweingruber, 2015). Sa porosité, en particulier, est plus forte lorsque la largeur de cerne est serrée. Ceci amène un plus fort dégazage de l'oxygène présent initialement dans le bois dans les premières semaines de l'élevage (del Alamo-sanza and Nevares, 2014). Même si au début de l'imprégnation du liquide, il semblerait qu'il y ait plus de dégazage au niveau du

bois final en raison de la présence d'une forte thyllose dans les gros vaisseaux du chêne, nombreux dans le bois initial, qui limite l'imprégnation de ces pores (Prat-garcía *et al.*, 2019). Une étude présentant une visualisation de la distribution de la concentration d'oxygène dans une section de bois a mis en exergue que le flux d'oxygène à travers le bois final est plus élevé qu'à travers le bois initial (del Alamo-sanza *et al.*, 2016). Malgré le fait que le bois final possède moins de ponctuations que le bois initial, ces dernières sont plus résistantes aux incrustations (Siau, 1984; Hansmann *et al.*, 2002). L'effet du grain du bois sur le taux de transfert d'oxygène a fait l'objet de nombreux travaux. Vivas *et al.* (2003) affirma que plus le grain du bois est fin, plus le flux d'oxygène est élevé. Par la suite, plusieurs études ont énoncé que la corrélation entre grain du bois et taux de transfert est très faible (Nevares and del Alamo-sanza, 2015; del Alamo-Sanza *et al.*, 2017). L'effet de l'espèce de chêne, entre un chêne français (*Quercus petraea* (Matt) Liebl.) et un chêne américain (*Quercus alba* L.), a été étudié à plusieurs reprises (del Alamo-sanza and Nevares, 2014; del Alamo-Sanza *et al.*, 2017). La forte thyllose du chêne américain entraîne une diminution du transfert d'oxygène. Enfin, une étude réalisée sur un grand nombre d'échantillons a permis de conclure que considérer une seule propriété anatomique du bois ne permet pas de prédire le taux de transfert de l'échantillon (Nevares *et al.*, 2019). En effectuant une analyse en composante principale, il s'avère tout de même que les bois à grain très fin (< 1 mm) ont un taux de transfert plus élevé.

En dehors des propriétés anatomiques, l'état hydrique du bois influe aussi sur la diffusion de l'oxygène. Nous évoquerons en 3.2.2, l'effet réducteur de la teneur en eau du bois.

3.2.1.2 Flux d'air

Un autre mécanisme de transfert est engendré à travers la barrique. Le transfert d'humidité vers l'extérieur de la barrique amène l'intérieur de la barrique en dépression. Cette dépression est créée par la détente du gaz en haut de la barrique, connu sous le nom de « ciel gazeux » par les tonneliers et vigneron. La pression intérieure a été à plusieurs reprises déterminée (Peterson, 1976; Moutounet *et al.*, 1998b; Nevares and del Alamo-Sanza, 2018). Cette chute de pression peut varier entre 20 hPa et 200 hPa, et dépend des caractéristiques de la barrique et de l'élevage (type de bonde, et bonde placée ou non sur le côté).

Cette chute de pression entraîne plusieurs phénomènes. D'une part, la barrique subit des microdéformations au niveau des fonds (Moutounet *et al.*, 1998b), ce qui retarde la formation du ciel gazeux. D'autre part, une dégazéification de la boisson s'opère à l'intérieur de la barrique, pour tendre vers l'équilibre énoncé par la loi de Henry (Equation 1-1). Pour finir, un gradient de pression est généré de part et d'autre de l'interface bois. Nous avons vu précédemment que le gradient de pression est la force motrice d'un flux d'air de l'extérieur vers l'intérieur de la barrique, gouverné par la loi de Darcy.

Cet apport d'oxygène, par diffusion ou par flux d'air, est réalisé simultanément avec le transfert d'humidité dans le bois, et dépend très fortement de l'augmentation de la teneur en eau du bois et de la présence de liquide dans les pores du bois.

3.2.2 L'impact du transfert d'humidité sur l'apport d'oxygène

Le transfert d'humidité dans le bois réduit l'apport d'oxygène pendant l'élevage. En 1995, Singleton a été jusqu'à déclarer que le transfert d'oxygène serait impossible en présence de liquide. En effet, d'après l'étude menée par Peterson en 1976, Singleton émet cette hypothèse pour expliquer que les barriques peuvent entrer en forte dépression. Par ailleurs, l'apport d'oxygène serait consommé par la boisson imprégnée dans le bois. Mais peu de temps après, une étude a permis d'affirmer que l'oxygène traversait bien la barrique malgré la présence du front d'imprégnation (Vivas and Glories, 1997). Ces travaux ont été réalisés sur des barriques placées dans un chai pendant 6 mois. Les interstices que l'on peut trouver au niveau du trou de bonde, des fonds et entre les douelles ont été étanchéifiées. Un transfert d'oxygène s'opérait tout de même à travers le bois de chêne imprégné. Ceci rejoint ce qu'avait déjà affirmé deux autres études (Ribéreau-Gayon, 1933; Semenenko *et al.*, 1979).

Ce n'est qu'à partir de 2012 que de nombreux travaux ont enrichi les connaissances sur l'apport d'oxygène en présence d'un front d'imprégnation (del Alamo-Sanza and Nevares, 2012; Nevares *et al.*, 2014; Nevares and del Alamo-sanza, 2015). Pour cela, un dispositif de mesure original a été développé et utilisé à plusieurs reprises. Un échantillon rectangulaire de merrain est placé dans un support, de façon à avoir une de ses faces radiale-longitudinale en contact avec l'air, et l'autre en contact avec un liquide. Le support assure l'étanchéité au niveau de ses 4 autres faces. Les transferts s'opèrent ainsi dans la direction tangentielle. La pression dans le liquide se rapproche de celle que l'on peut retrouver dans une barrique lors de l'élevage, et un balayage en azote peut être effectué dans le liquide pour générer un gradient de concentration d'oxygène dans l'épaisseur de l'échantillon. Des capteurs d'oxygène sont positionnés afin de mesurer la concentration d'oxygène dans le bois, et dans le liquide. Ainsi, la diffusivité de l'échantillon peut être déterminée malgré la présence d'un front d'imprégnation dans l'échantillon. La cinétique de transfert de l'oxygène peut ainsi être évaluée en fonction de l'état hydrique du bois

La diffusion de l'oxygène est fortement liée au milieu de transfert. En effet, le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'air est de l'ordre de $10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, alors que celui dans l'eau est de l'ordre de $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (Cussler, 2009). Lors de l'élevage, les molécules d'oxygène diffusent de l'extérieur vers l'intérieur de la barrique, premièrement dans un milieu poreux solide-gazeux (couche externe de la douelle, dans laquelle le liquide n'a pas encore migré), puis dans un milieu solide-liquide (couche interne de la douelle comprenant du liquide dans les lumens). La diffusion des molécules est alors considérablement ralentie dans cette deuxième phase de transfert. Par ailleurs, une simple augmentation de la teneur en eau du bois, amenée par un changement des conditions ambiantes, limite aussi la diffusion d'oxygène (Vivas *et al.*, 2003; Sorz and Hietz, 2006). Ces résultats sont en accord avec d'autres études (del Alamo-Sanza and Nevares, 2012; Nevares *et al.*, 2014; Nevares and del Alamo-sanza, 2015).

D'autre part, la présence de liquide bloque le flux d'air généré par le gradient de pression à travers la douelle. En effet, les pores du bois proches de la surface interne de la barrique sont saturés en liquide qui s'est imprégné par capillarité. Nous retrouvons à l'échelle du pore, les configurations schématisées sur la Figure 1-45.

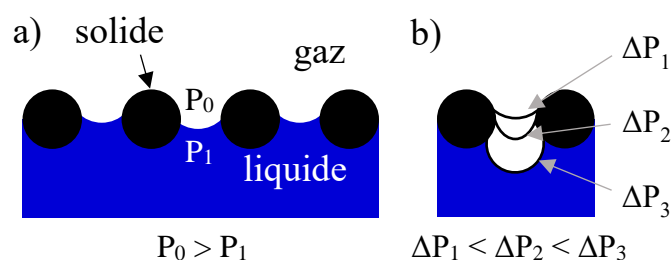


Figure 1-45: a) Imprégnation capillaire sur l'ensemble des pores. b) Effet de la différence de pression entre le liquide et le gaz.

Par imprégnation capillaire, le liquide peut boucher l'ensemble des pores du matériau (Figure 1-45a). Dans ce cas, le gaz ne peut plus passer. Si $P_0 = P_1$ l'interface entre le gaz et le liquide est plane. Si $P_0 > P_1$ l'interface forme un ménisque avec la face convexe vers le liquide (Figure 1-45a). Plus la différence de pression est grande, plus le ménisque est courbé (Figure 1-45b). À partir d'un certain seuil de différence de pression, une bulle se forme et le gaz peut passer. C'est le seuil de percolation. La taille des pores est un paramètre très important pour le passage du gaz. En effet, c'est le plus gros pore qui détermine ce seuil de percolation (la différence de pression à apporter pour un petit pore est plus élevée).

Pour finir, l'augmentation de la teneur en eau du bois entraîne un gonflement du bois et donc une augmentation de la pression au niveau des interstices (entre les douelles, les fonds, et au niveau de la bonde). Ceci va avoir pour effet de diminuer les transferts de gaz à ce niveau (Qiu, 2016; Qiu *et al.*, 2018).

L'augmentation de la teneur en eau du bois contrarie les transferts d'oxygène vers la boisson. Pour autant, il existe toujours un apport d'oxygène en présence du front d'imprégnation, même si l'effet limitant d'une augmentation de teneur en eau sur le transfert d'oxygène est conséquent (del Alamo-sanza and Nevares, 2014; Nevares *et al.*, 2014, 2016; del Alamo-Sanza and Nevares, 2017).

Conclusion

La barrique en chêne peut être utilisée dans la filière vinicole lors de l'élevage du vin rouge, lors de la vinification et l'élevage du vin blanc, ainsi que pour le vieillissement des spiritueux. Pour l'ensemble de ces utilisations, l'apport du bois de chêne est recherché ainsi que l'oxydation ménagée de la boisson.

Cette oxydation ménagée est possible grâce aux propriétés de la barrique en chêne. Contenant perméable et hygroscopique, elle assure un apport lent et continu d'oxygène tout au long de son utilisation ainsi qu'une perte modérée de l'alcool. La part d'oxygène apportée par la barrique est conséquente sur la quantité totale que l'alcool reçoit, mais est encore peu maîtrisée. Les données retrouvées dans la littérature sont encore très variables.

Plusieurs paramètres influent sur l'apport d'oxygène tels que les caractéristiques anatomiques du bois de chêne, les caractéristiques de la barrique, ainsi que l'état hydrique du bois, qui change au fur et à mesure de l'imprégnation de l'alcool dans la barrique et des conditions du chai (humidité relative et température). Le transfert d'oxygène est nettement réduit par la présence de liquide dans le bois. Une étude est alors nécessaire pour mieux comprendre ces transferts simultanés et donc mieux les maîtriser.

Il a été décidé pour ces travaux de thèse de travailler à deux échelles. D'une part, à l'échelle de la barrique (chapitre 2), qui permet d'observer et d'analyser les transferts qui se déroulent en conditions réelles. D'autre part, à l'échelle de la douelle (chapitres 3, 4 et 5), afin de mieux caractériser le comportement en fonction de la variabilité du bois, et d'expliquer certains phénomènes qui peuvent être rencontrés en conditions réelles. L'analyse des transferts de liquide et d'oxygène à l'échelle de la douelle s'effectue dans un premier temps de façon découplée (chapitres 3 et 4), afin de bien comprendre les phénomènes et d'assurer un bon suivi de ces transferts. Puis l'analyse complexe des transferts couplés de liquide et d'oxygène est abordée (chapitre 5).

Le socle de connaissances de la revue de littérature permettra de comprendre et d'analyser les méthodes et résultats présentés dans la suite de ce manuscrit, relatifs à l'étude des transferts d'eau, d'éthanol et d'oxygène à l'échelle de la barrique et de la douelle.

Chapitre 2.

Caractérisation des transferts simultanés de vin et d'oxygène à travers la barrique en condition réelle.

1 Préambule

Une première étude des transferts simultanés de liquide et d'oxygène est proposée ici en condition réelle. Ceci permet d'obtenir une dynamique générale des transferts dans la barrique, et de caractériser les dynamiques des différents types de transfert en fonction des conditions du milieu environnant, le chai. Le chai est un milieu frais et humide, sa température est de 15 °C environ, et son humidité relative varie entre 80 % jusqu'à saturation. Suivant les domaines, les chais peuvent être régulés ou non. Un dispositif expérimental original est pour cette étude installé dans un chai Bordelais non régulé, au Château Phélan Ségur à Saint-Estèphe.

Cette expérimentation est réalisée sur 4 barriques, placées côte à côte dans le chai. Ces 4 barriques possèdent les mêmes propriétés du tonnelier. Le chêne provient du même lot, les chauffes effectuées lors du cintrage et du bousinage sont similaires, et elles ont la même contenance de 225 L. Ces barriques sont utilisées pour l'élevage du vin rouge Frank Phélan, millésime 2016. Pour cette première expérimentation, les ouillages n'ont pas été réalisés afin d'obtenir des cinétiques de transfert sans perturbation et d'accroître l'amplitude des phénomènes observés. Seul un soutirage a été effectué au bout de 3,5 mois d'élevage. Les barriques sont instrumentées par de nombreux capteurs qui permettent de mesurer en continu, sur une période de 6 mois, la variation de hauteur de vin à l'intérieur des barriques, la pression en haut de la barrique ainsi que les conditions en humidité relative (HR) et température (T) du chai. À cela s'ajoute des mesures ponctuelles de la masse de chaque barrique et de l'oxygène dissous en haut et au milieu des barriques. Ainsi, les suivis de l'imprégnation et de l'évaporation du vin sont continus et décorrélés, et le transfert d'oxygène est étudié à partir de la mesure en oxygène dissous et de la mesure continue de pression en haut des 4 barriques. Les données issues des capteurs des barriques sont comparées aux mesures d'humidité et de température du chai, en vue de révéler l'effet des conditions environnementales sur les cinétiques de transfert.

Chap.2. Caractérisation des transferts de vin et d'oxygène à travers la barrique.

La cinétique de transfert de vin à travers la barrique est tout d'abord gouvernée par la cinétique d'imprégnation et de linéarisation du profil de teneur en eau liée dans l'épaisseur de douelle. Cette première étape dure environ 55 jours. Puis, l'évaporation du vin s'amplifie et gouverne à son tour, lors de cette deuxième étape, la cinétique de transfert de vin. Le taux d'évaporation est fonction des conditions en HR et T du chai et se rapproche de 20 mL par jour environ. Après 6 mois d'élevage, environ 2,3 L de vin s'est imprégné dans le bois et 3 L de vin s'est évaporé.

La pression relative en haut des barriques varie entre -20 et -50 mbar. Nous avons enregistré des grandes fluctuations de pression relative, similaires pour les 4 barriques. Ces fluctuations concordent avec les variations des conditions du chai. Lorsque la teneur en eau d'équilibre de la couche de bois extérieure augmente (sous l'effet de variations de HR et de T), la pression à l'intérieur des barriques diminue. La barrique est sujette à des phénomènes de retrait/gonflement par changement de l'état hydrique de sa face externe, en lien avec la teneur en eau d'équilibre. Ceci entraîne alors de faibles variations de volume à l'intérieur de la barrique. La pression du ciel gazeux est rapidement impactée puisque son volume est faible et le reste du volume de la barrique est occupé par du liquide que l'on peut considérer comme incompressible à ces niveaux de pression. La chute de pression à l'intérieur des barriques peut entraîner un apport d'air par bullage dès lors qu'un seuil de percolation est franchi. La fréquence de percolation est irrégulière, puisque qu'elle dépend en partie des conditions du chai. Avant soutirage, le seuil de percolation est atteint tous les 5 à 15 jours, et apporte entre $60 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ et $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ d'oxygène à chaque percolation. Après soutirage, le volume de ciel gazeux diminue et le seuil de percolation est atteint entre 1 et 5 jours, et apporte entre $7 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ et $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ d'oxygène à chaque percolation. Le seuil de percolation est atteint sur deux barriques. Elles sont ainsi suffisamment étanches pour entrer en forte dépression et limiter les apports d'air à des événements discontinus. Pour les deux autres barriques, nous pouvons déduire qu'un très faible apport d'air s'effectue en continu ce qui empêche ainsi l'entrée en forte dépression. D'ailleurs, la concentration en oxygène dissous est légèrement plus élevée pour ces 2 barriques n'entrant pas en forte dépression.

Ces résultats ont mis en exergue la forte dépendance du comportement de la barrique aux conditions du chai. Ces dernières ont un fort impact sur la teneur en eau des faces externes des douelles, et influent ainsi sur l'évaporation et le volume de la barrique. De plus les mesures d'entrée d'oxygène par percolation de l'air à travers la barrique sont novatrices. Ces notions sont fondamentales pour la compréhension de l'effet des conditions de chai sur les dynamiques de transfert et donc sur la qualité du produit issu de l'élevage ou d'une vinification.

Ces travaux ont fait l'objet d'un article accepté le 26 Juin 2020 dans la revue *Journal of Food Engineering* sous la référence suivante :

Roussey, C., Colin, J., Teissier du Cros, R., Casalinho, J., Perré, P., In-situ monitoring of wine volume, barrel mass, ullage pressure and dissolved oxygen for a better understanding of wine-barrel-cellar interactions. *Journal of Food Engineering*. 291 (2021)

Ce chapitre est composé de l'article qui reprend en détail les points évoqués dans ce préambule.

2 In-situ monitoring of wine volume, barrel mass, ullage pressure and dissolved oxygen for a better understanding of wine-barrel-cellar interactions

Claire Roussey*^{1,2}, Julien Colin^{1,3}, Rémi Teissier du Cros², Joel Casalinho¹, Patrick Perré^{1,3}

¹ Université Paris Saclay, CentraleSupélec, Laboratoire de Génie des Procédés et Matériaux, 8-10 rue Joliot-Curie 91190, Gif-sur-Yvette, France

² Département R&D, Chêne & Cie, avenue de Gimeux, 16100, Merpins, France

³ Université Paris Saclay, CentraleSupélec, Laboratoire de Génie des Procédés et Matériaux, SFR Condorcet FR CNRS 3417, Centre Européen de Biotechnologie et de Bioéconomie (CEBB), 3 rue des Rouges Terres 51110 Pomacle, France

Abstract

The process of aging wine in oak barrels causes various mechanisms that modify wine quality. This study is devoted to understanding the gas and wine transfers that occur through the barrels depending on ambient conditions. Four barrels were instrumented in a cellar to monitor the liquid's height and evaporation rates, the ullage space pressure, the content of dissolved oxygen in the wine and the environmental conditions. The liquid wine progressed slowly through the wood and reached a stabilized position after approximately 100 days. Evaporation was initially very limited and then achieved an average rate of 20 mL per day after linearization of the moisture content profile. The evaporation rate was directly impacted by the cellar conditions. The negative pressure inside the barrels, created following the loss of wine, was also affected by the cellar conditions. Above a certain negative pressure, an air percolation threshold was reached, implying the rapid entry of air into the barrel.

Keywords

Wine aging; Oak barrels; Simultaneous transfer; Wine transfer; Air percolation; Dissolved oxygen.

2.1 Introduction

The aging of wine in oak barrels modifies its sensory and chemical properties. Several chemical reactions and physical phenomena occur during this process (Boidron *et al.*, 1988; Maga, 1989; Jarauta *et al.*, 2005; del Alamo-Sanza and Nevares, 2017). In particular, oxygen in the air migrates from the cellar to the interior of the barrel, enabling the slow and continuous oxidation of the wine during its aging (Vivas and Glories, 1993; Moutounet *et al.*, 1998a). This oxidation, provided that it is limited and controlled during winemaking operations, is beneficial and enhances the taste and smell of the wine (Ribéreau-Gayon, 1933; Pontallier *et al.*, 1982; Moutounet *et al.*, 1998a; Day *et al.*, 2015). Oxygen transfer is governed by various mechanisms. A percentage of the oxygen is brought into the barrel by diffusion, as governed by Fick's law. The driving force behind this phenomenon is the partial pressure gradient of oxygen through the staves (Kelly and Wollan, 2003; Vivas *et al.*, 2003). The connected porosity in the wood cells builds up a direct gaseous pathway, characterized at the macroscopic level by its permeability. Thus, a further amount of oxygen can be supplied by an air flux, whose magnitude is proportional to the total pressure gradient, according to Darcy's law. However, this connected porosity can be partially or totally inhibited by the presence of liquid. In the case of impregnated wood, air flow only appears if the pressure difference reaches the percolation threshold.

Oxygen supply depends on different factors at each level. Initially, at stave level, oxygen flux depends on the intrinsic properties of the wood. Due to the high level of natural variations in wood, its properties vary, depending in particular on the species and ring width (Chatonnet and Dubourdieu, 1998; Vivas *et al.*, 2003; Nevares and del Alamo-sanza, 2015; del Alamo-sanza *et al.*, 2016; Nevares *et al.*, 2019). The state of the wood also influences oxygen transfer, in terms of moisture content, which varies during aging (Feuillat, 1996; Vivas *et al.*, 2003; Sorz and Hietz, 2006; Nevares *et al.*, 2014). At barrel level, oxygen transfer depends on overall parameters such as the internal volume, the number of staves, the thickness of the staves and the surface toasting carried out in the cooperage (Feuillat, 1996; Vivas and Glories, 1997; Nevares and del Alamo-sanza, 2015; Nevares and del Alamo-Sanza, 2018).

Wine loss occurs inside the barrel during the aging phase (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1976; Singleton, 1995). The transfer of wine inside the stave is governed by a number of driving forces. Capillary forces cause the liquid to migrate into the initially dry wood, towards the outer part of the barrel (Perré, 2007). An impregnation front thus progresses through the thickness of the stave during aging (Feuillat, 1996). Given that the diffusion coefficient of oxygen in water and ethanol is four orders of magnitude lower than in air (Cussler, 2009), oxygen diffusion within the stave decreases considerably with the depth of impregnation of the liquid in the wood (Vivas *et al.*, 2003; del Alamo-sanza and Nevares, 2014; Nevares *et al.*, 2014, 2016; del Alamo-Sanza *et al.*, 2017). In lignocellulosic materials, some of the liquid molecules are bound to hydroxyl groups and carboxylic acid groups (Olsson and Salm, 2004). This phenomenon is well known in water, where bound water can represent 30% of the dry mass (Siau, 1984). This upper limit is the fiber saturation point (FSP). Ethanol has greater affinity with lignin and creates decohesions between the cell layers of the wood. In a water-ethanol mixture, the wood undergoes substantial swelling as a result of the hydrogen bonding of water molecules with the

hydroxyl groups of wood, and the decohesion due to ethanol (Bossu *et al.*, 2018). The pressure between the staves increases and causes a decrease in permeability. This phenomenon induces a reduction in the oxygen supply through stave joints (Qiu *et al.*, 2018). Moreover, since wood is a porous medium, wine vapor is present in the pores. Due to a partial pressure gradient, water and ethanol also diffuse in the gaseous phase, according to Fick's law. The gradients of the water and ethanol concentrations vary according to the conditions of the cellar in which the barrels are placed, where relative humidity and temperature may fluctuate (Stamm, 1967). Thus, the wood's state at the external surface of the barrel changes due to the hygroscopic properties of the wood, and the gradients of the water and ethanol concentrations are locally affected, as is the pressure between the staves. The increase in the staves' moisture and ethanol content hinders the transfer of oxygen into the barrel (Vivas *et al.*, 2003). However, the decrease in liquid volume leads to a drop in pressure inside the barrel (Peterson, 1976; Moutounet *et al.*, 1998b; Nevares and del Alamo-Sanza, 2018). In these studies, the measured pressure drop ranges from 20 hPa to 200 hPa. The pressure gradient generated through the staves acts as a driving force for the transfer of air – and thus oxygen – from the cellar to the wine (Peterson, 1976; Moutounet *et al.*, 1998a). The total air supply during aging is the result of the balance between two opposite effects: the decrease in permeability and the increase in the pressure gradient.

Previous studies have reported widely varying results regarding the amounts of liquid and oxygen transferred. Oxygen supply measurements began in 1933 (Ribéreau-Gayon, 1933), and values identified range from 12 to 45 mg/L/year (Singleton, 1995; Vivas and Glories, 1997; Nevares *et al.*, 2014; del Alamo-Sanza *et al.*, 2017). Oxygen pathways have been studied with respect to the wood and the joints between the staves and the bung hole (Vivas and Glories, 1997; Nevares and del Alamo-sanza, 2014, 2015). In addition, the FSP position in the wood varies between 4 mm and 10 mm depending on the study (Feuillat *et al.*, 1994; Feuillat, 1996; Ruiz De Adana *et al.*, 2005; Nevares *et al.*, 2016; del Alamo-Sanza *et al.*, 2017). Between the inner side of the barrel and the FSP position, liquid fills the cell voids totally or partially. The FSP position is dependent on the balance between liquid migration due to capillary pressure, flow resistance, vapor and water-ethanol diffusion, and evaporation. Diffusion and evaporation are influenced by external conditions (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1976; Singleton, 1995). The majority of these studies were carried out with wood samples in laboratories; only a few studies have been undertaken using barrels (del Alamo-sanza and Nevares, 2014; Nevares and del Alamo-sanza, 2015; Nevares and del Alamo-Sanza, 2018).

This study aims to improve the characterization of simultaneous liquid and oxygen transfer mechanisms in real conditions. It also hopes to provide further knowledge of these transfer kinetics for comparison with laboratory studies. Finally, the quantifying of wine loss and oxygen supply is a further motivating factor for this work. Its primary innovation lies in the comprehensive instrumentation of several barrels placed in real conditions in a cellar. The majority of the measurements were continuously recorded over a long period (of up to 200 days). The data analysis revealed different transfer modes – for oxygen and wine – in a barrel.

2.2 Materials and methods

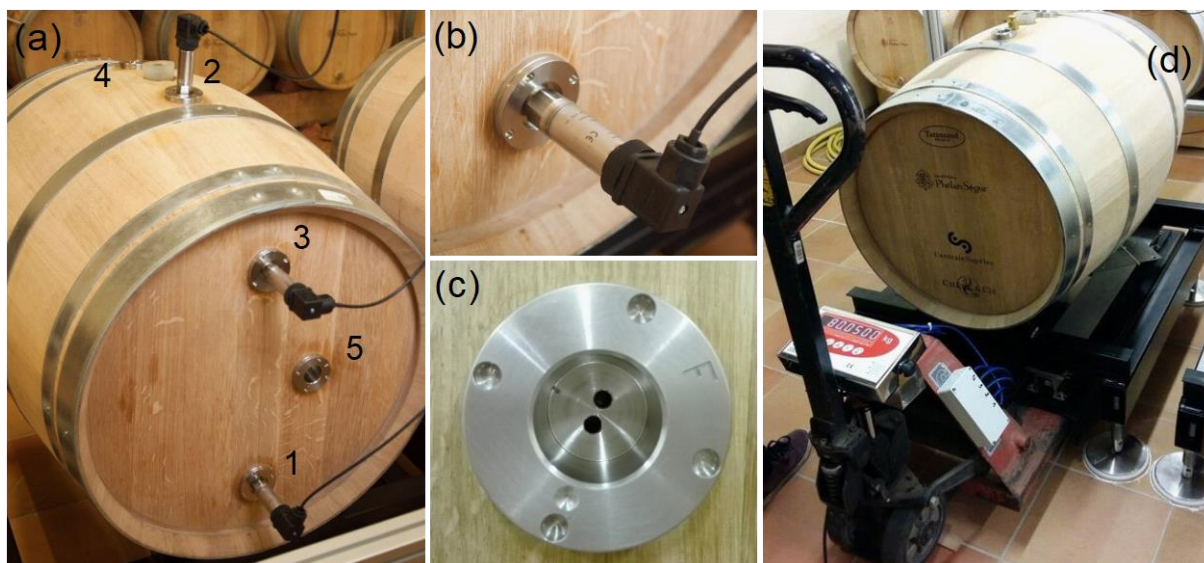


Figure 2-1: Instrumentation of barrels. (a) Sensor arrangement on Barrel 1: (1; 2; 3) Pressure sensors; (4;5) O₂ sensors. (b) Pressure sensor with hermetic wall connector. (c) Chênnox® device. (d) Weighing system and specific rack.

2.2.1 Barrel instrumentation

To ensure phenomena and data reproducibility, four barrels with the same characteristics were selected. Two oak species were used: sessile oak (*Quercus petraea* (Matt.) Liebl.) and pedunculate oak (*Quercus robur* L.). The staves come from the same parcel in the center of France and the heads are from a parcel in Franche-Comté (France). Both staves and heads are classified as fine grain by Tonnellerie Taransaud and have a growth ring width of up to 3 mm. Each barrel has a capacity of 225 liters. They were produced by Tonnellerie Taransaud (Cognac, France) from fine-grain staves, 23 mm thick, after 30 months of natural air seasoning in a yard, and medium toasted with a fire fed with dry oak.

An instrumentation scheme – similar for all four barrels, numbered from B1 to B4 – was designed and implemented to quantify the liquid and gaseous flows and distinguish between the types of transfer (Figure 2-1).

The height of the ullage space was monitored by measuring the hydrostatic pressure. A pressure sensor (Figure 2-1a #1; Figure 2-1b) was screwed to a hermetic wall connector located on the barrel head. The reference pressure was measured in the ullage space with a second sensor (Figure 2-1a #2), installed at the top of the barrel, close to the bung hole, using the same technique. All the pressure sensors used in this study were Unik 5000 sensors from GE (piezoresistive technology, range from 600 to 1100 mbar, accuracy to $\pm 0.04\%$ full scale). Ullage space height was determined from the wine column height above the pressure sensor 1, which – according to Pascal's law – is linearly correlated with the change in the pressure difference between the measuring points (Equation 2-1):

$$h(t) = \frac{\Delta P_{1-2}(0) - \Delta P_{1-2}(t)}{\rho \cdot g} \quad (2-1)$$

where ΔP_{1-2} is the pressure difference between the two sensors (Pa), ρ is the wine density (kg/m^3), g is the gravitational field (9.81 m/s^2) and h is the ullage space height (m). It was assumed that there was no ullage space after filling and racking. It was necessary that the density be known. To this end, a third pressure sensor (Figure 2-1a #3) was positioned only in Barrel 1 at a known vertical distance from the first sensor. This is the only difference in instrumentation between the four barrels. The sensor position was chosen to ensure that it remained immersed in the wine during aging. Following Equation 2-1, wine density was calculated using the following formula (Equation 2-2):

$$\rho = \frac{\Delta P_{1-3}}{\Delta z_{1-3} \cdot g} \quad (2-2)$$

where Δz_{1-3} is the vertical distance between the two sensors (m) and ΔP_{1-3} is the difference in pressure. During aging, the wine density was assumed to be similar for the four barrels. The values obtained for the ullage space height allowed the evaluation of the volume of the ullage space over time, using gauging curves. These curves were determined from the geometry of each barrel and are second-order polynomials (Equation 2-3).

$$V = Ah^2 + Bh \quad (2-3)$$

where V is ullage space volume (m^3) and h the ullage space height (m).

Table 2-1 gives the coefficient determined for each barrel. These gauging curves are valid over the parameter identification range of 0 to 5 cm ullage space height.

Table 2-1: Coefficients of the four gauging curves

Barrel	A	B
1	$2.626 \cdot 10^{-1}$	$8.040 \cdot 10^{-2}$
2	$2.096 \cdot 10^{-1}$	$1.900 \cdot 10^{-2}$
3	$1.378 \cdot 10^{-1}$	$7.750 \cdot 10^{-2}$
4	$2.279 \cdot 10^{-1}$	$6.390 \cdot 10^{-2}$

The change in the volume of the ullage space volume provided overall information about wine loss inside the barrel. However, it was not sufficient to distinguish between wine impregnation in wood and evaporation to the cellar. The latter was therefore assessed by monitoring the total mass of each barrel. The weighing was conducted using a forklift equipped with four load cells (Thames Side, LeverMount Lite, cell capacity 100 kg, class C6 OIML). The accuracy of the weighing system was $\pm 10 \text{ g}$. Each barrel was installed on its specific rack, maintaining its orientation, and the whole was slowly raised and weighed (Figure 2-1d), thus avoiding any disruption of wine aging and other measurements in progress.

Chap.2. Caractérisation des transferts de vin et d'oxygène à travers la barrique.

Comprehensive instrumentation was implemented to assess gas transfer. At first, the pressure sensor in the ullage space (Figure 2-1a #2) allowed the pressure gap to be monitored. In addition, concentrations of dissolved oxygen near the ullage space and near the center of the barrel heads were monitored. It is essential to note that the concentration of dissolved oxygen is equal to the amount of oxygen transferred into the barrel, minus the amount of oxygen consumed by the wine. The measurement of dissolved oxygen is thus an indirect indicator of the oxygen supply during aging. The concentration of dissolved oxygen was measured using a Fibox 4 trace (PreSens) operated with PSt6 luminescent sensor spots. The measurement range of these sensors is $0\text{-}2\text{ mg/L} \pm 1\text{ }\mu\text{g/L}$. This optical technique is non-invasive and non-destructive (Figure 2-1c): only the sensor spots were glued on the inner surface of a window sealed in a Chênnox® hermetic wall connector (Patent FR31081). Standard calibration of these sensors, valid for water, sugar content and alcohol by volume of the wine, were taken into account by PreSens to correct the calibration and enable measurement of the concentration of dissolved oxygen in the wine (Popović *et al.*, 1979; Battino *et al.*, 1983). Each barrel was instrumented with two sensor spots – one placed close to the bung and the other in the center of the barrel head (Figure 2-1a #4 #5).

2.2.2 Cellar conditions

To subject the four barrels to real wine-aging conditions, they were placed in a cellar for six months, near other oak barrels, at Château Phélan Ségur – a vineyard estate that forms part of the Saint-Estèphe appellation near Bordeaux, France – and filled with 2016 Frank Phélan wine. The wine is a blend of 56% Cabernet Sauvignon, 40% Merlot, 3% Cabernet Franc and 1% Petit Verdot. The wine's pH was 3.67, and its alcohol by volume was 12.75%. The total phenols were 5.1 g/L gallic acid equivalence; the total acidity was 3.1 g/L H₂SO₄ equivalent; the volatile acidity was 0.44 g/L H₂SO₄ equivalent; and the sugar content was 0.3 g/L. Finally, the adjusted SO₂ was 5.2 mg/L H₂SO₄ equivalent. The barrels were positioned with the bung hole at the top, with an airtight expansion bung to eliminate all possible leaks through this hole and facilitate handling (Figure 2-2).

A set of sensors was placed close to the barrels to monitor the environmental conditions (Figure 2-2 #1 and #2). Three SHT75 capacitive sensors (Sensirion) measured the temperature and relative humidity (respective ranges of 0% to 100% \pm 1.8% and of -40°C to 123.8°C \pm 0.3°C). Lastly, the atmospheric pressure was measured using a piezoresistive sensor (Unik 5000, GE, range from 600 to 1100 mbar, accuracy to \pm 0.04% full scale).

During the experiment, topping-up was avoided to increase the effects of transfer and facilitate their observation. This was the only deviation from the typical aging procedure of Château Phélan Ségur, where topping-up usually occurs every two weeks. However, racking was carried out three and a half months after the beginning of the experiment.

Wine density, ullage space pressure, levels of wine and the environmental conditions in the cellar were automatically recorded for six months. The analog signals of the pressure sensors (10) were recorded through a data acquisition unit (Agilent Technologies, 34970A) connected to a PC by a serial interface. A Sensirion Kit EK-H4 multiplex transmitter was used as a USB

interface between the digital temperature and relative humidity sensors and the PC (Figure 2-2 #3). An in-house software program was developed in Visual Basic to collect data with a five-minute time step. An uninterruptible power supply (UPS) ensured data recording in the event of a power failure.

Mass and dissolved oxygen concentrations were manually measured. Measurements were performed daily during the first two months and weekly thereafter. For each mass measurement, weighing was performed three times per barrel to ensure accuracy.



Figure 2-2: Overview of the experimental device installed in the cellar of Château Phélan Ségur. (1) Sensirion sensors; (2) Pressure sensor; (3) Data acquisition system; (Bi) Barrel #i.

2.3 Results and discussion

2.3.1 Wine transfer (long-term trends)

Wine migration through the wood was assessed in the experiment through two complementary measurements: wine level and barrel mass. For each of the four barrels, the average variation between the internal mass of wine and the total mass was estimated during the experiment (Figure 2-3a). This allowed the loss by imbibition to be distinguished from the loss by evaporation.

After filling, the evolution of the total barrel mass and the internal wine mass clearly differ (Figure 2-3a): the total mass decreases very slowly during the first 40 days, while the internal wine mass decreases rapidly (up to 56 mL per day). After this first period, the slopes of the two curves change between the 40th and 55th days and become nearly parallel, with a loss in the order of 20 mL and 30 mL per day for the total mass and internal mass respectively. The difference between these two variables (Figure 2-3b), which represents the mass of wine impregnated in the staves, confirms these two regimes: up to ca. 50 days, the mass of

Chap.2. Caractérisation des transferts de vin et d'oxygène à travers la barrique.

impregnated wine increases significantly and then displays asymptotic behavior at about 2 kg. Wine migration can therefore be divided into two regimes, depending on the driving forces: the imbibition-governed regime, and the evaporation-governed regime. In this experiment, the imbibition-governed regime lasts 40 to 50 days, which is in strong agreement with existing research (Feuillat, 1996; Ruiz De Adana, 2002; Nevares *et al.*, 2016; del Alamo-Sanza *et al.*, 2017).

A detailed analysis of the transfer involved from the barrel filling to the near-steady state regime is given below, allowing the near-steady state regime to be called the evaporation-governed regime.

Before barrel filling, the wood was air-dry. Its moisture content can be assumed to be uniform through the stave, below the FSP. After filling, the wine impregnates the inner side of the staves.

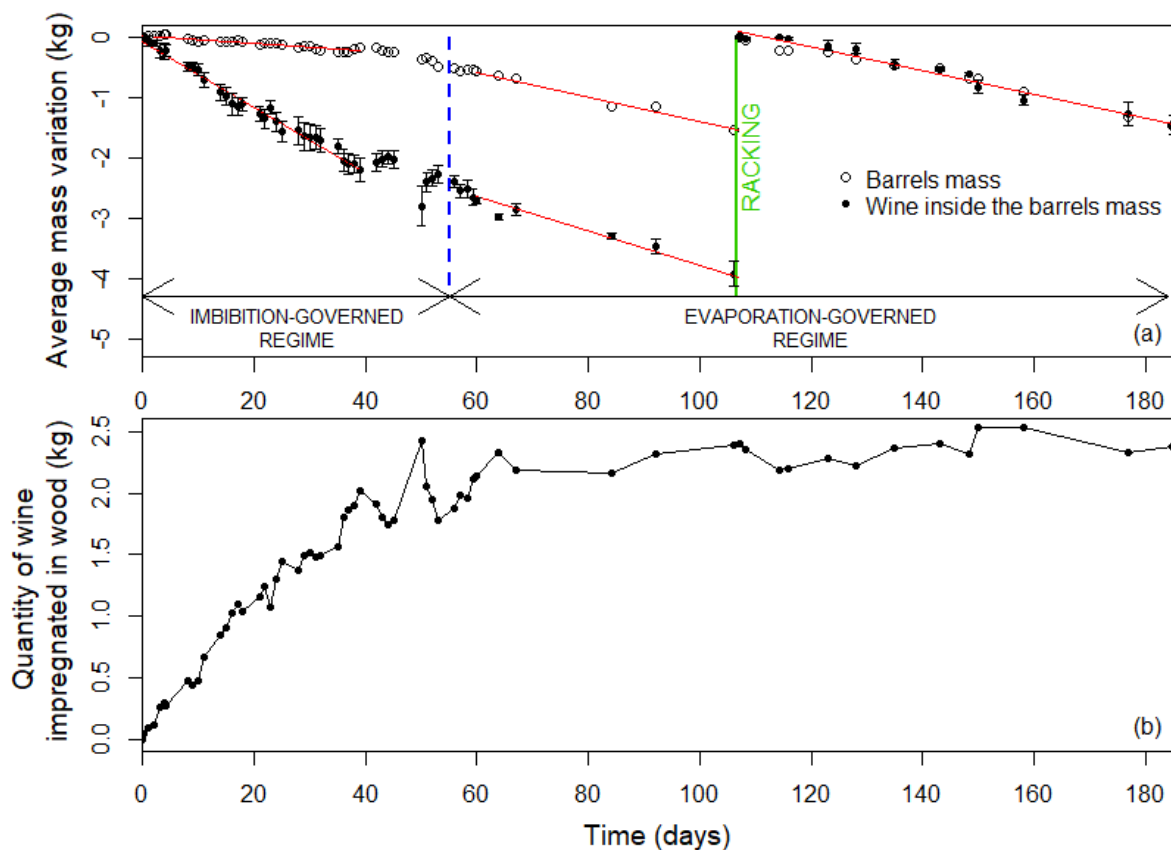


Figure 2-3: (a) Mass variation for barrels (empty dots) and for the wine inside the barrels (filled dots). (b) Quantity of wine impregnated in wood.

A liquid front therefore develops towards the outside of the barrel. In the meantime, the external face of the staves is exposed to the conditions of the cellar. Initially, the equilibrium moisture content is assumed to be close to the initial moisture content. The stave is then submitted to a sudden change of boundary condition on its internal face: just ahead of the liquid front, moisture content is imposed at FSP, X_{fsp} . No, or very little, change is imposed on the external face. From this instant, a bound water content profile is established in the stave thickness, reaching a linear profile at steady state. In the meantime, the internal boundary condition moves as it follows the front. The majority of published works report an FSP position ranging from 4 to 6 mm (Feuillat,

1996; Ruiz De Adana *et al.*, 2005; del Alamo-Sanza *et al.*, 2017). The thickness of the fully saturated wood is much less than this depth of FSP. The moisture content would be much higher when the entire pore space is filled with liquid. In the present study, the free liquid distribution in the stave thickness is unknown. Thus, for the assessment of the front depth, the liquid zone is assumed to be fully saturated. From the mass asymptotic measurement of impregnated wine (2 kg), the estimation of the front depth is ca. 1 mm. Published values are slightly higher (ca. 4 mm), which may be explained by the moisture content profile being likely to spread the liquid over a larger distance. In the following, the FSP position is assumed to be at 4 mm. This has indeed little influence on the orders of magnitude as this value remains small compared to the stave thickness. At steady-state, the evaporation rate (Q_v) must be equal to the flux of bound water diffusion, as expressed using Fick's law (Equation 2-4):

$$Q_v = -S \cdot D \cdot \rho_0 \cdot \frac{X_{eq} - X_{fsp}}{e - d_{fsp}} \quad (2-4)$$

where e is the stave thickness, d_{fsp} the FSP depth, S the barrel area, D the diffusion coefficient and ρ_0 the wood dry density, estimated at 500 kg/m^3 . With the measured evaporation flux, the value of the diffusion coefficient of water through the staves can be estimated at $3.24 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$. This value is consistent with the results from previous studies (Kouchade, 2004; Ruiz De Adana *et al.*, 2005).

It is interesting to use this value to evaluate the duration of the transient state. To do this, we used a computational model to solve for this transient state, assuming two Dirichlet conditions on each face of the stave: X_{fsp} on the internal face and X_{eq} on the external face. The simulation reveals that 0.138τ and 0.304τ are needed to obtain 50% and 90% respectively on the steady-state gradient at the external face, where τ is the time constant tied to any diffusion phenomenon (Equation 2-5):

$$\tau = \frac{(e - d_{psf})^2}{D} \quad (2-5)$$

with the diffusion thickness and the diffusivity identified from steady-state; this gives 18 and 39 days respectively. It is worth mentioning here that the evaporation flux is related to this gradient. These values are of the same order of magnitude as the duration required to reach the near-steady-state. Thus, the change in regime appears to be driven by the establishment of the moisture-content profile through the stave. This consideration explains why evaporation remains low during this imbibition-governed regime.

It is now possible to revisit the two phenomena responsible for the deviation from the steady-state regime:

- Wine imbibition, during which the liquid front moves towards the external face of the staves. Imbibition occurs at a high rate for 50–60 days and leads to the rapid loss of an internal mass of wine. By carefully observing the evolution of impregnated wine, we can see that this phase lasts almost 100 days. This result is in line with del Alamo-Sanza *et al.* (2017).

Chap.2. Caractérisation des transferts de vin et d'oxygène à travers la barrique.

- Furthermore, a linear moisture content gradient develops in the stave thickness during the first 40 days. The characteristic time of this phenomenon is consistent with the time required for the evaporation rate to be established.

These two phenomena are created through different mechanisms and there is no reason why their duration should be the same. In this experiment, the imbibition period is longer than the transient diffusion period, which explains why the two curves in Figure 2-3a are not perfectly parallel, lasting between 55 and 100 days.

After the 100th day, the mass of impregnated wine could be considered constant, implying that the front position remained stable (Figure 2-3b). When racking was performed after 3.5 months, the volume of wine lost inside the barrels was around 4 L. Mass measurements indicated that 1.5 L of wine had evaporated. Consequently, the amount of wine soaked in the wood could be estimated from the difference between these volumes to be around 2.5 L (Figure 2-3b).

2.3.2 Hygroscopic behavior of barrels (short-term phenomena)

In addition to the long-term behavior analyzed above, the curves also depict significant short-term fluctuations observed for the four barrels. The observations suggest that these fluctuations were due to changes in external conditions, which had an impact on the driving force for evaporation.

2.3.2.1 Effect of cellar conditions on wine evaporation

In the cellar of Château Phélan Ségur, the barrels were subject to relative humidity and temperature fluctuations (of 70% to 95% and 15°C to 23°C respectively). To identify their combined effects on the barrels, a study of the equilibrium moisture content (X_{eq}) of the outermost wood layer was appropriate. Indeed, X_{eq} was impacted by these two factors, according to the following equation (Equation 2-6):

$$X_{eq} = \frac{1800}{W} \left[\frac{KH}{1 - KH} + \frac{K_1KH + 2K_1K_2K^2H^2}{1 + K_1KH + K_1K_2K^2H} \right] \quad (2-6)$$

where H is the relative humidity in the cellar (%/100) and W, K, K_1 and K_2 are the following equations (Equations 2-7) for a temperature T in °C (Simpson and TenWolde, 1999):

$$\begin{cases} W = 349 + 1.29T + 0.0135T^2 \\ K = 0.805 + 0.000736T - 0.00000273T^2 \\ K_1 = 6.27 - 0.00938T - 0.000303T^2 \\ K_2 = 1.91 - 0.0407T - 0.000293T^2 \end{cases} \quad (2-7)$$

An increase in H or a decrease in T in the cellar led to an increase in X_{eq} , and vice versa. X_{eq} was computed throughout the experiment from the relative humidity and temperature of the cellar, using Equation 2-6. It varied within the range 17% to 20% (first and third quartiles), with extreme values at 13% and 24%. This significantly affected the driving force for diffusion on

the outer side of the staves.

Wine evaporation in relation to the external conditions was studied for the first two months, during which a daily barrel mass measurement was taken. The mass-loss rate was calculated as follows for each i measurement (Equation 2-8):

$$\dot{m}(i) = \frac{mass(i+1) - mass(i)}{t(i+1) - t(i)} \quad (2-8)$$

Between two mass measurements, the external conditions – recorded every five minutes – varied and affected X_{eq} . For consistency, the mass loss rate was compared to the average equilibrium moisture content between the two mass measurements (Figure 2-4).

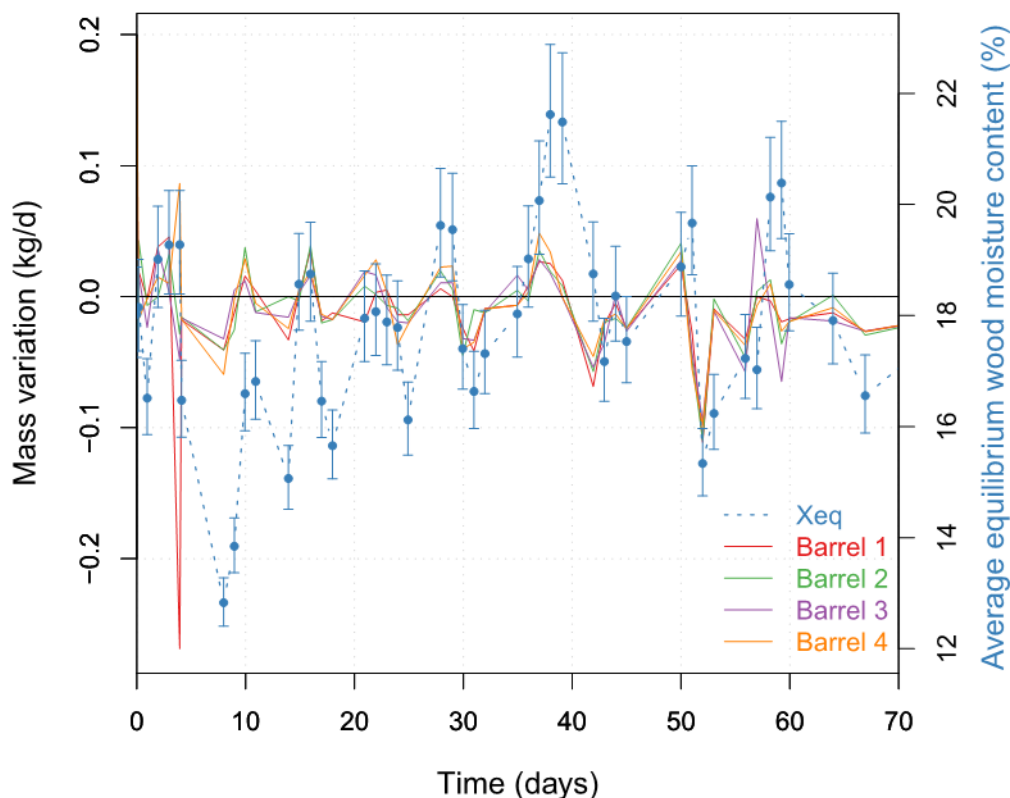


Figure 2-4: Barrel mass variations rate and average wood moisture content from filling to racking.

Mass increased or decreased similarly for all barrels. The mass-loss rate showed a majority of negative values, which was consistent with the long-term wine loss due to evaporation. When these fluctuations are compared with the variations in external equilibrium moisture content, matched peaks can be seen, which confirms the effect of the cellar conditions on evaporation. A low external average equilibrium wood moisture content increased the average moisture content gradient through the staves' thickness and therefore increased the diffusion and the evaporation rates. Conversely, with a high external equilibrium moisture content, mass loss decreased and mass gains could even be observed: the external mass flux was inverted when the equilibrium moisture content was higher than the actual moisture content outside the staves. Mass gains were more frequent before the 40th day, when average evaporation was low. Thus, high cellar humidity values can bring water to the wood from the outer surface. After the 55th day, the evaporation rate of the wine reached its maximum, due to the linear

profile of moisture content and vapor pressure in the wood. Therefore, the mass variation was more frequently negative.

2.3.2.2 Effect of atmospheric conditions in the cellar on the pressure inside barrels

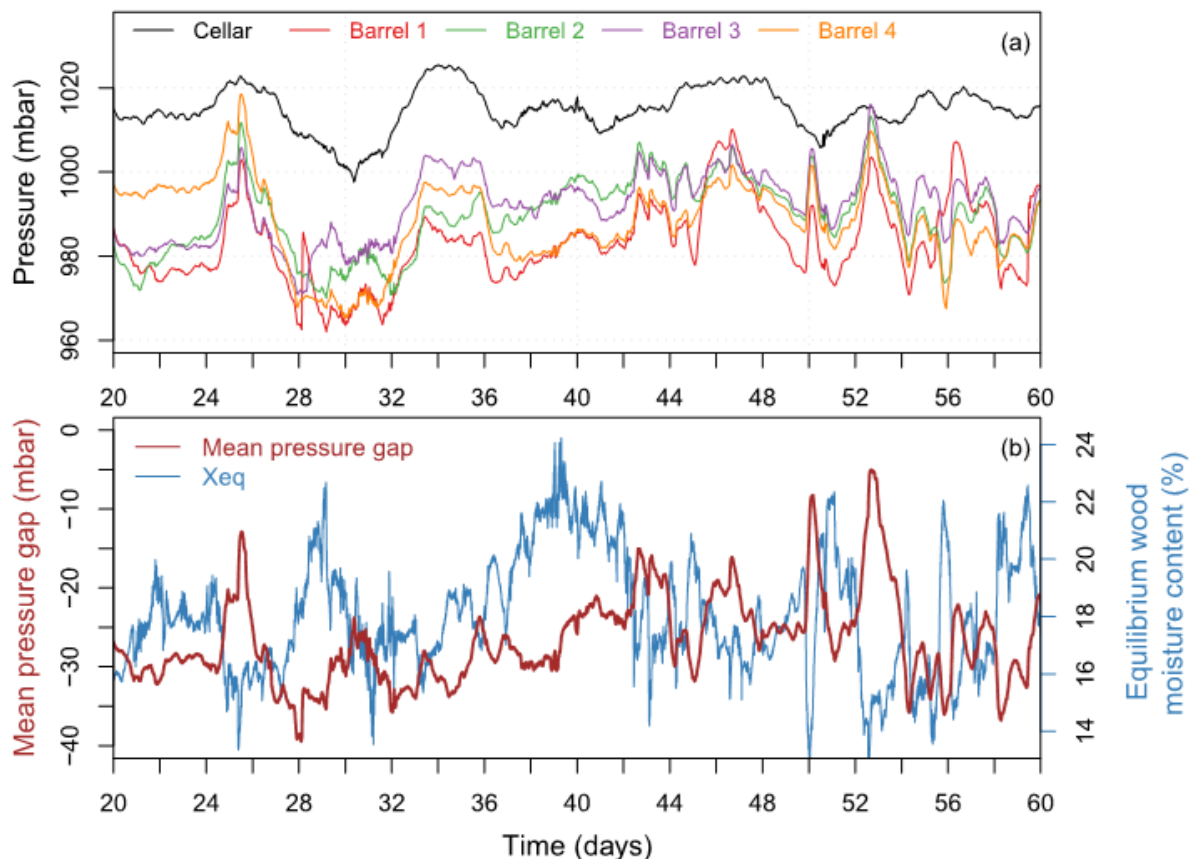


Figure 2-5: (a) Temporal variations of ullage space pressure of the barrels and atmospheric pressure in the cellar. (b) Temporal variations of mean pressure gap of the barrels and equilibrium moisture content of wood.

Wine evaporation created a gaseous ullage space at the top of each of the four barrels. Pressure within the ullage space is a significant indicator for gas, and thus oxygen, transfers through barrels. The absolute pressure in the ullage space of the barrels varied between 950 and 1025 mbar during the experiment, while the atmospheric pressure in the cellar varied between 1000 and 1030 mbar. Figure 5a represents the absolute pressure variations at the top of each barrel (in color) as well as the pressure variations in the cellar (in black) between the 20th day and the 60th day. Similar variations can be observed throughout the experiment; thus, this period is considered as representative.

The pressure amplitudes inside the barrels were higher than those for atmospheric pressure. It should also be noted that the internal pressure of all the barrels showed similar fluctuations (Figure 2-5a). Moreover, the pressure in the barrels was very noisy compared to that in the cellar: the variations in internal pressure were clearly not correlated with the variations in cellar pressure. For example, just after the 50th day, the pressure of B1, B2, B3 and B4 (shown respectively in red, green, purple and orange) rapidly increased from 990 to 1005 mbar, whereas the cellar pressure did not change significantly. Internal pressure variations were therefore

driven by another factor. As discussed above, the evaporation rate showed short-term variations depending on the cellar conditions. However, the correlation between the average pressure of the barrels – between two successive mass measurements – and the evaporation rate was very low ($R^2 = 0.14$), thus ruling out the evaporation rate as an explanatory parameter for internal pressure variations.

For the same period, the equilibrium wood moisture content is shown, with the average pressure gaps (internal pressure corrected by the cellar atmospheric pressure) in the ullage space of the four barrels (Figure 2-5b). These two parameters varied in phase opposition: the pressure in the ullage space decreased as the moisture content of the outer surface increased, and vice versa.

The hygroscopic behavior of wood was thus a good candidate for explaining the observed trend. On the outer surface of the staves, the wood moisture content was below the fiber saturation point. A change in moisture content therefore induced the shrinkage or swelling of the wood (Equation 2-9):

$$l_{wood2} = l_{wood1} \cdot \left(1 + \alpha_l \cdot (X_{eq2} - X_{eq1})\right) \quad (2-9)$$

where α is the swelling coefficient (Siau, 1984).

In turn, changes in the staves' dimensions – mainly their width – led to a macroscopic dimensional change in barrel volume. Barrel behavior due to swelling or shrinkage is a rather complex physical and mechanical issue, as it involves the time required for the moisture to diffuse from the outer surface, the mechanical equilibrium between the external part of the staves that swell first and the inner parts that remain at the same moisture content, and the geometrical behavior of the barrel assembly. Below, this complex behavior has been simplified to quantify the maximum change in volume. Assuming an instantaneous and uniform shift in moisture content to the new equilibrium, disregarding the effect of hoops, and according to small pressure variations in the cellar, the variations in barrel volume are described with this simplified expression (Equation 2-10):

$$V_{barrel2} \approx V_{barrel1} \cdot \left(1 + \alpha_v \cdot (X_{eq2} - X_{eq1})\right) \quad (2-10)$$

where α_v is the volume swelling coefficient.

Since wine is incompressible, the change in volume was therefore attributed to the ullage space (Equation 2-11).

$$\Delta V_{barrel} \approx \Delta V_{ullage} = V_{barrel1} \cdot \alpha_v \cdot (X_{eq2} - X_{eq1}) \quad (2-11)$$

For each pressure variation, the ullage space temperature (equal to the wine temperature) and the number of gas moles in the ullage space (low air transfer through the stave and end of CO₂ degassing 20 days after filling) could both be considered as constant. Using the ideal gas law, the following relationship is obtained (Equation 2-12):

$$n \cdot R \cdot T = P_1 \cdot V_{ullage1} = P_2 \cdot V_{ullage2} \quad (2-12)$$

Thus, according to Equations 2-10 and 2-11, the pressure gap variations become a function of

Chap.2. Caractérisation des transferts de vin et d'oxygène à travers la barrique.

the changes in equilibrium moisture content (Equation 2-13):

$$\frac{P_1 - P_2}{P_2} = \frac{V_{barrel1}}{V_{ullage1}} \cdot \alpha_V \cdot (X_{eq2} - X_{eq1}) \quad (2-13)$$

As ΔV_{barrel} was negligible compared to V_{barrel} (225 L), V_{barrel} could be assumed as constant (Equation 2-14):

$$\frac{P_1 - P_2}{P_2} = C \cdot \frac{X_{eq2} - X_{eq1}}{V_{ullage1}} \quad (2-14)$$

where C is a constant accounting for the shrinkage coefficient and barrel volume.

The relative change in pressure inside the barrels was related to the variation in wood moisture content and the initial ullage space volume. Indeed, the smaller the volume, the greater the effect on pressure.

A change in X_{eq} cannot immediately impact barrel dimensions. This change must first affect a sufficient stave thickness. In order to account for this delay, short-term X_{eq} variations were smoothed out using a centered average filter. The duration of this interval was set at 16 hours, enabling a good degree of correlation to be demonstrated. Local maximum and minimum values for $\overline{X_{eq}}$ were recorded. From these local extremes, the average values for the pressure and volume of ullage space were calculated over a centered one-hour interval. Then, for each pair of consecutive extremes, the ratio of $\overline{X_{eq}}$ variation to ullage space volume was plotted as a function of the variation in pressure (Figure 2-6).

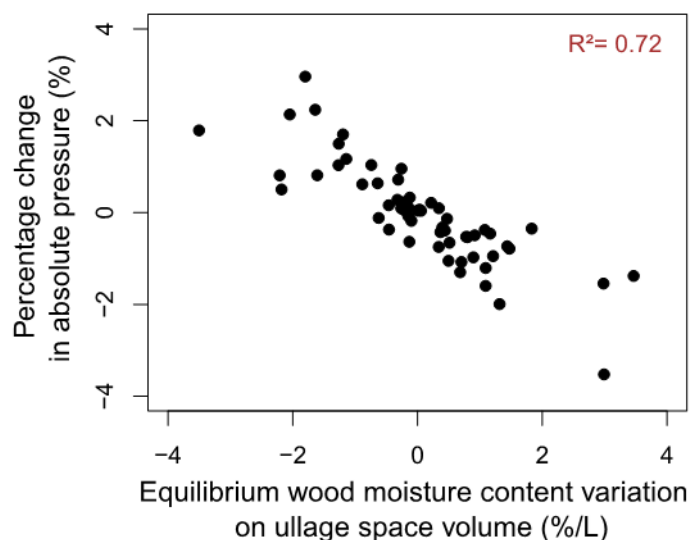


Figure 2-6: Correlation between the variation in ullage space pressure and the variation in equilibrium moisture content of wood.

The negative correlation between variations over time in the average equilibrium wood moisture content and the pressure in the ullage space of the barrels was significant ($R^2 = 0.72$). This confirmed the assumption regarding the effect of swelling or shrinkage. Changes in cellar conditions cause the equilibrium moisture content of the wood to vary on the outside of the barrels. This change in the moisture content of the wood causes the barrels to shrink or swell, which has a direct impact on the internal volume. With incompressible wine, this sudden change

in the volume affects the volume of the gaseous space and the pressure inside the barrels. The phase opposition observed between X_{eq} and the barrel pressure gaps, before reaching the near-steady-state regime (before Day 55), reinforces the hypothesis of an external layer impacted by the cellar conditions.

The transfer of liquid through the barrel, whether due to wine migration from the inside to the outside or to exchanges of water vapor between the cellar and the outside of the barrel, affects internal pressure over different time scales:

- The evaporation of wine reduces the liquid volume and creates gas expansion at the top of barrels. This mechanism is slow and has a long-term effect on internal pressure.
- The hygroscopic behavior of the wood in contact with the air in the cellar causes dimensional changes in the barrel based on the variations in cellar conditions and thus impacts internal pressure. These dimensional changes are quite rapid, causing pressure to vary more quickly.

In turn, these pressure changes affect the air penetration inside the barrel. As the negative pressure increases, the driving force for air migration increases. A barrel is not completely airtight, as there are several possible pathways: between the staves, through the bung hole or due to the anatomical structure of the wood. Once the pressure difference is sufficiently large, given the specific characteristics of a given barrel, air flow will enter the barrel, naturally reducing the pressure gap. Depending on the barrel, this can occur on a regular basis or in the form of large and sudden events.

2.3.3 Air percolation inside barrels over time

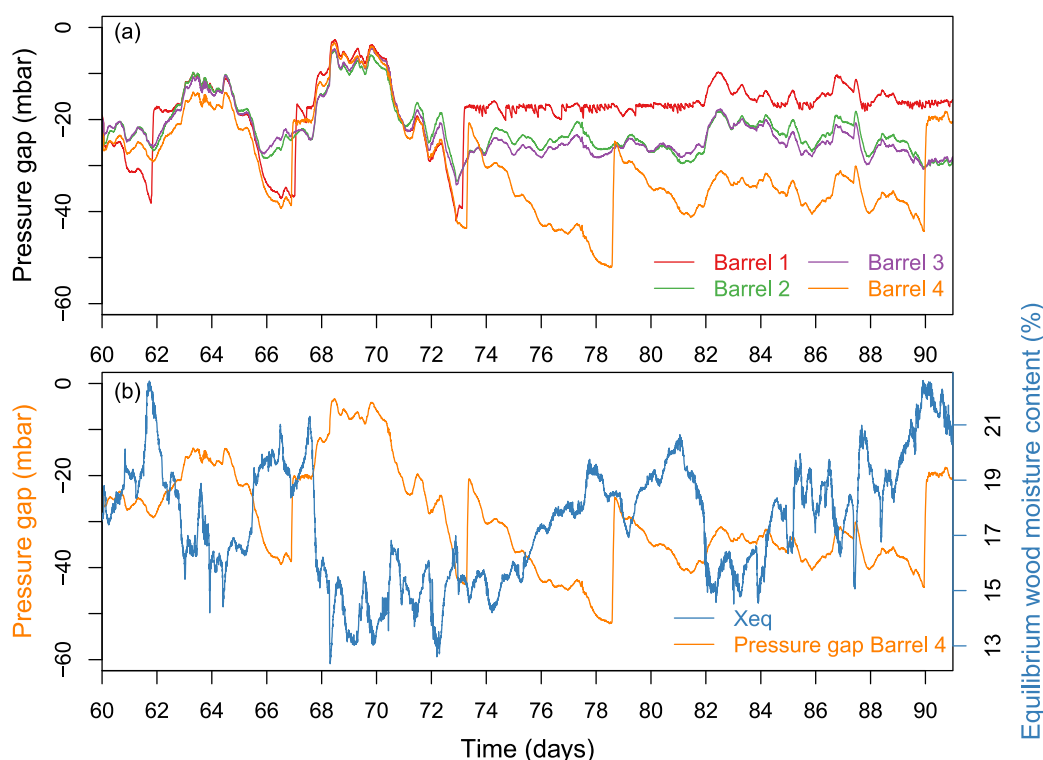


Figure 2-7: (a) Pressure gap variation in the ullage space of the barrels. (b) Pressure gap variation in the ullage space of Barrel 4 and variation in equilibrium moisture content of wood.

Pressure gaps are shown for the four barrels between the 60th and 90th days (Figure 2-7a). Between Day 60 and Day 72, barrel behavior was very similar, except during a period around Day 66, when B1 and B4 (in red and orange respectively) exhibited high negative pressure (40 mbar below cellar pressure), while B2 and B3 remained at a pressure gap close to -30 mbar. The same occurred on Day 73, when the internal pressure gap of B1 and B4 approached -45 mbar whereas that of B2 and B3 remained at -35 mbar. On Day 62, only B1 reached a pressure gap close to -40 mbar, while the other 3 barrels remained at approximately -25 mbar.

The air transfer is barrel-dependent due to differences in stave interstices, bung hole and wood. B2 and B3 may be subject to continuous air transfers, according to the manufacture of the barrel (effect of the number of staves, bending, tightening, etc.) or wood heterogeneity. Even a very small amount of air would affect the pressure, bearing in mind that the volume of the gaseous space was small. Thus, B2 and B3 rarely showed high negative pressure. On the contrary, this continuous supply of air was not observed for Barrels B1 and B4. The gas phase was, therefore, not continuously supplied by external air, and these two barrels did show high negative pressure. After 73 days, three different behaviors could be observed:

- Barrels 2 and 3 continued to show small and smooth pressure variations;
- Barrel 4 continued to exhibit high negative pressure phases, but sudden increases of 20 mbar sometimes occurred;
- After similar behavior between Barrel 1 and 4, Barrel 1 displayed a succession of sudden pressure increases, with low amplitude (between -19 and -16 mbar).

Figure 2-7b superimposes the pressure gap of B4 and the equilibrium wood moisture content. The phase opposition of these signals is evident. The high negative pressure at 66 days appeared to be reached due to the increase in X_{eq} . At this point, X_{eq} increased from 16% to 22% within two days and the negative pressure reached -40 mbar. At 78 days, X_{eq} increased from 16% to 21% within four days and the negative pressure reached -55 mbar. On the 82nd day, B4 began to show high negative pressure as X_{eq} increased, until X_{eq} fell sharply (from 21% to 16% within one day following a sharp increase in the temperature of the cellar). The barrel volume thus decreased and the pressure naturally increased in the ullage space due to the contraction of the gas. On the 90th day, X_{eq} rose from 16% to 23% within three days, and the negative pressure reached -45 mbar.

Wood, as a porous material, is partly saturated, and wine in liquid form is maintained in cell voids by capillarity. There are, then, between the saturated part and the hygroscopic domain, two fluid phases: free liquid and gas. The meniscus curve depends on the surface tension and wettability and the pressure gap between the gas and liquid. The higher the pressure gap, the more curved the meniscus. When the negative pressure created inside the barrels reaches a specific value, the meniscus curvature is such that the air passes through a pathway and enters the barrel. This pathway, which varies in pore diameter, is the one whose smallest pore diameter has the largest value. This is the percolation threshold, and the abrupt introduction of air is visible on the pressure curves (Figure 2-7). The nature of the pore remains unknown, but its diameter can be estimated from the pressure gap necessary to generate air percolation. The pore diameter varies from 50 μm to 70 μm for a pressure gap which ranges from -55 mbar to -40 mbar. These values may correspond to anatomical elements of the wood. An absence of tyloses in certain parts of the wood may facilitate the passage of air but the presence of multiseriate rays and the strong tyloses of sessile and pedunculated oaks suggest that this phenomenon may also occur at a microscopic wood defect, through the joints between the staves or heads of barrels. On the 67th day, the pressure gap in B1 and B4 increased from -40 mbar to -20 mbar, whereas the pressure gap in B2 and B3 remained constant. The same phenomenon occurred on Day 73. Once the first air bubble has been created through the capillary, the smallest pore of the pathway is fully invaded by gas and the capillary pressure no longer has any effect. Instead, the meniscus is now at the inner surface of the barrel, where bubbling occurs. The new percolation threshold is then controlled by the size of this pore, which is likely to be larger than the smallest pore along the pathway. This determines the negative pressure at which bubbling will stop. The behavior of Barrel 1 after 74 days was due to the formation, somewhere, of a pathway with the largest pores, and thus low percolation pressure. The pressure gap at which this percolation occurs corresponds to an air passage through a pore with a diameter of 150 μm . This pore size can be found in the wood as well as in the joints.

The percolation threshold was around -40 mbar for B1 and -45 mbar for B4. Air percolation brought a certain amount of oxygen inside the barrel that could be assessed. Knowing the volume of gas in the ullage space and the increase in pressure enabled the amount of oxygen supplied for each instance of air percolation to be estimated. This contribution depended on the amplitude of the pressure increase and the volume of the ullage space. Therefore, the amount of oxygen supplied immediately before racking was much higher than that provided afterward.

However, the percolation threshold was reached more rapidly when the volume of the ullage space was low. During the entire experiment, B1 reached the percolation threshold 8 times which resulted in 8 significant percolations, and a lower threshold that resulted in a multitude of low percolations, while B4 reached the percolation threshold 12 times, resulting in 12 significant percolations. The frequency of percolation was not regular, due to changes in the cellar conditions. Before racking, the percolation threshold was reached after five to 15 days and supplied between 60 µg/L and 100 µg/L of oxygen for each percolation occurrence. After racking, the percolation threshold was reached after one to five days and supplied between 7 µg/L and 10 µg/L of oxygen for each percolation occurrence. On average, this phenomenon supplied between 3 µg/L and 15 µg/L per day before racking, and between 2 µg/L and 7 µg/L after racking. According to del Alamo-sanza and Nevares (2014), the annual rate of oxygen would be 8.18 mg/L per year or 22.5 µg/L per day. Air percolation thus has a non-negligible effect on the quantity of oxygen that wine receives during aging.

2.3.4 Dissolved oxygen in wine

2.3.4.1 The velocity of consumption and amount of dissolved oxygen over time

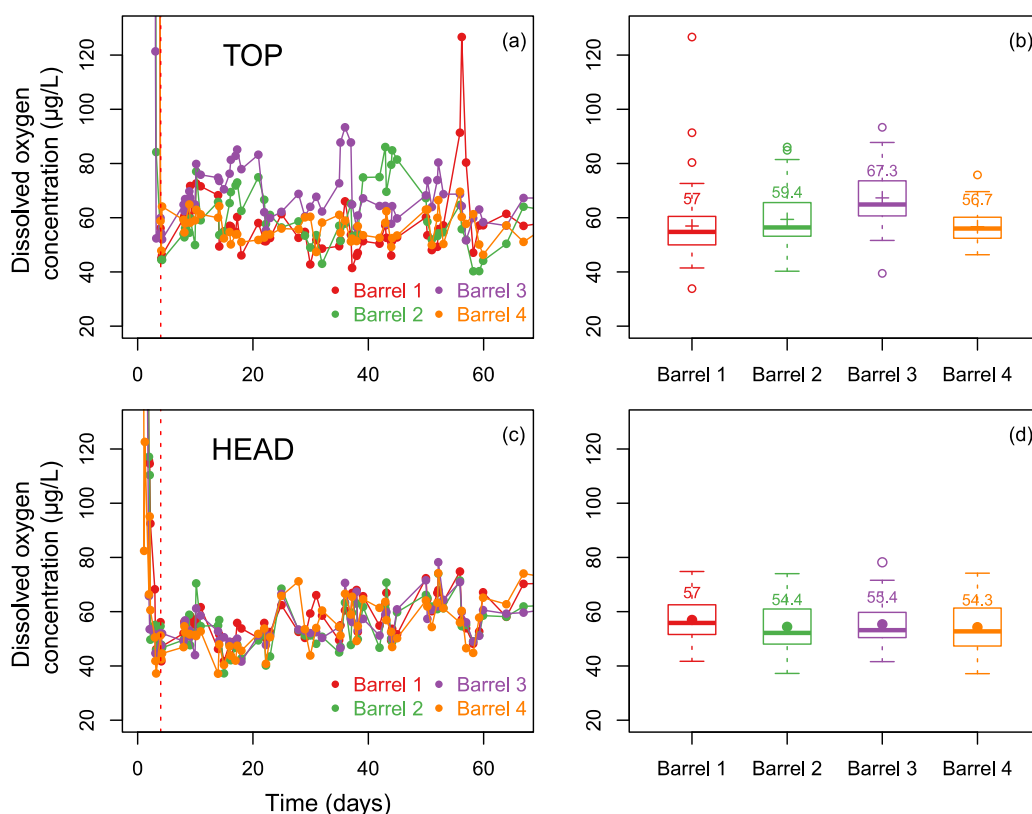


Figure 2-8: Dissolved oxygen concentrations at the top of barrel (a) and on the barrel head (c) over time before racking and average amount of dissolved oxygen per barrel after stabilization before racking (b and d).

For both measuring points on each barrel, the amount of dissolved oxygen was high immediately after filling, reaching 18 mg/L (Figure 2-8a and c). Since the measurement range of the O₂ sensors used in the experiment is between 0 and 2 mg/L, the data obtained above 2

mg/L are flawed. Outside this range, the obtained absolute values have no physical meaning: they must be used for qualitative analyses, not for quantitative purposes. Indeed, the solubility at saturation balance for wine in contact with air in cellar conditions is around 8 mg/L (Singleton, 1987; Ribéreau-Gayon *et al.*, 2012a; Vivas, 2014). After four days (vertical dashed red line in Figures 8a and c), irrespective of the barrel, levels of dissolved oxygen dropped, varying between 40 $\mu\text{g/L}$ and 80 $\mu\text{g/L}$. These values are consistent with those published by Pontallier (Pontallier *et al.*, 1982). As they are much lower than the solubility, they indicate that the oxygen supplied during filling and then transferred to the barrel is rapidly consumed by the chemical reactions and microbiological activity that enrich the wine during aging.

After racking, the low measurement frequency (weekly) did not provide as much information as before racking (when it took place daily). However, a similar trend could be observed: the rapid consumption of dissolved oxygen.

The concentration of dissolved oxygen was similar on the barrel heads: mean values ranged from 54.3 to 57 $\mu\text{g/L}$ (Figure 2-8d). However, at the top of the barrels (Figure 2-8b), the amount of dissolved oxygen in B2 and B3 (59.4 $\mu\text{g/L}$ and 67.3 $\mu\text{g/L}$ respectively) was slightly higher than in B1 and B4 (57 $\mu\text{g/L}$ and 56.7 $\mu\text{g/L}$ respectively). This could correspond with the ability of B1 and B4 to undergo a deep pressure drop, unlike B2 and B3 (Figure 2-7a). The results supported the assumption that local permeability was the highest for B2 and B3, causing a higher O_2 supply.

2.3.4.2 The effect of air infiltration on the amount of dissolved oxygen

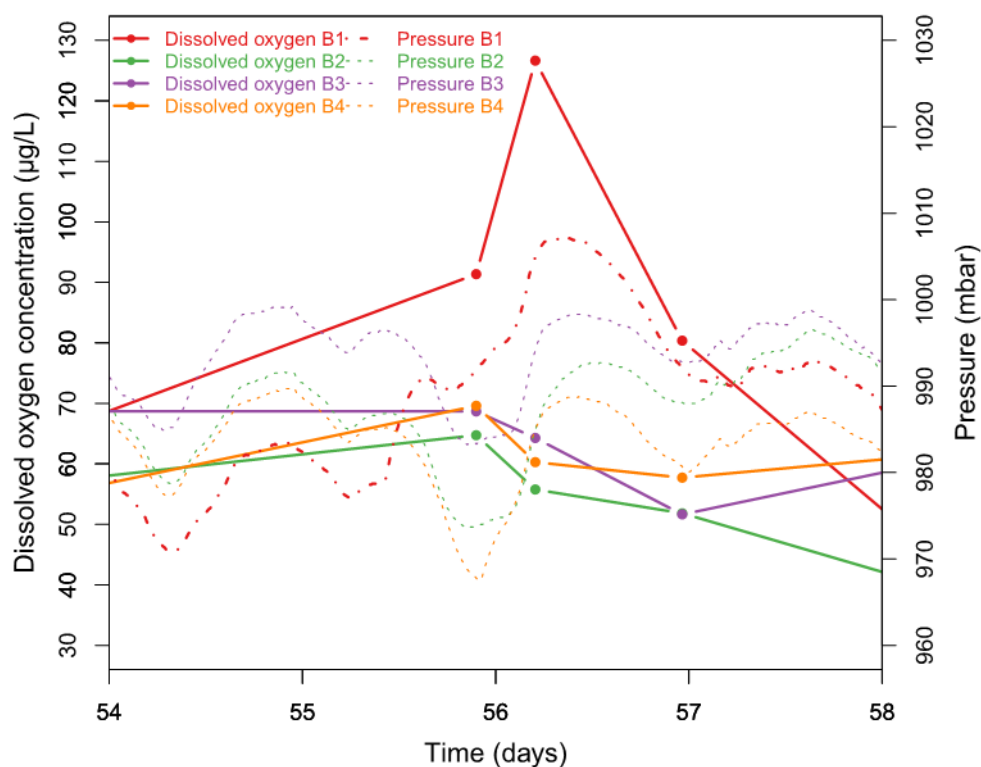


Figure 2-9: Dissolved oxygen concentrations at the top of the barrels and ullage space pressures between Days 54 and 58.

It is challenging to identify the impact of air percolation phenomena (which are unpredictable) on O₂ concentrations (which are measured at a low frequency, not continuously). Indeed, dissolved oxygen is consumed very quickly. Nevertheless, careful observation of the curves shows an interesting correlation from the 55th day (Figure 2-8a). The pressure increase in the ullage space of B1 was higher than in the other barrels (Figure 2-9). Simultaneously, oxygen concentration peaked in B1 at 127 µg/L, whereas that in all the other barrels remained below 65 µg/L. In Figure 8b, these data correspond to the three extreme points above the box-plot for B1. Thus, although the origin of these phenomena could not be explained, the high amount of dissolved oxygen in B1 was assumed to be the consequence of air infiltration in the ullage space that had a direct impact on the pressure level (Figure 2-9).

These measurements confirm the link between pressure and oxygen supply during wine maturation (Figure 2-9). Admittedly, the air percolation occasionally occurring in B1 and B4 suddenly supplied a non-negligible amount of oxygen to the wine – according to the pressure increase and ullage space volume – but, due to the low frequency of this phenomenon, the total amount supplied remained low. Consequently, a high percolation threshold guarantees the good gas sealing of the barrel and may be correlated with a low average oxygen transfer intensity.

2.3.5 Oenological effect

During aging, an adequate and well-controlled oxygen input provides numerous benefits for the wine. It enables color stabilization, loss of reduced taste, and a decrease in wine astringency (Singleton, 1974; Boulton *et al.*, 2013; Tiquet-Lavandier and Mirabel, 2014). Several phenomena contribute to oxygen input: oxygen diffusion through the barrel (joints and wood), air percolation, winemaking practices such as topping-up, racking, and pumping, among others. (Peterson, 1976; Vivas and Glories, 1997; Castellari *et al.*, 2004; Catarino *et al.*, 2014; Nevares and del Alamo-sanza, 2014, 2015; del Alamo-Sanza and Nevares, 2017; Nevares and del Alamo-Sanza, 2018). Moreover, the research carried out here, and that described in the literature (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1976; Singleton, 1995), has highlighted that cellar conditions strongly affect barrel behaviors as a result of changes in the equilibrium moisture content of the wood.

The impact of a constant equilibrium wood moisture content will depend on its value, the evaporation rate of the wine, the dimensions of the wood and the pressure between joints. The lower the equilibrium moisture content, the faster the evaporation and vice versa.

An equilibrium moisture content of wood that varies according to changes in the cellar conditions implies dimensional variations in the barrel and, therefore, a rapid change in pressure inside the barrel. The ambient conditions of the cellar can vary rapidly, for example, due to an open door or a damp cellar floor. Depending on how airtight the barrel is, air percolation can occur through the joints or wood, adding a few tens of µg/L of oxygen to the wine within just a few hours. This input is isolated and occasionally occurs in the form of sudden events during aging.

This supply can be compared with the role of winemaking operations involving barrels. Racking

increases the dissolved oxygen in wine by around 370–460 $\mu\text{g/L}$ (Castellari *et al.*, 2004; Catarino *et al.*, 2014). Contributions from topping-up range from 250 to 300 $\mu\text{g/L}$ (Vivas, 2014). Air percolation represents a non-negligible supply of oxygen that is compared with these operations during aging. Its relative importance depends on its frequency.

2.4 Conclusions

A novel experimental setup was designed, developed and situated in a real cellar to collect information regarding wine and gas transfers through barrels. A comprehensive dataset was collected at regular intervals over six months for four barrels, comprising total weight, liquid level, ullage pressure, dissolved O_2 concentration, together with cellar conditions (temperature, relative humidity and atmospheric pressure).

Careful data analysis enabled several phenomena to be observed. The major conclusions of this work are as follows:

- The loss of internal wine volume is firstly due to liquid impregnation in oak and the linearization of the moisture content profile for almost 55 days, and then to evaporation at the external faces of the barrels;
- In the four barrels used in this study, from Tonnellerie Taransaud, the drop in pressure typically ranged from 20 to 50 mbar. This pressure drop is caused by the reduction of the volume of wine inside the barrel. The internal pressure is subject to wide fluctuations over time;
- The changes in the cellar conditions, namely the relative humidity, induce swelling or shrinkage of oak that have a substantial impact on the internal pressure of the barrels. The pressure in the ullage space is quickly impacted as its volume is very low;
- The pressure drop through the barrel can trigger an abrupt air entry by percolation. This phenomenon appears in the case of very tight barrels, which can experience a strong negative pressure difference. More regular and frequent air entries occur in less tight barrels.

Chapitre 3.

Étude de la dynamique de gonflement et de la migration de l'eau et de l'éthanol dans le bois de chêne.

1 Préambule

Nous avons évoqué, dans la revue de littérature et le chapitre 2, l'importance de la teneur en eau du bois et de la présence d'un front d'imprégnation sur la cinétique d'évaporation de l'alcool, la pression interne de la barrique, et l'apport d'oxygène. Les transferts de liquide et d'oxygène se produisent simultanément. L'étude devient alors délicate pour identifier chacune des dynamiques de transfert en fonction des caractéristiques du bois, sachant que la cinétique de transfert d'oxygène est couplée à la migration du liquide. Par ailleurs, l'étude des phénomènes de transfert en chai est rendue complexe par les conditions climatiques variables. Une étude des phénomènes découplés à l'échelle de la douelle est donc proposée.

Ce chapitre présente une campagne expérimentale de suivi du profil de migration de deux espèces (eau et éthanol), purs et en mélange, dans des échantillons de merrains. Le suivi des profils de migration a été réalisé sur 15 échantillons, de caractéristiques anatomiques différentes, pendant 6 mois. L'étude des transferts est réalisée dans la direction tangentielle du chêne, afin de se rapprocher des conditions réelles. L'utilisation du système d'imagerie à rayons X permet d'obtenir le profil d'eau et/ou éthanol lié aux parois cellulaires, ainsi que d'eau et/ou éthanol sous forme libre. Une annexe est présente en fin de manuscrit dans laquelle la méthode pour obtenir le profil d'eau et/ou éthanol lié aux parois cellulaires est plus amplement détaillée que dans ce chapitre.

L'effet de certaines caractéristiques du bois de tonnellerie sur le gonflement et la migration du liquide sont mis en évidence.

Pour les échantillons mis en contact avec l'eau, la cinétique de diffusion de l'eau liée est légèrement plus élevée pour les bois à gros grain. Les bois à gros grain subissent un gonflement plus fort que les bois à grain fin. À l'échelle de la barrique, ceci impacte directement la pression

Chap.3. Étude du gonflement et de la migration de l'eau et de l'éthanol dans le bois de chêne.

entre les douelles, et peut alors modifier l'apport d'oxygène. La migration de l'eau libre n'est quant à elle pas fonction du grain. Pour finir, l'effet « bloquant » des rayons ligneux sur l'avancée du front saturé est clairement visible sur les images à rayons X acquises. Ainsi, l'angle et la position des rayons par rapport à la surface imprégnée peut avoir un effet conséquent sur l'avancée du front d'imprégnation. Lors de la fabrication de la barrique, la face du merrain mise en contact avec la boisson pourrait alors être définie en fonction de la position et l'inclinaison des rayons ligneux du chêne.

Les résultats apportés sur l'effet de l'éthanol sont très intéressants pour la filière œnologique, mais aussi pour l'ensemble de la communauté scientifique au vu du peu d'études sur l'imprégnation de l'éthanol dans le bois. Les cinétiques de diffusion et valeurs de gonflement sont spécifiques aux liquides mis en contact avec le bois. Tandis que le gonflement local, proche de l'interface liquide-bois, des échantillons en contact avec l'eau est quasi-instantané, le gonflement des échantillons imprégnés par de l'éthanol pur reste très faible dans cette même zone durant les 6 premiers jours d'imprégnation. Les échantillons imprégnés par le mélange eau/éthanol ont un comportement similaire de ceux imprégnés avec de l'eau. Aux temps longs, le gonflement généré par l'éthanol pur atteint 70 % du gonflement généré par l'eau. Tandis que le gonflement des échantillons imprégnés par le mélange est plus fort que le gonflement généré par l'eau.

Ces travaux ont fait l'objet d'une publication scientifique (prête à soumettre) :

Roussey, C., Colin, J., Teissier du Cros, R., Litoux-Desrues, F., Nguyen, D.M., Casalinho, J., Perré, P., The dynamic of swelling and water/ethanol migration in oak wood explored by X-ray imaging: application to cooperage.

Ce chapitre est composé de l'article évoqué dans lequel le dispositif expérimental et les résultats sont plus amplement détaillés.

2 The dynamic of swelling and water/ethanol migration in oak wood explored by X-ray imaging: application to cooperage

Claire Roussey^{a,b}, Julien Colin^{a,c}, Rémi Teissier du Cros^b, François Litoux-Desrues^b, Dang Mao Nguyen^c, Joel Casalinho^a, Patrick Perré^{a,c}

^a Université Paris Saclay, CentraleSupélec, Laboratoire de Génie des Procédés et Matériaux, 8-10 rue Joliot-Curie 91190, Gif-sur-Yvette, France

^b Département R&D, Chêne & Cie, avenue de Gimeux, 16100, Merpins, France

^c Université Paris Saclay, CentraleSupélec, Laboratoire de Génie des Procédés et Matériaux, SFR Condorcet FR CNRS 3417, Centre Européen de Biotechnologie et de Bioéconomie (CEBB), 3 rue des Rouges Terres 51110 Pomacle, France

Abstract

Moisture diffusion and liquid transfer in the tangential direction of oak wood were observed using a digital X-ray imaging system. Images of 15 samples were regularly recorded for approximately 6 months. Digital image correlation was applied to the images to quantify wood deformation, and a rigorous calibration allowed the determination of moisture content (MC) from the X-ray transmittance. Thanks to the deformation field, the transmittance was defined in Lagrangian coordinates. Three liquids were considered: water, ethanol, and a 1:1 water-ethanol blend (v/v). An in-depth analysis of transfer dynamics was performed using two complementary observations: the evolution over time of the displacement and liquid content fields, which represent, respectively, the dynamics of bound and capillary fluids. Contrary to water, ethanol diffusion does not exhibit Fickian behavior. The diffusion coefficient of moisture in wood was identified from the evolution of the MC field. It ranged from $2.33 \cdot 10^{-11}$ to $12.6 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. The average moisture diffusivity and swelling were greater for coarse-grained samples than for fine-grained samples. The swelling measured for ethanol was only ca. 70% of the hydric swelling measured for pure water, but the swelling measured for the water-ethanol mixture was greater than the hydric swelling. Finally, the X-ray images confirm the crucial role of wood rays as a barrier to the advancement of a highly saturated front.

Keywords

Bound water; Diffusion coefficient; Digital image correlation; Liquid transfer; Swelling.

2.1 Introduction

The oak barrel is an active interface between the contained liquid and its environment, the cellar. Wood is a permeable and hygroscopic material. It is, therefore, the site of complex gas and liquid transfers during the aging of wines and spirits (Ribéreau-Gayon, 1933; Singleton, 1974; Feuillat, 1996; Moutounet *et al.*, 1998b; del Alamo-Sanza and Nevares, 2017; Nevares and del Alamo-Sanza, 2018).

One of the most apparent phenomena is the loss of beverage, commonly known as "consume". Liquid loss is the sum of the liquid impregnated into the wood and the evaporated liquid. Depending on relative humidity and temperature conditions in the cellar, Ribéreau-Gayon (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1976) estimated a liquid loss between 1 and 9% per barrel of 225 L per year.

Several driving forces govern this liquid loss. The gradient of partial pressure of water and ethanol concentrations in the staves generates a diffusion of these molecules to the outside. This diffusion operates in two forms acting in interaction : i) diffusion of water and ethanol vapor in the cell lumen and pit opening and ii) diffusion of the water and ethanol molecules bound to the hydroxyl groups of the wood by hydrogen bonds (Olsson and Salm, 2004; Avramidis, 2007). These intermolecular forces lead to swelling of the cell wall and hence the wood itself, caused by the steric hindrance of added water/ethanol molecules, and to the reorganization of the molecular chains of wood (Skaar, 1988; Derome *et al.*, 2011). Swelling also occurs in the case of reactions between ethanol and lignin. Decohesion takes place between the cells in the middle lamella as well as between different layers of the secondary wall (Bossu *et al.*, 2018). This swelling increases until the cell walls are saturated with bound water and ethanol molecules, which corresponds to the fiber saturation point (FSP). Beyond this point, the wood is no longer deformed and the liquid exists as free form in the cell lumens (Siau, 1984). This gives rise to liquid/gas interfaces. Liquid can now migrate, driven by capillary forces, towards the outside of the barrel (Siau, 1984; Choong and Tesoro, 1989; Perré, 2007). An impregnation front thus progresses through the thickness of the stave during the aging of wines and spirits, until a steady state is reached. The final position of this front depends on the relative humidity and temperature conditions in the cellar.

Despite the financial waste generated, liquid loss causes other phenomena that affect the maturation of wine and spirits. Indeed, the beverage undergoes controlled oxidation thanks to a slow and continuous supply of oxygen inside the barrel. This oxidation is beneficial for the drink if it remains controlled (Vivas and Glories, 1993; Jarauta *et al.*, 2005; Day *et al.*, 2015). Due to the consumption of oxygen by the liquid, which is usually a reducing medium, an oxygen partial pressure gradient is created across the barrel, resulting in the diffusion of oxygen from the cellar to the liquid inside the barrel (Vivas *et al.*, 2003; Nevares *et al.*, 2019). Oxygen diffusion is four orders of magnitude lower in water and ethanol than in air (Cussler, 2009). The impregnation front into the wood strongly impacts oxygen diffusion in the stave thickness (Vivas *et al.*, 2003; Sorz and Hietz, 2006; del Alamo-sanza and Nevares, 2014; Nevares *et al.*, 2014, 2016; del Alamo-sanza *et al.*, 2016; del Alamo-Sanza *et al.*, 2017). Also, the liquid loss creates a gaseous space at the top of the barrel, which is at negative relative pressure when the

barrel is hermetically sealed (Peterson, 1976; Moutounet *et al.*, 1998b; Nevares and del Alamo-Sanza, 2018; Roussey *et al.*, 2021). The total pressure gradient generated through the barrel causes air to be transferred inside the barrel, governed by Darcy's law. This transfer cannot be continuous due to the presence of the impregnation front in the thickness of the stave. Besides, the swelling of the staves due to the increasing of their moisture content (MC) has the effect of increasing the pressure at the stave joints and thus reducing the transfer to this interstice (Qiu *et al.*, 2018). Air can be introduced into the barrel by percolation once the threshold pressure gap is reached (Roussey *et al.*, 2021). The beverage in contact with this gaseous space oxidizes very quickly, hence the need to carry out several topping-up operations during the aging of wines (Boulton *et al.*, 2013).

Both the consume and oxidation rates of beverages are strongly linked to the dynamics of water and ethanol transfer in the staves. These water and ethanol transfer kinetics and the position of the impregnation front depend on the conditions in the cellar, the properties of the beverage and the anatomical characteristics of the oak. These issues have been studied several times using samples of cooperage oak wood (Feuillat, 1996; Ruiz De Adana, 2002; Ruiz De Adana *et al.*, 2005; Nevares *et al.*, 2014, 2016; del Alamo-Sanza *et al.*, 2017). The porosity of the wood and the number of tyloses in the wood's vessels are two anatomical features that have the most significant impacts on the impregnation and evaporation rates (Feuillat, 1996; del Alamo-Sanza *et al.*, 2017). The first impact is positively correlated, while the latter is negatively correlated. Feuillat (Feuillat, 1996) highlighted the existence of a transitory phase that corresponds to the impregnation of the wood, during which the evaporation rate is low. Then comes a steady-state where the evaporation flow corresponds to the impregnation flow. In these studies, the position of the impregnation front was measured between 4 and 6 mm from the liquid side. The moisture content is also essential, as it affects the rate of oxygen diffusion (Nevares *et al.*, 2016). In most of the studies, moisture content has been measured using the weighing method. This method has the disadvantage of being destructive. The temporal evolution of moisture content was therefore evaluated on different samples and at only a few impregnation times. Compared to the simple but tedious weighing method, X-ray imaging has several advantages: it is a non-destructive method that can likely be used to determine the time-evolution of the content field on the same sample. This method has been widely used to study the MC field in wood over time for different configurations (Bucur, 2003; Baettig *et al.*, 2006; Bouali *et al.*, 2012; Keunecke *et al.*, 2012; Fredriksson and Lindgren, 2013).

The objective of this study is to extend the knowledge of liquid transfer in cooperage oak wood. This work includes a study of the diffusion kinetics of bound water and ethanol as well as the impregnation kinetics of liquid water and ethanol in lumens using an X-ray imaging system. This method has the advantage of being non-invasive and non-destructive so that the liquid transfer can be analyzed on several samples at a high measuring frequency and over a long period. In addition, a spatial visualization of the diffusion, impregnation and swelling fields provides novel insight into these transfers in relation to oak anatomy.

2.2 Materials and methods

2.2.1 Sampling

The oak wood selected for this study came from the Saint-Palais forest in the Centre-Val-de-Loire region, France. The wood received a treatment typical of cooperage. The species of each log used for the experiment was genetically identified by the FCBA Technological Institute by analyzing nuclear DNA. Only sessile oak (*Quercus petraea* (Matt.) Liebl.) was used for this study. The logs were first machined at the splitting mill and transformed in rough staves (Figure 3-1a). The staves remained for 24 months in the seasoning yard of Tonnellerie Taransaud, Merpins, Charente, France and were then stored for two weeks in a stabilization room.

Seven staves with a straight grain were used (Figure 3-1). These staves were classified by the cooper as fine-grained or coarse-grained (grain classification, Table 3-1) according to their annual ring width measured at the laboratory, indicated in the same table. The texture was also computed for each staff. Texture represents the proportion of latewood in the total ring width (Equation. 3-1).

$$Texture = \frac{\overline{Ring\ width} - \overline{Earlywood\ width}}{\overline{Ring\ width}} \quad (3-1)$$

Table 3-1: Classification of staff samples.

Staff #	Grain classification	Average ring width (mm)	Texture
1	Fine	2.17	0.69
2	Fine	2.25	0.70
3	Fine	2.25	0.62
4	Fine	2.25	0.68
5	Coarse	2.45	0.80
6	Coarse	3.02	0.77
7	Coarse	4.30	0.78

The French oak wood used in cooperage has strongly developed tyloses. Transfer in the longitudinal direction is therefore limited. Moreover, the staves are joined on their longitudinal-tangential faces. The barrel is therefore infinitely long in the longitudinal and radial directions. During the maturation process, transfer occurs along one direction of the wood, the tangential direction.

After stabilization of the rough staves, samples were cut perpendicular to the grain. The final dimensions of the samples are 50 mm in the radial direction (R) and 20 mm in the longitudinal and tangential directions (L and T) (Figure 3-1b).

Water transfer as a function of the wood grain was studied in one sample from each of the seven

staves. The samples are designated #1, #2a, #3, #4, #5, #6 and #7a in reference to the stave from which they were machined. Duplicates were made for staves #2 and #7, the samples #2b and #7b, machined next to samples #2a and #7a. The effect of the nature of the liquid was studied using two other liquids, ethanol and a 1:1 water-ethanol blend (v/v). This study was carried out on staves #2 and #7. For this purpose, three other samples were machined side by side in each stave to obtain twin samples. Two samples were put in contact with 96% ethanol (samples subsequently called #2c; #2d and #7c; #7d). The third was placed in contact with a 1:1 water-ethanol blend (v/v) (samples subsequently called #2e and #7e). It is important to note that the samples were air-dried before contact with the liquids.

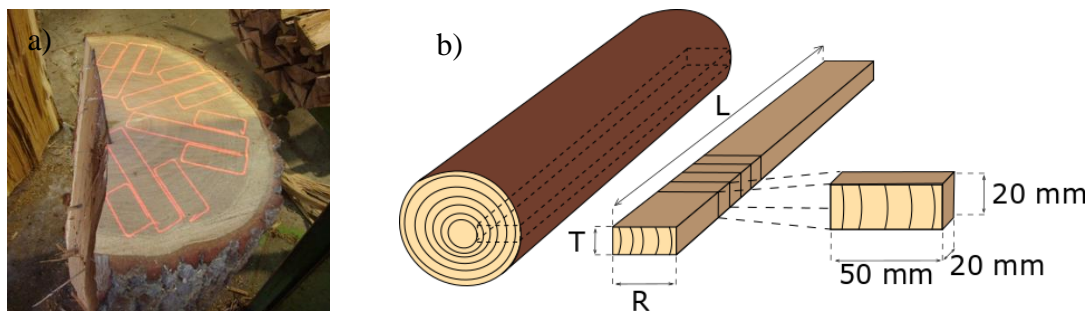


Figure 3-1: Sampling. (a) Machining direction of the staves; (b) Sample preparation scheme.

2.2.2 Experimental setup

2.2.2.1 Sample holder

An original sample holder was developed specifically for the present work (Figure 3-2). In order to follow the dynamics over 6 months, one sample holder was manufactured per sample.

In our device, liquid migration occurs vertically from top to bottom. The wood is positioned with the top face (L,R) in contact with the liquid and the bottom face in contact with air. Epoxy resin is applied to the four lateral faces of the sample to obtain a transfer that occurs only in the tangential direction of the wood. This sample orientation is consistent with the stave thickness in a barrel. To avoid any liquid leakage along the lateral faces, the sample is encased tightly in a silicone gasket (to allow swelling), pre-coated with vacuum grease and pressed into a PVC U-shaped support with screwed Plexiglas plates (Figure 3-2a).

At the sample level, the Plexiglas plates are thinner to minimize X-ray attenuation. Each of the 15 samples has its own holder, and the MC profile can be studied during a few weeks in parallel. To that purpose, a specific three-point and two-border base was conceived to allow a perfect repositioning of each sample holder along the source-imager pathway during the six months of the experiment.

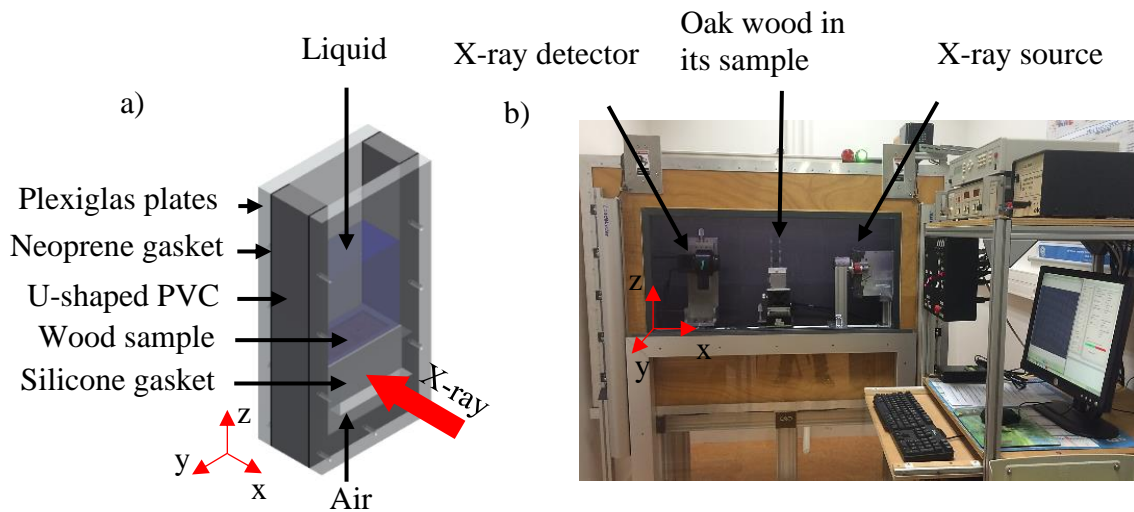


Figure 3-2: Experimental device. (a) Sample holder; (b) X-ray imaging system.

2.2.2.2 X-ray imaging system

The proposed method allows the sample state to be monitored for several weeks in a non-destructive way. An imaging system that enables this method was developed in the laboratory (Figure 3-2b). It comprises the following parts:

- A tungsten X-ray micro-source (Hamamatsu L8601-01) having a focal spot size of $5 \mu\text{m}$ at 4W and delivering a polychromatic beam;
- A high-resolution CCD camera (Fibre Optic Imagerstar 9000, Photonic Science) with a resolution of 3056×3056 pixels and a size of 37×37 mm. It records 16-bit images. Its temperature is controlled at -12°C to reduce the noise level;
- A base for positioning each sample holder, itself placed on a motion controller/driver (ESP300, Newport) which consists of an advanced stand-alone controller with integrated motor drivers in y and z directions (the two directions perpendicular to the X-ray beam),
- The X-ray source, the detector, and the sample holder are placed on an optical bench.

The sample can thus easily be moved into two different positions. A specific (y,z) position is defined for each sample to center its projection on the CCD. To compare the acquired X-ray images, the sample must be in the same position between the source and the detector for each measurement. Tests performed by placing the support on the specific base several times indicated that the assembly moves only about 1 pixel between consecutive placements, which is very low. Thanks to the motion controller/driver, the sample can be placed outside of the X-ray source/sensor axis during the acquisition procedure to grab the image of the incident beam.

The CCD sensor and sample holder can be moved manually along the x-axis to adjust the distance and the magnification. During the experiment, their x positions remained unchanged.

The conicity of the beam should be the smallest through the sample to get the wood vessels and X-ray as aligned as possible. The source-imager distance is then increased to the maximum (ca. 1 m), and the sample is placed next to the imager. The final resolution obtained at the image level is equal to 10.8 μm , and the region of interest remains large enough to get the sample thickness in the image.

2.2.2.3 Acquisition procedure

To generate an incident beam sufficient to compensate for the long source-imager distance, the X-ray tube voltage and current were respectively set to 90 keV and 110 μA . With these parameters, the exposure time was 30 seconds to obtain an average grey level of ca. $5 \cdot 10^4$. No binning was performed. To ensure the stabilization of the X-ray source and the camera, 15 min of emission and readout was necessary before each image recording.

The first measurements for each sample were recorded before and just after the addition of liquid. Then, the measurement frequency was adapted to the transfer kinetic. At the very beginning of the experiment, images were acquired daily, then every two days after 2 weeks, weekly after 2 months and every 2 or 3 weeks after 3 months. Measurements were carried out for ca. 6 months. As the protocol applied to each sample requires about 20 minutes (and one hour for the first image of the day), the samples were exposed to liquid in two staggered groups to allow a high acquisition frequency at the beginning of the impregnation.

2.2.3 Image processing

2.2.3.1 Flat-field correction

To obtain a rigorous 2D field of beam attenuation of the whole sample, several images need to be obtained with the same exposure time (Van Nieuwenhove *et al.*, 2015): i) the flat-field, I_0 , the intensity of the incident beam without the sample; ii) the attenuation field, I , the intensity with the sample and iii) the background noise, I_{BN} , which quantifies the dark current and the digitization offset without the X-ray beam.

The transmittance of the incident beam by the sample for every (x,y) pixel is finally computed as follows (Equation 3-2):

$$T(x, y) = \frac{I(x, y) - I_{BN}(x, y)}{I_0(x, y) - I_{BN}(x, y)}, \quad (3-2)$$

where $T(x,y)$ is the transmittance, $I(x,y)$ is the intensity of the beam transmitted by the sample, $I_0(x,y)$ is the intensity of the beam generated by the X-ray source and $I_{BN}(x,y)$ is the detector response without the X-ray beam.

Punctual faults, such as cosmic rays, are likely to produce aberrant pixels. To eliminate these effects, five images of each type (I , I_0 and I_{BN}) were successively recorded and a median filter was applied per pixel to these images.

The grey level of the computed image represents the transmittance of the object (Figure 3-3).

The scale ranges from 0 to 1. When the pixel is black, the transmittance is zero (the beam is totally attenuated by the material), and when the pixel is white, the transmittance is total (the X-ray intensity is the same as that of the incident beam). To monitor the moisture content in the wood, the evolution of attenuation is studied for specific regions of interest (ROIs).

2.2.3.2 *Digital image correlation*

ROIs are quadrilaterals (Figure 3-3). Due to the increases in bound water and ethanol concentrations, the wood swells over time. Thus, ROIs do not maintain the same shape and are not located in the same place from one image to another. However, as wood does not have a uniform density, the same regions of wood should be compared at different times to focus only on liquid content. To do this, digital image correlation (DIC) was applied to follow the sample displacement and deformation. Thanks to the good quality of the images, together with the features of oak, the anatomical patterns were sufficient for following the samples without the need for specular markers. In Figure 3-3a, a reference ROI is represented in blue. The correlation aims to follow the locations of the vertices (points 1 to 4 on the reference image, blue quadrilateral in Figure 3-3a) on the deformed image (points 1' to 4', red quadrilateral in Figure 3-3b). To find the new positions, DIC is applied to each point using an identification zone (IZ) of 200x41 pixels around the point (black rectangles in Figure 3-3a). This rectangular zone was chosen to enhance the contrast provided by the lines of vessels along earlywood. This means that all points are positioned close to areas of vessels. The lattice size therefore depends on the sample, as it must respect the ring width. The displacements Δx and Δy —respectively in the R and T directions—of these patterns between the reference image and the deformed image are found by minimizing the following criterion C (Equation 3-3):

$$C(\Delta x, \Delta y) = \sum_{IZ} (T_{Def}(x + \Delta x, y + \Delta y) - T_{Ref}(x, y))^2, \quad (3-3)$$

where T_{Ref} and T_{Def} are respectively the transmittances of pixels in the IZ in the reference and deformed images.

Thanks to the collection of point displacements, the solid displacement in the two directions of wood, tangential and radial, can be determined.

Throughout the processing, the deformed image (N) becomes the reference image for the following image (N+1). Dealing with incremental displacements allows the reference and deformed images to be separated by a minimum time. This guarantees effective DIC because the grey level variations of the anatomical models due to the liquid impregnation are minimized.

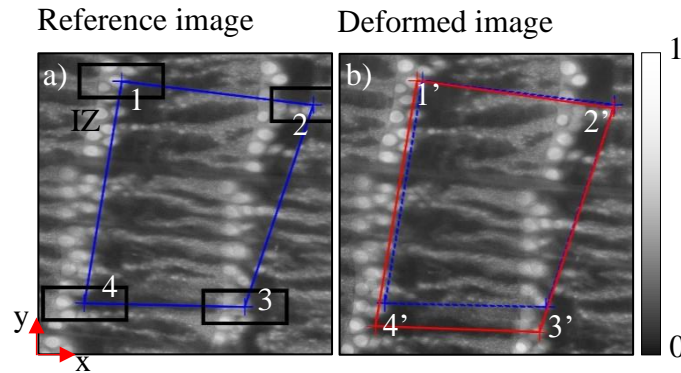


Figure 3-3: Principle of correlation between a reference image (a) and a deformed image (b). In blue, the reference ROI. In red, the deformed ROI. In black, the identification zone. To the right of the image, the transmittance scale.

2.2.3.3 Determining MC from X-ray transmittance

In the case of a polychromatic X-ray beam, the relationship between the transmittance T and the surface density ρ^* can be expressed as a unique non-linear function (Bouali *et al.*, 2012):

$$\ln T = L_0 \cdot \rho^* + L_1 \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{\rho^*}{\lambda}\right)\right), \quad (3-4)$$

where L_0 , L_1 and λ are three constant parameters and ρ^* the equivalent density accounting for wood and water, $\rho^* = (\alpha + X) \cdot \rho_s$, where ρ_s is the surface apparent density of the wood, X the moisture content and α a factor to convert wood to equivalent water regarding attenuation.

Considering that the X-ray beam passes through wet wood and the sample holder, the equivalent density of the sample and holder is read as follows (Equation 3-5):

$$\rho^* = (\alpha + X) \cdot \rho_s + \beta \cdot \rho_{sh}. \quad (3-5)$$

where $\beta \cdot \rho_{sh}$ is the equivalent surface density of the sample holder, which could be established once the constants L_0 , L_1 , λ , and α were determined by the calibration of the experimental device. This calibration was carried out using samples of a very homogenous wood species (*Sorbus torminalis*) without the sample holder. Several mean transmittances were calculated based on different equivalent surface densities of water through which X-rays pass (Figure 3-4). The water equivalent density was modified by changing the thickness and moisture content of the wood samples.

Once these constants were determined, measurements were performed to deduce the equivalent surface density of the sample holder from Equation 3-5. Transmittance measurements were performed on oak samples placed at the same distance between the X-ray source and the CCD sensor as in the real experiment. These samples were first placed in the sample holder and then without the sample holder. In each case, the transmittance was calculated from Equation 3-2, and then the equivalent surface density was calculated from Equation 3-4. The difference between the two calculated densities was used to determine the equivalent surface density of

the sample holder.

At a given time of impregnation, the wood moisture content can be locally calculated from each image using Equation 3-5.

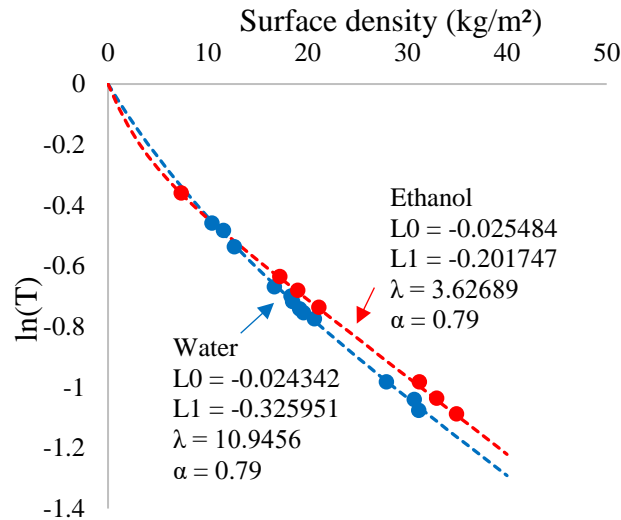


Figure 3-4: Calibration curve to determine the relationship between X-ray transmittance and the density of the wood.

2.2.4 Fiber saturation point determination

The fiber saturation point (FSP) of the oak samples was determined by applying the concept of shrinkage intersection point (SIP) using sorption measurements coupled with dimension measurements (Perré and Keeey, 2006). Above the FSP, no shrinkage occurs when the moisture content decreases, and thus the wood size remains constant; under the FSP, the shrinkage varies linearly with the moisture content. As a consequence, the two straight lines intersect at the FSP.

Experiments were performed with an IGA-sorp dynamic sorption analyzer from Hiden Isochema Co. equipped with an ultra-sensitive micro-balance (precision of 0.025 μg) and a color video microscope (2592 \times 1944 pixels). A sample of 10 \times 10 \times 1 mm (R \times T \times L), saturated with distilled water or pure ethanol (99.99%), was placed in the chamber and its shrinkage (R \times T) was measured during drying.

Constant airflow is mixed with water vapor to ensure the desired RH (accuracy of 1%) at a constant temperature of 25 $^{\circ}\text{C}$ (accuracy of 0.1 $^{\circ}\text{C}$). The schedule began with a short 98% RH plateau to record an image of the saturated sample. The desorption cycle of RH progressed from 75 to 0% with steps of 25%.

2.3 Results and discussion

2.3.1 Qualitative observations

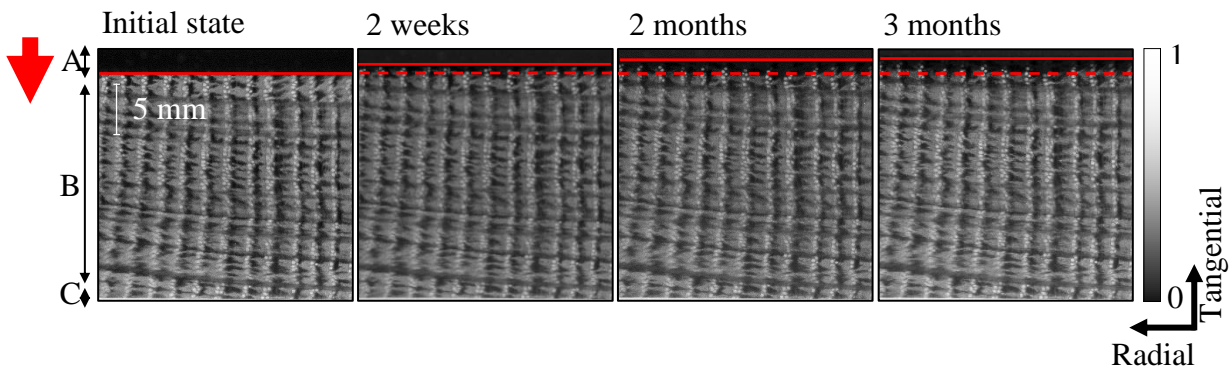


Figure 3-5: X-ray images during impregnation for a fine grain sessile oak sample exposed to water (sample #3). A) Liquid; B) Wood; C) Air. Red solid line: actual position of the wood-liquid contact; Red dashed line: initial position of the wood-liquid contact. To the right of the image, the transmittance scale.

X-ray images were recorded and processed a total of 17 times over the impregnation period, allowing the study of this phenomenon for all samples over about 6 months.

Figure 3-5 depicts transmittance images of a fine grain sessile oak sample exposed to water at different times. The liquid transfer, always indicated by a red arrow in the figures, occurs in the tangential direction of the wood. The tangential direction is subsequently called the thickness of the sample and the radial direction its width.

Two main phenomena can be observed after several weeks of impregnation. The first is the expansion of the sample in the tangential dimension. For each image, the solid red line indicates the position of the wood surface in contact with liquid. The initial position of the sample surface is also marked over time by a dashed line. The swelling results from the increase in bound water due to diffusion. The second phenomenon is the decrease in grey level during the impregnation, clearly visible near the surface in contact with water. Liquid progressively invades the cell voids, which lowers the X-ray transmittance.

The sequence of images obtained for each sample contains rich information, allowing an observer to follow the progression of the bound water and/or ethanol front through the swelling field, together with the migration of liquid water and/or ethanol through the decrease of X-ray transmittance.

Figure 3-6 illustrates sample #3 in its initial state and after 151 days of impregnation (Figure 3-6a and b), and sample #2a in its initial state and after 178 days of impregnation (Figure 3-6c and d). After several months, we can observe the progression of the liquid impregnation by the expansion of the zone of low transmittance. A blue line is drawn on Figure 3-6b and d, as well as red arrows to represent this progression. The horizontal red solid line at the top of each image represents the position of the impregnated surface. The pores of the wood are largely saturated as a result of capillary imbibition. In these zones, the moisture content is much higher than the FSP.

Chap.3. Étude du gonflement et de la migration de l'eau et de l'éthanol dans le bois de chêne.

These samples were selected to demonstrate the effect of ray cells. Sample #3 has its first wood ray at a depth of 2.5 mm (Figure 3-6a). This ray is almost parallel to the wood-liquid contact surface. Meanwhile, sample #2a has two oblique wood rays that intersect the contact surface (Figure 3-6c). The images obtained after several weeks of impregnation are very meaningful. In sample #3, in the zone between the surface and the first ray, a high proportion of pores (in both vessels and fibers) are saturated with water. The front of this saturated zone follows the ray, which is slightly oblique. The advance of the saturated front in sample #2a is also blocked by the oblique wood rays, which are closer to the contact surface. The depth of impregnation of this front is thus lower. This confirms the blockage of impregnation by rays (del Alamo-Sanza and Nevares, 2017) but also proves that the lateral migration (along the radial direction) is not sufficient for the liquid to benefit from the ray angle. The use of French oak wood for cooperage is partly due to the presence of multiseriate rays that limit the impregnation in the stave thickness and contribute to the barrel tightness (del Alamo-Sanza and Nevares, 2017). The unique images obtained in the present work illustrate perfectly the barrier effect of rays and the difficulty of radial migration at the anatomical level.

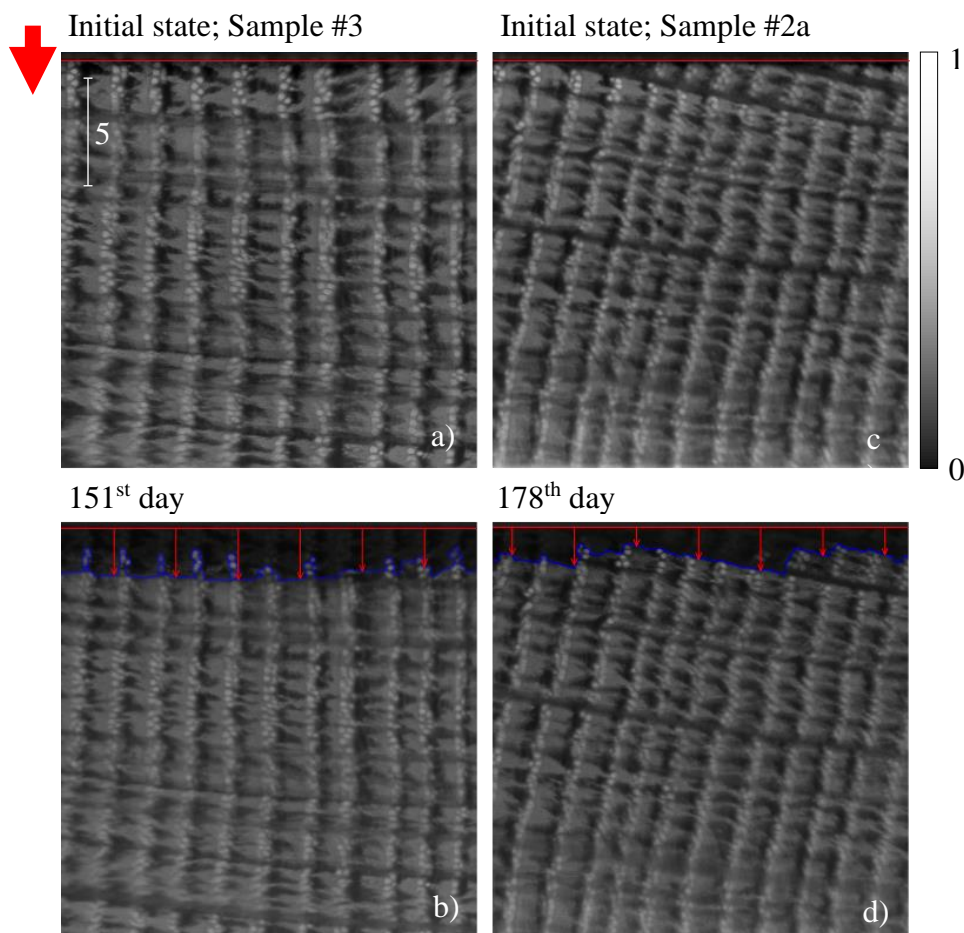


Figure 3-6: Effect of multiseriate rays on impregnation front. a) and b) sample #3 in its initial state and after 151 days. c) and d) sample #2a in its initial state and after 178 days. To the right of the image c), the transmittance scale.

In Figure 3-6b and d, the vessels are the last elements to be saturated. Another quality of French oak wood is its strong development of tyloses that are able to clog vessels, which are of utmost importance to the tightness of the barrel.

2.3.2 Imbibition and deformation fields

The DIC proposed in the materials and methods section allows two important pieces of information to be extracted from the images: the field of deformation and the field of liquid uptake. The displacement is obtained by the displacement of each point, while the Lagrangian movement of the ROI vertices allows the moisture content to be deduced from the change in transmittance.

The wood anisotropy is clearly depicted by the displacement field: the deformation along the tangential axis is twice the radial deformation, which is consistent with previous studies (Ritter and Mitchell, 1952; Lindsay and Chalk, 1954). Thereafter, only the tangential deformation will be evaluated, as it results directly from the progression of bound liquid.

Setting the points close to the dry surface as reference points (because they are the last ones to be affected by swelling), it is possible to determine the translation in the tangential direction for each radial line of points.

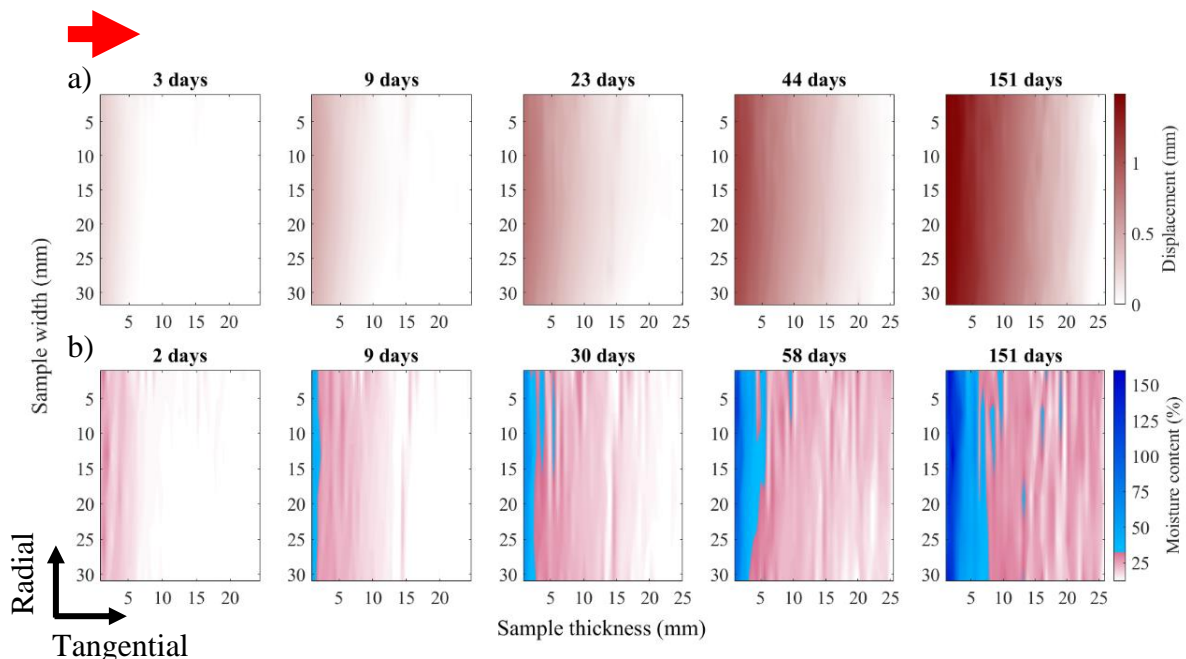


Figure 3-7: Bound and free water advance fronts for a fine grain sessile oak (sample #3).

The displacement of the grid points from those close to the dry surface is shown in Figure 3-7a for several impregnation times. At the beginning of the impregnation, only the points positioned within a few millimeters of the contact surface move away from the dry surface. On the third day, the displacement affects a thickness of 6 mm, reflecting the area where the bound water

Chap.3. Étude du gonflement et de la migration de l'eau et de l'éthanol dans le bois de chêne.

content has increased. In the same way, bound water has diffused up to 13 mm and 17 mm, respectively after 9 and 23 days. From Day 44, the displacement affects the entire sample thickness. This displacement continues to increase until Day 151. At that time, the cell walls of the whole sample are saturated with bound water.

At FSP, the displacement field does not evolve anymore, even though the liquid content continues to increase as it invades the pores. Fortunately, this dynamic can be assessed through the X-ray transmittance. Thanks to this information, the liquid content field can be determined at different instants from the calibrated expression (Equation 3-4 and 3-5). The liquid content at different impregnation times is illustrated in Figure 3-7b. On Days 2, 9 and 30, the moisture content has increased significantly to 6 mm, 13 mm and 20 mm, respectively, in wood thickness. This is consistent with the displacement results (Figure 3-7a). On Day 58, the moisture content change affects the entire thickness of the sample and continues to rise, as shown on Day 151. At the end of the test, a zone with high moisture content is evident near the contact face, over some millimeters, where the dark blue indicates MC values higher than 125%. The pink part of the field represents most of the sample thickness, for which the moisture content remains moderate (less than 25%).

In order to quantify these observations, the bound water front is assumed to be parallel to the contact surface. Thus, 1-D profiles along the tangential direction are assumed for both the displacement and the liquid content fields (Figure 3-8). In order to reduce the noise due to local heterogeneities, a median filter was applied to all values along the sample width (each radial line of points).

For a given thickness, the slope of the displacement curve increases over time until it reaches a maximum value. Keeping in mind that the derivative of the displacement of the strain (the slope of the displacement) is simply the local swelling value, it is not surprising to observe that the slope attains a maximum, which is simply the maximum swelling at FSP. This also explains why the displacement curve presents two linear zones: a horizontal line at $y = 0$ while moisture remains unchanged and a straight line at constant slope, where wood MC is greater than or equal to FSP. The swelling front is therefore an easy way to follow the front of bound water diffusion.

The analysis was carried out in the same way for ethanol (Figure 3-8b). It is worth mentioning that ethanol also induces a significant swelling, just a bit smaller than with water. The total time for the ethanol front to attain the opposite surface is more or less the same as for water (ca. 100 days). However, the dynamics are very different: the progression of the ethanol front was quite slow at the beginning (during the first 15 days) relative to the water front, then accelerated to eventually become faster than water.

The liquid content profiles (Figure 3-8c and d), confirm and complete the previous observations. Consistent with the displacement profiles, the liquid profiles confirm that the whole sample thickness is close to or above FSP at the end of the experiment. In addition, one can now quantify the zone of high MC near the contact surface. A MC higher than 100% is

observed at the surface after 74 days, and the zone with $MC > 100\%$ is spread over 3 mm at 151 days. For ethanol, the profile evolution is again quite different and consistent with the displacement profile. During the first 15 days, the liquid profile changes only very close to the contact surface (over ca. 3 mm). The perturbation starts to spread inwards at 30 days, and then the increase in liquid content seems to be uniform in space, which explains the sudden change in swelling at later time points.

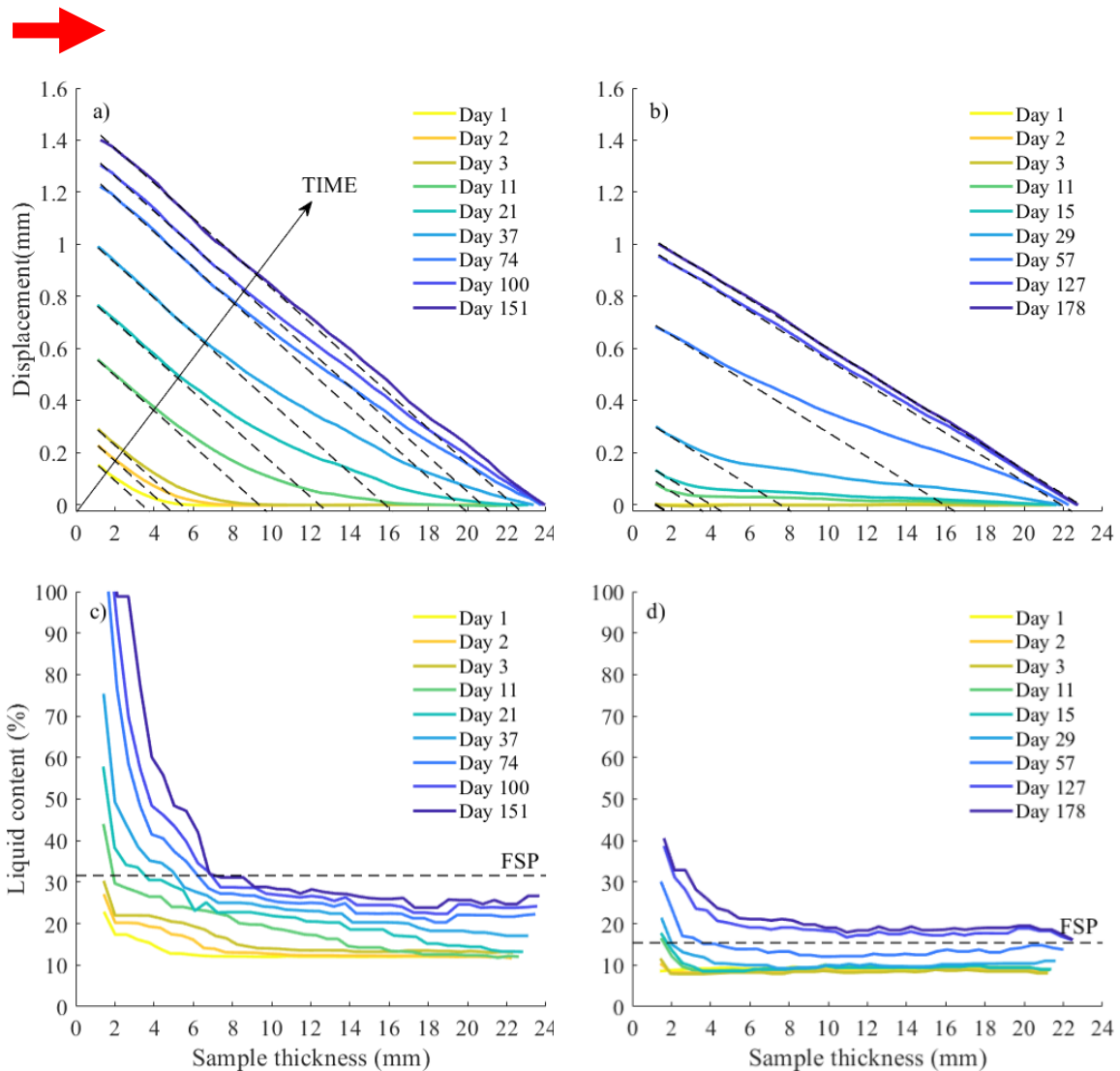


Figure 3-8: Determination of front positions for bound and free water (a and c; sample #3) and ethanol (b and d; sample #7d).

2.3.3 Transfer dynamics

In order to quantify the rates of propagation of bound and liquid content along the thickness, the profiles (Figure 3-8) were further analyzed to extract the positions of the bound content front and the liquid content front versus time.

The position of the bound content front was determined thanks to the two linear zones of the

Chap.3. Étude du gonflement et de la migration de l'eau et de l'éthanol dans le bois de chêne.

displacement profiles. The front position is determined by a straightforward and robust method: the intersection between the rectilinear segment of the displacement curve and the abscissa axis (linear segment with no perturbation).

Regarding the liquid imbibition front, it was assumed that liquid is present where its content is higher than the FSP. The values of FSP, determined through sorption measurements as the SIP value, are $31.6\% \pm 1.3\%$ and $15.4\% \pm 0.4\%$ for water and ethanol, respectively.

These methods were used to determine the impregnation depth (bound content front and liquid front) versus the square root of time for the 15 samples (Figure 3-9).

The swelling dynamic with water (Figure 3-9a) is the expression of bound water diffusion. The trend is very similar for all samples. Plotted as a function of the square root of time, the shape is typical of Fickian behavior: constant slope until the front attains the sample thickness, when, necessarily, the front position cannot evolve anymore (Crank, 1975). From this time, the swelling field is at its maximum throughout the sample and the displacement field does not evolve anymore. At 20 days, the front position is at about 10 mm, and at 100 days, at ca. 20 mm for all samples. It is worth noting that stave #7, which depicts a faster dynamic, has the greatest ring width. For the two samples of this stave, the front attains the full sample thickness, as depicted by the asymptotic behavior at later times.

This trend is surprising because the bound water diffusion coefficient is known to decrease with density, which generally increases with ring width in oak (Badel *et al.*, 2006). The morphology of parenchyma zones, near the fiber zones, is likely to explain this observation: in stave #7, a continuous path of parenchyma cells exists between the lines of vessels and the fiber zones, while stave #1 presents a high proportion of parenchyma in the latewood part compared to fibers.

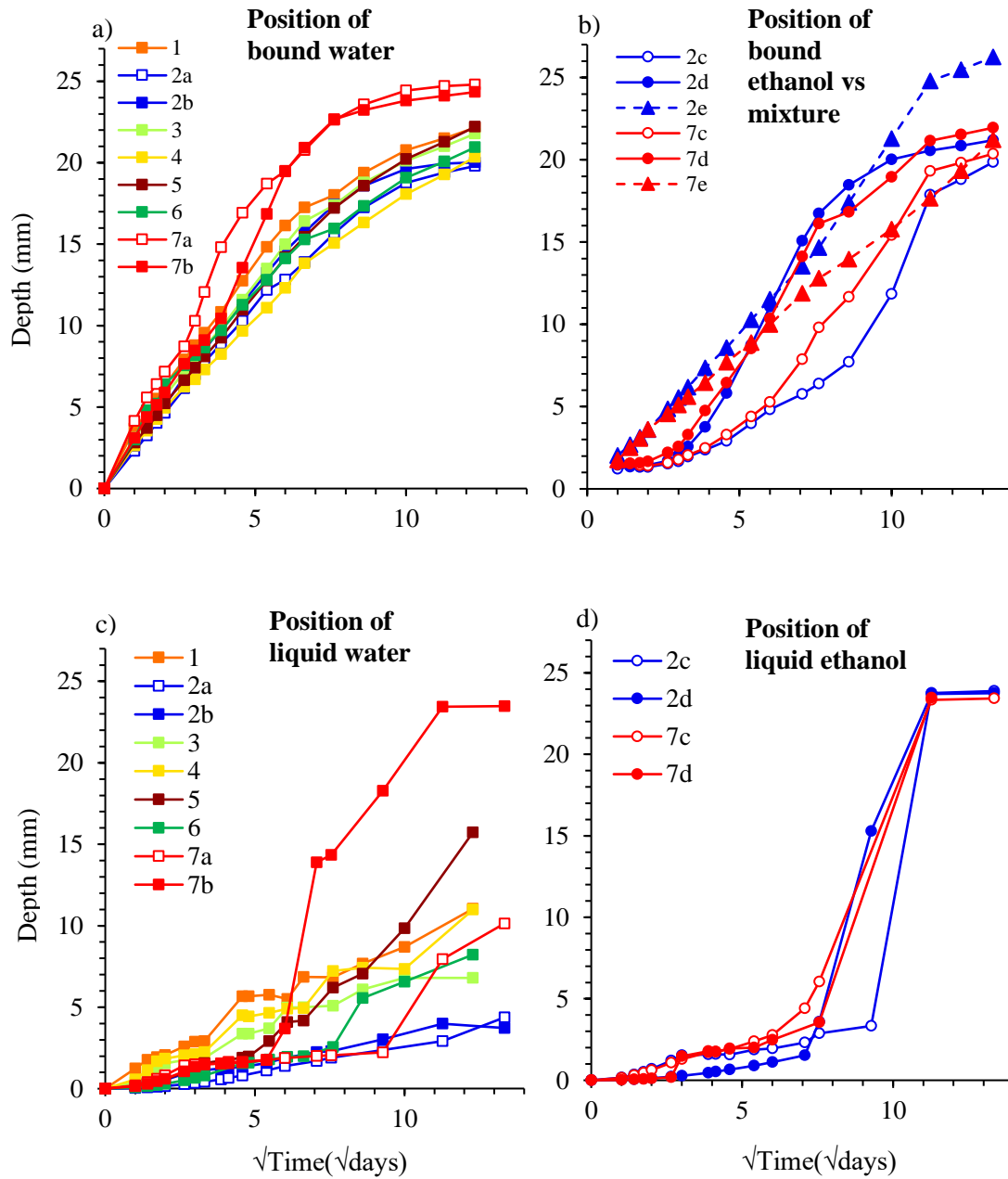


Figure 3-9: Evolution vs. the square root of time of the positions of swelling and liquid fronts in the depth of the wood sample; (a) swelling front with water ; (b) swelling front with ethanol and water/ethanol mixture samples #2 and #7; (c) liquid water for all samples; (d) liquid ethanol for samples #2 and #7.

Consistently with our assumption of 1-D behavior, the bound water diffusion in wood can be modelled through a one-dimensional mass balance involving Fick's law (Crank, 1975):

$$\frac{\partial X}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 X}{\partial x^2}, \quad (3-6)$$

where X is the wood moisture content, D is the diffusion coefficient ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), x is the position (m) and t is the time (s).

Assuming a Dirichlet boundary condition at the contact face, a constant initial moisture content X_0 , and a symmetry on the opposite face, the analytical solution to Equation 3-6 is as follows

(Crank, 1975):

$$X(x, t) = X_{FSP} + (X_0 - X_{FSP}) \cdot \frac{4}{\pi} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\sin \left[(2 \cdot n + 1) \cdot \frac{\pi}{2 \cdot e} \cdot x \right]}{2 \cdot n + 1} \cdot \exp \left(- \left[\frac{(2 \cdot n + 1) \cdot \pi}{2 \cdot e} \right]^2 \cdot D \cdot t \right), \quad (3-7)$$

where X_{FSP} is the fiber saturation point, X_0 the initial moisture content and e the sample thickness (m).

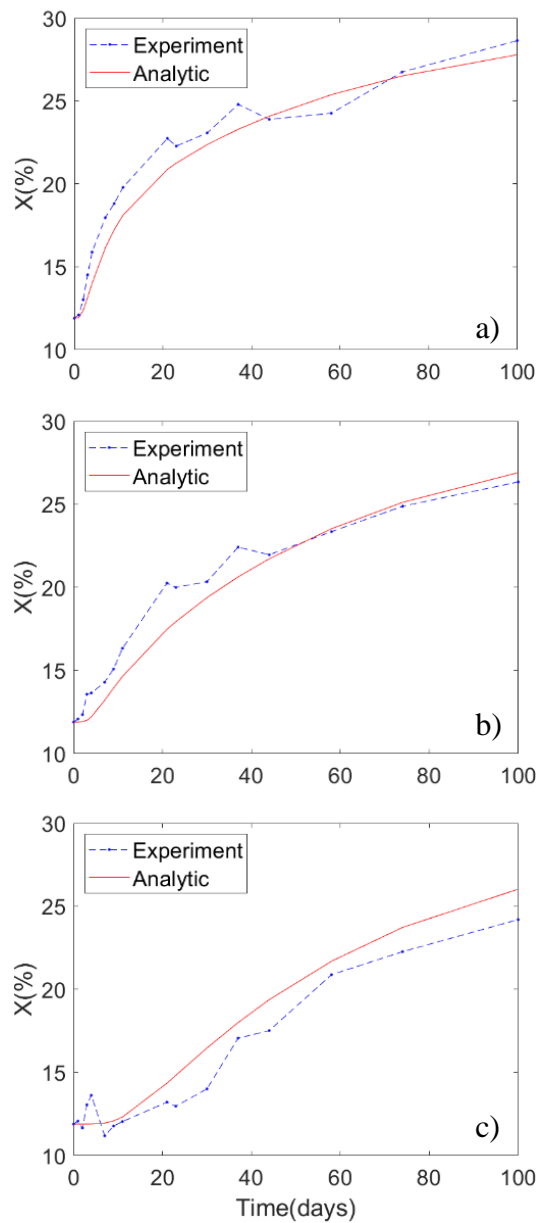


Figure 3-10: Moisture content evolution for 3 positions in sample #3: (a) 8.5 mm; (b) 12.8 mm; (c) 22.0 mm.

The bound water diffusion coefficient, D , was computed for the samples in contact with water

using Equation 3-7 and the experimental moisture content determined from X-ray attenuation. An example is illustrated in Figure 3-10, where the experimental data are represented in blue and the analytical data in red for three different positions of sample #3. The identified diffusion coefficients of bound water are summarized in Table 3-2.

Table 3-2: Bound water diffusion coefficient for each sample in contact with water.

Sample n°#	D ($10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
1	6.03
2a	3.44
2b	3.49
3	4.19
4	2.33
5	3.54
6	2.86
7a	8.86
7b	12.6
Mean fine grain	4.29
<i>Standard deviation fine grain</i>	<i>1.05</i>
Mean coarse grain	6.97
<i>Standard deviation coarse grain</i>	<i>4.00</i>

The orders of magnitude obtained for the diffusivity of bound water in oak are consistent with published data (Ruiz De Adana, 2002; Kouchade, 2004; Roussey *et al.*, 2021). It is also interesting to observe that analyzing the swelling front position versus the square root of time as a diffusion mechanism allows the same order of magnitude to be obtained. For example, a slope of 10 mm per 5^2 days gives a pseudo-diffusion coefficient of $4.6 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

These results confirm the trends observed for the position of the water front (Figure 3-9a): the diffusion coefficients of all samples are of the same order of magnitude. The slight differences observed are consistent with the front kinetics. Samples #7a and #7b have the highest diffusion coefficient values and present the fastest increase in moisture content. In general, except for sample #1, the diffusion coefficient is slightly higher for coarse-grained samples. It is, however, not surprising that our sampling confirms the natural variability of oak properties.

The kinetics of the swelling front with ethanol (Figure 3-9b) depicts a different behavior. The advancement of the ethanol front is so slow early in the experiment that the initial slope is almost zero. Then, the slope increases until Day 100 and finally decreases as swelling eventually affects the whole thickness. The behavior is similar across the 4 samples, but 2 groups stand out, marked in the figure as empty and full circles. These differences cannot be explained anatomically, as each of the 2 groups contains one coarse- and one fine-grained sample. On the same graph, one can see that the diffusion of the water-ethanol mixture approaches that of water diffusion. The slopes of both curves #2e and #7e are positive at the

beginning of impregnation but with a kinetics of the swelling front lower than that of the samples soaked in water.

2.3.4 Swelling values

As previously stated, once liquid water is present at a certain position, the slope of the displacement profile equals the maximum swelling (swelling between the initial MC and the FSP). The maximum swelling was computed for all samples (Table 3-3).

Table 3-3: Tangential swelling value for each sample and mean swelling in relation to liquid and grain.

Liquid	Grain	Sample #	Tangential swelling (%)	Mean swelling (%)
Water	Fine	1	7.4	6.8
		2a	6.8	
		2b	6.4	
		3	6.1	
		4	7.3	
	Coarse	5	7.3	7.3
		6	6.9	
		7a	7.6	
7b		7.6		
Ethanol	Fine	2c	5.9	5.4
		2d	5.0	
	Coarse	7c	4.8	4.7
		7d	4.7	
Mixture	Fine	2e	7.6	7.6
	Coarse	7e	7.5	7.5

Several trends can be drawn from this table. At first, coarse-grained samples have, on average, a higher swelling value (7.3%) than fine-grained samples (6.8%). The higher proportion of latewood and hence of fiber zones in coarse grain is likely to explain this, as fibers are dense tissues with a high swelling coefficient in the transverse direction (Badel and Perré, 2001). The linear correlation between swelling and wood texture is positive but not significant ($R^2 = 0.36$), reflecting the high variability of oak wood. However, it is interesting to note that the standard coefficient is even smaller when the swelling is correlated with the growth ring ($R^2 = 0.19$).

Then, it is interesting to comment on the effect of liquid type on swelling. With pure ethanol, swelling remains significant but lower than with water. For example, for stave 2, the mean swelling equaled 5.4% with ethanol against 6.6% with water. The same effect was obtained for stave 7 (4.7% against 7.3%). Swelling due to pure ethanol is therefore approximately 70% of the hydric swelling.

Finally, the water/ethanol mixture produces the highest swelling values. For stave 2, the swelling was 7.6 % with the mixture, against 6.6% with water, and for stave 7 the swelling was 7.5% with the mixture, against 7.3% with water. This phenomenon has previously been observed (Meier *et al.*, 2014; Prusov *et al.*, 2014; Bossu *et al.*, 2018). The combined presence of water and ethanol molecules is likely to increase the distance between macromolecules, resulting in greater wood deformation. In addition, ethanol is able to induce decohesion of the middle lamella and the different layers of the secondary wall. The combination of these two phenomena is probably the explanation for the higher swelling with the mixture than that obtained with pure solvents.

2.3.5 Transfer of liquid water and ethanol

Figure 3-9c and d represents the FSP fronts for water and ethanol, respectively, as a function of the square root of impregnation time. In the case of water, the FSP position is quite noisy and varies significantly from one sample to another. After 150 days of impregnation, the FSP front is at 16 mm for sample #5, 11 mm for samples #1 and #4, 8 mm for sample #6, and 7 mm for sample #3. After 178 days of impregnation, the FSP front reached a 10 mm depth for sample #7a, approx. 4 mm for samples #2a and #2b, and the entire thickness is above FSP for sample #7b.

After a long impregnation time, the closed air volume on the back side of the sample is eventually saturated with vapor when bound water migrates all the way through the thickness. Contrary to what happens in a cellar, the free water impregnation front does not stabilize within the stave thickness under these particular conditions because the capillary flux cannot be balanced by an evaporation flux on the external side of the barrel. This may explain the high impregnation depths obtained after 150 days in comparison to previous studies that have identified impregnation depths ranging from 4 to 6 mm in the stave thickness (Feuillat, 1996; Ruiz De Adana, 2002; Ruiz De Adana *et al.*, 2005; del Alamo-Sanza *et al.*, 2017). Indeed, in all of these published works, the back side of the specimen was open to the surrounding air and evaporation occurred. Only one paper recorded an impregnation depth of 10 mm (Nevares *et al.*, 2016). However, in the present study, the conditions applied to the sample mimic the actual conditions obtained in some wineries, where the relative humidity is close to 100%.

The effect of the wood rays is not as significant in advance of the FSP front compared to the progress of the front where the cell voids are largely filled with liquid (very low transmittance in Figure 3-6). Also, the effect of wood grain or texture on the FSP advance front is not significant either. There are other anatomical parameters that impact liquid water transfer and were not considered in this study, such as the size of open pits, the density of tyloses in the vessels or the extractives content. The difference observed between the twin samples #7a and #7b may be due to these parameters or because the two faces soaked with the liquid did not come from the same part of the stave.

For the samples in contact with ethanol (Figure 3-9d), impregnation was very slow at first, as shown in Figure 3-9b. Then the FSP position increased very rapidly in the thickness of the stave. This behavior is due to the almost constant ethanol content profiles in the stave thickness

(Figure 3-8d). Thus, the cell walls are saturated after 127 days of ethanol impregnation. Again, for bound ethanol diffusion, no significant effect of wood grain or texture on the FSP advance front was observed.

2.4 Conclusion

An X-ray imaging system was designed, calibrated and used to monitor the dynamics of liquid transfer (water and ethanol) in cooperage oak. Impregnation occurred under conditions similar to those found in a wine cellar with high relative humidity. The diffusion of bound water and ethanol could be monitored thanks to the wood swelling field, while liquid impregnation was assessed by a rigorous analysis of X-ray transmittance. The dynamics of several samples of sessile oak (*Quercus petraea* (Matt.) Liebl.) with various ring widths were monitored for several months.

Careful data analysis enabled the observation of several phenomena. Several conclusions can be drawn from this work:

- The diffusion of bound water is much faster than free water impregnation. In contrast, this difference is not as significant for ethanol.
- The diffusivity of bound water is slightly faster for coarse-grained than for fine-grained wood.
- The swelling of coarse-grained wood impregnated with water is greater than the swelling of fine-grained wood. This phenomenon also occurred in the samples impregnated with a water/ethanol mixture. Thus, barrels made with coarse-grained wood could have greater airtightness between staves.
- Wood rays form barriers to the advance of a liquid front into oak wood. The angle and position of the rays with respect to the impregnated surface can thus greatly influence the position of the front as well as its kinetics during aging.

Chapitre 4.

Détermination de la diffusivité du bois de chêne à l'oxygène.

1 Préambule

Pour affiner la détermination de l'apport d'oxygène lors de l'utilisation des barriques en chêne, il est nécessaire de caractériser le comportement du bois de chêne vis-à-vis de la diffusion de l'oxygène. Ce chapitre présente une campagne expérimentale permettant d'identifier le coefficient de diffusion de l'oxygène, dans le bois de chêne sec à l'air.

Cette méthode expérimentale a été développée au laboratoire. Elle consiste à soumettre un échantillon de chêne, initialement à l'équilibre, à une variation de concentration d'oxygène sur sa face avant, et à enregistrer la concentration d'oxygène sur sa face arrière. Ces données expérimentales sont ensuite utilisées pour identifier le coefficient de diffusion de l'oxygène par méthode inverse, à partir d'un modèle basé sur la méthode des volumes finis.

L'identification est effectuée sur des échantillons de différentes caractéristiques : largeur de cerne, espèce de chêne, application préalable d'une chauffe ou non. La méthode développée donne des résultats très satisfaisant pour l'identification du coefficient pour tous les échantillons. Les coefficients de diffusion identifiés varient entre $4.64 \cdot 10^{-11}$ and $2.02 \cdot 10^{-9}$ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. La chauffe des échantillons impacte fortement la diffusion, la cinétique de diffusion étant plus rapide dans les échantillons chauffés. Ceci serait certainement dû à la formation de petites fissures lors de la montée en température même si la vitesse de montée en température a été modérée jusque 110 °C. À cela s'ajoute la diminution de la teneur en eau d'équilibre par le traitement thermique. Ceci pourrait avoir un effet sur la taille des pores et des punctuations du bois.

La proportion de bois final est un autre facteur impactant la diffusion. Plus la proportion de bois final est élevée, plus la cinétique de diffusion est élevée. L'augmentation de la proportion de bois final entraîne une augmentation de la proportion de plages de parenchymes. Les voies de passage par les plages de parenchymes peuvent être plus aisées qu'à travers les plages de fibres.

Chap.4. Détermination de la diffusivité du bois de chêne à l'oxygène.

Ces travaux ont fait l'objet d'une publication soumise dans la revue Wood Science et Technology le 30 Août 2020 sous la référence suivante :

Roussey C., Perré P., Casalinho J., Colin J., Inverse analysis of oxygen diffusivity in oak wood using the back-face method: application to cooperage

Ce chapitre est composé de l'article énoncé, dans lequel la méthode d'identification et les résultats sont plus amplement détaillés.

2 Inverse analysis of oxygen diffusivity in oak wood using the back-face method: application to cooperage

Claire Roussey¹, Patrick Perré^{1,2}, Joel Casalinho¹, Julien Colin^{1,2}

¹ Université Paris Saclay, CentraleSupélec, Laboratoire de Génie des Procédés et Matériaux, 8-10 rue Joliot-Curie 91190, Gif-sur-Yvette, France

² Université Paris Saclay, CentraleSupélec, Laboratoire de Génie des Procédés et Matériaux, SFR Condorcet FR CNRS 3417, Centre Européen de Biotechnologie et de Bioéconomie (CEBB), 3 rue des Rouges Terres 51110 Pomacle, France

Abstract

During the aging of wines and spirits in oak barrels, oxygen diffusion through the wood occurs and leads to mild oxygenation of the beverage. In this study, the oxygen diffusivity was determined by inverse analysis using the back-face method. The device consists of imposing an oxygen concentration on the front face of a sample and measuring the evolution of the oxygen concentration on the back face. The experiment was carried out simultaneously on several samples. It was then possible to study a large number of samples and to assess the effect of several parameters in a reasonable time. A finite volume model using the actual experimental conditions as boundary conditions has been implemented for the identification of the diffusion coefficient. The obtained values range between $4.64 \cdot 10^{-11}$ and $2.02 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, and highlight the high heterogeneity of oak wood. Such low values compared to the diffusion of oxygen in air (a factor 10^5 lower) reflects the huge tortuosity of oak wood in its tangential direction.

Keywords

Oxygen; Diffusion coefficient; Back-face method; Oak wood; Barrels; Wine and spirits aging.

2.1 Introduction

Oak wood is widely used for the production of barrels dedicated to the aging of wines and spirits (Vivas, 2002). This species has physical and chemical characteristics required for the proper chemical and sensory development of the beverage, which lasts several months (Vivas, 2014; Zamora, 2019). Compounds are released from oak, and interact with beverage compounds and oxygen (Boidron *et al.*, 1988; Cadahía *et al.*, 2001b; Navarro *et al.*, 2018). Thus, oxygen is continuously consumed by the beverage, resulting in a low oxygen concentration inside the barrel. Oak wood, a porous and permeable material, becomes an active interface between the contained beverage and the external environment (Moutounet *et al.*, 1998b). The oxygen concentration gradient generated through the barrel sidewall implies an oxygen diffusion from the external environment, where the oxygen concentration is the highest, to the inside of the barrel, where the oxygen concentration is the lowest (Kelly and Wollan, 2003). This diffusion takes place through the barrel joints, at the bung hole and between staves, but also through the wood (Vivas and Glories, 1997; Nevares and del Alamo-sanza, 2015). The total amount of oxygen the alcohol receives must be appropriate. Indeed, it is the oxygen that makes the beverage, but an excessive supply will have a detrimental effect (Day *et al.*, 2015). The diffusion through wood has mostly been studied for water vapor and bound water, whether in the construction industry, in wood drying or even in the oenological sector. Two classical measurement methods to determine diffusion coefficient (D) are generally used (Avramidis, 2007). The first one is the steady-state method, and is based on Fick's first law of diffusion. It is also known as the cup method, and the mass flux is studied by gravimetry (Zohoun, 1998). This method is rather simple to implement and to analyze and remains employed (Agoua *et al.*, 2001; Slanina and Silarova, 2009; Tarmian *et al.*, 2012; Vololonirina *et al.*, 2014). But the experimentation time could be quite long. The second method is the unsteady-state method and is based on Fick's second law of diffusion (Fick's law together with the mass balance equation). Experimental data, the average moisture content of the sample, as determined by continuous or regular weighting, should be compared with a numerical or analytical model to identify the diffusion coefficient (Hukka, 1999; Perré *et al.*, 2007; Kristina, 2008; Neimsuwan *et al.*, 2008). The back-face method was proposed more recently (Perré *et al.*, 2015) and applied to wood and building materials (Busser *et al.*, 2018; Challansonnex *et al.*, 2018). In this method, a sample is subjected to a change in relative humidity on its front side, and the relative humidity is measured on its back side. Experimental data are then analyzed using an inverse method and a comprehensive physical model using the actual chamber conditions as boundary conditions (Perré and Turner, 1999; Olek *et al.*, 2005; Challansonnex *et al.*, 2018). In that case, the identification of the diffusion coefficient can be carried out before the sample reaches its equilibrium and several samples can be tested at the same time in the chamber as each sample support costs some hundreds of euros.

Except the abundant literature of water vapor, few studies have been carried out on the diffusion of other gases in wood (Yokota, 1967; Petty, 1973; Vivas *et al.*, 2003; Sorz and Hietz, 2006; Nevares *et al.*, 2019). Sorz and Hietz (2006), carried out measurements of oxygen transfer in the longitudinal and radial direction on several tree species, both hardwood and softwood. They

identified diffusion coefficients varying between $4 \cdot 10^{-11}$ and $2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Another study reports diffusion coefficients of oxygen in the three reference directions of many Japanese softwood and hardwood species (Yokota, 1967). The measurements were carried out on oven-dried wood. The coefficients identified are as follows: D varies between $5 \cdot 10^{-7}$ and $2.40 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, in the longitudinal direction, between $3.5 \cdot 10^{-10}$ et $2.8 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ in the radial directions, and D ranges between $4 \cdot 10^{-9}$ and $2.85 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ in the tangential direction. A research team has published several articles on the oxygen transfer capacity of staves in the presence of the wine impregnation front (Nevares *et al.*, 2014, 2016, 2019; Nevares and del Alamo-sanza, 2015; del Alamo-Sanza and Nevares, 2017; del Alamo-Sanza *et al.*, 2017). However, in order to predict the oxygen transfer in barrels in relation to the dynamic of the impregnation front, the ability of oxygen transfer in the hygroscopic zone of the staves is mandatory. This is the aim of the present work: to propose rigorous measurements of oxygen diffusivity for a quite large number of well-defined oak samples (species, ring width, density, heat treatment). This is the first step for a good understanding of the oxygen diffusion during barrel aging of wines and spirits. This result is also interesting for other sectors as data on oxygen transfer in wood are still scarce. An original device was derived from the back-face method developed to determine the diffusion coefficient of water in wood (Perré *et al.*, 2015). As in the previous reference, the oxygen diffusion coefficient was subsequently identified from the experimental data in transient regime using an inverse method.

2.2 Materials and methods

2.2.1 Materials

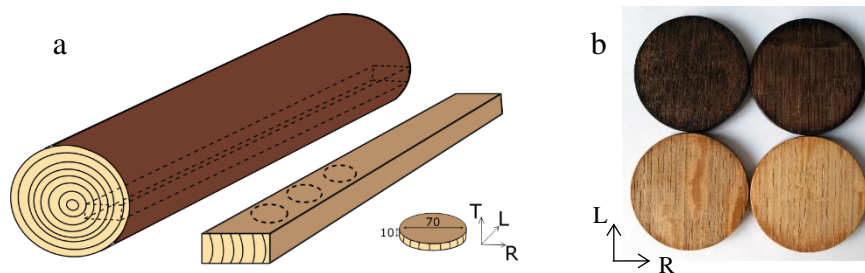


Figure 4-1: Sampling. (a) Sample preparation scheme. T, L and R are respectively tangential, longitudinal and radial directions; (b) Images of some samples. Up: Toasted; Down: Untoasted; left) fine grain; right) coarse grain.

The oak wood used in this study comes from the Saint-Palais forest in the Centre-Val-de-Loire region of France. The FCBA Technological Institute genetically identified the woods used for the experiment (Figure 4-1). Both sessile oak (*Quercus petraea* (Matt) Liebl.) and pedunculate oak (*Quercus robur* L.), the most commonly used species in French cooperage, are studied in this work. The rough staves machined from the logs were left for 24 months in the seasoning yard of Taransaud cooperage.

Sessile and pedunculate oaks are known to develop strong tyloses, which considerably limits the transfer in longitudinal direction (L in Figure 4-1). Moreover, the staves are joined together

Chap.4. Détermination de la diffusivité du bois de chêne à l'oxygène.

by their longitudinal-tangential faces to form a barrel. Therefore, the oxygen transfer during aging occurs mainly in the tangential direction.

The samples were machined perpendicular to the stave grain to form disks. The final dimensions of the samples are 72 mm in diameter and 10 mm in thickness, which corresponds to the tangential direction of wood (T in Figure 4-1a).

A total of 12 staves, 6 of fine grain, and 6 of coarse grain have been machined for the manufacture of 36 samples (Figure 4-1). On each stave, twin samples were generated (1 or 2 pairs). In the case of two pairs, one was untreated, and the other was thermally treated. The heating was applied on machined samples in a laboratory oven. In order to avoid drying checks, the temperature rose first at a rate of 10°C per day until 103°C. Then the temperature rose at a rate of 10°C per minute up to 220°C where a 15-minute plateau was maintained. Finally, the temperature of the oven quickly and naturally dropped to 20°C. The heating result is represented in Figure 4-1b.

Before the experiment, all untreated and thermally treated samples were placed in a climatic chamber at 20°C and 55% RH (relative humidity) for 30 days, to achieve an equilibrium moisture content of 10%. Each sample is then placed in a sample holder to study oxygen transfer.

2.2.2 Experimental set-up

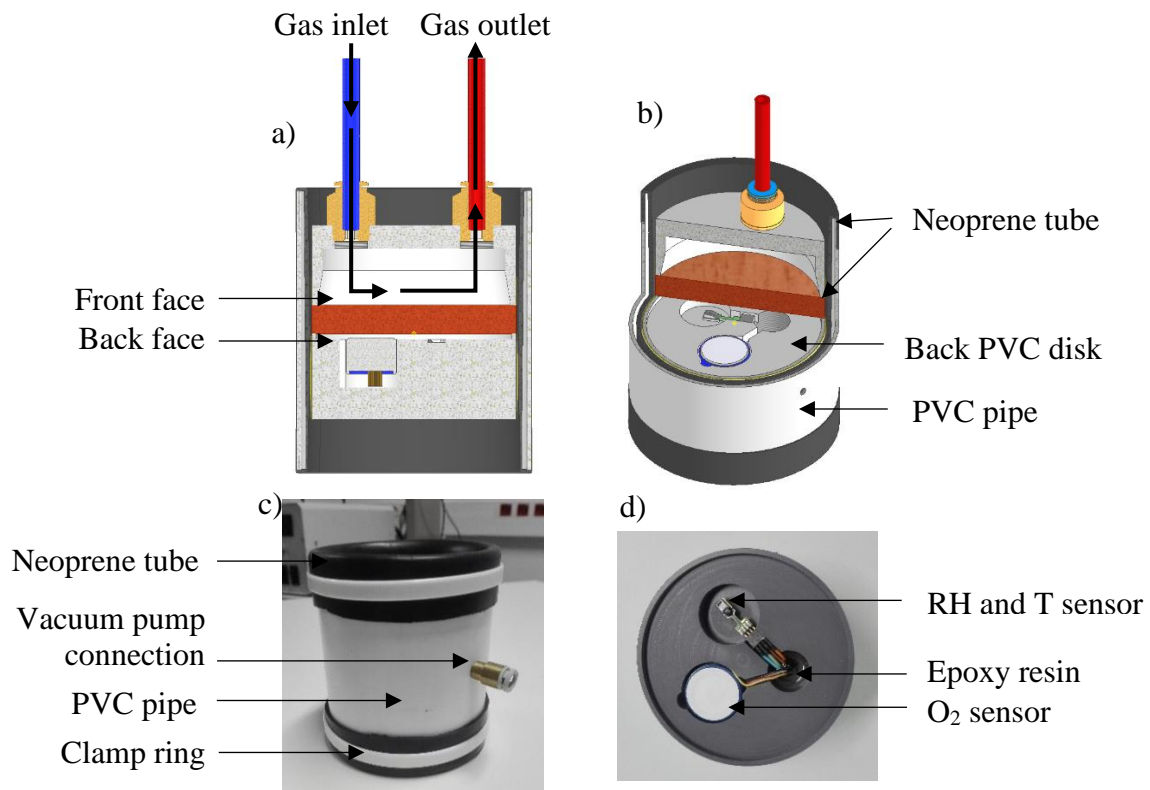


Figure 4-2: Sample holder. a) Sectional view of the sample holder; b) 3/4 view of the sample holder; c) Photo of the PVC and Neoprene tube; d) Photo of the back side cap.

The principle of measurement consists in subjecting one side of the sample to a change in oxygen concentration (Front face - Figure 4-2a) and measuring the evolution of the oxygen concentration on the back-side of the sample (Back face - Figure 4-2a). A diffusive flux is created through the oak wood, and the evolution of the oxygen value on the back-face provides the information needed to identify the diffusivity. For the method to be accurate, 1-D transfer in the tangential direction needs to be ensured. For this purpose, a specific sample holder has been developed, adapted from previous studies devoted to water diffusion (Perré *et al.*, 2015; Challansonnex *et al.*, 2018). No transfer should occur on the lateral side of the sample. Thus, a double coat of epoxy resin is applied on the lateral side of the sample. The sample is then placed in a tube in which one impervious PVC disk is placed on the back of the sample (Figure 4-2b and d). The disk has small cavities in which an oxygen sensor (First Sensor XYO, accuracy to ± 3 mbar), and a Temperature/RH sensor (Sensirion SHT75, accuracy to $\pm 1.8\%$ RH and $\pm 0.3^\circ\text{C}$ T) are placed (Figure 4-2d). The cavities holding the sensors on the back-face side should be as tight and small as possible. Epoxy resin is thus added on the connector after the sensors have been soldered (Figure 4-2d). A front cap is placed on the front side of the sample, where the gas flow is carried out through an inlet and outlet machined into the cap (Figure 4-2a and b). The holder in which the cap, the sample and the PVC disk are inserted, is composed of two parts. The external part is a PVC tube with an inner diameter larger than the disks. A neoprene tube, whose inner diameter is smaller than the sample diameter, is inserted inside this PVC tube (Figure 4-2c). A small hole drilled in the PVC pipe is connected to a vacuum pump during the insertion of the different parts (Figure 4-2c). Thanks to the vacuum created between the PVC pipe and the neoprene membrane, the neoprene tube is pressed against the PVC pipe, allowing an easy insertion of the three parts. Once correctly positioned, the vacuum pressure is released and the flexible neoprene tube squeeze the three disks. Vacuum grease is added to the lateral faces of the three disks to ensure a perfect airtightness. It is ensured that no overpressure is present on the back side of the sample before the beginning of the experiment.

The sample holder is placed in a climatic chamber regulated at 20°C . Seven samples can be placed simultaneously, to make seven measurements in parallel. For this purpose, a distribution manifold is installed in the climatic chamber, connected to the gas supply. The seven samples are connected in parallel from this distribution manifold. The gas passes through the front cap of each sample through the inlets and outlets provided for this purpose. The distribution manifold is connected to an oxygen sensor (First Sensor XYO, accuracy to ± 3 mbar). The actual oxygen concentration at the front of the samples is thus registered. During the experiment, the moisture content of the wood samples must remain constant at 10%. A humidity generator (MHG-32, ProUmid GmbH & Co.), set at 50.6% RH and 19.5°C , is placed before the distribution manifold. Finally, a relative calibration of the oxygen sensors in relation to the sensor placed in the distribution manifold has been carried out over the oxygen measuring range during the experiment, i.e. from 0.4% to 20.9%. This ensures the gap of partial pressure of oxygen between the sample faces to be correctly quantified.

Previous measurements with PVC disks instead of oak samples ensured the high airtightness of the device. This experiment allows also the small leakage to be quantified for each sample support, leakage that will be further used in the date analysis.

2.2.3 Data analysis

2.2.3.1 Physical model

The diffusion of oxygen in the wood is assumed to follow Fick's law:

$$J_{O_2} = -D \cdot \nabla \rho_{O_2} \quad (4-1)$$

where J_{O_2} is the oxygen flow ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), ρ_{O_2} is the oxygen density ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) and D is the diffusion coefficient ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

Associated with the mass balance equation, Equation 4-1 provides the equation that governs the evolution of oxygen concentration in unsteady-state.

$$\phi \cdot \frac{\partial \rho_{O_2}}{\partial t} = -\nabla \cdot J_{O_2} \quad (4-2)$$

where ϕ is the wood porosity and t the time (s).

Assuming one-dimensional transfer along the thickness of a sample (tangential direction), Equation 4-2 is written as follows:

$$\frac{\partial \rho_{O_2}}{\partial t} = \frac{D}{\phi} \cdot \frac{\partial^2 \rho_{O_2}}{\partial z^2} \quad (4-3)$$

where, z is the sample thickness (m).

The initial concentration of oxygen in the sample is assumed to be constant and in equilibrium with the ambient air.

Then,

$$\rho_{O_2}|_{initial} = \rho_{O_2}|_{front \ t=0} \quad (4-4)$$

Neglecting the external resistance compared to the internal resistance, the boundary conditions, on front ($z = 0$) and back ($z = th$) faces of the sample, are set as Dirichlet boundary conditions:

$$\begin{aligned} \rho_{O_2}|_{z=0} &= \rho_{O_2}|_{front} \\ \rho_{O_2}|_{z=th} &= \rho_{O_2}|_{back} \end{aligned} \quad (4-5)$$

During our experiments, we were surprised by the very low oxygen diffusivity of some samples. The very long experiment duration therefore increases the effect of any leakage, even though all precautions were taken to reduce them at maximum. In order to quantify the residual leakage, experiments were carried out for each sample holder by placing PVC disks as samples. We assume that the leakage depends linearly on the driving force, which is the concentration gap. The cross-section, as well as the characteristic length of the gaseous paths involved in this leakage remain unknown. The leakage is therefore defined by a global leakage constant K_{leak} , defined thanks to the PCV tests, and included in the balance equation of the gaseous volume present at the back face:

$$\frac{\partial \rho_{O_2}|_{back}}{\partial t} \cdot V_{back} = \left[S \cdot J_{O_2 back} - K_{leak} \cdot (\rho_{O_2}|_{front} - \rho_{O_2}|_{back}) \right] \quad (4-6)$$

where, V_{back} the volume on the back of the sample, S the sample surface (m^2), $J_{O_2 back}$ is the oxygen flow on the back face ($kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$) and K_{leak} a constant determined during measurement with PVC disks.

The finite volume method is used to solve Equations 4-3 and 4-6 in space (Whitaker, 1977). A convergence test on the amount of CV was performed on 5 samples of different and various diffusivity. The CV amount selected is 51. Each CV represents 0.2 mm of the sample in thickness. The relative error generated on the identification of the parameter with 51 CV is less than 0.01% compared to a CV amount 10 times higher. The implicit Euler method is used for time discretization.

2.2.3.2 Inverse analysis

The diffusion coefficient is determined by inverse analysis. The general principle of the inverse procedure is illustrated in Figure 4-3. The evolution of oxygen concentration on the back face is simulated from a set of parameters. We can distinguish experimental data which are the sample geometry, the sample porosity, and the back volume, experimental conditions which are the temperature, the pressure and the O_2 concentration at the front face as a function of time and the unknown, hence estimated, parameters (diffusivity D in the present work).

From an objective function F , the estimated parameter D is adjusted by the algorithm to minimize the objective function F , the difference between experimental data and simulated data:

$$F(D) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{NT} \sqrt{[O_{2 exp}(t_i) - O_{2 pred}(t_i; D)]^2} \quad (4-7)$$

where $O_{2 exp}$ is the experimental value, $O_{2 pred}$ is the predicted value, N is the number of experimental points, t is the time and NT is the number of time intervals.

At the end of the procedure, the final value of D is stated as actual value:

Chap.4. Détermination de la diffusivité du bois de chêne à l'oxygène.

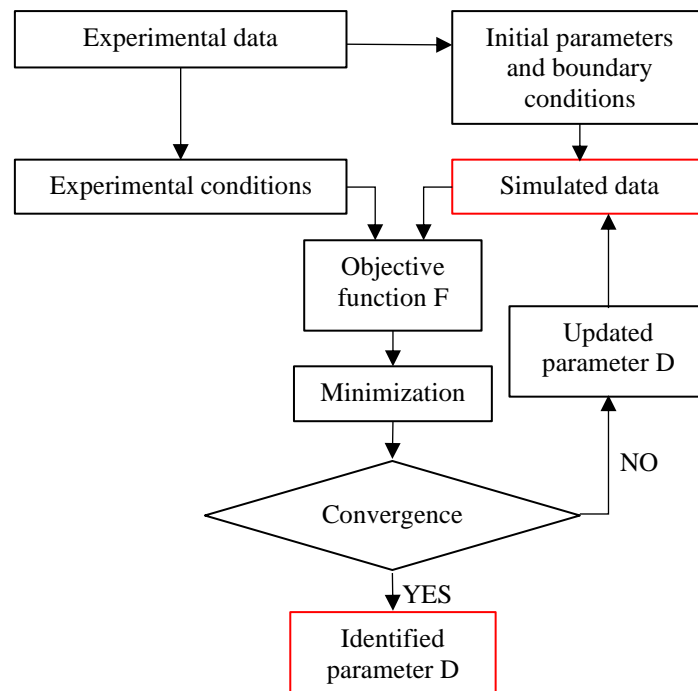


Figure 4-3: General principle of the inverse procedure. The optimization algorithm is coupled with a computational model.

The identification of the parameters is very fast using the Matlab optimization algorithm. The optimization algorithm, “Interior-point” of the function “fmincon” on Matlab2018a, was used to minimize the objective function F . The default options are used. The model was run with D varying between 10^{-8} and $10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (input parameters of the function). Empirically, we observed that a global minimum exists in the residue of the objective function F . A convergence test was carried out to determine the measurement time step. The 5 samples of different diffusivity used to determine the CV amount were used to determine the time step. The reference solution for these 5 samples was identified for a time step of 1 sec. With a time step set to correspond to the recording frequency of the experiment, i.e., 120 sec, the relative error of the solution identified is less than 0.2%. This short time step compared to the kinetic of oxygen diffusion in our case, was retained to stay accurate. This was possible in considering the small CPU time for the identification. The CPU time depends on the diffusivity of the sample. With personal computer (Intel Core i7-6500U 2.5 GHz), the typical CPU time for one simulation goes from 0.009 sec to 2.859 sec and the one for one identification goes from 0.63 sec to 68.27 sec. About 30 iterations are necessary for proper identification, the diffusion coefficient is determined as the corresponding value of the optimized set.

2.3 Results and discussion

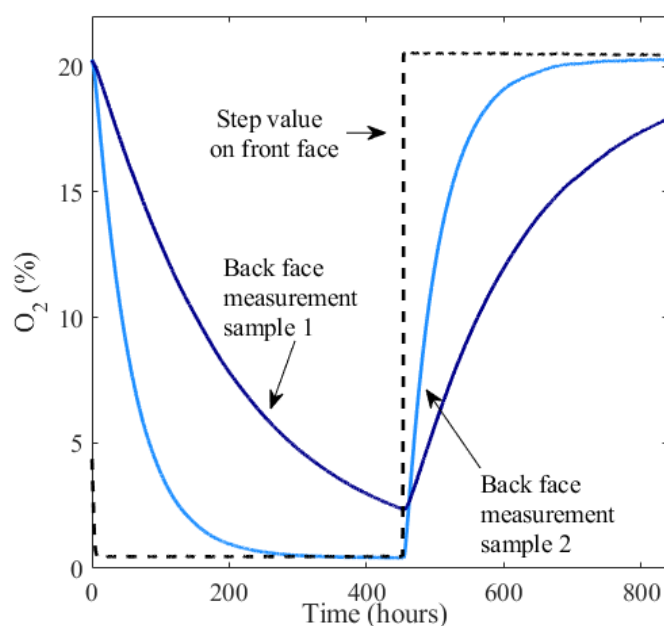


Figure 4-4: Variation of the oxygen content at the back-face for two different samples (blue solid curves) following a stepwise variation at the front side (black dashed curve). In this test, the climatic chamber was set at 20°C, with a stepwise variation in oxygen from 20.9 % to 0.4 % and from 0.4 % to 20.9 %.

Figure 4-4 depicts the experimental oxygen variations on the back face of two samples. First, from 0h to 450h, a nitrogen flow is imposed at the front face. Oxygen thus diffuses from the back face, the zone with the highest oxygen concentration, to the front face, where the oxygen mass fraction is equal to 0.4%. Consequently, the oxygen concentration decreases at the back-face of the sample. Then, from 450h to 800h, an air flow is imposed at the front face. The diffusive flow is inverted, towards the back face, and the oxygen concentration on the back-face increases. These two samples behave differently. Oxygen diffusion in sample 2 is faster than in sample 1. During the first N₂ flow, the oxygen concentration on the back face of sample 2 reaches the condition on the front side after about 300h, while sample 1 does not reach this point after 450h.

The decrease in oxygen at the back of the sample, predicted by the model, is shown in Figure 4-5 for sample 1 (Figure 4-5a) and sample 2 (Figure 4-5b). The model is not able to correctly following the decrease in oxygen at the very beginning of the diffusion. The slope is then slightly higher for the model to catch up with the experimental curve.

A second parameter can be identified by the model to reduce the error between the experimental and simulated data. Oak wood has the particularity of generating a lot of tyloses, overgrowths that clog the vessels of the wood. Also, its pits, openings between cellular elements to allow the circulation of fluids in the tree, can be incrustated during heartwood formation (Côté, 1963). The porosity of the sample is therefore not fully available for gas diffusion. Another parameter can be determined by the algorithm, the active porosity ϕ_{act} of the wood:

$$\phi_{act} = \phi \cdot K_{\phi}, \quad (4-8)$$

where ϕ is the wood porosity and K_{ϕ} ranges from 0.01 to 1.

With this new parameter, the model predicts an oxygen decrease in back face as shown in Figure 4-5c for sample 1 and Figure 4-5d for sample 2. By reducing the accumulation inside the sample, the model follows the experimental data from the beginning of the diffusion. The slope of the model is lower than in Figure 4-5a and b, and the error between simulated and experimental data is much smaller. The model predicts an active porosity of about 18 % of the total porosity for these two samples.

We can notice that the two diffusion coefficients determined by these two models, using total porosity or active porosity, are pretty close. For sample 1, the slower sample, D is equal to $8.06 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ with the use of total porosity, and to $5.04 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ with the use of active porosity. For sample 2, D equals $3.63 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ and $2.22 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, respectively. The identified coefficient is slightly higher with the first model, reflecting the higher slope of the simulated curve than the experimental curve (Figure 4-5a and b). However, the two diffusion coefficients identified for each sample remain quite close despite the significant variation in active porosity between these two simulated results.

Figure 4-6 depicts the residual of function F as a function of D , which varies over several decades, and K_{ϕ} for sample 2. For this, a calculation over a wide range of data was performed. The minimum residual of the function is obtained for D which varies between $2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ and $4 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ and for K_{ϕ} which varies between 0.01 and 1. The change in active porosity thus has little effect on the residual of function F and on the identified D value. On average, the ratio between D for K_{ϕ} free and D for $K_{\phi} = 1$ is equal to 0.7. Besides, we computed a ratio between the minimum and maximum value of D equal to 50. This reflects the huge variability compared to the mean value of D identified for $K_{\phi} = 1$ (Table 4-1). Both methods allow to identify a value of D close to reality. For the rest of the study, only D identified with $K_{\phi} = 1$ is considered. The diffusion coefficients identified with $K_{\phi} = 1$ is given in Table 4-1 for all samples.

D varies between $4.64 \cdot 10^{-11}$ and $2.02 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Sorz and Hietz (2006), carried out measurements in the radial direction on *Quercus Robur* for a wood with 40% gas content, and identified a coefficient of $3.2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Another study reports diffusion coefficients in tangential direction of Japanese softwood and hardwood species (Yokota, 1967). The measurements were carried out on oven-dried wood. D ranges between $4 \cdot 10^{-9}$ and $2.85 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ in the tangential direction. The measurements we made are on samples with 10% moisture content, not oven-dried, and this has a significant impact on diffusivity (Vivas *et al.*, 2003; Sorz and Hietz, 2006; Nevares *et al.*, 2016). However, the diffusivity values obtained in our study are much lower than those found in the literature. This may be due to the quality of our experimental design and the physical analysis of the experimental data. In particular thanks to the correction of the leakage, and to the strong lateral sealing.

There is a difference in the order of magnitude of 10^5 between the diffusion of oxygen in the air and the diffusion of oxygen in the wood. This reflects the very high tortuosity of the wood.

The diffusive tortuosity τ_d was calculated for each sample as follows (Currie, 1960; Challansonnex *et al.*, 2018):

$$\tau_d^2 = \phi \cdot \frac{D_{O_2}^{air}}{D_{O_2}^{wood}}, \quad (4-9)$$

Where, $D_{O_2}^{air} = 1.76 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (Cussler, 2009).

The tortuosity is squared here, contrary to what has been done in previous studies, in order to maintain coherence between the geometrical tortuosity and the diffusive tortuosity (Ghanbarian *et al.*, 2013).

The diffusive tortuosity values to oxygen are listed in the last column of Table 4-1. The average tortuosity of all samples is 211. This property depicts a huge variability, from 67.54 to 462.12. The length traveled by oxygen in the tangential direction of oak wood is thus hundreds of times higher than the macroscopic distance traveled, which is huge compared to other porous media. The diffusive tortuosity to hydrogen was computed for various porous media by Currie (1960), and tortuosity values of 1.24, 1.32, 1.42 were respectively found for sand, ceramic bead and pumice. The tortuosity was also computed by moisture diffusion coefficient in various building materials by Challansonnex *et al.* (2018) and values of 2.09, 1.31, 13.81 and 12.20 were respectively found for MDF, LDF, Maritime pine (tangential direction) and Poplar (tangential direction). Tortuosity values in transverse direction obtained for moisture diffusion are therefore much lower than the value found in this work for oxygen diffusion. This is simply explained by the existence of bound water that is able to diffuse through the cell wall. Our data obtained for oxygen proves that oxygen is not able to diffuse through the cell wall.

Chap.4. Détermination de la diffusivité du bois de chêne à l'oxygène.

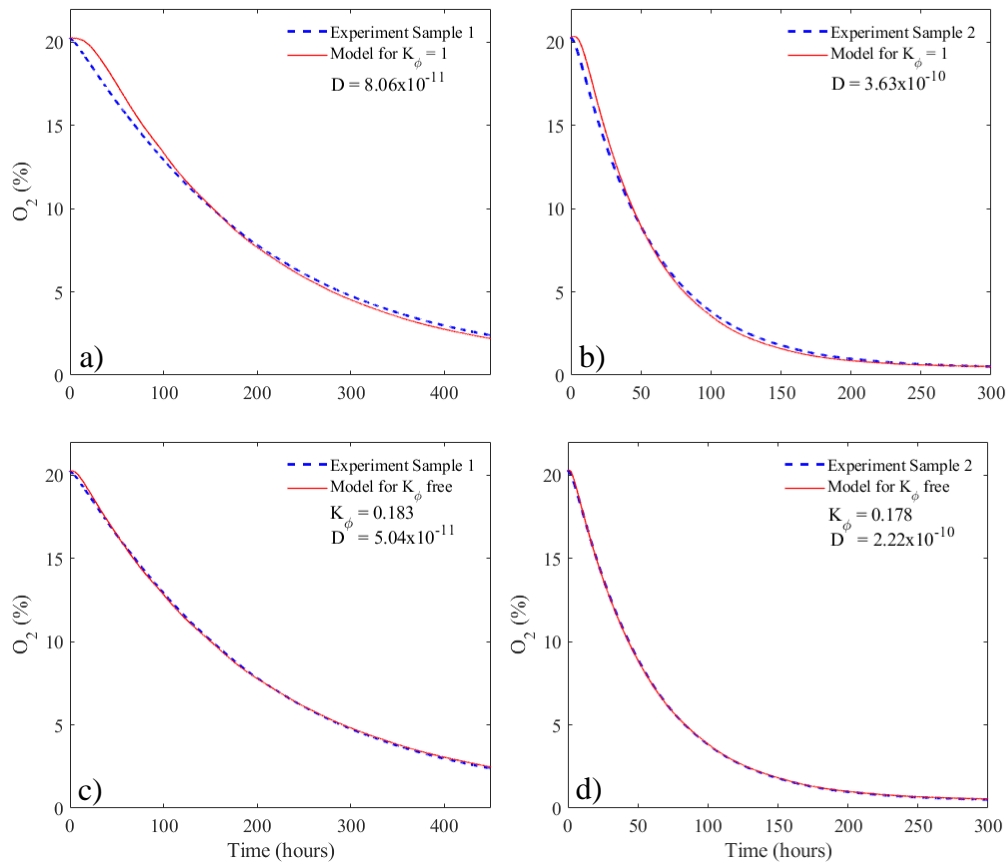


Figure 4-5: Simulated curves for samples 1 (left) and 2 (right). (a) and (b) $K\phi$ free; (c) and (d) $K\phi = 1$.

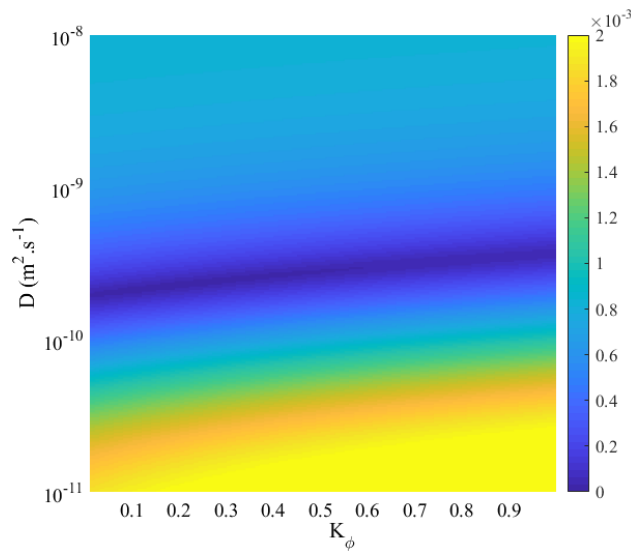


Figure 4-6: Variation of the residual of the objective function F as a function of D and $K\phi$ for sample 2.

Table 4-1: Samples characteristics used for the study, and their associated diffusion coefficient identified

Specie	Stave	Ring width (mm)	Toasting	Density (kg.m ⁻³)	Porosity	Texture	D (m ² .s ⁻¹)	Tortuosity
P	1	1.49	No	720.45	0.53	0.62	9.90·10 ⁻¹¹	306.81
P	1	1.49	No	715.22	0.53	0.62	6.48·10 ⁻¹¹	380.48
P	1	1.49	Yes	648.33	0.58	0.62	5.47·10 ⁻¹⁰	136.22
P	1	1.49	Yes	685.57	0.55	0.62	3.11·10 ⁻¹⁰	176.81
P	2	1.63	No	673.23	0.56	0.46	5.85·10 ⁻¹¹	410.61
P	2	1.63	No	705.47	0.54	0.46	8.06·10 ⁻¹¹	343.17
P	2	1.63	Yes	629.61	0.59	0.46	5.67·10 ⁻¹⁰	135.21
P	2	1.63	Yes	637.87	0.58	0.46	3.55·10 ⁻¹⁰	170.08
P	3	1.37	No	643.90	0.58	0.45	3.94·10 ⁻¹⁰	160.91
P	3	1.37	No	648.21	0.58	0.45	3.63·10 ⁻¹⁰	167.23
P	4	2.43	No	679.09	0.56	0.64	6.41·10 ⁻¹¹	390.93
P	4	2.43	No	683.18	0.55	0.64	5.39·10 ⁻¹¹	425.28
P	4	2.43	Yes	637.04	0.58	0.64	3.34·10 ⁻¹⁰	175.44
P	4	2.43	Yes	621.09	0.59	0.64	5.07·10 ⁻¹⁰	143.66
P	5	1.99	No	673.79	0.56	0.49	5.48·10 ⁻¹¹	424.13
P	5	1.99	No	669.35	0.56	0.49	4.64·10 ⁻¹¹	462.12
P	5	1.99	Yes	607.54	0.60	0.49	3.47·10 ⁻¹⁰	174.94
P	5	1.99	Yes	609.60	0.60	0.49	2.95·10 ⁻¹⁰	189.51
P	6	2.64	No	711.29	0.54	0.71	5.11·10 ⁻¹⁰	135.81
P	6	2.64	Yes	649.41	0.58	0.71	1.43·10 ⁻⁹	84.20
P	6	2.64	Yes	681.85	0.55	0.71	1.10·10 ⁻⁹	94.22
S	7	1.97	Yes	670.49	0.56	0.72	7.74·10 ⁻¹⁰	113.07
S	7	1.97	Yes	655.52	0.57	0.72	6.68·10 ⁻¹⁰	122.76
S	8	2.33	Yes	643.05	0.58	0.78	3.30·10 ⁻¹⁰	175.91
S	8	2.33	Yes	639.99	0.58	0.78	2.00·10 ⁻¹⁰	226.35
S	9	1.90	No	708.90	0.54	0.67	1.06·10 ⁻¹⁰	298.63
S	9	1.90	No	680.56	0.56	0.67	1.47·10 ⁻¹⁰	257.92
S	9	1.90	Yes	652.19	0.57	0.67	2.44·10 ⁻¹⁰	203.51
S	9	1.90	Yes	644.55	0.58	0.67	1.95·10 ⁻¹⁰	228.64
S	10	1.90	No	771.70	0.50	0.80	7.37·10 ⁻¹⁰	108.83
S	10	1.90	No	786.32	0.49	0.80	3.77·10 ⁻¹⁰	150.69
S	10	1.90	Yes	729.75	0.52	0.80	2.02·10 ⁻⁹	67.54
S	10	1.90	Yes	729.66	0.52	0.80	1.77·10 ⁻⁹	72.15
S	11	3.18	Yes	692.77	0.55	0.74	4.61·10 ⁻¹⁰	144.59
S	11	3.18	Yes	704.73	0.54	0.74	3.86·10 ⁻¹⁰	156.88
S	12	1.71	No	786.46	0.49	0.76	2.72·10 ⁻¹⁰	177.41

Mean D: 4.52·10⁻¹⁰Standard deviation D: 4.58·10⁻¹⁰

Chap.4. Détermination de la diffusivité du bois de chêne à l'oxygène.

Among the data summarized in Table 4-1, the texture of the wood represents the proportion of latewood in the total ring width (Equation 4-10).

$$Texture = \frac{Ring\ width - Earlywood\ width}{Ring\ width} \quad (4-10)$$

All diffusion coefficients are plotted as a function of the ring width, density, and texture (Figure 4-7a, b and c). Density was measured on samples in equilibrium in the climatic chamber regulated at 20°C and 55% RH. Their moisture content was thus close to 10%. Yellow round markers represent native samples and red triangular markers the samples with heat-treatment. The stave number of each sample (Table 4-1) was added next to the corresponding point. Several results can be observed in this figure.

First, it is clear that the heat treatment increases the diffusion coefficient. This result may be due to the creation of small checks, especially in wood rays, due to fast drying of oak (increasing temperature at 10°C per day) or due to the shrinkage induced by heat treatment (Almeida *et al.*, 2014). Moreover, the equilibrium moisture content decreases with heat treatment (Almeida *et al.*, 2009). Experiments carried out by (Vivas *et al.*, 2003; Sorz and Hietz, 2006) revealed an increase in oxygen diffusivity with the decrease in moisture content. This is in agreement with our results. Treatment up to 220°C also degrades the hemicelluloses of the wood (Bilbao *et al.*, 1989) and has an effect on the size of the pores, and pit apertures.

Furthermore, the different diffusion coefficients identified in this study do not depict a clear relationship between ring width and oxygen transfer capacity (Figure 4-7a). This was already observed by Nevares *et al.* (2019), between the ring width of the wood and the oxygen transfer capacity of wood (study carried out on 267 samples, machined in many staves). Although ring width is a widely used characteristic for the classification of staves in cooperage, it does not indicate a trend concerning oxygen diffusion. Nevares *et al.* (2019) performed a PCA that demonstrated that wood with very small ring widths has a higher transfer capacity. In our study, samples from Stave 3 had the smallest ring width, lowest density, and texture, and its diffusion coefficient was quite high compared to the average of untreated samples of small ring width and texture (Figure 4-7a and c). This anatomical particularity of Stave 3 is apparent on the macroscopic image plate in Figure 4-8. The rings can be very tight on some areas of the sample as we can see at the top of the image.

Removing Stave 3 because of its very small texture, we can notice that the diffusion of oxygen is positively linked to the density and the texture of the wood (Figure 4-7b and c). These two parameters are similar since the latewood is the densest part of the wood. Thus, the higher the proportion of latewood, the higher the density of the wood. Macroscopic images of the extreme samples are displayed in Figure 4-8. The samples with a low diffusion coefficient are staves 2 and 5 (Figure 4-7 and Figure 4-8). We can see from the macroscopic images (Figure 4-8) that these samples have a rather low texture (Figure 4-7) due to their small ring width and their large number of vessels in the initial wood. Indeed, several rows of vessels exist on these samples. On the contrary, the samples with a high diffusion coefficient are staves 10 and 12 (Figure 4-7 and Figure 4-8). We can notice on the macroscopic images (Figure 4-8) that these samples have a fairly strong texture (Figure 4-7c). The number of vessels of earlywood is quite small when

we look at the single row of vessels in the earlywood. This peculiarity about the number of rows of earlywood vessels comes from the species of oak (Feuillat and Keller, 1997). In general, sessile oaks have a single row of vessels in the earlywood, whereas pedunculate oaks have several rows. This could then affect the diffusion kinetics of oxygen in the wood.

For native samples, the correlation coefficient between wood density and diffusion coefficient is 0.47. And, the correlation coefficient between the wood texture and the diffusion coefficient is 0.45. The correlation coefficient between wood density and wood texture is 0.45, thus, the denser the wood is, or the higher its texture, the faster the diffusion of oxygen. This trend is consistent with the conclusions of del Alamo-sanza *et al.* (2016) study.

The increase in the oxygen diffusion coefficient with the density or texture of the wood may be due to several reasons. Many characteristics of oak wood affect its transfer capacity (Ahmed *et al.*, 2011; Robert *et al.*, 2017). The number of tyloses in earlywood vessels, the proportion and size of pits membranes between wood elements, the percentage of encrusted pits... The pits of the fibers placed for the majority in the radial plane of the wood have an important role in the diffusion in the tangential direction (Siau, 1984). Also, the amount of interfiber pits is abundant (Jacquiot *et al.*, 1973). Their diameter is quite small, 4 μm , but they appeared to be very porous (Sano and Jansen, 2006). Macroscopic images of samples 10 and 12 (Figure 4-8) seem to indicate that parenchyma areas are rather abundant in the latewood of these samples. Diffusion could be easier through these anatomical elements. Pits in the earlywood are abundant and are of a larger diameter than 4 μm (Ahmed *et al.*, 2011; Robert *et al.*, 2017). However, sessile and pedunculate oak have the particularity of secreting tyloses, which blocks the earlywood vessels. This has the effect of decreasing the transfer capacity through the earlywood. Further analysis would be required to better characterize the pits size and abundance for each anatomical element of the oak.

Finally, we can notice that for most of the samples, those from the same stave and same heat-treatment have a close diffusion coefficient. Despite the high heterogeneity of the wood, a certain similarity can be noticed on twin samples. This confirms the robustness of our method for determining the diffusion coefficient.

Chap.4. Détermination de la diffusivité du bois de chêne à l'oxygène.

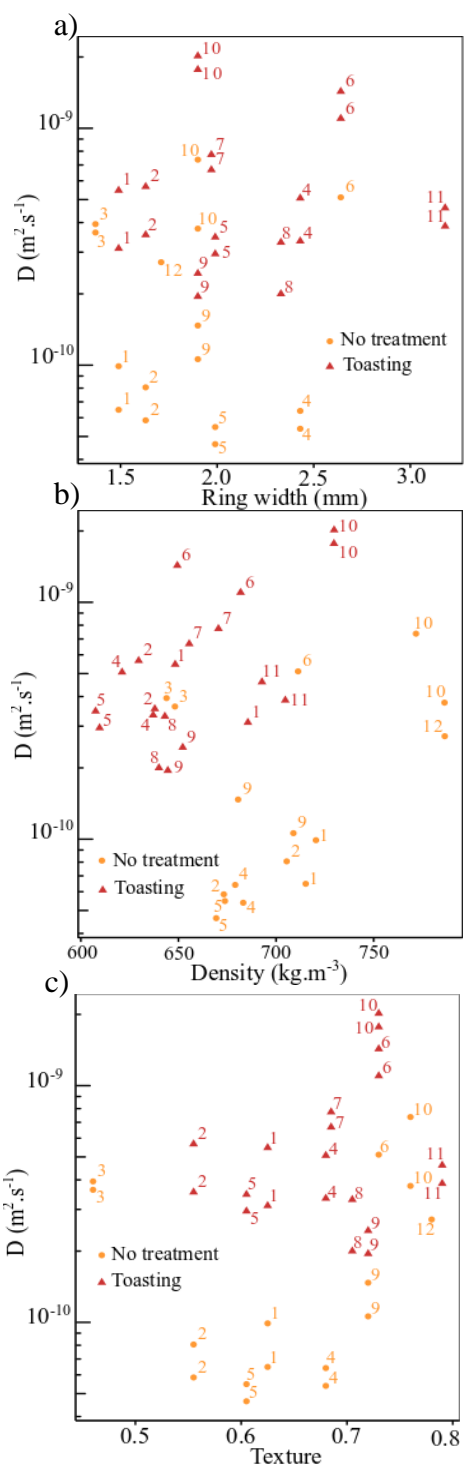


Figure 4-7: Diffusion coefficients for all untreated (yellow) and treated (red) samples according to their ring widths (a), their density (b) and their texture (c). The number added next to the dots corresponds to the stove number.

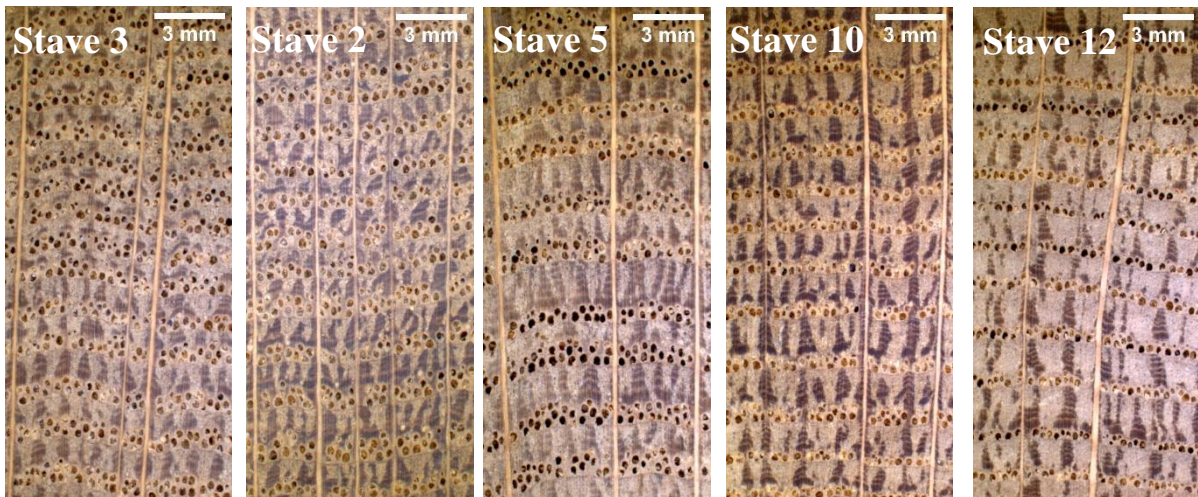


Figure 4-8: Macroscopic cross-sections of Staves 3, 2, 5, 10 and 12.

2.4 Conclusions

An original device was conceived and developed to apply the back-face method to the diffusion of oxygen. This device, together with a numerical solution of the diffusion equation, was used to identify the diffusion of oxygen in the tangential direction of air-dried oak wood in unsteady-state regime. The identification of the diffusion coefficient was possible at a shorter time than other steady-state methods, and the device has been designed to measure several samples simultaneously by simply multiplexing O_2 sensors. The oak wood originates from the Saint-Palais forest in the Centre-Val-de-Loire region of France. A total of 12 staves, 6 of fine grain, and 6 of coarse grain have been machined for the manufacture of 36 samples. 20 of these samples underwent a heat treatment.

This study highlighted the strong heterogeneity of the diffusivity of oak wood. Diffusion coefficients are very low as they vary between $4.64 \cdot 10^{-11}$ and $2.02 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. The samples with the highest diffusivity are those that have been heat treated. This variability reflects the very high diffusive tortuosity of the oak wood in its tangential direction. The latter is equal to 211 on average with values ranging from 67 to 462, which is huge compared to classical materials of equivalent porosity. Finally, the diffusion coefficient is positively correlated with the proportion of latewood ($R^2 = 0.45$).

Chapitre 5.

Transferts simultanés de liquide et d'oxygène dans le bois de chêne

1 Introduction

Lors de l'élaboration des vins et spiritueux, la barrique en chêne joue le rôle d'une interface active entre la boisson et le chai. Un transfert d'oxygène se déroule du milieu extérieur vers l'intérieur de la barrique et participe à l'oxygénation de la boisson durant son élevage. Dans le cas de l'élevage d'un vin rouge, nous pouvons estimer la quantité d'oxygène qui diffuse à travers la barrique en chêne, en faisant l'hypothèse que le transfert au niveau des interstices est nul.

Le flux d'oxygène J_{O_2} à travers la barrique, est d'après la loi de Fick :

$$J_{O_2} = -D \cdot \nabla C_{O_2} = -D \cdot \frac{C_g}{P_{atm}} \cdot \nabla P_{O_2} \quad (5-1)$$

Soit,

$$J_{O_2} = -\frac{D}{R \cdot T} \cdot \frac{\partial P_{O_2}}{\partial z} \quad (5-2)$$

Avec, D le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le bois, R la constante des gaz parfaits, T la température, P_{O_2} la pression partielle d'oxygène et z la distance.

En régime permanent, le gradient de pression partielle est constant dans l'épaisseur, et le profil de pression partielle est linéaire avec pour valeurs limites : $P_{O_2,air} = 21100$ Pa et $P_{O_2,vin} = 100$ Pa.

On a ainsi,

$$J_{O_2} = -\frac{D}{R \cdot T} \cdot \frac{P_{O_2,vin} - P_{O_2,air}}{z} \quad (5-3)$$

Nous avons identifié dans le chapitre 4 un coefficient de diffusion de l'oxygène dans le bois sec à l'air qui vaut $4,52 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ en moyenne.

Ainsi, avec $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $T = 293,15 \text{ K}$ et $z = 0,021 \text{ m}$, nous pouvons déterminer le flux d'oxygène $J_{O_2} = 1,86 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

En prenant un élevage d'un vin rouge qui dure 18 mois, et une barrique bordelaise, nous pouvons déterminer la masse d'oxygène m_{O_2} (kg) qui transfère à travers la barrique.

$$m_{O_2} = M_{O_2} \cdot J_{O_2} \cdot S \cdot t \quad (5-4)$$

Avec, M_{O_2} la masse molaire de l'oxygène $32 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, S la surface interne de la barrique 2 m^2 et t le temps de l'élevage (s).

Nous déterminons ainsi une masse d'oxygène qui transfère à travers la barrique égale à 555 g. Soit $2,18 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

Or, nous avons vu dans le chapitre 1 que la masse d'oxygène apportée à travers la barrique durant l'élevage d'un vin rouge varie de 8 à $45 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

La valeur calculée de $2,18 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ est bien supérieure à ce qui est déterminé dans la littérature. Un facteur dans notre calcul n'est pas considéré et impacte fortement l'apport total d'oxygène à travers la barrique. Il s'agit du changement de teneur en eau du bois durant l'élevage, dû à l'imprégnation de la boisson dans le bois mais aussi à l'augmentation de la teneur en eau de la couche externe du bois. Il s'effectue alors au niveau de cette interface active, un transfert d'oxygène vers l'intérieur de la barrique qui s'opère simultanément avec un transfert de liquide vers le chai. Le transfert d'oxygène dépend du transfert de liquide, contrairement au transfert de liquide qui ne dépend pas du transfert d'oxygène. En effet, la présence d'un front d'imprégnation bloque d'une part le flux d'air généré par le gradient de pression à travers la douelle (jusqu'à ce qu'un seuil de percolation soit atteint) et limite considérablement la cinétique de diffusion de l'oxygène. Le bois étant un milieu poreux, fait de matière lignocellulosique et de lumens. En fonction du temps de l'élevage et de la profondeur d'imprégnation du liquide, les lumens sont soit remplis de liquide, soit remplis d'air. Or le rapport entre le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'air et le coefficient de l'oxygène dans l'eau est d'ordre 4. On s'attend ainsi à une diminution de la cinétique de diffusion de l'oxygène (del Alamo-Sanza *et al.*, 2017). L'étude du transfert d'oxygène en présence du front d'imprégnation dans le bois est de la plus grande importance pour la filière. Les résultats présentés dans ce chapitre sont préliminaires. Il s'agit ici de la mise en place d'un dispositif expérimental complexe et fonctionnel.

2 Matériel et méthodes

Les deux expérimentations précédemment présentées dans le chapitre 3 et le chapitre 4 ont permis d'étudier les transferts de liquide et d'oxygène de façon découplée. À noter que l'étude des transferts d'oxygène est limitée au bois sec à l'air. Or, il s'agit d'un état éloigné de celui des douelles lors de l'élevage en barrique. En effet, lors de l'élevage, la teneur en eau du bois est plus élevée qu'à l'état sec à l'air, d'une part, et on observe une évolution croissante de la valeur de ce paramètre, d'autre part.

Afin d'approcher les conditions de transfert en chai, un nouveau dispositif expérimental est constitué en conjuguant les deux approches précédentes afin d'étudier les transferts simultanés. Ainsi, l'avancée du front d'imprégnation dans le bois est étudiée grâce au système d'imagerie à rayons X présenté dans le chapitre 3, et la diffusion de l'oxygène à partir de la méthode

expérimentale développée et présentée dans le chapitre 4. Cette conjugaison d'approches nécessite des ajustements des deux dispositifs ; ces ajustements sont détaillés dans ce chapitre.

2.1 Le bois de chêne

Le bois de chêne utilisé dans ces travaux provient de la forêt de Saint-Palais de la région Centre-Val-de-Loire. Avant usinage des échantillons, le bois a reçu un traitement spécial de tonnellerie. Les merrains ont été préalablement lessivés sur parc à la tonnellerie Taransaud pendant 24 mois. Puis, la fabrication des échantillons de chêne a été réalisée au laboratoire grâce à une machine-outil à commande numérique (CNC shop, 600x900).

La géométrie des échantillons utilisés pour l'étude des transferts d'eau (chapitre 3) était parallélépipédique rectangle. L'étanchéité obtenue vis-à-vis de l'eau liquide fût satisfaisante pour prévenir les fuites latérales de liquide. En revanche, cette géométrie n'était pas adaptée à l'étude des transferts d'oxygène dans le bois sec. En effet, la viscosité du gaz est très inférieure à celle du liquide ($18,5 \cdot 10^{-6}$ Pa·s pour l'air contre $1,005 \cdot 10^{-3}$ Pa·s pour l'eau), ce qui favorise les transferts qui pourraient intervenir selon la loi de Darcy au niveau des faces latérales de l'échantillon. Or, dans le cas d'une géométrie parallélépipédique rectangle, les arrêtes sont des voies de passage privilégiées entre l'échantillon et le support. Ainsi, la géométrie retenue est ici un cylindre de 36 mm de diamètre, et 21 mm d'épaisseur, épaisseur d'une douelle (Figure 5-1).

Il est attendu que le flux d'oxygène à travers le bois imbibé soit inférieur à celui mesuré pour le bois sec : il apparait donc nécessaire de privilégier une géométrie limitant le débit des fuites d'oxygène par rapport au débit intervenant strictement dans le bois. Or, l'effet de la fuite est d'autant mieux limité que le ratio entre l'aire d'échange et le linéaire de contact bois-support est important. Ce ratio est d'autant plus élevé que le diamètre de l'échantillon est lui-même élevé. Néanmoins, le diamètre des échantillons utilisés ici a dû être réduit par rapport à celui des échantillons utilisés lors de l'étude du transfert d'oxygène dans le bois sec, chapitre 4 (72 mm). Ceci s'explique par la nécessité de limiter, dans la présente étude, l'épaisseur de matière traversée par les rayons X pour conserver un ratio signal sur bruit favorable tout en évitant la saturation du CCD dans le cas où le temps d'exposition est prolongé. Une réduction importante du diamètre n'est pas favorable à la prévention des fuites latérales. Ainsi, le diamètre de 36 mm est le compromis identifié pour satisfaire au mieux les deux contraintes antagonistes.

De la résine époxy est appliquée sur les faces latérales des échantillons afin d'empêcher les transferts latéraux. Ceci permet d'éliminer les aspérités sur les faces latérales et d'assurer un bon contact bois-support.

Une attention particulière a été portée à l'orientation des directions principales du bois : la direction tangentielle est parallèle à l'axe de symétrie du cylindre, les directions longitudinale et tangentielle étant toutes deux parallèles au plan constitué par la base du cylindre. Les transferts seront ainsi étudiés en configuration unidirectionnelle, selon la direction tangentielle. Cette direction correspond à la direction de transfert principale dans les douelles.

Avant le début de l'expérimentation, les échantillons ont été placés dans une enceinte climatique régulée à une température de 20 °C et à une humidité relative de 55 % pendant 30

Chap.5. Transferts simultanés de liquide et d'oxygène dans le bois de chêne.

jours afin de maîtriser leur champ spatial de teneur en eau initiale. La teneur en eau du bois est alors considérée comme uniforme dans l'échantillon et égale à 10 %.

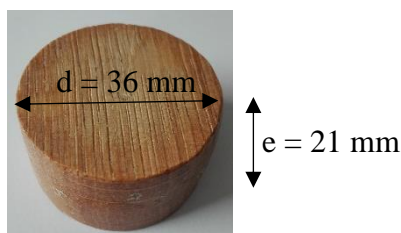


Figure 5-1: Echantillon de chêne utilisé pour l'étude des transferts simultanés d' O_2 et d'eau.

2.2 Support échantillon

Le principe de mesure de la diffusion de l'oxygène consiste à soumettre une face de l'échantillon à une concentration d'oxygène, et à mesurer l'évolution de la concentration en oxygène en face arrière de l'échantillon. À partir du flux diffusif créé dans l'épaisseur de l'échantillon, le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le bois peut ainsi être déterminé par méthode inverse.

Un bouchon étanche en PVC est placé au niveau de la face arrière de l'échantillon, dans lequel est installé un capteur d'oxygène (Figure 5-2d). Ici, la concentration en oxygène doit pouvoir être mesurée dans un environnement gazeux saturé en humidité. Des capteurs PSt6, de la marque PreSens, sont utilisés. L'oxygène est mesuré par le principe de luminescence, il n'y a donc pas de consommation d'oxygène par le capteur, et la mesure est micro-invasive. Les pastilles PSt6, de diamètre 5 mm, sont collées sur une lame de microscope en verre, elle-même scellée au bouchon de manière étanche (Figure 5-2b). Le bouchon est usiné de façon à pouvoir venir interroger la pastille PSt6 avec une fibre optique sans perturber les transferts de liquide et d'oxygène (Figure 5-2b). L'interrogation s'effectue à l'aide d'une Fibox 4 (PreSens). Le volume en face arrière de l'échantillon est minimisé de façon à réduire drastiquement le temps caractéristique de saturation/désaturation en oxygène du volume de gaz en face arrière (Figure 5-2b et d).

En face avant de l'échantillon est placé un deuxième bouchon, différent de celui placé en face arrière dans le sens où il doit pouvoir contenir le liquide, qui s'imprènera progressivement dans le bois. Ce bouchon en face avant prend ainsi la forme d'un petit château d'eau dont le volume (64,52 mL) permet de garantir l'imprégnation du bois par le liquide sur plusieurs jours (Figure 5-2a). L'expérience durant plusieurs mois (106 jours), le niveau de liquide doit être ajusté régulièrement pour compenser le volume imprégné et évaporé. L'introduction du liquide s'effectue par un orifice dédié, placé au sommet du réservoir. Une consigne en concentration d'oxygène est créée dans le liquide, en face avant. Pour cela, un balayage d'azote ou d'air s'effectue dans le liquide (Figure 5-2a et c). Le tube d'injection du gaz plonge dans le liquide. Le bullage du gaz favorise une atteinte rapide de la consigne (concentration d'oxygène en face avant). Afin de limiter l'évaporation du liquide, le gaz injecté est préalablement saturé en vapeur. Une pastille PSt6 est aussi placée dans ce bouchon, pour mesurer la concentration

d'oxygène dans le liquide (Figure 5-2b). L'orientation de la lame de verre, scellée au bouchon et sur laquelle la pastille de mesure est collée, est oblique pour prévenir l'accumulation de bulles de gaz au niveau de la mesure. L'interrogation de la pastille par une fibre optique s'effectue aussi sans perturber le système. Compte tenu de la géométrie complexe de ce bouchon, celui-ci est réalisé par impression 3D (Ultimaker S5, résine ABS). Pour éviter toute fuite de liquide, une couche de résine époxy est déposée en périphérie du bouchon.

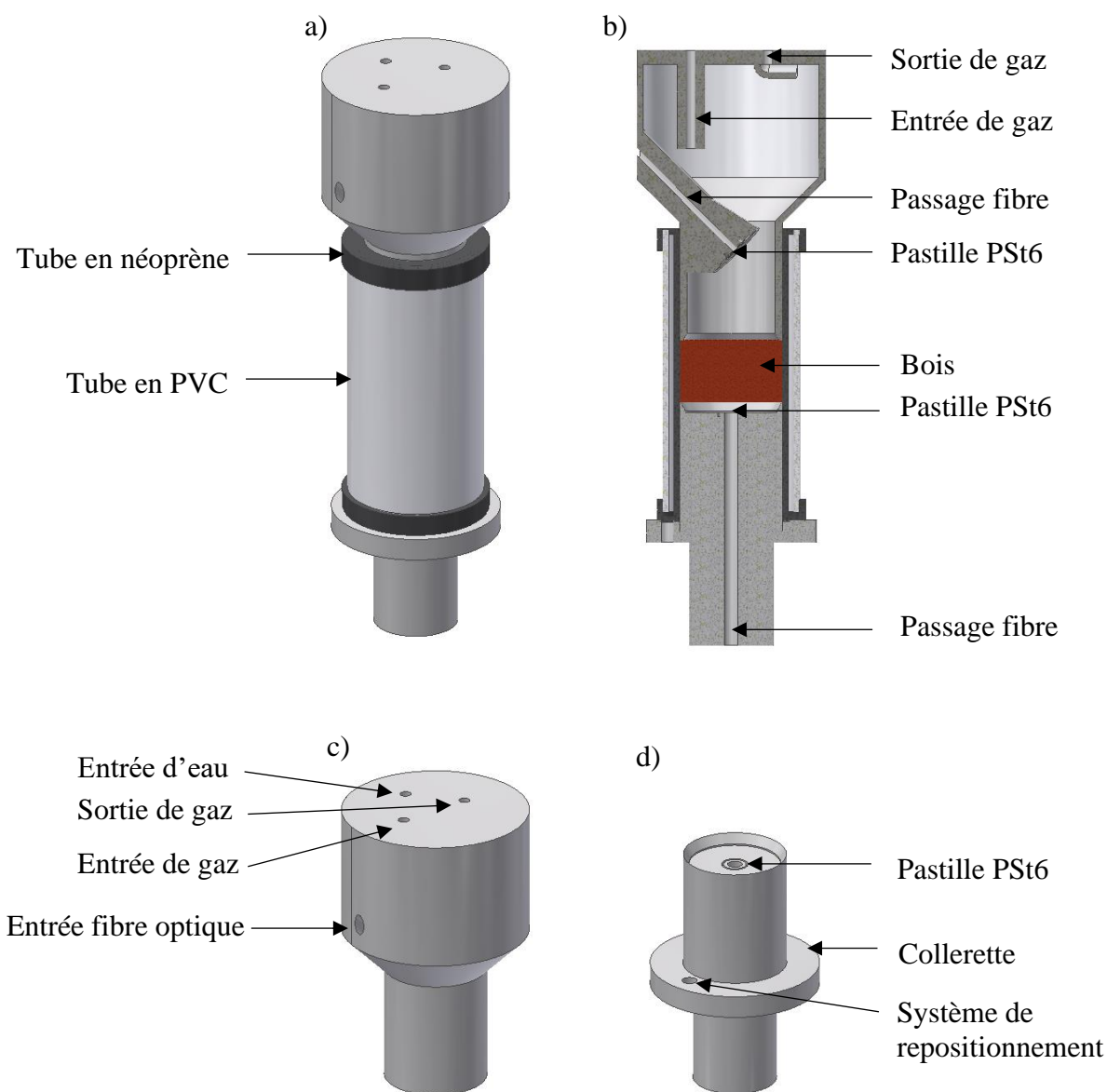


Figure 5-2: a) Ensemble du support échantillon. b) Coupe de l'ensemble du support échantillon. c) Bouchon face avant de l'échantillon. d) Bouchon face arrière de l'échantillon.

La géométrie de chaque bouchon intègre un biseau à son extrémité pour limiter l'aire de contact bois-bouchon au niveau des deux surfaces d'échange et ainsi limiter les perturbations des transferts.

L'échantillon cylindrique en chêne et ses bouchons en face avant et en face arrière sont mis en

Chap.5. Transferts simultanés de liquide et d'oxygène dans le bois de chêne.

contact et maintenus dans un long tube souple en néoprène assez épais (2 mm) et de 35 mm diamètre, plus faible que les bouchons et l'échantillon. Ces dimensions permettent d'assurer un bon contact entre le tube de néoprène et l'ensemble échantillon-tube et ainsi de prévenir les fuites latérales, du bouchon supérieur vers le bouchon inférieur. De la graisse à vide est ajoutée au préalable sur les faces latérales de l'échantillon et des bouchons pour également limiter les fuites latérales de liquide et d'oxygène. La hauteur de contact entre le néoprène et le bouchon inférieur est ici augmentée à 40 mm environ (contre 30 mm dans le chapitre 4), afin de réduire les apports d'oxygène de l'extérieur vers le volume inférieur via cette zone de contact. L'épaisseur et la composition du tube permettent quant à eux de négliger le flux d'oxygène à travers celui-ci vers le volume en face arrière. Au regard de ces précautions, les fuites sont négligées pour cette étude préliminaire. Le tube de néoprène est placé dans un tube de PVC de 44,5 mm de diamètre intérieur. Les extrémités du tube en néoprène sont retournées et fixées à l'extérieur du tube en PVC (Figure 5-2a) grâce à des colliers de serrage. Un trou est usiné dans ce tube en PVC, qui est temporairement relié à une pompe à vide lors du montage du dispositif : le tube de néoprène est plaqué contre le tube en PVC. Le disque en chêne et ses bouchons peuvent alors être librement positionnés dans le tube en néoprène. Puis la pompe à vide est déconnectée et le tube en néoprène se plaque dès lors contre les faces latérales de l'échantillon et des bouchons.

Compte tenu de la complexité de fabrication du support échantillon, celui-ci n'a été produit, pour cette étude préliminaire, qu'en quatre exemplaires. Ainsi les transferts ont pu être étudiés au sein de quatre échantillons simultanément.

2.3 Détermination de la teneur en eau du bois

Les vins et spiritueux peuvent, en première approche, être considérés comme des mélanges binaires. Si la mise en œuvre de liquides modèles eau-éthanol pour l'étude des transferts simultanés est séduisante, afin de s'approcher des conditions réelles, elle se heurte à un problème majeur : la volatilité des deux composés est différente. Ainsi, l'évaporation s'accompagnerait d'une évolution de la composition du liquide en contact avec le bois.

En conséquence, il a été décidé d'utiliser un liquide pur. La littérature étant plus abondante pour l'eau que pour l'éthanol, concernant les interactions avec le bois ou avec l'oxygène, c'est ce premier liquide qui a été choisi.

L'imprégnation de l'eau dans le bois est étudiée par le système d'imagerie à rayons X décrit dans le chapitre 3. De façon similaire, la teneur en eau du bois est obtenue via l'atténuation moyenne des rayons X par l'échantillon, son support et l'eau. Des changements ont néanmoins été apportés car l'étude s'effectue cette fois-ci sur des échantillons cylindriques et non rectangulaires. En effet, la géométrie cylindrique ne permet pas d'envisager un traitement d'image en deux directions, dans la mesure où l'épaisseur de matière traversée par les rayons X n'est pas constante selon le rayon du cylindre. À proximité immédiate de l'axe (pour une largeur de zone d'étude très inférieure au rayon de courbure de l'échantillon), on peut néanmoins considérer que l'épaisseur traversée par les rayons X est constante. Ainsi, on se limitera à une largeur étudiée de 9 mm.

L'enregistrement de l'atténuation moyenne des rayons X par l'échantillon est réalisé avec l'échantillon en rotation, afin d'obtenir une atténuation moyenne dans l'épaisseur de l'échantillon. Une platine de rotation (Newport, URS75BCC) a été installée sur un banc optique afin d'y insérer le support échantillon lors de la prise de mesure (Figure 5-3a et b).

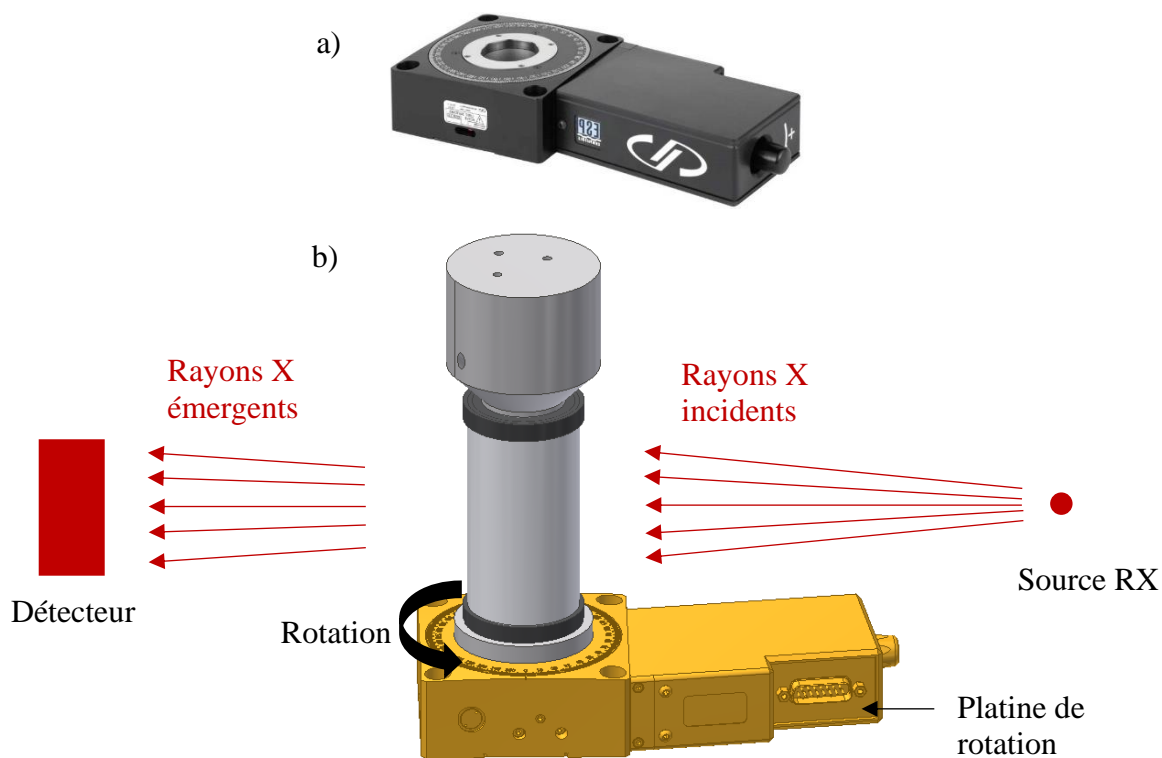


Figure 5-3: a) Platine de rotation. b) Emplacement du support échantillon sur la platine de rotation.

Compte tenu de la durée nécessaire pour l'étude des transferts de liquide et d'oxygène, la campagne expérimentale est menée simultanément sur les quatre échantillons. Cela requiert que chaque support échantillon puisse être démonté de la platine et repositionné ultérieurement dans exactement dans la même position. La concentricité platine-support est garantie par la correspondance des diamètres de bouchon et d'orifice de la platine. Par ailleurs, le repositionnement vertical du support est permis grâce au contact entre une collerette fixée au bouchon inférieur et la platine. Enfin, la position angulaire du support est retrouvée par l'emboîtement ajusté d'un ergot métallique fixé sur la platine de rotation dans un orifice de la collerette (Figure 5-2d).

Pour obtenir une mesure précise de la teneur en eau, l'échantillon doit effectuer un nombre entier de tours pendant l'enregistrement. Plus le nombre de tours effectué est élevé, plus l'erreur apportée par l'imprécision sur le nombre complet de tours est faible. En revanche, le temps d'enregistrement ne doit pas dépasser le temps de saturation du détecteur, lors d'une lecture des rayons X incidents (I_0 Equation 1-8). Afin d'avoir une énergie et une intensité suffisantes de faisceau incident, la tension accélératrice du tube à rayons X et son intensité sont réglées respectivement à 90 keV et 110 μ A. Avec ces paramètres, nous avons établi un temps d'enregistrement maximum de 36 sec avant d'atteindre la saturation des rayons X incidents

Chap.5. Transferts simultanés de liquide et d'oxygène dans le bois de chêne.

directs. La platine de rotation réglée à $80^\circ/\text{sec}$ peut ainsi effectuer 8 tours.

Des mesures préliminaires ont été menées pour vérifier la bonne synchronisation entre le temps d'enregistrement de l'image et la rotation de la platine, afin d'obtenir un nombre entier de tours de la platine pendant le temps d'acquisition. Pour ce faire un morceau de métal est fixé dans une position excentrée sur la platine positionnée à la verticale. La platine est ensuite mise en rotation avec une vitesse angulaire fixée. Enfin, on effectue des acquisitions d'images pendant différents temps d'exposition, avec un pas de 250 ms. Lorsque le morceau de métal effectuait un nombre de tours différent d'un nombre entier, une discontinuité de niveau de gris apparaît sur la projection de ce repère métallique (Figure 5-4). Ainsi le temps d'acquisition est ajusté jusqu'à disparition de cette discontinuité. 8 tours complets sont obtenus pour un temps de 36,0 sec.

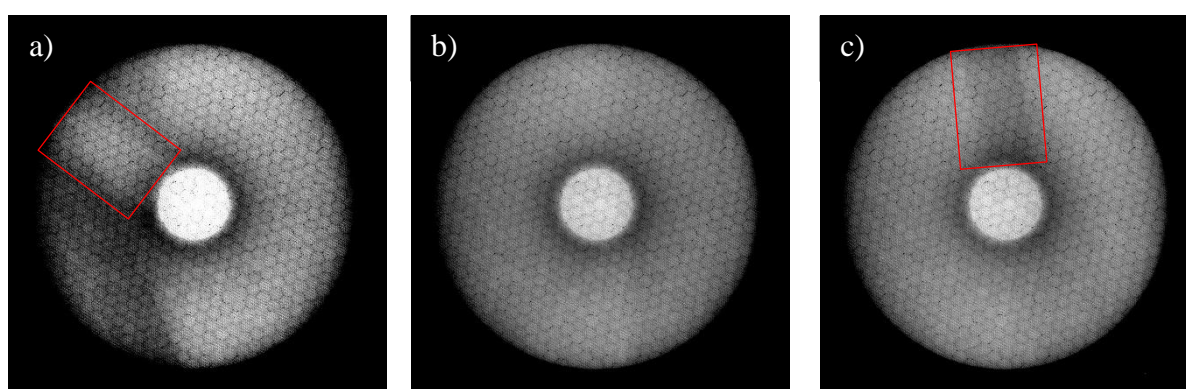


Figure 5-4: Test préliminaire pour vérifier la bonne synchronisation entre le temps d'enregistrement de l'image et la rotation de la platine. a) Image effectuée pendant 1 tour incomplet ; b) Image effectuée pendant 1 tour complet ; c) Image effectuée pendant plus d'1 tour complet.

D'autres mesures préliminaires ont garanti l'alignement de l'axe de rotation de la platine, l'axe du cylindre formé par le tube en PVC et l'axe de l'échantillon.

Mise à part la rotation de l'échantillon pendant l'acquisition des images, les méthodes de mesure sont les mêmes que celles décrites dans le chapitre 3. Afin d'obtenir un champ 2D de l'atténuation du faisceau à rayons X, plusieurs images sont acquises durant le même temps d'exposition. Des images I_0 qui correspondent à l'intensité du faisceau incident (Figure 5-5a), le champ d'atténuation I qui est l'atténuation du faisceau par l'échantillon (Figure 5-5b) et des images I_{BN} qui quantifient le courant d'obscurité et qui correspondent à l'enregistrement sans faisceau à rayons X (Figure 5-5c). Nous pouvons remarquer que l'ensemble échantillon + support échantillon est légèrement décalé lors de l'enregistrement de I afin d'enregistrer le faisceau incident en même temps que le faisceau émergent (rectangle A en pointillé Figure 5-5b).

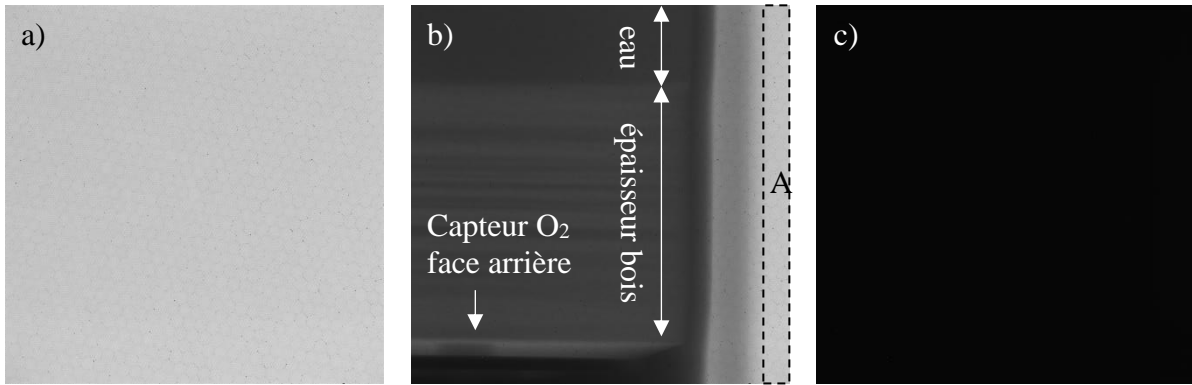


Figure 5-5: a) image du faisceau incident I_0 ; b) image du faisceau émergent I . Le rectangle A représente la zone où se trouve l'intensité I_0 du faisceau incident; c) image sans rayons X I_{BN} .

L'image I_0 permet de calculer un facteur correcteur F pour éliminer les hétérogénéités spatiales du faisceau incident :

$$F(x, y) = \frac{\bar{I}_0 - \bar{I}_{BN}}{I_0(x, y) - I_{BN}(x, y)} \quad (5-5)$$

Il est ainsi possible de corriger l'intensité des projections d'échantillons, simultanément du courant d'obscurité et des hétérogénéités spatiales du faisceau incident :

$$I'(x, y) = (I(x, y) - I_{BN}(x, y)) \cdot F(x, y) \quad (5-6)$$

La transmittance T du faisceau incident est calculée de la façon suivante pour chaque pixel (x, y) :

$$T(x, y) = \frac{I'(x, y)}{I'(A)} \quad (5-7)$$

Avec, d'après les équations (5-5) et (5-6)

$$\bar{I}'(A) = \bar{I}_0 - \bar{I}_{BN} \quad (5-8)$$

Cette méthode de calcul est différente de celle employée dans le chapitre 3. Celle-ci nous permet de corriger les variations temporelles de l'ensemble source + détecteur. Lors de l'expérimentation traitant seulement l'imprégnation du liquide dans le bois, précédemment réalisée, il n'avait pas été possible d'acquérir sur la même image des rayons incidents et émergents.

Plusieurs transmittances à différents temps d'imprégnation ont été calculées sur une durée de 106 jours. La teneur en eau est déterminée à partir de la calibration du système d'imagerie effectuée pour le chapitre 3. Une corrélation de la série d'images a été réalisée par le même protocole que celui décrit dans le chapitre 3 pour considérer le déplacement des éléments du bois. Pour réaliser cette corrélation, une image où les vaisseaux du bois sont positionnés dans la direction des rayons X, a été enregistrée avant chaque mise en rotation de l'échantillon (Figure 5-6). Ceci explique l'importance de retrouver la même position angulaire après repositionnement de l'échantillon.

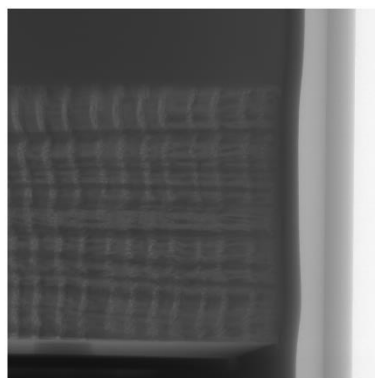


Figure 5-6: Image I avec les vaisseaux du bois positionnés dans la direction du faisceau incident afin de réaliser la corrélation d'images.

Ainsi, les positions des fronts d'eau liée, et d'eau libre sont obtenus à chaque acquisition par le système d'imagerie à rayons X selon les mêmes critères que ceux utilisés dans le chapitre 3.

2.4 Caractérisation de la diffusion d'oxygène

La diffusion de l'oxygène dans l'échantillon est déterminée à partir des mesures ponctuelles de concentration d'oxygène réalisées avec une Fibox 4 (PreSens). Il s'agit du même matériel que celui utilisé lors de l'étude des transferts en chai (chapitre 2).

Une première caractérisation de la diffusivité de l'oxygène dans les échantillons secs à l'air a été effectuée avant imprégnation des échantillons. Les échantillons sont préalablement équilibrés en oxygène avec l'air ambiant (dans l'enceinte climatique). La fraction molaire d'oxygène (X_{O_2}) est alors considérée comme uniforme dans la phase gazeuse de l'échantillon et égale à 20,9 %. L'expérimentation débute par un balayage en azote ($X_{O_2} = 0,5 \%$) en face avant des échantillons en l'absence d'eau (Figure 5-7a). Le gaz balayé est préalablement humidifié par un générateur d'humidité (MHG-32, ProUmid GmbH & Co.), réglé à 50.6 % HR et 19.5 °C. Ainsi, la teneur en eau du bois reste égale à 10 %. La diminution de la concentration en oxygène en face arrière des échantillons a été mesurée deux fois par jour. Par le protocole décrit dans le chapitre 4, le coefficient de diffusion D a été identifié pour chaque échantillon sec à l'air. Aucune acquisition d'image n'est réalisée lors de cette phase.

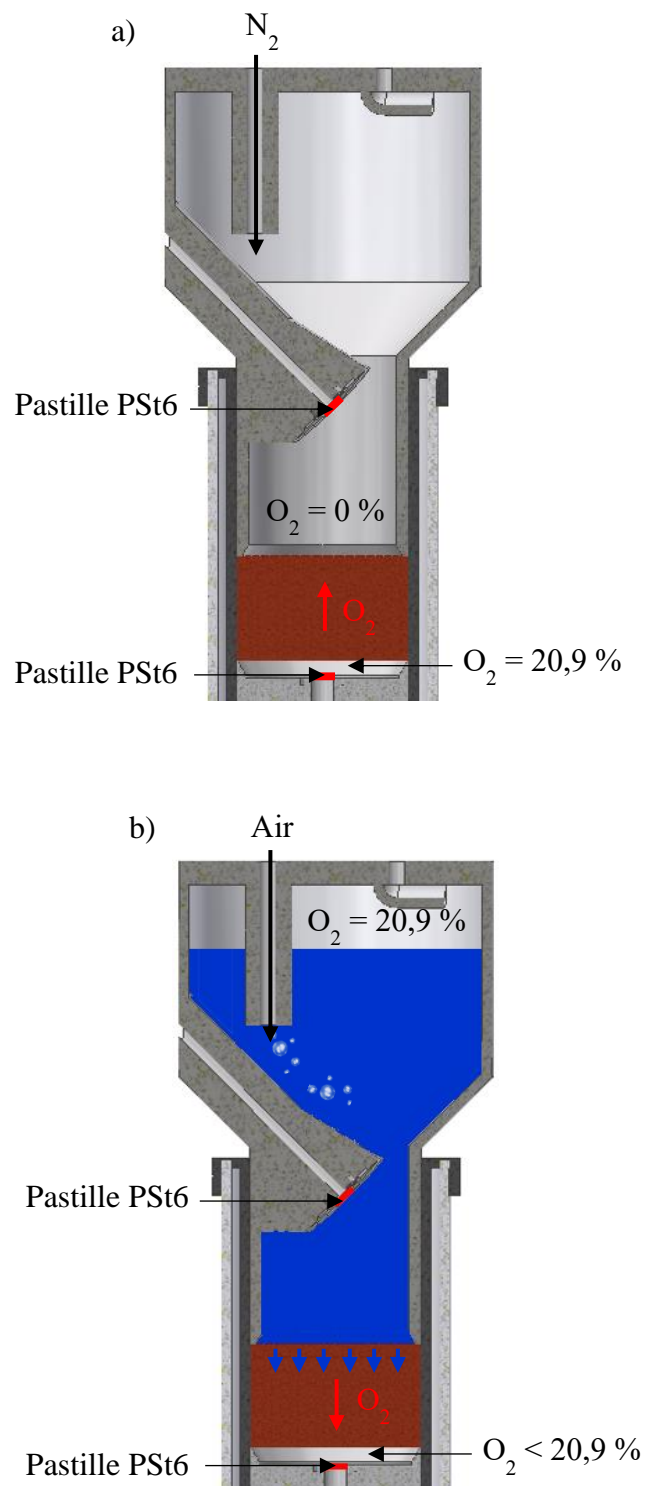


Figure 5-7 : a) Première configuration de l'expérimentation : échantillon en équilibre avec l'air ambiant ($X_{O_2} = 20,9\%$), balayage en azote ; b) Deuxième configuration de l'expérimentation : profil linéaire dans l'échantillon, balayage en air, imprégnation de l'eau dans l'échantillon.

Une fois le régime permanent quasiment atteint dans l'épaisseur de l'échantillon (profil de concentration d'oxygène proche de la linéarité), ceux-ci ont été placés en contact avec l'eau afin de débiter l'imprégnation (Figure 5-7b). Lors de cette deuxième phase de l'expérimentation, un balayage en air est effectué en face avant ($X_{O_2} = 20,9\%$). Le sens de la

force motrice du transfert diffusif d'oxygène est inversé aux limites de l'échantillon (Figure 5-7b). L'évolution de la concentration en face arrière de l'échantillon est d'abord mesurée tous les jours pendant 20 jours, puis tous les deux ou trois jours au fil de l'imprégnation.

Chaque mesure de la concentration d'oxygène en face arrière s'accompagne par une mesure en face avant pour vérifier que la consigne est respectée.

3 Résultats et discussions

La Figure 5-8 indique l'augmentation de la teneur en eau dans l'épaisseur de l'échantillon 3 en fonction du temps d'imprégnation.

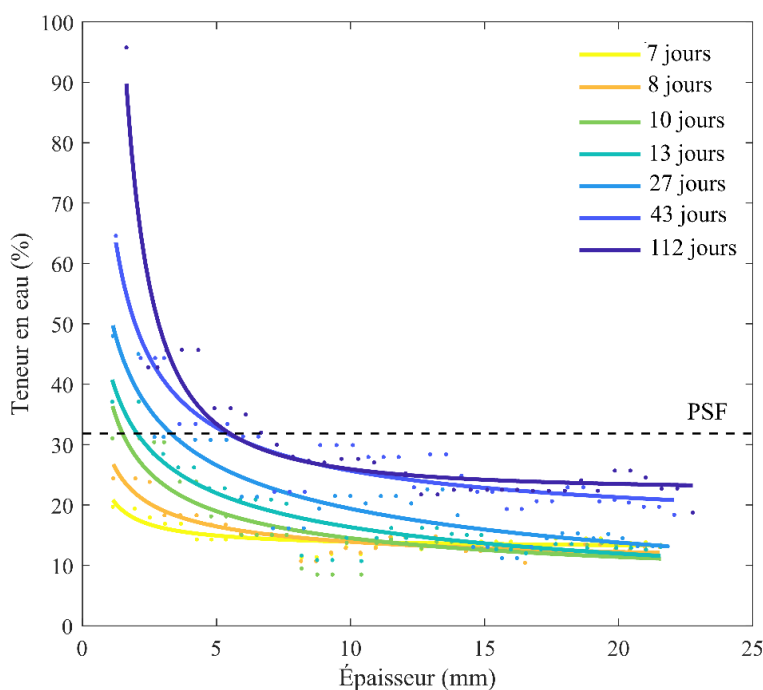


Figure 5-8: Teneur en eau du bois dans l'épaisseur de l'échantillon 3 à différents temps de l'expérimentation.

La teneur en eau est légèrement bruitée. Ce bruit expérimental peut venir de l'épaisseur de bois traversée par les rayons X qui est plus élevée que dans le chapitre 3 (36 mm au lieu de 21 mm). Par ailleurs, l'analyse 2D des échantillons parallélépipédiques générerait un ensemble de valeurs de teneur en eau pour chaque profondeur, et l'application d'un filtre médian permettrait de réduire le bruit ; ceci n'est pas possible ici dans la mesure où chaque épaisseur n'est étudiée qu'à travers une seule rangée de zones d'étude. Une courbe de tendance d'équation $X = a \cdot y^b + c$, est utilisée pour déterminer la profondeur d'imprégnation (Figure 5-8).

La profondeur d'imprégnation de l'eau libre peut être déterminée à partir des images obtenues au système d'imagerie à rayons X, en identifiant la position du point de saturation des fibres. Nous avons identifié le PSF égal à 31,6 % dans le chapitre 3. La profondeur d'imprégnation de l'eau liquide est ainsi la suivante, et est approchée par la courbe représentée sur la Figure 5-9. Cette courbe de tendance est valable seulement sur la plage de mesure.

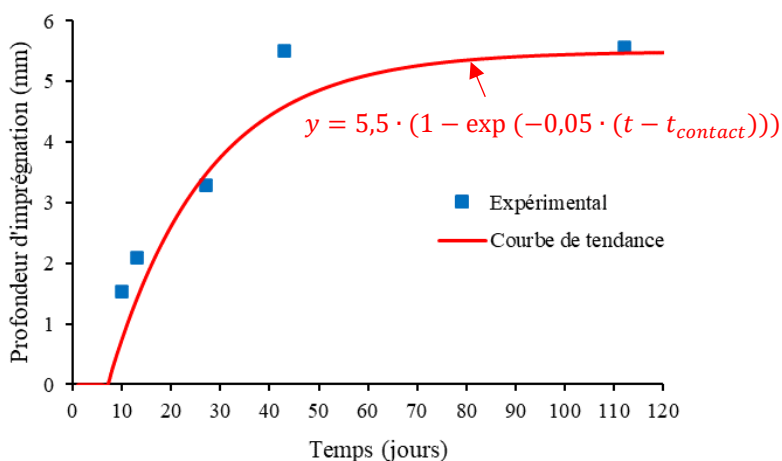


Figure 5-9: Profondeur d'imprégnation de l'eau libre dans le bois durant l'expérimentation.

L'évolution du taux d'oxygène en face arrière au cours de cette expérimentation est représentée sur la Figure 5-10 pour deux échantillons ayant des comportements différents.

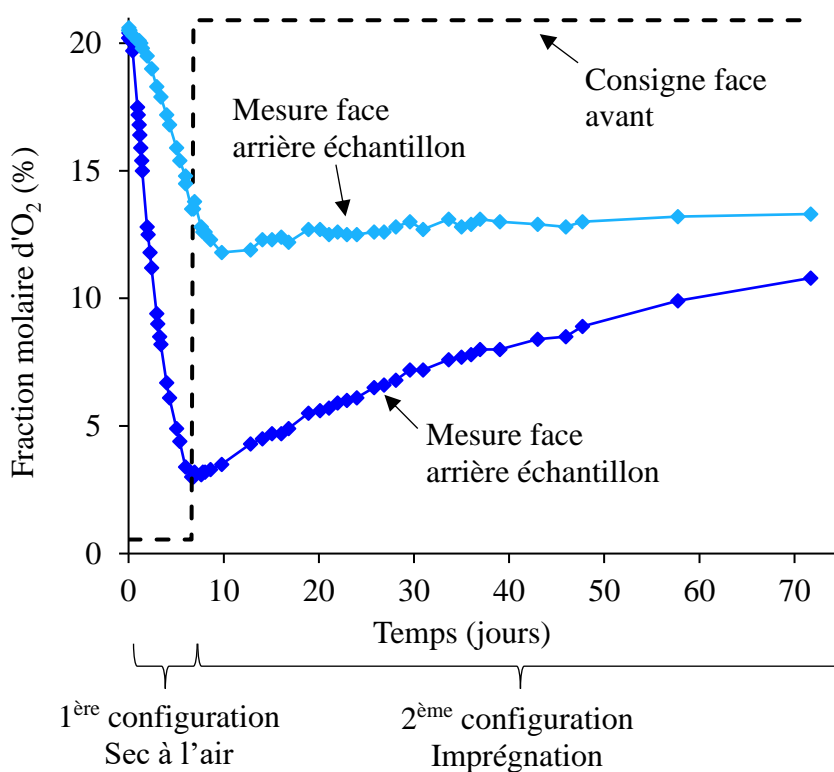


Figure 5-10: Évolution au cours du temps, de la fraction molaire d'O₂ (%) en face arrière de deux échantillons (points bleus) en réponse à une perturbation en face avant (trait noir pointillé).

Nous pouvons remarquer plusieurs phénomènes.

Dans la 1^{ère} configuration de 0 à 7 jours de l'expérimentation, les échantillons sont à l'état sec à l'air. La diffusion de l'oxygène dans l'échantillon 1 est plus lente que dans l'échantillon 3. Le taux d'oxygène (%) en face arrière de l'échantillon 1 diminue de 7 % environ en 7 jours, tandis que celui en face arrière de l'échantillon 3 diminue de 17 % en 7 jours. Ces échantillons ne

Chap.5. Transferts simultanés de liquide et d'oxygène dans le bois de chêne.

proviennent pas du même merrain.

Un premier traitement a été réalisé afin d'exploiter ces résultats bruts. Un modèle simple a été créé reprenant le modèle par volumes finis effectué dans le chapitre 4. Les coefficients de diffusion des 4 échantillons sont indiqués dans le Tableau 5-1.

Tableau 5-1: Coefficients de diffusion de l'oxygène dans les 4 échantillons à l'état sec à l'air et valeurs de leurs tortuosités diffusives.

Échantillon	Coefficient de diffusion $D_{O_2}^{bois\ sec} (m^2 \cdot s^{-1})$	Tortuosité τ_d
1	$1,40 \cdot 10^{-10}$	265,29
2	$1,50 \cdot 10^{-10}$	256,47
3	$5,00 \cdot 10^{-10}$	140,40
4	$5,14 \cdot 10^{-10}$	139,11

Les échantillons 1 et 2 proviennent du même merrain, ainsi que les échantillons 3 et 4. Nous retrouvons sur ces résultats, l'effet positif de la texture sur le coefficient de diffusion, abordée dans le chapitre 4. La texture des échantillons 1 et 2 est de 0,63, et celle des échantillons 3 et 4 est de 0,68. Nous avons trouvé dans le chapitre 4 la corrélation positive entre la texture et le coefficient de diffusion.

À partir de la diffusion de l'oxygène dans le bois sec, nous pouvons calculer la tortuosité diffusive du bois.

$$\tau_d^2 = \phi \cdot \frac{D_{O_2}^{air}}{D_{O_2}^{bois\ sec}}, \quad (5-9)$$

Avec $D_{O_2}^{air} = 1,76 \cdot 10^{-5} m^2 \cdot s^{-1}$ (Cussler, 2009), et ϕ la porosité du bois égale à 0,56 (valeur moyenne pour les 4 échantillons). Ces valeurs de tortuosité sont renseignées dans le Tableau 5-1.

Dès lors que débute l'imprégnation de l'eau dans le bois (à partir de 7 jours), la cinétique de diffusion de l'oxygène à travers les échantillons diminue fortement. Nous assistons lors de cette phase à une augmentation du taux d'oxygène en face arrière des échantillons, résultat du changement de consigne en face avant (Figure 5-7b). Le taux d'oxygène (%) en face arrière de l'échantillon 1 augmente de 1,5 % en 62 jours, et celui en face arrière de l'échantillon 3 augmente de 7,7 % en 62 jours (Figure 5-10). Ces résultats bruts indiquent déjà la forte influence de la présence d'eau dans le bois sur la diffusion d'oxygène.

La suite du traitement des résultats est, à titre illustratif pour cette étude préliminaire, uniquement présentée pour l'échantillon 3.

À partir de la diffusion de l'oxygène dans l'eau et de la tortuosité diffusive identifiée à l'état sec à l'air (Equation 5-9), nous pouvons estimer le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le bois saturé en faisant les hypothèses suivantes :

- Le bois ne subit aucunes déformations pendant l'imprégnation du liquide.

- Les lumens du bois sont totalement saturés au-delà du point de saturation des fibres (PSF).

La diffusion de l'oxygène dans le bois saturé est prédite de la façon suivante :

$$D_{O_2}^{bois\ saturé} = \frac{\phi \cdot D_{O_2}^{eau}}{\tau_d^2} = 5,97 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (5-10)$$

Avec $D_{O_2}^{eau} = 2,1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (Cussler, 2009).

Cette valeur est établie en considérant que :

- la tortuosité diffusive est uniquement liée à la géométrie du milieu poreux, considérée comme inchangée,
- seule la nature de la phase fluide présente dans les pores a changé : l'eau a remplacé l'air,
- l'oxygène ne diffuse que dans cette phase fluide et non à travers les parois cellulaires du bois.

Ainsi, le modèle réalisé pour le 4^{ème} chapitre peut être repris en modifiant la valeur du coefficient de diffusion dans l'épaisseur de l'échantillon en fonction de la profondeur d'imprégnation. Dans l'épaisseur entre la face imprégnée et la position du PSF (Figure 5-11), le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le bois saturé est estimé égal à $5,97 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (Equation 5-10). Puis, dans l'épaisseur entre la position du PSF et la face arrière (non imprégnée), le coefficient de diffusion de l'oxygène est égal à $5,00 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (Tableau 5-1).

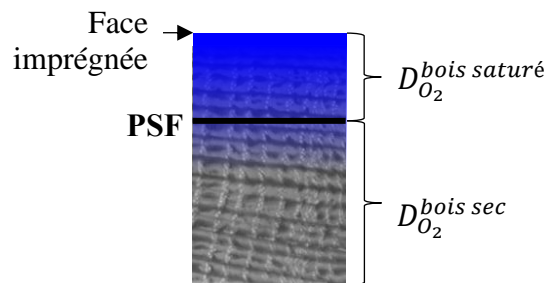


Figure 5-11: Coefficient de diffusion de l'oxygène qui varie suivant la position du PSF dans l'épaisseur de l'échantillon.

La Figure 5-12 représente les évolutions du taux d'oxygène obtenues expérimentalement (points bleus) et simulée par le modèle (trait plein rouge) en face arrière de l'échantillon 3 durant toute l'expérimentation. L'échantillon est initialement en équilibre avec le milieu ambiant. Du 1^{er} au 7^{ème} jour, un balayage en azote est effectué, qui induit une diminution du taux d'oxygène en face arrière de l'échantillon. Nous pouvons remarquer que, pendant cette période, les résultats expérimentaux et numériques sont cohérents. Ainsi, le modèle identifie bien le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le bois sec à l'air. Par la suite, du 7^{ème} au 72^{ème} jour, une imprégnation s'effectue dans l'échantillon, et un balayage en air est réalisé en face avant de l'échantillon. Sur la Figure 5-12, cela correspond à l'augmentation du taux d'oxygène en face arrière de l'échantillon représentée par les données expérimentales.

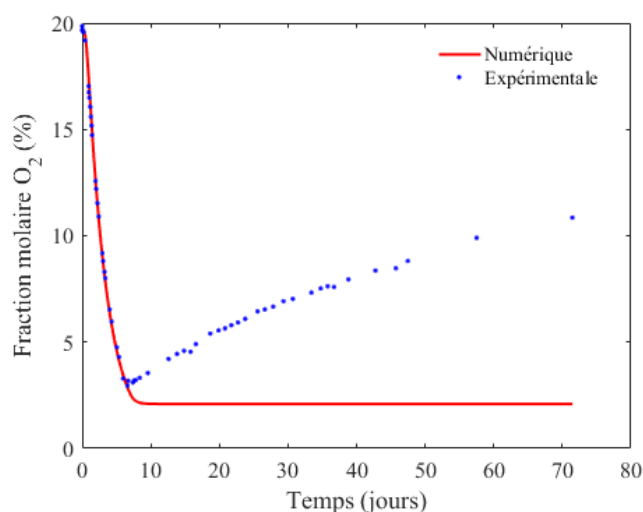


Figure 5-12: Évolution de la fraction molaire d'O₂(%) en face arrière de l'échantillon 3 au cours de l'expérimentation (points bleus). Évolution de la fraction molaire d'O₂(%) déterminée par le modèle avec D_{O_2} dans le bois imprégné de l'ordre de $10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (trait rouge plein).

Par contre, avec la valeur estimée de $D_{O_2}^{\text{bois saturé}}$ (Equation 5-10), la diffusion de l'oxygène de la face avant vers la face arrière de l'échantillon simulée par le modèle est très lente. Ainsi, la valeur estimée du coefficient de diffusion dans le bois imprégné est trop faible.

Les hypothèses ayant conduit à l'estimation de cette valeur du coefficient de diffusion peuvent, pour tout ou partie, être remise en cause :

- La position du PSF n'indique pas l'endroit où les lumens du bois sont saturés, mais l'endroit où les parois cellulaires du bois sont saturées en eau liée, et où une augmentation de teneur en eau du bois se traduit par l'apparition d'eau libre dans les lumens. Ainsi, le changement soudain du coefficient de diffusion de l'état sec à l'air à l'état saturé, à partir du PSF n'est pas adapté.

Un ajustement local du coefficient de diffusion de l'oxygène dans le bois pourrait consister en une moyenne barycentrique entre les valeurs pour le bois sec à l'air et saturé en eau, pondérées par le taux de saturation des lumens en eau libre. Cela sous-entend que la tortuosité diffusive reste constante.

Or, les deux considérations suivantes induisent une évolution de la tortuosité diffusive en fonction de la teneur en eau, y comprise dans le domaine hygroscopique :

- La géométrie du milieu poreux et notamment celle des petits pores (ponctuations et perforations) est affectée par la teneur en eau (Siau, 1984).
- L'augmentation de la quantité d'eau liée pourrait faciliter la diffusion de l'oxygène à travers les parois cellulaires du bois.

Compte-tenu de la diversité des effets de la teneur en eau, nous avons choisi, pour cette étude préliminaire, d'identifier une nouvelle valeur du coefficient de diffusion de l'oxygène dans le bois imprégné par méthode inverse. Les conditions initiales retenues correspondent au profil quasi linéaire de fraction molaire d'oxygène dans la porosité du bois simulée en fin de la 1^{ère}

configuration, avec un balayage en azote.

La nouvelle valeur du coefficient de diffusion de l'oxygène est la suivante :

$$D_{O_2}^{bois\ imprégné} = 6,25 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}.$$

Cette valeur identifiée est 105 fois plus élevée que celle précédemment estimée mais reste 80 fois plus faible que celle identifiée pour le bois sec à l'air.

L'évolution du taux d'oxygène en face arrière de l'échantillon simulée par le modèle est alors représentée sur la figure suivante :

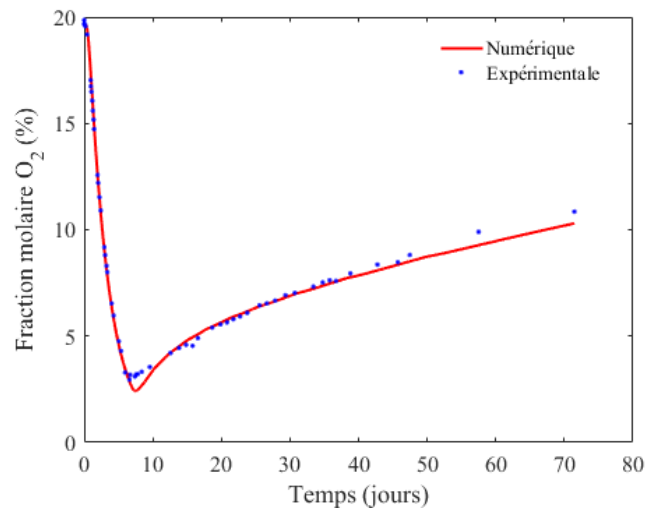


Figure 5-13: Évolution de la fraction molaire d'O₂(%) en face arrière de l'échantillon 3 au cours de l'expérimentation (points bleus). Évolution de la fraction molaire d'O₂(%) déterminée par le modèle avec D_{O_2} dans le bois imprégné de l'ordre de $10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (trait rouge plein).

Avec $D_{O_2}^{bois\ imprégné}$ de l'ordre de $10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, la simulation devient cohérente avec les données expérimentales acquises lors de l'étude des transferts simultanés d'oxygène et de liquide.

Il est alors possible de calculer la quantité d'oxygène transférée au vin au cours de l'élevage par diffusion à travers la douelle. En première approche, on se place en régime permanent, notamment en considérant une épaisseur constante d'imprégnation du liquide lors de l'élevage, de 5 mm, par exemple avec un mouillage préalable de la barrique avec de l'eau.

Le coefficient de diffusion dans le bois sec est 80 fois plus élevé que le coefficient de diffusion dans le bois imprégné, alors que la distance de diffusion est environ 3 fois plus élevée (16 mm contre 5 mm si l'on considère une épaisseur de douelle de 21 mm).

Si on calcule le rapport des temps caractéristiques de diffusion nous obtenons :

$$\frac{\tau_{O_2}^{bois\ imprégné}}{\tau_{O_2}^{bois\ sec}} = \frac{\frac{e_{bois\ imprégné}^2}{D_{O_2}^{bois\ imprégné}}}{\frac{e_{bois\ sec}^2}{D_{O_2}^{bois\ sec}}} = 7,81 \quad (5-11)$$

La résistance au transfert dans le bois imprégné est plus élevée que dans le bois sec. Nous pouvons faire l'hypothèse que la pression partielle au niveau du front d'imprégnation est égale

à la pression partielle de l'air ambiant. Ainsi, seul le bois imprégné pilote le flux diffusif, la quantité d'oxygène transférée au vin peut être calculée sur cette couche imprégnée de 5 mm à partir des Equations (5-3) et (5-4) et du coefficient de diffusion du bois imprégné.

Nous retrouvons alors une quantité d'oxygène apportée pendant l'élevage d'un vin rouge durant 18 mois de 32 g, soit $142 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ce qui se rapproche des données de la littérature variant de 8 à $45 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Dans cette analyse, nous avons utilisé l'échantillon ayant la diffusivité à l'oxygène la plus élevée. La quantité d'oxygène apportée par l'échantillon 1 (Figure 5-10) serait plus faible. La barrique est un ensemble de merrains de diffusivités différentes, et nous pouvons alors supposer que la diffusivité moyenne de ces merrains serait plus faible.

4 Conclusions

Le dispositif expérimental présenté permet de suivre les transferts simultanés de liquide et d'oxygène dans le chêne. Cette étude peut aussi s'effectuer sur plusieurs échantillons en même temps. La présence de liquide dans l'épaisseur de douelle entraîne une forte diminution de la cinétique de diffusion de l'oxygène dans le bois. Plus la teneur en eau du bois augmente, plus la cinétique de diffusion diminue.

La mise en place de l'expérimentation est plutôt rapide et pourra facilement être reproduite *a posteriori*. L'expérience pourra ainsi être effectuée à plus long terme, et le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le bois imprégné de liquide pourra ainsi être plus amplement analysé en fonction de la nature du liquide et de l'anatomie du chêne.

De plus, la fuite des supports échantillons n'a pas été déterminée dans cette étude, et a été considérée comme nulle. La prise en compte de cette fuite entraînerait une diminution des coefficients de diffusion des échantillons, et donc une diminution de la quantité d'oxygène apportée. Ceci améliorerait notre estimation au vu des données recensées dans la littérature.

D'autres points peuvent aussi être considérés pour améliorer ce modèle :

- L'épaisseur totale de l'échantillon varie durant l'imprégnation.
- Le coefficient de diffusion dépend de l'état hydrique du bois, à la fois dans le domaine hygroscopique et pour des teneurs en eau supérieures au PSF. Ainsi, la valeur du coefficient de diffusion doit être ajustée localement dès lors que la teneur en eau évolue, y compris en-deçà du PSF.
- Des ellagitannins du bois peuvent se solubiliser, et peuvent s'oxyder. Ces réactions chimiques sont aussi à considérer dans le modèle (terme puit).
- La profondeur d'imprégnation du liquide n'est pas constante dans l'épaisseur. Il existe des chemins préférentiels dans le bois pour l'imprégnation du liquide. Une approche 2D ou 3D permettrait d'affiner les simulations. Cela nécessiterait un effort conséquent en matière d'identification de valeurs des paramètres du modèle et un temps de calcul accru.

Conclusions générales

Ce travail de thèse répond à un besoin de mieux qualifier et mieux maîtriser l'impact des processus de tonnellerie sur l'utilisation des barriques en chêne lors de la vinification et de l'élevage des vins et spiritueux. En particulier, l'objectif de cette recherche est d'apporter des connaissances supplémentaires sur les mécanismes de transferts simultanés de liquide et d'oxygène au sein de la barrique. Pour remplir cet objectif, une approche multi-échelle, barrique et douelle, a été développée.

Des barriques instrumentées lors de l'élevage d'un vin rouge en chai ont permis de suivre les transferts de vin et d'oxygène pendant plusieurs mois à l'échelle de la barrique. Une imprégnation rapide du vin dans le bois s'effectue juste après entonnage, et s'accompagne d'une mise en dépression de la barrique par rapport à la pression atmosphérique. La cinétique d'évaporation du vin augmente pour atteindre son maximum après 55 jours (20 mL par jour) puis se maintient autour de cette valeur. Ce régime quasi permanent d'évaporation est continuellement perturbé par les variations en humidité relative et température du chai, qui impactent la teneur en eau de la couche externe de la barrique. Ceci influe sur la cinétique d'évaporation mais aussi sur les dimensions de la barrique. Cette variation de teneur en eau entraîne un phénomène de retrait/gonflement du bois et donc un changement de volume interne de la barrique. Ce changement de volume, se répercute très rapidement sur la pression en haut de la barrique au vu du faible volume de gaz et du caractère incompressible du liquide dans la gamme de pression considérée. La dépression interne peut atteindre un seuil de percolation de l'air. On assiste alors à un apport discontinu mais conséquent d'oxygène à l'intérieur de la barrique par bullage. Cette expérimentation originale et les analyses qui en ont découlées ont entraîné le montage de deux autres expérimentations en chai similaires, développées dans les perspectives de cette thèse.

L'analyse poussée des transferts de liquide et d'oxygène à l'échelle de la douelle a été menée en laboratoire, tout d'abord de façon découplée.

Un système d'imagerie à rayons X a permis de suivre l'imprégnation de différents liquides – eau, éthanol et mélange eau/éthanol – dans 15 échantillons de merrains pendant 6 mois. Un algorithme de corrélation d'images a été créé sur Matlab afin de déterminer la déformation du bois. Une calibration du système d'imagerie a permis de mesurer la teneur en eau du bois à partir de la transmittance du bois vis-à-vis des rayons X. À partir de ces données, deux suivis complémentaires sont réalisés : l'évolution temporelle des champs de déplacement et de teneur en eau dans le bois. Ils correspondent respectivement à la dynamique des transferts du liquide lié à la paroi des cellules du bois et du liquide capillaire dans les lumens des cellules. L'effet de la nature du liquide sur les cinétiques d'imprégnation et sur le gonflement est conséquent. Contrairement à la diffusion de l'eau liée dans le bois, la diffusion de l'éthanol pur ne présente pas un comportement Fickien. Elle est très lente pendant les 5 premiers jours

d'imprégnation, et n'entraîne pas de gonflement durant ce laps de temps. Le gonflement final généré par l'éthanol pur représente 70 % environ du gonflement généré par l'eau liée. Alors que le gonflement du bois imprégné dans le mélange eau/éthanol est plus important qu'avec l'eau. Des interactions pour partie différentes se réalisent entre les molécules d'eau et le bois et entre les molécules d'éthanol et le bois. L'ensemble de ces interactions entraînent un gonflement plus élevé avec le mélange qu'avec les liquides purs. Cette différence de gonflement du bois causé par la nature du liquide se retrouve en conditions réelles lorsque la barrique contient des alcools à des titres alcoométriques volumiques différents. Cette différence de gonflement du bois entraîne une différence de pression à l'interdouelles et peut alors impacter le transfert d'oxygène à travers l'interdouelles. Pour finir, l'effet barrière des rayons ligneux sur la progression du front de liquide capillaire est nettement visible sur les images obtenues par le dispositif. Ainsi, la position des rayons dans l'épaisseur de douelle, et leurs inclinaisons par rapport à la face imprégnée impacte la vitesse de progression et la position dans l'épaisseur du front de liquide capillaire. Lors de la fabrication de la barrique, la face du merrain mise en contact avec la boisson peut alors être définie en fonction des rayons ligneux du bois. Pour limiter l'imprégnation du front saturé dans l'épaisseur de douelle, un rayon ligneux incliné ou proche de la face imprégnée est à privilégier.

La diffusion de l'oxygène dans le bois sec à l'air a été évaluée à partir d'un dispositif expérimental original développé au laboratoire. Une consigne en créneau de concentration d'oxygène est imposée sur la face avant d'un échantillon, et l'évolution de la concentration d'oxygène en face arrière est mesurée. Le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'échantillon de bois sec à l'air est identifié en régime transitoire à partir d'une méthode inverse. Un modèle basé sur la méthode des volumes finis et prenant les conditions expérimentales comme conditions limites est utilisé. Ainsi, les coefficients de diffusion de plusieurs échantillons sont identifiés et reflètent d'une part la grande hétérogénéité du bois de chêne mais aussi sa grande tortuosité effective vis-à-vis de la diffusion d'oxygène. La diffusion de l'oxygène dans la direction tangentielle du bois de chêne sec à l'air est très faible et mène à penser que la diffusion de l'oxygène à travers les parois du chêne sec à l'air est limitée voire inexistante. Enfin, la diffusivité du bois est positivement corrélée à sa proportion de bois final. Des études supplémentaires sont nécessaires afin de réaliser une analyse statistique, et d'identifier quels éléments anatomiques du bois de chêne favorisent la diffusion de l'oxygène.

Pour finir, une analyse préliminaire des transferts simultanés d'eau et d'oxygène a été accomplie. L'utilisation des rayons X pour suivre l'imprégnation de l'eau dans le bois a été couplée à la méthode face arrière pour déterminer la diffusivité à l'oxygène de l'échantillon. Le dispositif expérimental complexe a été développé pour suivre l'évolution temporelle de ces transferts simultanés. Les premières mesures ont très clairement témoigné de la diminution de la cinétique de diffusion de l'oxygène à mesure que le front d'imprégnation progresse dans l'échantillon. Ce résultat est celui que l'on retrouve lors de l'utilisation de la barrique durant la vinification ou l'élevage des vins et spiritueux. Malgré la faible cinétique de diffusion en présence d'un front d'imprégnation, il existe tout de même un apport d'oxygène qui se réalise par diffusion à travers le bois de chêne imprégné. Les résultats obtenus via le dispositif

expérimental développé durant cette thèse sont exploitables, des expériences supplémentaires peuvent être réalisées pour pousser l'analyse.

Cette thèse a permis d'améliorer notre compréhension du comportement de la barrique durant son utilisation. Au début de l'élevage, la barrique entre en dépression suite à l'imprégnation du liquide dans le bois. Les conditions en humidité relative et température du chai affectent cette mise en dépression et la profondeur d'imprégnation du liquide. En effet, plus l'humidité relative est élevée et la température est faible, plus la teneur en eau d'équilibre de la couche externe du bois est élevée. Ainsi, la cinétique d'évaporation diminue sur des temps longs et la profondeur du front d'imprégnation augmente. Ensuite intervient la variabilité de chaque barrique qui provient du bois mais aussi de la barrique en elle-même. Chaque barrique a son propre équilibre. Soit celle-ci est très étanche à l'air et nous assistons alors à une mise en forte dépression interne, et à un apport d'air par percolation. Soit le seuil de percolation ne peut être atteint à cause d'un faible apport d'air qui peut s'effectuer au niveau des interstices ou au niveau du bois imprégné comme nous avons montré que la diffusion de l'oxygène est possible en présence d'un front d'imprégnation. Ces travaux ont mis en lumière le fort impact des conditions du chai sur la pression interne des barriques sur des temps courts. Dans la majorité des cas, le seuil de percolation est atteint suite à une variation de pression interne générée par des changements de conditions externes. Ces travaux de thèse ont aussi rendu compte de l'impact de la proportion d'eau et d'éthanol qui s'imprègne, sur la cinétique de diffusion de la vapeur et de l'eau ou éthanol lié aux parois cellulaires du bois. Mais aussi sur le gonflement du bois final, et donc l'effet que cela peut avoir sur la pression entre les douelles. Pour finir, l'effet des éléments anatomiques du bois ont été mis en évidence, que cela soit la proportion de bois final pour le gonflement et la cinétique de diffusion de la vapeur et de l'oxygène, ou l'effet barrière des rayons ligneux sur la propagation du liquide dans le bois.

Perspectives

Les résultats présentés dans ce travail de recherche ont entraîné d'autres travaux entre Chêne & Cie et le LGPM qui ont débutés lors de cette thèse. La première expérimentation à l'échelle de la barrique réalisée en chai a été riche en résultat pour la filière œnologique. Deux expérimentations supplémentaires ont ainsi été installées dans deux chais pendant la totalité de l'élevage de vins rouges (18 mois environ) pour étudier l'impact d'autres facteurs sur les transferts de liquide et d'oxygène dans la barrique :

- L'impact de différentes conditions en humidité relative et en température du chai. Les deux chais subissent des variations différentes de ces conditions, et ont une humidité relative et une température moyenne différente.
- L'impact de l'itinéraire œnologique du vin. Soit l'effet des ouillages réguliers, des soutirages, du collage, du pompage, du changement de type de bonde, *etc.*

Après avoir tiré des conclusions de la première expérimentation à Phélan Ségur, la gamme de mesure des capteurs de pression a été révisée (réduite) pour gagner en précision, des capteurs de pression relative ont été installés sur les barriques (à la place des capteurs de pression absolue) pour accéder directement à la différence de pression de part et d'autre des douelles. Un dendromètre a été installé sur une barrique pour chaque expérimentation (Figure 7-1), pour étudier l'effet des conditions du chai sur la variation du périmètre de la barrique (au niveau du bouge). Pour finir, une interface graphique a été développée pour suivre en temps réel l'ensemble des mesures en continu. La prise de masse des barriques ainsi que les mesures en oxygène dissous sont restées des mesures ponctuelles hebdomadaires.



Figure 7-1: Dendromètre installé au niveau du bouge d'une barrique pendant l'élevage d'un vin rouge. Photo Taransaud.

Notre hypothèse émise lors de la première expérimentation à Phélan Ségur concernant les variations dimensionnelles de la barrique suite à une variation des conditions du chai a été validée.

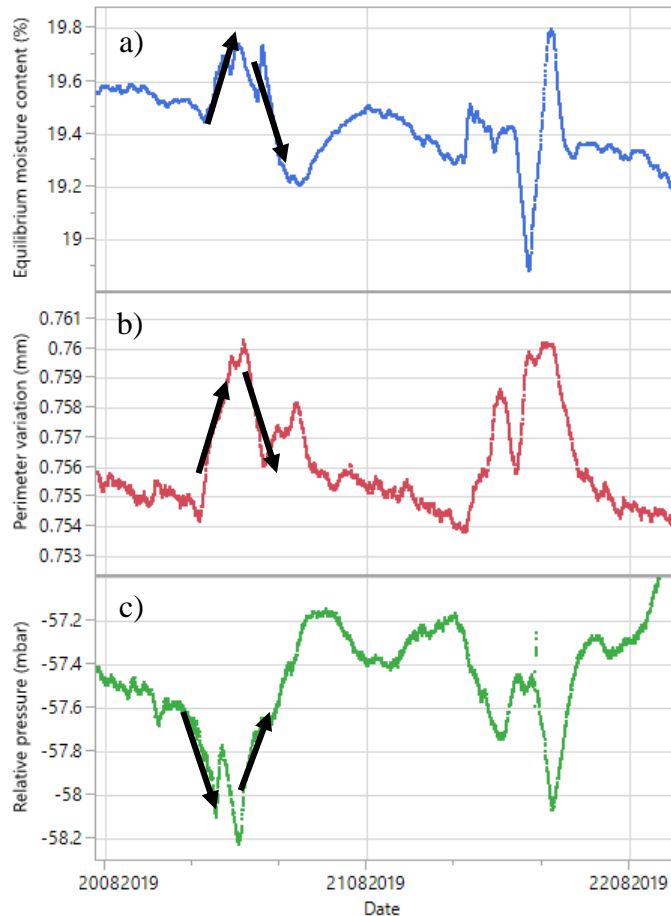


Figure 7-2: a) Variation de la teneur en eau d'équilibre de la couche externe du bois au cours du temps. b) Variation du périmètre de la barrique au cours du temps. c) Variation de la pression relative à l'intérieur de la barrique au cours du temps.

Lors d'une augmentation de la teneur en eau d'équilibre de la couche externe du bois, le bois gonfle, et le périmètre de la barrique augmente (Figure 7-2a et b). Le phénomène inverse est observé lors d'une diminution de la teneur en eau de la couche externe du bois. Nous avons ainsi validé le changement rapide de la dimension de la barrique suite à un changement des conditions du chai. Ceci se répercute sur la pression interne de la barrique qui subit des variations en opposition de phase avec la variation de teneur en eau de la couche externe (Figure 7-2a et c).

De plus, le phénomène de percolation de l'air a pu être une nouvelle fois mesuré malgré l'emplacement des barriques dans des conditions différentes : chai plus humide et chai régulé. À cela se sont ajoutées une analyse chimique des vins et des dégustations pour ainsi comparer l'effet des phénomènes physiques sur les propriétés du vin.

D'autres possibilités de recherches et d'applications supplémentaires émergent de ce travail de thèse. À l'échelle de la douelle, des essais et des analyses supplémentaires peuvent être considérés :

Pour l'étude de l'imprégnation, le traitement d'image peut être amélioré en affinant le maillage afin d'obtenir plus de précisions, notamment en étudiant la variation de teneur en eau et le gonflement par plages anatomiques. De plus, les conditions en humidité relative et température en face arrière de l'échantillon peuvent être régulées, pour se rapprocher de certaines conditions de chai, et ainsi mesurer la position d'équilibre du front d'imprégnation et la cinétique de transfert. Le plan d'expérience peut aussi être enrichi. Une chauffe type tonnellerie peut être appliquée afin de se rapprocher de l'état de surface réelle des douelles. Enfin, nous avons vu l'impact de l'effet de la composition du liquide sur l'imprégnation. Il serait intéressant par la suite de plus approfondir ces notions, notamment avec différents mélanges eau/éthanol mais aussi avec un vin modèle. Des images plus précises pourraient être prises à partir d'un nano-tomographe par exemple, pour mieux comprendre l'effet de l'éthanol et du mélange eau/éthanol sur les parois cellulaires du bois. Enfin, l'effet des changements de pression interne sur la position du front d'imprégnation peut être analysé à partir du système d'imagerie à rayons X et de l'algorithme de corrélation d'images développés pendant la thèse.

Pour l'étude de la diffusion de l'oxygène dans le bois, des mesures pourraient être effectuées au niveau d'une jonction entre deux douelles et l'effet de la contrainte mécanique appliquée à cette jonction pourrait aussi être suivie. L'analyse de la diffusion de l'oxygène dans le bois devrait maintenant être plus approfondie en présence de liquide dans l'échantillon afin de se placer en cas réel. Le dispositif réalisé pendant la thèse donne des résultats probants. Des expérimentations supplémentaires peuvent être reprises pour suivre l'évolution de la diffusion de l'oxygène dans le bois en fonction de la position du front d'imprégnation et plus généralement de l'état hydrique local du bois. Ceci permettra d'ajuster la valeur locale du coefficient de diffusion de l'oxygène dans le bois et ainsi d'améliorer le caractère prédictif du modèle de diffusion à l'échelle de la douelle. Une campagne d'essais doit être conduite sur un plus grand nombre d'échantillons et pour des durées plus longues. Ceci permettra de révéler les potentiels effets des paramètres intrinsèques du bois (espèce, anatomie, densité, largeur moyenne de cerne, texture, *etc.*) et des paramètres de tonnellerie (vieillesse des merrains, usinage, chauffe, *etc.*) sur le flux diffusif d'oxygène dans la douelle. De plus, l'effet de liquide est aussi un point intéressant car nous avons vu l'effet de l'éthanol sur les parois cellulaires du bois dans la revue de littérature. Les décollements qui se créent au niveau de la lamelle moyenne et des parois de la couche secondaire, peuvent entraîner des chemins préférentiels de diffusion et ainsi modifier la cinétique de diffusion que nous avons étudiée avec l'eau.

À l'échelle de la barrique, des perspectives sont aussi à prévoir. L'itinéraire d'élevage pourrait être guidé par des mesures continues des transferts de liquide et d'oxygène. Jusqu'à aujourd'hui, cet itinéraire s'effectue de façon empirique, et aucune mesure n'est réalisée sur la barrique pour analyser le volume interne de liquide, la pression ou la quantité d'oxygène que le liquide a déjà reçue. Il ne faut pas oublier que des déformations s'effectuent au niveau des fonds

des barriques lorsque celles-ci entrent en dépression. Les fonds se déforment vers l'intérieur des barriques, et vont ainsi diminuer le volume interne, et donc le volume de gaz en haut de la barrique. Des fonds souples retarderont certainement la formation du ciel gazeux. Lorsque la déformation de la barrique n'est plus suffisante pour compenser la dépression, des entrées d'air se produisent et forment un ciel gazeux. Grâce à l'instrumentation, le volume de ciel gazeux pourrait être suivi et devenir un outil de pilotage de l'ouillage. Les ouillages réalisés pour remplir la barrique et empêcher que le vin ne soit trop en contact avec cet espace gazeux pourraient être réalisés en fonction du besoin de la barrique et non à une fréquence prédéterminée. Cela permettrait également d'éviter d'ouvrir la barrique pour rien, et de faire entrer une grande quantité d'oxygène, ou de laisser une barrique trop longtemps en vidange avec un ciel gazeux trop important ce qui risquerait d'abîmer le vin.

Nous avons vu l'impact des conditions du chai sur la réaction des barriques. Il serait intéressant de pouvoir mieux gérer ces conditions, et d'anticiper l'effet de chaque opération sur l'humidité relative et la température du chai (opérations d'élevage, nettoyage du sol, ouverture d'une porte, ...). À terme, une modélisation de la déformation de la barrique et des transferts de liquide et d'oxygène s'effectuant durant l'élevage en fonction des conditions du chai peut être réalisée à partir des résultats obtenus durant la thèse mais aussi avec des expérimentations supplémentaires.

Enfin, la fabrication des barriques pourrait être revisitée afin de réguler la dépression durant leurs utilisations par des matériaux et des assemblages de différentes propriétés qui sont maîtrisées.

Liste des figures

Figure 1-1: Barrique avec ses cercles de bois en châtaignier et sa barre de fond en chêne. Photo Taransaud - Jean-Yves Boyer.	9
Figure 1-2: Tronçonnage des grumes en billon. Photo Taransaud - Richard Brimer	10
Figure 1-3: Fendage du billon à la merranderie Chêne Bois. Photo Taransaud - Richard Brimer.....	10
Figure 1-4: Parc à merrains de la tonnellerie Taransaud à Cognac, France. Photo Taransaud.	11
Figure 1-5: Contrôle qualitatif des douelles une fois usinées. Photo Taransaud-Richard Brimer	11
Figure 1-6: Montage de la pièce de fond. Photo Taransaud - Stéphane Charbeau	12
Figure 1-7: Mise en rose de la barrique. Photo Taransaud - Richard Brimer.	12
Figure 1-8: Après la mise en rose les barriques sont préchauffées, cintrées puis bousinées. Photos Taransaud.	13
Figure 1-9: Mise en place du fond. Photo Taransaud - Richard Brimer.	13
Figure 1-10: Barrique bordelaise avec ses cercles de bois en châtaignier et sa barre de fond en pin. Photo Taransaud.....	14
Figure 1-11: Diagramme de fabrication d'une barrique en chêne.	15
Figure 1-12: Elevage des vins rouges au Château Phélan Ségur. Photo Château Phélan Ségur.	17
Figure 1-13: Solubilité de l'oxygène à 1013 hPa en fonction de la température et de la nature du liquide (Moutounet and Mazauric, 2001).	19
Figure 1-14: Apport d'oxygène ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{jour}^{-1}$) pour 4 barriques de chêne Américain durant 1 an (OTR = Oxygen Transfer Rate) (del Alamo-sanza and Nevares, 2014).	21
Figure 1-15: Chêne de la forêt de Tronçais. Photo Malaury Buis - OTI Vallée du coeur de France, CDT Allier.	22
Figure 1-16: Volume moyen à l'hectare du chêne pédonculé (a) et du chêne sessile (b) (IGN, 2019).	23
Figure 1-17: Glands et cupules (a) du chêne pédonculé et (b) du chêne sessile (CNPf, 2010).	24
Figure 1-18: Constitution du bois. Image reprise de (Foreska, 2020) et figure réalisée d'après (Grosser, 1977).	25
Figure 1-19: Les directions d'anisotropie du bois. D'après (Guitard, 1987)	26
Figure 1-20: Éléments anatomiques du bois de chêne (Bodig and Jayne, 1982).	27
Figure 1-21: Coupe transversale du bois de chêne. BI: Bois initial; BF: Bois final. D'après (Feuillat et al., 1997).	27
Figure 1-22: Réseau de connexions entre les différentes cellules (coupe tangentielle). D'après (Siau, 1984).	29
Figure 1-23: Ponctuations aréolées entre deux vaisseaux à gauche (coupe transversale (Siau, 1984)). Ponctuations simples à droite (coupe tangentielle (Trouy, 2020)).	29
Figure 1-24: Formation de thylles dans les vaisseaux. Coupe transversale à gauche. Coupe tangentielle à droite. (LERMAB - ENGREF).	30
Figure 1-25: Structure de la paroi cellulaire du bois, et section d'une microfibrille. D'après (Lee et al., 2014).	31
Figure 1-26: Représentation d'une chaîne de cellulose (Eyley and Thielemans, 2014).	31
Figure 1-27: Structure chimique du xylane (Lee et al., 2014).	32
Figure 1-28: Schéma de la paroi cellulaire du bois. L : axe longitudinal de la cellule. \perp et // : axes perpendiculaires à L. Adapté de (Arzola-villegas et al., 2019).	33

Figure 1-29: Trois formes d'eau dans une cellule de bois de chêne.	35
Figure 1-30: Isothermes de sorption du bois (d'après Keylwerth, 1969, repris de Perré, 1993).	37
Figure 1-31: Schéma de principe tube à rayon X. D'après (Simand-Vernin, 2007).	40
Figure 1-32: Schéma vue du haut d'un système d'imagerie à rayons X.	42
Figure 1-33: Enregistrement du Flat field qui rend compte de la non uniformité spatiale du faisceau X, de la réponse du CCD et du scintillateur (le contraste sur cette image a été augmenté afin de mieux apprécier la non uniformité).	43
Figure 1-34: Gonflement du bois en fonction de l'augmentation de sa teneur en eau, pour ses trois directions d'anisotropie (Guitard, 1987).	44
Figure 1-35: Isothermes de sorption d'échantillons de placage de peuplier pour différents solvants (Bossu et al., 2018).	46
Figure 1-36: Micrographie de la paroi cellulaire de peuplier après immersion dans de l'eau ou de l'éthanol à 40 °C (Bossu et al., 2018).	47
Figure 1-37: Effet de la fraction massique de l'éthanol sur l'épaisseur de la paroi cellulaire du peuplier. L'immersion des échantillons s'est effectuée à 40 °C (Bossu et al., 2018).	47
Figure 1-38: Diffusion de l'eau liée et de la vapeur d'eau dans le bois. D'après (Krabbenhof et al., 2004).	49
Figure 1-39: Identification du coefficient de diffusion de l'épicéa (Challansonnex, 2019).	50
Figure 1-40: Goutte de liquide posée sur une surface solide.	52
Figure 1-41: Tubes de différents rayons plongés dans un liquide mouillant.	52
Figure 1-42: Dispositif expérimental utilisé pour la détermination de la perméabilité (Mellouki Bendim'Red, 2012).	53
Figure 1-43: Dynamique des transferts de liquide dans la barrique. Repris de Feuillat (1996).	55
Figure 1-44: a) Imprégnation en fonction de la racine carrée du temps pour des disques de 9 mm et 25 mm d'épaisseur. b) Cinétique d'évaporation pour des échantillons de 9 et 25 mm d'épaisseur. Repris de Feuillat, (1996).	55
Figure 1-45: a) Imprégnation capillaire sur l'ensemble des pores. b) Effet de la différence de pression entre le liquide et le gaz.	61
Figure 2-1: Instrumentation of barrels. (a) Sensor arrangement on Barrel 1: (1; 2; 3) Pressure sensors; (4;5) O ₂ sensors. (b) Pressure sensor with hermetic wall connector. (c) Chênox® device. (d) Weighing system and specific rack.	68
Figure 2-2: Overview of the experimental device installed in the cellar of Château Phélan Ségur. (1) Sensirion sensors; (2) Pressure sensor; (3) Data acquisition system; (Bi) Barrel #i.	71
Figure 2-3: (a) Mass variation for barrels (empty dots) and for the wine inside the barrels (filled dots). (b) Quantity of wine impregnated in wood.	72
Figure 2-4: Barrel mass variations rate and average wood moisture content from filling to racking.	75
Figure 2-5: (a) Temporal variations of ullage space pressure of the barrels and atmospheric pressure in the cellar. (b) Temporal variations of mean pressure gap of the barrels and equilibrium moisture content of wood.	76
Figure 2-6: Correlation between the variation in ullage space pressure and the variation in equilibrium moisture content of wood.	78
Figure 2-7: (a) Pressure gap variation in the ullage space of the barrels. (b) Pressure gap variation in the ullage space of Barrel 4 and variation in equilibrium moisture content of wood.	80
Figure 2-8: Dissolved oxygen concentrations at the top of barrel (a) and on the barrel head (c)	

over time before racking and average amount of dissolved oxygen per barrel after stabilization before racking (b and d).....	82
Figure 2-9: Dissolved oxygen concentrations at the top of the barrels and ullage space pressures between Days 54 and 58.....	83
Figure 3-1: Sampling. (a) Machining direction of the staves; (b) Sample preparation scheme.....	93
Figure 3-2: Experimental device. (a) Sample holder; (b) X-ray imaging system.....	94
Figure 3-3: Principle of correlation between a reference image (a) and a deformed image (b). In blue, the reference ROI. In red, the deformed ROI. In black, the identification zone. To the right of the image, the transmittance scale.....	97
Figure 3-4: Calibration curve to determine the relationship between X-ray transmittance and the density of the wood.....	98
Figure 3-5: X-ray images during impregnation for a fine grain sessile oak sample exposed to water (sample #3). A) Liquid; B) Wood; C) Air. Red solid line: actual position of the wood-liquid contact; Red dashed line: initial position of the wood-liquid contact. To the right of the image, the transmittance scale.....	99
Figure 3-6: Effect of multiseriate rays on impregnation front. a) and b) sample #3 in its initial state and after 151 days. c) and d) sample #2a in its initial state and after 178 days. To the right of the image c), the transmittance scale.....	100
Figure 3-7: Bound and free water advance fronts for a fine grain sessile oak (sample #3)...	101
Figure 3-8: Determination of front positions for bound and free water (a and c; sample #3) and ethanol (b and d; sample #7d).....	103
Figure 3-9: Evolution vs. the square root of time of the positions of swelling and liquid fronts in the depth of the wood sample; (a) swelling front with water ; (b) swelling front with ethanol and water/ethanol mixture samples #2 and #7; (c) liquid water for all samples; (d) liquid ethanol for samples #2 and #7.....	105
Figure 3-10: Moisture content evolution for 3 positions in sample #3: (a) 8.5 mm; (b) 12.8 mm; (c) 22.0 mm.....	106
Figure 4-1: Sampling. (a) Sample preparation scheme. T, L and R are respectively tangential, longitudinal and radial directions; (b) Images of some samples. Up: Toasted; Down: Untoasted; left) fine grain; right) coarse grain.....	115
Figure 4-2: Sample holder. a) Sectional view of the sample holder; b) 3/4 view of the sample holder; c) Photo of the PVC and Neoprene tube; d) Photo of the back side cap.....	116
Figure 4-3: General principle of the inverse procedure. The optimization algorithm is coupled with a computational model.....	120
Figure 4-4: Variation of the oxygen content at the back-face for two different samples (blue solid curves) following a stepwise variation at the front side (black dashed curve). In this test, the climatic chamber was set at 20°C, with a stepwise variation in oxygen from 20.9 % to 0.4 % and from 0.4 % to 20.9 %.....	121
Figure 4-5: Simulated curves for samples 1 (left) and 2 (right). (a) and (b) $K\phi$ free; (c) and (d) $K\phi = 1$	124
Figure 4-6: Variation of the residual of the objective function F as a function of D and $K\phi$ for sample 2.....	124
Figure 4-7: Diffusion coefficients for all untreated (yellow) and treated (red) samples according to their ring widths (a), their density (b) and their texture (c). The number added next to the dots corresponds to the stave number.....	128
Figure 4-8: Macroscopic cross-sections of Staves 3, 2, 5, 10 and 12.....	129
Figure 5-1: Echantillon de chêne utilisé pour l'étude des transferts simultanés d'O ₂ et d'eau.....	134
Figure 5-2: a) Ensemble du support échantillon. b) Coupe de l'ensemble du support	

échantillon. c) Bouchon face avant de l'échantillon. d) Bouchon face arrière de l'échantillon.	135
Figure 5-3: a) Platine de rotation. b) Emplacement du support échantillon sur la platine de rotation.	137
Figure 5-4: Test préliminaire pour vérifier la bonne synchronisation entre le temps d'enregistrement de l'image et la rotation de la platine. a) Image effectuée pendant 1 tour incomplet ; b) Image effectuée pendant 1 tour complet ; c) Image effectuée pendant plus d'1 tour complet.	138
Figure 5-5: a) image du faisceau incident I_0 ; b) image du faisceau émergent I. Le rectangle A représente la zone où se trouve l'intensité I_0 du faisceau incident ; c) image sans rayons X I_{BN}	139
Figure 5-6: Image I avec les vaisseaux du bois positionnés dans la direction du faisceau incident afin de réaliser la corrélation d'images.	140
Figure 5-7 : a) Première configuration de l'expérimentation : échantillon en équilibre avec l'air ambiant ($X_{O_2} = 20,9 \%$), balayage en azote ; b) Deuxième configuration de l'expérimentation : profil linéaire dans l'échantillon, balayage en air, imprégnation de l'eau dans l'échantillon.	141
Figure 5-8: Teneur en eau du bois dans l'épaisseur de l'échantillon 3 à différents temps de l'expérimentation.	142
Figure 5-9: Profondeur d'imprégnation de l'eau libre dans le bois durant l'expérimentation.	143
Figure 5-10: Évolution au cours du temps, de la fraction molaire d' O_2 (%) en face arrière de deux échantillons (points bleus) en réponse à une perturbation en face avant (trait noir pointillé).	143
Figure 5-11: Coefficient de diffusion de l'oxygène qui varie suivant la position du PSF dans l'épaisseur de l'échantillon.	145
Figure 5-12: Évolution de la fraction molaire d' O_2 (%) en face arrière de l'échantillon 3 au cours de l'expérimentation (points bleus). Évolution de la fraction molaire d' O_2 (%) déterminée par le modèle avec D_{O_2} dans le bois imprégné de l'ordre de $10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (trait rouge plein).	146
Figure 5-13: Évolution de la fraction molaire d' O_2 (%) en face arrière de l'échantillon 3 au cours de l'expérimentation (points bleus). Évolution de la fraction molaire d' O_2 (%) déterminée par le modèle avec D_{O_2} dans le bois imprégné de l'ordre de $10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (trait rouge plein).	147
Figure 7-1: Dendromètre installé au niveau du bouge d'une barrique pendant l'élevage d'un vin rouge. Photo Taransaud.	152
Figure 7-2: a) Variation de la teneur en eau d'équilibre de la couche externe du bois au cours du temps. b) Variation du périmètre de la barrique au cours du temps. c) Variation de la pression relative à l'intérieur de la barrique au cours du temps.	153
Figure 8-1: Images à rayons X obtenues à différents temps d'imprégnation : a) Lors de la mise en contact du liquide ; b) 9 jours d'imprégnation ; c) 37 jours d'imprégnation ; d) 151 jours d'imprégnation.	162
Figure 8-2: Emplacement des zones d'intérêt et de leurs sommets pour suivre la teneur en eau du bois.	163
Figure 8-3: Emplacement des zones d'identification pour réaliser la corrélation d'images. ..	163
Figure 8-4: Normalisation de l'histogramme pour gagner en contraste.	164

Liste des tableaux

Tableau 1-1: Solubilité de l'oxygène à l'équilibre de saturation, à 20 °C et à 1013 hPa (Moutounet and Mazauric, 2001).	19
Tableau 1-2: Apports d'oxygène pendant l'élevage des vins rouges par différents procédés..	20
Tableau 1-3: Les méthodes non destructives de mesure de teneur en eau du bois. Repris de (Bucur, 2003).	39
Tableau 5-1: Coefficients de diffusion de l'oxygène dans les 4 échantillons à l'état sec à l'air et valeurs de leurs tortuosités diffusives.	144
Table 2-1: Coefficients of the four gauging curves.....	69
Table 3-1: Classification of stave samples.	92
Table 3-2: Bound water diffusion coefficient for each sample in contact with water.	107
Table 3-3: Tangential swelling value for each sample and mean swelling in relation to liquid and grain.	108
Table 4-1: Samples characteristics used for the study, and their associated diffusion coefficient identified	125

Annexe

Compléments sur la corrélation d'images

Le 3^{ème} chapitre de ce manuscrit présente une méthode permettant d'obtenir les profils de déplacement et de teneur en eau dans l'épaisseur des échantillons de merrain. Ce manuscrit étant construit à partir des publications scientifiques rédigées durant la thèse, la méthode utilisée n'est pas présentée en détail. Cette annexe a pour vocation de plus amplement décrire la corrélation d'images réalisée et utilisée pour obtenir les positions des zones d'intérêt pour analyser la variation de teneur en eau.

La position du liquide dans les échantillons étudiés est déterminée à partir de la transmittance des échantillons imprégnés vis-à-vis des rayons X. Pour chaque échantillon, environ 15 images sont enregistrées à différents temps d'imprégnation sur une période de 6 mois. La fréquence d'acquisition est adaptée à la cinétique de transfert. La fréquence est donc élevée en début d'imprégnation puis diminue au cours du temps. La Figure 8-1 illustre les images obtenues pour un échantillon au jour de mise en contact (a), au bout de 9 jours d'imprégnation (b), 37 jours d'imprégnation (c) et 151 jours d'imprégnation (d).

Nous pouvons remarquer que l'imprégnation du liquide dans le bois entraîne une diminution du niveau de gris des images du fait de l'atténuation plus élevée des rayons X en présence de liquide. Afin de suivre l'augmentation de la teneur en eau du bois au cours du temps, l'évolution de cette atténuation est suivie sur des zones d'intérêt (Figure 8-2). Ces zones d'intérêt sont rectangulaires et sont donc composées de 4 sommets. Nous remarquons également que le bois subit un gonflement durant le transfert de liquide. Ceci est dû à l'augmentation de la quantité d'eau liée aux parois cellulaires du bois. Les zones d'intérêt se déforment alors et ne sont pas positionnées au même endroit d'une image à l'autre. Afin d'analyser l'augmentation de la teneur en eau du bois sur ces zones d'intérêt, il est nécessaire de connaître la position de ces zones au cours du temps d'imprégnation.

Une corrélation d'images est appliquée pour suivre les déplacements des sommets des zones d'intérêt. Le contraste et la netteté des images obtenues avec le système d'imagerie sont tels que les formes des éléments anatomiques du bois de chêne suffisent pour réaliser cette corrélation sans utiliser de marqueurs particuliers. Les sommets des zones d'intérêt sont donc placés sur des éléments anatomiques de plus forts contrastes : les vaisseaux du bois initial. Chaque échantillon a un maillage propre. Dans la direction y (Figure 8-2), 80 nœuds, correspondant aux sommets des zones d'intérêt, sont placés dans l'épaisseur de l'échantillon afin de suivre avec précision la migration du liquide dans la direction tangentielle. Tandis que dans la direction x (Figure 8-2), les nœuds sont positionnés sur des vaisseaux du bois initial, et sont plus espacés (la précision dans cette direction étant moins importante puisque la migration du liquide se déroule principalement dans la direction tangentielle du bois).

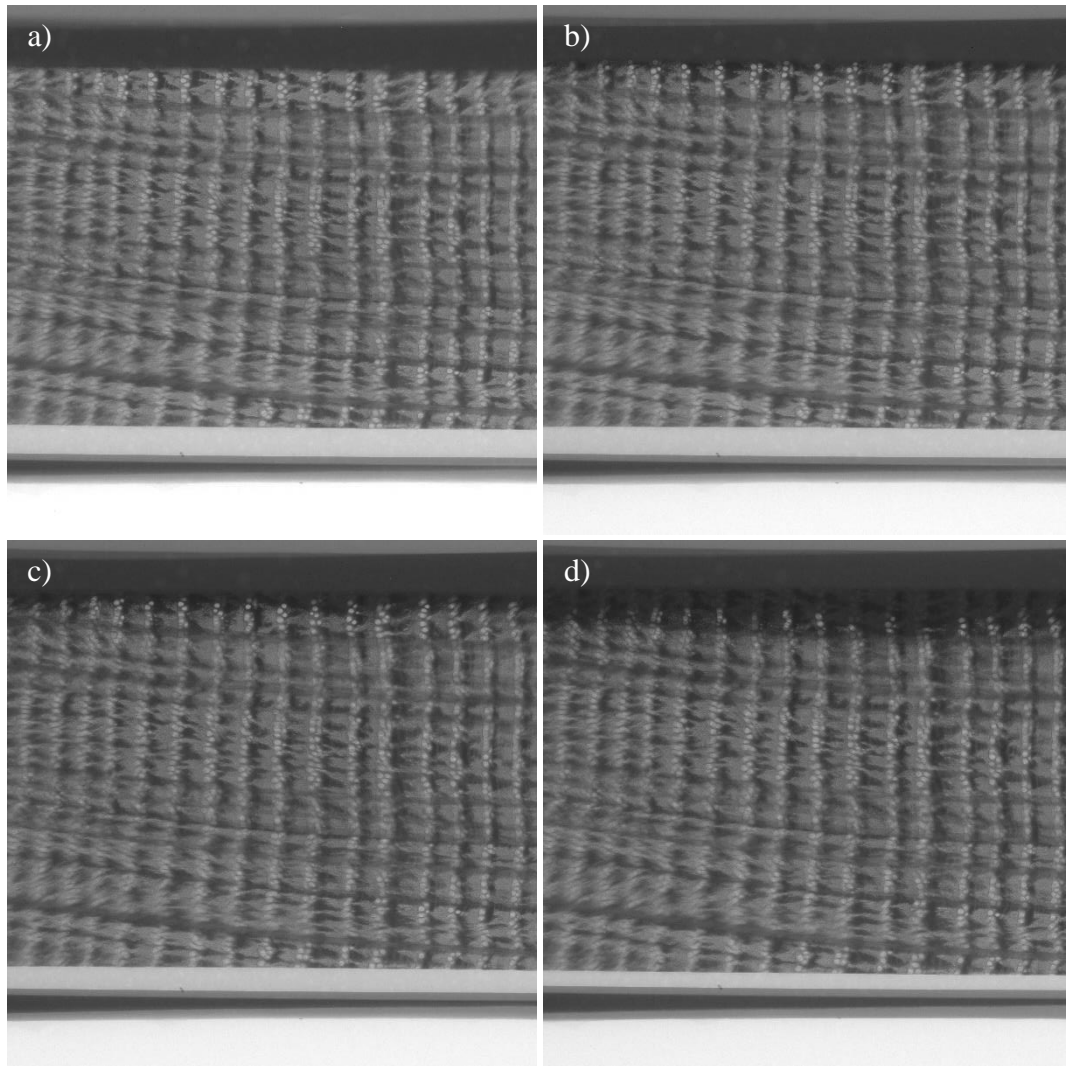


Figure 8-1: Images à rayons X obtenues à différents temps d'imprégnation : a) Lors de la mise en contact du liquide ; b) 9 jours d'imprégnation ; c) 37 jours d'imprégnation ; d) 151 jours d'imprégnation.

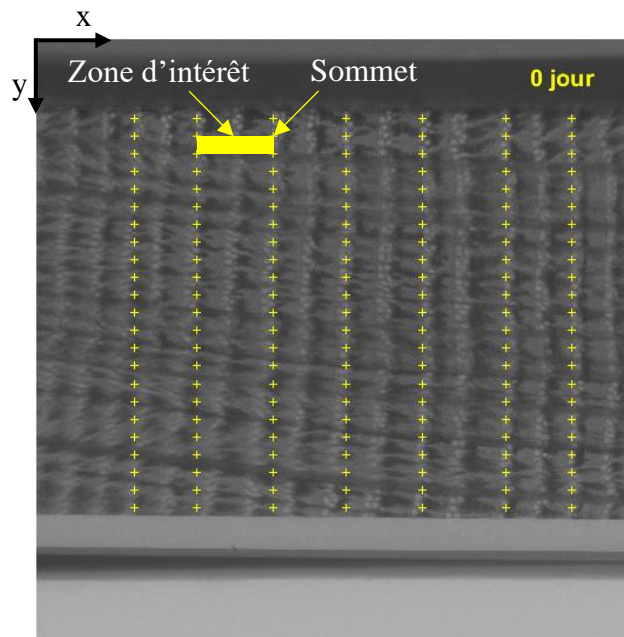


Figure 8-2: Emplacement des zones d'intérêt et de leurs sommets pour suivre la teneur en eau du bois.

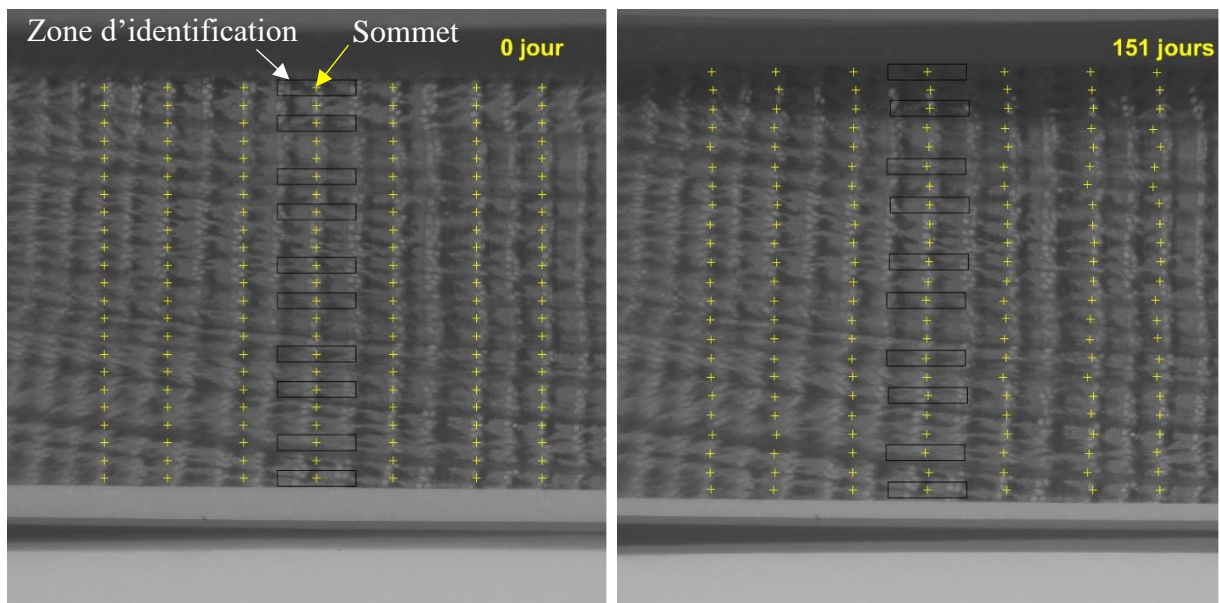


Figure 8-3: Emplacement des zones d'identification pour réaliser la corrélation d'images.

Afin de retrouver la position des sommets au cours de l'imprégnation, une corrélation d'images est appliquée à chaque sommet en utilisant des zones d'identification autour de chaque point (rectangle noir Figure 8-3). Ces zones d'identification ont une dimension de 200x41 pixels autour du point. La dimension en x est très grande de façon à avoir des zones de fort contraste grâce aux lignes de vaisseaux du bois initial.

Ce contraste est amélioré en appliquant une normalisation de l'histogramme dans ces zones d'identification (Figure 8-4) pour effectuer la corrélation.

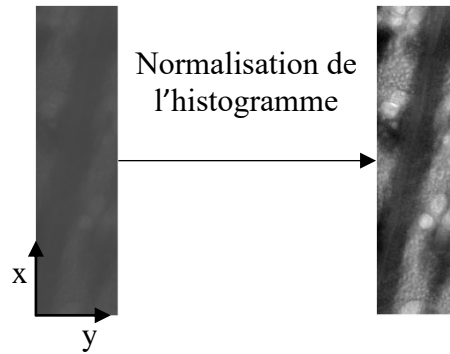


Figure 8-4: Normalisation de l'histogramme pour gagner en contraste.

La corrélation d'images va permettre de retrouver les déplacements des zones d'identification entre une image de référence et une image déformée. Pour avoir une différence de niveau de gris la plus faible possible entre l'image de référence et l'image déformée, le pas de temps d'imprégnation minimum est pris entre ces deux images. Ainsi l'image déformée devient l'image de référence pour la corrélation au pas de temps supérieur.

Les déplacements Δx et Δy de ces zones d'identification entre l'image de référence, et l'image déformée sont retrouvés en minimisant le critère C :

$$C(\Delta x, \Delta y) = \sum_{ZI} \left(T_{Def}(x + \Delta x, y + \Delta y) - T_{Ref}(x, y) \right)^2$$

Avec T_{Ref} et T_{Def} la transmittance des pixels dans la zone d'identification (ZI) dans l'image de référence et l'image déformée.

Une translation initiale est renseignée comme point de départ de la minimisation du critère. Pour chaque acquisition d'image, les positions des surfaces imprégnées et sèches des échantillons sont retrouvées manuellement, afin de calculer la translation entre ces deux surfaces pour chaque temps d'imprégnation. La translation initiale en y pour tous les nœuds du maillage est calculée en faisant une interpolation linéaire dans la direction y entre la surface imprégnée et la surface sèche de l'échantillon.

En prenant toutes ces précautions, la translation déterminée par le critère est proche de la réalité.

Références

- Acuña, L., Gonzalez, D., de la Fuente, J. and Moya, L. (2014) 'Influence of toasting treatment on permeability of six wood species for enological use', *Holzforschung*, 68(4), pp. 447–454. doi: 10.1515/hf-2013-0044.
- Agoua, E. (2001) *Diffusivité et perméabilité du bois: validation de méthodologies expérimentales et prise en compte de paramètres morphologiques simples pour la modélisation physique*. Ecole Nationale du Génie Rural des Eaux et des Forêts.
- Agoua, E., Zohoun, S. and Perré, P. (2001) 'Utilisation d'une double enceinte pour déterminer le coefficient de diffusion d'eau liée dans le bois en régime transitoire : recours à la simulation numérique pour valider la méthode d'identification', *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 44, pp. 3731–3744.
- Ahmed, S. A., Chun, S. K., Miller, R. B., Chong, S. H. and Kim, A. J. (2011) 'Liquid penetration in different cells of two hardwood species', *Journal of Wood Science*. doi: 10.1007/s10086-010-1168-4.
- del Alamo-Sanza, M., Miguel, L. and Nevares, I. (2017) 'Characterization of the Oxygen Transmission Rate of Oak Wood Species Used in Cooperage', *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 65, pp. 648–655. doi: 10.1021/acs.jafc.6b05188.
- del Alamo-Sanza, M. and Nevares, I. (2012) 'Device for measuring the permeability and diffusivity of gases in porous materials and method for measuring said parameters using the device. In: WO2012107625A1. World Intellectual Property Organization.'
- del Alamo-sanza, M. and Nevares, I. (2014) 'Recent Advances in the Evaluation of the Oxygen Transfer Rate in Oak Barrels', *Journal of Agricultural and Food Chemistry*.
- del Alamo-Sanza, M. and Nevares, I. (2017) 'Oak Wine Barrel as an Active Vessel: A Critical Review of Past and Current Knowledge', *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. doi: 10.1080/10408398.2017.1330250.
- del Alamo-Sanza, M., Nevares, I., Gallego, L., Fernández de Simón, B. and Cadahía, E. (2010) 'Micro-oxygenation strategy depends on origin and size of oak chips or staves during accelerated red wine aging', *Analytica Chimica Acta*, 660, pp. 92–101. doi: 10.1016/j.aca.2009.11.044.
- del Alamo-sanza, M., Nevares, I., Mayr, T., Angel, J., Martínez-martínez, V. and Ehgartner, J. (2016) 'Analysis of the role of wood anatomy on oxygen diffusivity in barrel staves using luminescent imaging', *Sensors & Actuators: B. Chemical*. Elsevier B.V., 237, pp. 1035–1043. doi: 10.1016/j.snb.2016.08.075.
- Almeida, G., Brito, J. O. and Perré, P. (2009) 'Changes in wood-water relationship due to heat treatment assessed on micro-samples of three Eucalyptus species', *Holzforschung*, 63, pp. 80–88. doi: 10.1515/HF.2009.026.
- Almeida, G., Gagné, S. and Hernández, R. E. (2007) 'A NMR study of water distribution in hardwoods at several equilibrium moisture contents', *Wood Science and Technology*, 41(4), pp. 293–307. doi: 10.1007/s00226-006-0116-3.
- Almeida, G., Santos, D. V. B. and Perré, P. (2014) 'Mild pyrolysis of fast-growing wood species (Caribbean pine and Rose gum): Dimensional changes predicted by the global mass loss', *Biomass and Bioenergy*, 70, pp. 407–415. doi: 10.1016/j.biombioe.2014.07.028.
- Als-Nielsen, J. and McMorrow, D. (2011) *Elements of modern X-ray physics*. John Wiley.
- Arzola-villegas, X., Lakes, R., Z. Plaza, N. and E. Jakes, J. (2019) 'Wood Moisture-Induced Swelling at the Cellular Scale — Ab Intra'.
- Avramidis, S. (2007) 'Bound water migration in wood', in *Fundamentals of Wood Drying*,

- pp. 105–124.
- Badel, E., Bakour, R. and Perré, P. (2006) ‘Investigation of the relationships between anatomical pattern, density and local swelling of oak wood’, *Journal Iawa*, 27(1), pp. 55–71.
- Badel, E. and Perré, P. (2001) ‘Using a digital X-ray imaging device to measure the swelling coefficients of a group of wood cells’, *NDT&E International*, 34, pp. 345–353.
- Badel, E. and Perré, P. (2007) ‘The shrinkage of oak predicted from its anatomical pattern: Validation of a cognitive model’, *Trees - Structure and Function*, 21(1), pp. 111–120. doi: 10.1007/s00468-006-0105-z.
- Baettig, R., Rémond, R. and Perré, P. (2006) ‘Measuring moisture content profiles in a board during drying: A polychromatic X-ray system interfaced with a vacuum/pressure laboratory kiln’, *Wood Science and Technology*, 40(4), pp. 261–274. doi: 10.1007/s00226-006-0068-7.
- Battino, R., Rettich, T. R. and Tominaga, T. (1983) ‘The Solubility of Oxygen and Ozone in Liquids’, *Journal of physical and chemical reference data*, 12(2), pp. 163–178.
- Bilbao, R., Millera, A. and Arauzo, J. (1989) ‘Kinetics of weight loss by thermal decomposition of xylan and lignin. Influence of experimental conditions’, *Thermochimica Acta*, 143, pp. 137–148.
- Bodig, J. and Jayne, B. A. (1982) *Mechanics of wood and wood composites*. (Vol. 712). New-York: Van Nostrand Reinhold.
- Boidron, J. N., Chatonnet, P. and Pons, M. (1988) ‘Influence du bois sur certaines substances odorantes des vins’, *Connaissance de la vigne et du vin*, 22(4), pp. 275–294. doi: 10.20870/oenone.1988.22.4.1263.
- Bosshard, H. H. (1956) ‘Über die anisotropie der holzschwindung.’, *Holz Als Roh-Und Werkstoff*, 14(8), pp. 285–295.
- Bossu, J., Le Moigne, N., Corn, S., Trens, P. and Di Renzo, F. (2018) ‘Sorption of water–ethanol mixtures by poplar wood: swelling and viscoelastic behaviour’, *Wood Science and Technology*. Springer Berlin Heidelberg, 52(4), pp. 987–1008. doi: 10.1007/s00226-018-1022-1.
- Botosso, P. C. (1997) *Une méthode de mesure du retrait microscopique du bois*.
- Bouali, A., Rémond, R., Almeida, G. and Perré, P. (2012) ‘Thermo-Diffusion in wood : X-Ray MC profiles analysed using a 2-D computational model’, in *18th International Drying Symposium*.
- Boulton, R. B., Singleton, V. L., Bisson, L. F. and Kunkee, R. E. (2013) *Principles and practices of winemaking*. Springer Science & Business Media.
- Bucur, V. (2003) *Nondestructive characterization and imaging of wood*. Springer Science & Business Media.
- Busser, T., Berger, J., Piot, A., Pailha, M. and Woloszyn, M. (2018) ‘Dynamic experimental method for identification of hygric parameters of a hygroscopic material’, *Building and Environment*. Elsevier, 131, pp. 197–209. doi: 10.1016/j.buildenv.2018.01.002.
- Cadahía, E., Fernández de Simón, B. and Jalocha, J. (2003) ‘Volatile compounds in Spanish, French, and American Oak woods during natural seasoning and toasting’, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(20), pp. 5923–5932. doi: 10.1021/jf0302456.
- Cadahía, E., Muñoz, L., Fernández de Simón, B. and C. García-Vallejo, M. (2001a) ‘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), pp. 1790–1798. doi: 10.1021/jf0006168.
- Cadahía, E., Varea, S., Muñoz, L., Fernández de Simón, B. and García-vallejo, M. (2001b) ‘Evolution of Ellagitannins in Spanish, French, and American Oak Woods during Natural Seasoning and Toasting’, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49, pp. 3677–3684.

- Calegari, L., Gatto, D. A. and Stangerlin, D. M. (2011) 'Influence of moisture content, specific gravity and specimen geometry on the ultrasonic pulse velocity in *Eucalyptus grandis* Hill ex Maiden wood', *Revista Ciência da Madeira (Brazilian Journal of Wood Science)*, 2(2), pp. 64–74.
- Camus, A. (1936) 'chênes: monographie du genre *Quercus*.', *Encyclopedie Economique de Sylviculture (Paris) fre*.
- Canas, S. and Sousa, R. B. (2002) 'Kinetics of impregnation/evaporation and release of phenolic compounds from wood to brandy in experimental model', *Ciência e Técnica Vitivinícola*, 17(1), pp. 1–14.
- Castellari, M., Simonato, B., Tornielli, G. B., Spinelli, P. and Ferrarini, R. (2004) 'Effects of different enological treatments on dissolved oxygen in wines', *Italian Journal of Food Science*, pp. 387–396.
- Catarino, A., Alves, S. and Mira, H. (2014) 'Influence of Technological Operations in the Dissolved Oxygen Content of Wines', *Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 8, pp. 390–394. Available at: <http://www.davidpublishing.com/show.html?16391>.
- Challansonnex, A. (2019) *Transferts couplés chaleur / masse dans les matériaux de construction biosourcés : investigation expérimentale et théorique du non-équilibre local*. Doctoral dissertation, Paris Saclay.
- Challansonnex, A., Pierre, F., Casalinho, J., Lv, P. and Perré, P. (2018) 'Mass diffusivity determination of various building materials based on inverse analysis of relative humidity evolution at the back face of a sample', *Construction and Building Materials*. Elsevier Ltd, 193, pp. 539–546. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.10.219.
- Chatonnet, P. (1992) 'Les composés aromatiques du bois de chêne cédés aux vins', *Vigne et Vin Publications Internationales*, pp. 81–91.
- Chatonnet, P., Boidron, J.-N. and Dubourdiou, D. (1994a) 'Nature et évolution de la microflore du bois de chêne au cours de son séchage et de son vieillissement à l'air libre', *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*, 28(3), pp. 185–201.
- Chatonnet, P., Boidron, J.-N., Dubourdiou, D. and Pons, M. (1994b) 'Évolution de certains composés volatils du bois de chêne au cours de son séchage. Premiers résultats.', *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*, 28(4), pp. 359–380.
- Chatonnet, P., Boidron, J.-N. and Pons, M. (1989) 'Incidence du traitement thermique du bois de chêne sur sa composition chimique. 2e partie: évolution de certains composés en fonction de l'intensité de brûlage.', *OENO One*, 23(4), pp. 223–250.
- Chatonnet, P. and Dubourdiou, D. (1998) 'Comparative study of the characteristics of American white oak (*Quercus alba*) and European oak (*Quercus petraea* and *Q. robur*) for production of barrels used in barrel aging of wines', *American Journal of Enology and Viticulture*, 49(1), pp. 79–85.
- Choong, E. . and Tesoro, F. . (1989) 'Relationship of capillary pressure and water saturation in wood', *Wood science and technology*, 23(88), pp. 139–150. doi: 10.1007/BF00350936.
- Chuteira, C. A. and Grao, A. B. (2013) *Oak: Ecology, types and management, Oak: Ecology, Types and Management*. NOVA Science. Available at: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84896563802&partnerID=40&md5=631410d651d26ee748559add3fd12114>.
- Cielo, P., Krapez, J. C. and Lamontagne, M. (1988) 'Lumber moisture evaluation by a reflective cavity photothermal technique', *Revue de Physique Appliquée*, 23, pp. 1565–1576.
- CNPF (2010) *Distinguer les chênes sessile et pédonculé*.
- Cochard, H. and Tyree, M. T. (1990) 'Xylem dysfunction in *Quercus*: vessel sizes, tyloses, cavitation and seasonal changes in embolism.', *Tree physiology*, 6(4), pp. 393–407.
- Côté, W. A. (1963) 'Structural factors affecting permeability of wood', *Journal of Polymer*

- Science Part C*, 2(1), pp. 231–242.
- Crank, J. (1975) *The mathematics of diffusion*. Oxford University Press.
- Currie, J. A. (1960) ‘Gaseous diffusion in porous media. Part 2. - Dry granular materials’, *British Journal of Applied Physics*, 11(318).
- Cussler, E. L. (2009) *Diffusion: mass transfer in fluid systems*. Cambridge university press.
- Danvind, J. and Ekevad, M. (2006) ‘Local water vapor diffusion coefficient when drying Norway spruce sapwood’, *Journal of Wood Science*, 52(3), pp. 195–201. doi: 10.1007/s10086-005-0753-4.
- Darcy, H. P. G. (1856) *Les Fontaines publiques de la ville de Dijon. Exposition et application des principes à suivre et des formules à employer dans les questions de distribution d’eau, etc.* V. Dalamon.
- Day, M. P., Schmidt, S. A., Smith, P. A. and Wilkes, E. N. (2015) ‘Use and impact of oxygen during winemaking’, *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 21, pp. 693–704. doi: 10.1111/ajgw.12199.
- Deret-varcin, E. (1983) ‘Etude comparative de la qualité du bois de trois types de chênes intermédiaires(rouvres, pédonculés et intermédiaires), en forêt de Morimond’, *Annales des Sciences Forestières*, 40(4), pp. 373–398. doi: S.
- Derome, D., Griffa, M., Koebel, M. and Carmeliet, J. (2011) ‘Hysteretic swelling of wood at cellular scale probed by phase-contrast X-ray tomography’, *Journal of Structural Biology*. Elsevier Inc., 173(1), pp. 180–190. doi: 10.1016/j.jsb.2010.08.011.
- Desch, H. E. and Dinwoodie, J. M. (1981) *Timber: its structure, properties and utilisation*. (No. Ed. 6.
- Díaz-maroto, M. C., Guchu, E., Castro-vázquez, L., de Torres, C. and Pérez-coello, M. S. (2008) ‘Aroma-active compounds of American, French, Hungarian and Russian oak woods, studied by GC–MS and GC–O’, *Flavour and fragrance journal*, 23, pp. 93–98. doi: 10.1002/ffj.
- Doussot, F., DE JÉSO, B., QUIDEAU, S. and Pardon, P. (2002) ‘Extractives content in cooperage oak wood during natural seasoning and toasting; influence of tree species, geographic location, and single-tree effects.’, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(1), pp. 5955–5961.
- Dupouey, J. and Badeau, V. (1993) ‘Morphological variability of oaks (*Quercus robur* L , *Quercus petraea* (Matt) Liebl, *Quercus pubescens* Willd) in northeastern France: preliminary results’, *Annales des sciences forestières*, 50(1), pp. 35–40. doi: 10.1051/forest:19930702.
- E. Jakes, J., G. Hunt, C., L. Zelinka, S., N. Ciesielski, P. and Z. Plaza, N. (2019) ‘Effects of Moisture on Diffusion in Unmodified Wood Cell Walls : A Phenomenological Polymer Science Approach’, *Forests*.
- Elaieb, M. T., Shel, F., Jalleli, M., Langbour, P. and Candelier, K. (2019) ‘Physical properties of four ring-porous hardwood species: Influence of wood rays on tangential and radial wood shrinkage.’, *Madera y Bosques*, 25(2), pp. 1–18. doi: 10.21829/myb.2019.2521695.
- Eyley, S. and Thielemans, W. (2014) ‘Surface modification of cellulose nanocrystals’, *Nanoscale*, 6, pp. 7764–7779. doi: 10.1039/c4nr01756k.
- FCBA (2016) *L’analyse de l’ADN des chênes au service de la tonnellerie et de la filière graines et plants*.
- 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.* École Nationale du Génie Rural, des Eaux et des Forêts.
- Feuillat, F., Dupouey, J., Sciama, D. and Keller, R. (1997) ‘A new attempt at discrimination between *Quercus petraea* and *Quercus robur* based on wood anatomy’, *Canadian Journal of Forest Research*, 27, pp. 343–351.

- Feuillat, F. and Keller, R. (1997) 'Variability of oak wood anatomy relating to cask properties', *American Journal of Enology and Viticulture*, 48(4), pp. 502–508.
- Feuillat, F., Perrin, J. R. and 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(N°3), pp. 227–245.
- Foreska (2020) <https://foreska.com/information/anatomie-du-bois/>.
- Fredriksson, M. and Lindgren, O. (2013) 'End grain water absorption and redistribution in slow-grown and fast-grown Norway spruce (*Picea abies* (L.) Karst.) heartwood and sapwood', *Wood Material Science and Engineering*. Taylor & Francis, 8(4), pp. 245–252. doi: 10.1080/17480272.2013.847492.
- Ghanbarian, B., G. Hunt, A., P. Ewing, R. and Sahimi, M. (2013) 'Tortuosity in Porous Media: A Critical Review', *Soil Science Society of America Journal*, 77(5), pp. 1461–1477. doi: 10.2136/sssaj2012.0435.
- V Glass, S. and L Zelinka, S. (2010) *Moisture relations and physical properties of wood*, General Technical Report. doi: General Technical Report FPL-GTR-190.
- Grosser, D. (1977) 'Die Holzer Mitteleuropas. Ein mikro- photographischer Lehratlas.'
- Guichoux, E. and Petit, R. J. (2014) *Déclaration d'invention (n° DI-RV-13-00566) auprès de l'INPI : Méthode de traçabilité géographique des bois de chêne*.
- Guitard, D. (1987) *Mécanique du matériau bois et composites*. Edited by Cepadues-Ed.
- Haluk, J. P. (1994) 'Composition chimique du Bois.', in *Le Bois Matériau d'Ingénierie*. ARBOLOR. Nancy, pp. 54–89.
- Hansmann, C., Gindl, W., Wimmer, R. and Teischinger, A. (2002) 'Permeability of wood - A review', *Drevarsky Vyskum/Wood Research*, 47(4), pp. 1–16.
- Hansson, L., Lundgren, N., Antti, A. L. and Hagman, O. (2005) 'Microwave penetration in wood using imaging sensor', *Measurement*, 38, pp. 15–20. doi: 10.1016/j.measurement.2005.03.007.
- Hukka, A. (1999) 'The Effective Diffusion Coefficient and Mass Transfer Coefficient of Nordic Softwoods as Calculated from Direct Drying Experiments', *Holzforschung*, 53(5), pp. 534–540.
- I.N.A.O (2018) *Cahier des charges de l'appellation d'origine contrôlée 'Cognac' ou 'Eau-de-vie de Cognac' ou 'Eau-de-vie de Charentes'*.
- IGN (2019) *Le Mémento Inventaire Forestier de l'IGN*.
- Ishimaru, Y. and Sakai, H. (1988) 'Swelling of wood in liquid mixtures, 1: Water-ethanol and water-acetone.', *Journal of the Japan Wood Research Society*.
- Jacquot, C., Trenard, Y. and Dirol, D. (1973) *Atlas d'anatomie des bois des angiospermes: essences feuillues*. Centre Tec.
- James, W. L., Yen, Y. H. and King, R. J. (1985) *A microwave method for measuring moisture content, density, and grain angle of wood (Vol. 250)*. US Dept. of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory.
- Jarauta, I., Cacho, J. and Ferreira, V. (2005) 'Concurrent phenomena contributing to the formation of the aroma of wine during aging in oak wood: An analytical study', *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(10), pp. 4166–4177. doi: 10.1021/jf0481960.
- Jörg B., R. (2007) 'Wood anatomy - an introduction', in ARBOLOR (ed.) *Fundamentals of Wood Drying*. Nancy.
- Keller, R. (1994) 'La constitution du bois', in *Le bois matériau d'ingénierie*. ARBOLOR. Nancy, pp. 14–52.
- Kelly, M. and Wollan, D. (2003) 'Micro-oxygenation of wine in barrels', *Australian and New Zealand Grapegrower and Winemaker*, pp. 29–32.
- Keunecke, D., Novosseletz, K., Lanvermann, C., Mannes, D. and Niemz, P. (2012) 'Combination of X-ray and digital image correlation for the analysis of moisture-induced

- strain in wood: Opportunities and challenges', *European Journal of Wood and Wood Products*, 70(4), pp. 407–413. doi: 10.1007/s00107-011-0573-8.
- Keylwerth, R. (1969) 'Praktische Untersuchungen zum Holzfeuchtigkeits-Gleichgewicht', *Holz als Roh-und Werkstoff*, 27(8), pp. 285–290.
- Kollman, F. F. P. (1968) 'The Structure of Wood and the Wood cell wall', *Principles of wood science and technology*, pp. 1–54.
- Kouchade, A. C. (2004) *Détermination en routine de la diffusivité massique dans le bois par méthode inverse à partir de la mesure électrique en régime transitoire*. Ecole Nationale du Génie Rural des Eaux et Forêts.
- Krabbenhoft, K., Lyngby, D.- and Damkilde, L. (2004) 'A model for non – Fickian moisture transfer in wood * Keywords Failure of Fickian models', (3), pp. 615–622.
- Kristina, T. (2008) 'Simultaneous measurement of vapor and liquid moisture transport in porous building materials', *Building and Environment*, 43, pp. 2188–2192. doi: 10.1016/j.buildenv.2008.01.001.
- Lee, H. V, Hamid, S. B. A. and Zain, S. K. (2014) 'Conversion of Lignocellulosic Biomass to Nanocellulose : Structure and Chemical Process', 2014.
- Lemaire, T. (1995) *La micro-oxygénation des vins*. Montpellier.
- Lequin, S., Chassagne, D., Karbowski, T. and Bellat, J. (2013) 'Sorption Equilibria of Ethanol on Cork', *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61(22), pp. 5391–5396.
- Li, S.-Y. and Duan, C.-Q. (2018) 'Astringency, bitterness and color changes in dry red wines before and during oak barrel aging: an updated phenolic perspective review', *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. doi: 10.1080/10408398.2018.1431762.
- Lindsay, F. W. and Chalk, L. (1954) 'The influence of rays on the shrinkage of wood', *An International Journal of Forest Research*, 27(1), pp. 16–24.
- Maga, J. A. (1989) 'The contribution of wood to the flavor of alcoholic beverages', *Food Reviews International*, 5(1), pp. 39–99. doi: 10.1080/87559128909540844.
- Mantanis, G. I., Young, R. A. and Rowell, R. M. (1994) 'Swelling of wood Part II. Swelling in organic liquids', *Holzforschung*, 48, pp. 480–490. doi: 10.1515/hfsg.1994.48.6.480.
- Meier, P., Kaps, T. and Kallavus, U. (2014) 'Swelling of Pinewood (Pinus Sylvestris) in Binary Aqueous Solutions of Organic Substances', *Medziagotyra*, 11(2), pp. 140–145.
- Meier, P., Stöör, E., Kaps, T. and Kallavus, U. (2006) 'Mechanical properties of pinewood (Pinus Sylvestris) swollen in organic liquids.', *Proc. Estonian Acad. Sci. Eng*, 12(2), pp. 125–133.
- Mellouki Bendim'Red, N. (2012) *Thyllose et perméabilité du bois des chênes français de tonnellerie*. Université Henri Poincaré, Nancy-1.
- Mirabel, M., Teissier du Cros, R., de Beauregard, D., Balu, F., Giraud, W. and Comtat, M. (2011) 'Aging wine in barrel: is there a link between oak wood grain size and porosity?', in *OENO 2011*.
- Mörath, E. (1932) 'Studien über die hygroskopischen Eigenschaften und die Härte der Holzer', *Habilitation Darmstadt*.
- Moutounet, M. and Mazauric, J. . (2001) 'L'oxygène dissous dans les vins : Les gaz en œnologie', *Revue française d'œnologie*, 186, pp. 12–15.
- Moutounet, M., Mazauric, J. ., Saint Pierre, B. and Hanocq, J. . (1998a) 'Les échanges atmosphère/vin aux travers de la barrique', *Vigne et Vin Publications Internationales*.
- Moutounet, M., Mazauric, J. P., Saint Pierre, B. and Hanocq, J. F. (1998b) 'Gaseous exchange in wines stored in barrels', *Journal des Sciences et Techniques de la Tonnellerie (France)*.
- Navarro, M., Kontoudakis, N., Gómez-Alonso, S., García-Romero, E., Canals, J. M., Hermosín-Gutiérrez, I. and Zamora, F. (2018) 'Influence of the volatile substances released by oak barrels into a Cabernet Sauvignon red wine and a discolored Macabeo white wine on sensory appreciation by a trained panel', *European Food Research and*

- Technology*. Springer Berlin Heidelberg, 244(2), pp. 245–258. doi: 10.1007/s00217-017-2951-x.
- Nayer, A. N. and Hossfeld, R. L. (1949) ‘Hydrogen bonding and the swelling of wood in various organic liquids’, *J Am Chem Soc*, 71, pp. 2852–2855. doi: 10.1021/ja01176a077.
- Neimsuwan, T., Wang, S., Taylor, A. M. and Rials, T. G. (2008) ‘Statics and kinetics of water vapor sorption of small loblolly pine samples’, *Wood Science and Technology*, 42, pp. 493–506. doi: 10.1007/s00226-007-0165-2.
- Nevares, I. and del Alamo-sanza, M. (2014) ‘Oxygène et barrique. Actualisation des connaissances quantité et voies de pénétration de l’oxygène dans la barrique’, *Revue des Oenologues*.
- Nevares, I. and del Alamo-sanza, M. (2015) ‘Oak Stave Oxygen Permeation : A New Tool To Make Barrels with Different Wine Oxygenation’, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 63, pp. 1268–1275. doi: 10.1021/jf505360r.
- Nevares, I. and del Alamo-Sanza, M. (2018) ‘New Materials for the Aging of Wines and Beverages: Evaluation and Comparison’, in *Food Packaging and Preservation*. Elsevier, pp. 375–407. doi: 10.1016/B978-0-12-811516-9.00011-7.
- Nevares, I., Alamo-sanza, M., Martínez-martínez, V. and Menéndez-miguélez, M. (2019) ‘Influence of *Quercus petraea* Liebl . wood structure on the permeation of oxygen through wine barrel staves’, *Holzforschung*, 73(9), pp. 859–870.
- Nevares, I., Crespo, R., Gonzalez, C. and del Alamo-Sanza, M. (2014) ‘Imaging of oxygen transmission in the oak wood of wine barrels using optical sensors and a colour camera’, *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 20(3), pp. 353–360. doi: 10.1111/ajgw.12104.
- Nevares, I., Mayr, T., Baro, J. A., Ehgartner, J., Crespo, R. and del Alamo-Sanza, M. (2016) ‘Ratiometric Oxygen Imaging to Predict Oxygen Diffusivity in Oak Wood During Red Wine Barrel Aging’, *Food and Bioprocess Technology*, 9(6), pp. 1049–1059. doi: 10.1007/s11947-016-1695-0.
- Van Nieuwenhove, V., De Beenhouwer, J., De Carlo, F., Mancini, L., Marone, F. and Sijbers, J. (2015) ‘Dynamic intensity normalization using eigen flat fields in X-ray imaging’, *Optics Express*, 23(21), pp. 27975–27989. doi: 10.1364/OE.23.027975.
- Olek, W., Perré, P. and Weres, J. (2005) ‘Inverse analysis of the transient bound water diffusion in wood’, *Holzforschung*, 59(1), pp. 38–45. doi: 10.1515/HF.2005.007.
- Olsson, A. and Salm, L. (2004) ‘The association of water to cellulose and hemicellulose in paper examined by FTIR spectroscopy’, *Carbohydrate Research*, 339, pp. 813–818. doi: 10.1016/j.carres.2004.01.005.
- Peck, E. C. (1957) ‘How Wood Shrinks and Swells’, *Forest products journal*, 7(7), pp. 235–244.
- Pel, L. and Brocken, H. (1996) ‘Determination of moisture diffusivity in porous media using moisture concentration profiles’, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 39(6), pp. 1273–1280.
- Perré, P. (1993) ‘Le séchage du bois’.
- Perré, P. (2007) ‘Fluid migration in wood’, in *Fundamentals of Wood Drying*, pp. 125–156.
- Perré, P., Hounghan, A. C. and Jacquin, P. (2007) ‘Mass Diffusivity of Beech Determined in Unsteady-State Using a Magnetic Suspension Balance’, *Drying Technology*, 25(3), pp. 1341–1347. doi: 10.1080/07373930701438923.
- Perré, P. and Keey, R. B. (2006) ‘Drying of Wood: Principles and Practices’, in *3rd Handbook of Industrial Drying*. Dekker. New-York, pp. 821–877. doi: 10.1201/9781420017618.ch37.
- Perré, P., Pierre, F., Casalinho, J. and Ayouz, M. (2015) ‘Determination of the Mass Diffusion Coefficient Based on the Relative Humidity Measured at the Back Face of the Sample

- during Unsteady Regimes', *Drying Technology*, IN PRESS(May), pp. 1–8. doi: 10.1080/07373937.2014.982253.
- Perré, P. and Thiercelin, F. (2004) 'Evidence of dual scale porous mechanisms during fluid migration in hardwood species. Part I: Using the attenuation of a polychromatic X-ray beam to determine the evolution of moisture content during imbibition of beech', *Chinese Journal Chemistry Engineering*, 12(6), pp. 1–10.
- Perré, P. and Turner, I. (2001) 'Determination of the material property variations across the growth ring of softwood for use in a heterogeneous drying model Part II - Use of homogenisation to predict bound liquid diffusivity and thermal conductivity.', 55, pp. 417–425.
- Perré, P. and Turner, I. W. (1999) 'A 3-D version of TransPore: A comprehensive heat and mass transfer computational model for simulating the drying of porous media', *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 42(24), pp. 4501–4521. doi: 10.1016/S0017-9310(99)00098-8.
- Peterson, R. G. (1976) 'Formation of Reduced Pressure in Barrels During Wine Aging', *American Journal of Enology and Viticulture*, 27(2), pp. 80–81. Available at: <http://www.ajevonline.org/cgi/content/abstract/27/2/80>.
- Petty, J. A. (1973) 'Diffusion of Non-Swelling Gases through Dry Conifer Wood', *Wood Science and Technology*, 7, pp. 297–307.
- Placet, V., Passard, J. and Perre, P. (2008) 'Viscoelastic properties of wood across the grain measured under water-saturated conditions up to 135 ° C : evidence of thermal degradation', *Journal of Materials Science*, 43(9), pp. 3210–3217.
- Pleinert, H., Sadouki, H. and Wittmann, F. H. (1998) 'Determination of moisture distributions in porous building materials by neutron transmission analysis', *Materials and Structures*, 31, pp. 218–224.
- Pons, A., Prida, A., Benoit, V., Darriet, P. and Dubourdieu, D. (2014) 'Étude 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*, (153), pp. 45–48. Available at: http://www.oeno.tm.fr/extraits/wod/clst/2571x11531x11720n11747_vRub/2571x11531x11720x11721x11747.html.
- Pontallier, P., Salagoïty-Auguste, M.-H. and Ribéreau-Gayon, P. (1982) 'Intervention du bois de chêne dans l'évolution des vins rouges élevés en barriques', *Connaissance Vigne Vin*, 16(1), pp. 45–61.
- Popović, M., Niebelschütz, H. and Reuss, M. (1979) 'Oxygen Solubilities in Fermentation Fluids', *European Journal of Applied Microbiology and Biotechnology*, 8(1–2), pp. 1–15.
- Prat-garcía, S., Martínez-martínez, V., Alamo-sanza, M., Müller, B. J., Mayr, T. and Nevares, I. (2019) 'Image of O₂ dynamics released by oak wood submerged in model wine with nanoparticle sensors', *Sensors & Actuators: B. Chemical*. Elsevier, 284(December 2018), pp. 337–345. doi: 10.1016/j.snb.2018.12.131.
- Prusov, A. N., Prusova, S. M. and Zakharov, A. G. (2014) 'Interaction of cellulose and lignocellulosic polymers with water and aqueous systems', *Russian Chemical Bulletin*, 63(9), pp. 1926–1945.
- Qiu, Y. (2016) *Phénomènes de transfert d'oxygène à travers la barrique*.
- Qiu, Y., Lacampagne, S., Mirabel, M., Mietton-Peuchot, M. and Rémi, G. (2018) 'Oxygen desorption and oxygen transfer through oak stave and oak stave gaps: an innovative permeameter', *OENO One*, 52(1), pp. 1–14. doi: 10.20870/oeno-one.2017.51.4.1066.
- Ribéreau-Gayon, J. (1933) *Contribution à l'étude des oxydations et réductions dans les vins*.
- Ribéreau-Gayon, J. and Peynaud, E. (1961) *Traité d'œnologie, tome II*. Edited by P. Béranger éd.

- Ribéreau-Gayon, J., Peynaud, E., Ribéreau-Gayon, P. and Sudraud, P. (1976) 'Vieillessement des vins: conservation en fûts de bois.', *Sciences et techniques du vin*, pp. 702–719.
- Ribéreau-Gayon, P., Dubourdieu, D., Donèche, B. and Lonvaud, A. (2012a) *Traité d'oenologie-Tome 1-6e éd.-Microbiologie du vin. Vinifications*. Edited by Dunod.
- Ribéreau-Gayon, P., Glories, Y., Maujean, A. and Dubourdieu, D. (2012b) *Traité d'oenologie-Tome 2-6e éd.-Chimie du vin. Stabilisation et traitements*. Dunod.
- Ritter, G. J. and Mitchell, R. L. (1952) 'Fiber studies contributing to the differential shrinkage of cellulose.', *Paper md*, 33, pp. 1189–1193.
- Robert, E. M., Mencuccini, M. and Martínez-Vilalta, J. (2017) 'The anatomy and functioning of the xylem in oaks.', in Springer, C. (ed.) *Oaks Physiological Ecology. Exploring the Functional Diversity of Genus Quercus L.*, pp. 261–302.
- Robinson, J. and Harding, J. (2015) *The Oxford companion to wine*. American C.
- Rousset, P., Perré, P. and Girard, P. (2004) 'Modification of mass transfer properties in poplar wood (*P. robusta*) by a thermal treatment at high temperature', *Holz als Roh - und Werkstoff*, 62(2), pp. 113–119. doi: 10.1007/s00107-003-0459-5.
- Roussey, C., Colin, J., Teissier du Cros, R., Casalinho, J. and Perré, P. (2021) 'In-situ monitoring of wine volume, barrel mass, ullage pressure and dissolved oxygen for a better understanding of wine-barrel-cellar interactions', *Journal of Food Engineering*, 291.
- Ruiz De Adana, M. (2002) *Aplicacion de la dinamica de fluidos computacional al control de las mermas de vino en naves de crianza climatizadas*. Universidad de la rioja.
- Ruiz De Adana, M., Lopez, L. M. and Sala, J. M. (2005) 'A Fickian model for calculating wine losses from oak casks depending on conditions in ageing facilities', *Applied Thermal Engineering*, 25(5–6), pp. 709–718. doi: 10.1016/j.applthermaleng.2004.07.021.
- Sano, Y. and Jansen, S. (2006) 'Perforated Pit Membranes in Imperforate Tracheary Elements of Some Angiosperms', *Annals of Botany*, 97, pp. 1045–1053. doi: 10.1093/aob/mcl049.
- Schniewind, A. P. (1959) 'Transverse anisotropy of wood: a function of gross anatomic structure', *Forest products journal*, 9, pp. 350–359.
- Schweingruber, F. (1990) 'Anatomy of European woods.', p. 800. Available at: <http://www.cabdirect.org/abstracts/19930671943.html>.
- Schweingruber, F. H. (2015) *Wood structure and environment*. Edited by T. E. Timell and R. Wimmer. Springer Science & Business Media. doi: 10.1007/978-3-662-04931-0.
- Semenenko, N. T., Frolova, Z. N., Kroitor, N. I. and Krolenko, V. F. (1979) 'Permeability of oxygen through oak stave.', *Sadovodstvo, Vinogradarstvo I Vinodelie Moldavii*, 34, pp. 38–40.
- Sharma, A., Singh, B. and Sandhu, B. S. (2017) 'A gamma-ray scattering technique for estimation of density and moisture content of wood', *Radiation Effects and Defects in Solid*, 172(3–4), pp. 286–295. doi: 10.1080/10420150.2017.1307193.
- Siau, J. F. (1984) *Transport processes in wood*. Springer Science & Business Media. doi: 10.1007/978-3-662-04931-0.
- Simand-Vernin, C. (2007) *La radiographie (II). Qu'est-ce qu'un rayon X? Comment en produire? Quel mécanisme permet d'obtenir une radiographie?* Available at: <http://culturesciences.chimie.ens.fr/print/1197?print=yes&nid=1197>.
- Simpson, W. T. (1998) 'Relationship between speed of sound and moisture content of red oak and hard maple during drying.', *Wood and Fiber Science*, 30(4), pp. 405–413.
- Simpson, W. and TenWolde, A. (1999) 'Physical properties and moisture relations of wood', in *Wood handbook: wood as an engineering material*, p. 3.1-3.24. doi: 10.1007/s13398-014-0173-7.2.
- Singleton, V. L. (1974) 'Some Aspects of the Wooden Container as a Factor in Wine Maturation', in *Chemistry of Winemaking, Adv. Chem. Ser.*, pp. 254–277. doi: 10.1021/ba-1974-0137.ch012.

- Singleton, V. L. (1987) 'Oxygen with phenols and related reactions in musts, wines, and model systems: observations and practical implications.', *American Journal of Enology and Viticulture*, 38(1), pp. 69–77.
- Singleton, V. L. (1995) 'Maturation of Wines and Spirits - Comparisons, Facts, and Hypotheses', *American Journal of Enology and Viticulture*, 46(1), pp. 98–115.
- Skaar, C. (1988) *Wood-water relation*. Edited by T. E. Timell. Springer series in wood science. doi: 10.1007/978-3-662-04931-0.
- Slanina, P. and Silarova, S. (2009) 'Moisture transport through perforated vapour retarders', *Building and Environment*, 44, pp. 1617–1626. doi: 10.1016/j.buildenv.2008.10.006.
- Sorz, J. and Hietz, P. (2006) 'Gas diffusion through wood: Implications for oxygen supply', *Trees - Structure and Function*, 20(1), pp. 34–41. doi: 10.1007/s00468-005-0010-x.
- Stamm, A. J. (1928) 'The fiber-saturation point of wood as obtained from electrical conductivity measurements.', *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*, 1(2), pp. 94–97. doi: 10.1021/ac50066a021.
- Stamm, A. J. (1935) 'Shrinking and swelling of wood', *Industrial and Engineering Chemistry*, 27(4), pp. 401–406. doi: 10.1021/ie50304a011.
- Stamm, A. J. (1967) 'Movement of Fluids in Wood - Part II Diffusion', *Wood Science and Technology*, 1(2149), pp. 205–230.
- Stamm, A. J. (1973) 'Penetration of hardwoods by liquids', *Wood Science and Technology*, 7(4), pp. 285–296. doi: 10.1007/BF00351074.
- Stamm, A. J. and Tarkow, H. (1950) 'Penetration of cellulose fibers', *The Journal of Physical Chemistry*, 54(6), pp. 745–753. doi: 10.1021/j150480a001.
- Tarmian, A., Rémond, R., Dashti, H. and Perré, P. (2012) 'Moisture diffusion coefficient of reaction woods: Compression wood of *Picea abies* L. and tension wood of *Fagus sylvatica*', *Wood Science and Technology*, 46, pp. 405–417. doi: 10.1007/s00226-011-0413-3.
- Tiquet-Lavandier, N. and Mirabel, M. (2014) 'Functions and benefits of oak barrels for fermentation/élevage', *Practical Winery & Vineyard*, (January), pp. 36–38.
- Trouy, M.-C. (2020) *MOOC Anatomie du bois, Fun MOOC*.
- Tsuchikawa, S., Inoue, K., Noma, J. and Hayashi, K. (2003) 'Application of near-infrared spectroscopy to wood discrimination', *Journal of Wood Science*, 49, pp. 29–35.
- Vivas, N. (2002) *Manuel de Tonnellerie*. Féret.
- Vivas, N. (2014) *Théorie et pratique de l'élevage des vins rouges*. Edited by Editions Féret.
- Vivas, N., Debèda, H., Ménil, F., Vivas de Gaulejac, N. and 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*, pp. 655–678. doi: 10.3166/sda.23.655-678.
- Vivas, N. and Glories, Y. (1993) 'Les phénomènes d'oxydoréduction liés à l'élevage en barrique des vins rouges: aspects technologiques', *Revue française d'oenologie*, 33(142), pp. 33–38.
- Vivas, N. and Glories, Y. (1996) 'Study and optimization of phenomena involved in the natural drying of oak wood.', *Revue Française d'oenologie*.
- Vivas, N. and 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', *Progress Agricole et Viticole*, 114(13–14), pp. 315–316.
- Vivas, N., Zamora, F. and Glories, Y. (1993) 'Incidence de certains facteurs sur la consommation de l'oxygène et sur le potentiel d'oxydoréduction dans les vins', *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*, 27(1), pp. 23–34.
- Vololonirina, O., Coutand, M. and Perrin, B. (2014) 'Characterization of hygrothermal properties of wood-based products – Impact of moisture content and temperature',

- Construction and Building Materials*. Elsevier Ltd, 63, pp. 223–233. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2014.04.014.
- Whitaker, S. (1977) ‘Simultaneous Heat, Mass and Momentum Transfer in Porous Media: A Theory of Drying’, *Advances in Heat Transfer*, 13, pp. 119–203.
- Yokota, T. (1967) ‘Diffusion of non swelling gas through wood’, *Mokuzai Gakkaishi*, 13(6), pp. 225–231.
- Zamora, F. (2019) ‘Barrel Aging; Types of Wood’, in *Red Wine Technology*, pp. 125–147. doi: 10.1016/B978-0-12-814399-5.00009-8.
- Zhou, M., Caré, S., Courtier-murias, D., Faure, P., Rodts, S. and Coussot, P. (2018) ‘Magnetic resonance imaging evidences of the impact of water sorption on hardwood capillary imbibition dynamics’, *Wood Science and Technology*. Springer Berlin Heidelberg, 52(4), pp. 929–955. doi: 10.1007/s00226-018-1017-y.
- Zohoun, S. (1998) *Détermination de la diffusivité massique dans le domaine hygroscopique du bois: comparaison des mesures en régimes permanent et transitoire*. Institut National Polytechnique de Lorraine.
- Zohoun, S., Agoua, E., Degan, G. and Perré, P. (2003) ‘An experimental correction proposed for an accurate determination of mass diffusivity of wood in steady regime’, *Heat and Mass Transfer*, 39, pp. 147–155. doi: 10.1007/s00231-002-0324-9.

Titre : Étude multi-échelle des transferts couplés de liquide et d'oxygène à travers la barrique en chêne et les douelles.

Mots clés : milieu poreux, diffusion massique, modélisation numérique, mesures de champs spatiaux, imagerie à rayons X, corrélation d'images, anatomie du chêne, barriques, vins et spiritueux.

Résumé : L'élevage des vins et spiritueux en barrique en chêne modifie leurs qualités organoleptiques par deux phénomènes principaux. Le bois libère des composés volatiles et non volatiles qui enrichissent la boisson, et les propriétés du bois permettent une légère oxydation tout au long du vieillissement. Dans ce dernier cas, les modes de transfert d'oxygène ainsi que les facteurs limitants sont aujourd'hui peu connus malgré leurs importances dans la qualité du produit final. Cette thèse vise à mieux comprendre la dynamique des transferts d'oxygène dans le chêne, et ce, en présence du front d'imbibition du liquide dû au contact entre le contenu et la surface interne de la barrique. À cette fin, plusieurs montages expérimentaux originaux ont été développés.

Dans un premier temps, à l'échelle macroscopique, 4 barriques instrumentées dans un chai ont permis d'étudier ces transferts en conditions réelles. Il se produit une perte de liquide au cours de l'élevage du vin, ce qui génère une dépression interne. Ainsi, à la diffusion d'oxygène à travers la barrique, s'ajoute un phénomène de percolation de l'air vers l'intérieur de la barrique à partir d'un certain seuil de dépression. Ce seuil de percolation peut être atteint lors de variations des conditions en humidité relative et en température du chai, ce qui est expliqué par le changement dimensionnel de la barrique. On constate des apports d'oxygène entre 10 et 100 µg/L par événement de percolation. Ces apports ne sont pas négligeables par rapport à

la quantité d'oxygène que le vin reçoit durant son élevage.

Dans un second temps, à l'échelle microscopique, chaque mécanisme est traité de façon découpée : diffusion d'oxygène d'une part et suivi du front d'imbibition d'autre part. La diffusion d'oxygène est étudiée pour le chêne sessile (*Quercus petraea* (Matt.) Liebl.) et le chêne pédonculé (*Quercus robur* L.) de largeurs de cerne différentes grâce à un dispositif expérimental innovant. Un modèle numérique fondé sur la méthode des volumes finis est employé pour identifier le coefficient de diffusion. On constate une bonne représentation de la diffusion via la simulation. Ensuite, le suivi du front d'imbibition est réalisé par un système d'imagerie à rayons X sur des échantillons de merrains en contact avec de l'eau et de l'éthanol. Un algorithme de corrélation d'image non supervisé est développé pour suivre l'avancée du front de liquide, et ce sur plusieurs mois.

Enfin, l'étude des transferts simultanés est réalisée en combinant les deux dernières expériences. On observe alors une forte diminution de la diffusion de l'oxygène avec l'avancée du front d'imbibition dans le bois. Ces résultats nous permettent de mieux appréhender la complexité de la dynamique des transferts d'oxygène lors du vieillissement des vins et spiritueux en barrique en chêne.

Title: Multiscale study of coupled liquid and oxygen transfers through oak barrels and staves.

Key words: porous media, mass diffusion, numerical modeling, spatial field measurement, X-ray imaging, digital image correlation, oak anatomy, barrels, wines and spirits.

Abstract: The aging of wines and spirits in oak barrels modifies their organoleptic qualities by two main phenomena. The wood releases volatile and non-volatile compounds that enrich the beverage, and secondly, the wood properties allow a slight oxidation throughout the aging process. In the latter case, the modes of oxygen transfer as well as the limiting factors are little known today, although they are of great importance in the quality of the final product. This thesis aims to provide a better understanding of the dynamics of oxygen transfer in oak, in the presence of the liquid impregnation front due to the contact between the liquid and the internal surface of the barrel. To this end, several original experimental set-ups have been developed.

Initially, at the barrel scale, 4 instrumented barrels were placed in a cellar to study the transfers in real conditions. The loss of liquid during aging generates an internal underpressure. Thus, in addition to the diffusion of oxygen through the wood thickness, there is a phenomenon of air percolation towards the inside of the barrel from a certain threshold of the pressure gap. This percolation threshold can be reached during variations in relative humidity and temperature conditions in the cellar, which provoke dimensional changes of the barrel. Oxygen inputs between 10 and 100 µg/L per percolation event are

observed. These contributions are not negligible compared to the quantity of oxygen that the wine receives during its aging. Secondly, at the stave scale, each mechanism is treated in a decoupled way: diffusion of oxygen on the one hand and monitoring of the imbibition front on the other. Oxygen diffusion is studied for sessile oak (*Quercus petraea* (Matt.) Liebl.) and pedunculate oak (*Quercus robur* L.) with various ring widths using an innovative experimental device. A numerical model based on the finite volume method is used to identify the diffusion coefficient. A good representation of the diffusion via simulation is observed. Next, the imbibition front is monitored by an X-ray imaging system on stave samples in contact with water and ethanol. An unsupervised image correlation algorithm is developed to monitor the progress of the liquid front over several months.

Finally, the study of simultaneous transfers is carried out by combining the last two experiments. A strong decrease in oxygen diffusion is then observed with the advance of the imbibition front in the stave thickness.

These results allowed us to better apprehend the complexity of the dynamics of oxygen transfer during the aging of wines and spirits in oak barrels.