
Université de Bourgogne

Ecole Doctorale Environnements – Santé – STIC

THESE DE DOCTORAT

Discipline : Sciences des Aliments

Présentée et soutenue publiquement le 13 décembre 2010 à Dijon

Etude de l'adsorption et de la diffusion, en phase gazeuse, de petites molécules actives du vin dans le liège.

par

Sonia Lequin

Jury :

Martine Mietton-Peuchot	ISVV, Université de Bordeaux 2	Rapporteur
Patrick Perré	UMR LERMAB, AgroParisTech-ENGREF	Rapporteur
Stéphane Désobry	ENSAIA, INPL, Nancy	Examineur
Gilles Bertrand	LICB, Université de Bourgogne	Examineur
David Chassagne	IUVV, Université de Bourgogne	Directeur de thèse
Jean-Pierre Bellat	LICB, Université de Bourgogne	Co-Directeur de thèse
Jean-Philippe Gervais	BIVB, Beaune	Membre invité

Au cours de la conservation du vin en bouteille, des réactions d'oxydation ont lieu et peuvent conduire à des défauts organoleptiques. Les principaux facteurs impliqués dans ces phénomènes d'oxydation sont l'oxygène et les propriétés barrière de l'obturateur. Malgré de récents travaux, ces dix dernières années, sur la quantification des transferts d'oxygène durant le procédé d'élaboration du vin et lors de sa conservation, peu d'études se rapportent aux interactions entre les molécules diffusantes et les matériaux d'obturation. Le matériau étudié dans ce travail est le liège brut, n'ayant subi aucun traitement de lavage ni de surface.

Ce manuscrit de thèse aborde le transfert de quelques molécules actives du vin dans le liège, en considérant des transferts en phase gazeuse. Les molécules retenues sont : l'eau, l'éthanol, le dioxyde de soufre et l'oxygène. La thermodynamique d'adsorption de corps purs et de mélanges a principalement été étudiée en réalisant des isothermes d'adsorption en phase gazeuse et des mesures des enthalpies d'adsorption.

Tout d'abord, nous avons montré que les mécanismes d'adsorption des corps purs diffèrent selon l'adsorbat. La vapeur d'eau se trouve uniquement physisorbée alors que le dioxyde de soufre et l'éthanol présentent un processus de physisorption et de chimisorption. En outre, des phénomènes de gonflement du liège sont très fortement suspectés dans le cas de l'eau et de l'éthanol.

Puis, l'étude de l'adsorption du mélange eau et dioxyde de soufre a montré très clairement que le processus d'adsorption est déplacé en faveur de l'eau. Les quantités faibles de dioxyde de soufre adsorbées ne peuvent alors pas expliquer les pertes de dioxyde de soufre observées lors de la conservation des vins en bouteille.

Enfin, l'étude du transfert d'oxygène au travers du liège a été réalisée grâce à une technique manométrique développée au laboratoire associant une approche expérimentale et la modélisation. Pour la première fois un coefficient de diffusion de l'oxygène dans le liège a été déterminé en tenant compte de la variabilité du matériau.

Mots clés : Liège brut, adsorption, coadsorption, diffusion, eau, éthanol, dioxyde de soufre, oxygène, oxydation

During wine ageing, oxidation reactions occur and can lead to wine sensory defaults. The main factors involved in this phenomenon are oxygen and gas barrier properties of stoppers. During the last ten years, some studies investigated oxygen transfer during winemaking and wine storage. However, only few of them deal with the interactions between molecules and sealing materials. The material studied in this work is raw cork, without any treatment, neither washed nor surface treated (with paraffin or silicone). This Phd work focuses on mass transfer of some wine active molecules, in gas phase, through the cork. The selected molecules are water, ethanol, sulphur dioxide and oxygen. An adsorption thermodynamic study is performed on single compounds and on binary mixture, by means of thermogravimetric and differential calorimetry analysis. Three main results emerge from this study.

First we show that the adsorption mechanism of single compounds varies according to the adsorbate. Water molecules are physisorbed whereas ethanol and sulphur dioxide are both physisorbed and chemisorbed. Moreover, a swelling phenomenon is highly suspected for water and ethanol.

Then, adsorption of binary mixture of water and sulphur dioxide reveals that the equilibrium is shift in favour of water. Therefore, the small quantity of sulphur dioxide adsorbed cannot explain its concentration decrease during wine storage.

Finally, a detailed study of oxygen transfer through cork, carried out by a manometric method developed in our laboratory, combines experimental and modeling approaches. For the first time, a diffusion coefficient of oxygen through cork is given by taking into account the cork material heterogeneity.

Key Words: Raw cork, adsorption, coadsorption, diffusion, water, ethanol, sulfur dioxide, oxygen, oxidation.

Remerciements

Ce mémoire n'aurait pas vu le jour sans la collaboration et le soutien de nombreuses personnes. Je tiens toutes à les remercier du fond du cœur.

Je remercie tout d'abord M. Philippe Cayot pour m'avoir acceptée au sein de l'équipe de recherche EMMA depuis maintenant 5 ans.

Je tiens également à remercier M. Gilles Bertrand pour m'avoir permis d'intégrer le Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne et de me faire l'honneur d'examiner mon travail de thèse.

Je voudrais maintenant exprimer ma profonde gratitude et mon profond respect à M. David Chassagne pour avoir dirigé mes travaux avec intérêt. Merci beaucoup pour votre patience, votre disponibilité et pour toute l'expérience et les compétences que vous m'avez transmises toujours avec gentillesse et bonne humeur, durant ces trois années. Merci également pour votre écoute dans des moments plus difficiles. J'ai pris grand plaisir à travailler avec vous et je suis heureuse que cela continue !

J'adresse ma profonde reconnaissance et mon profond respect à M. Jean-Pierre Bellat pour m'avoir acceptée au sein de l'équipe Adsorption sur Solide poreux, ASP, et encadrée tout au long de mon travail. Un grand merci pour la confiance que tu m'as accordée et pour toutes les connaissances scientifiques, pédagogiques et pour la rigueur que tu m'as apportées. J'ai appris énormément à tes côtés. Je ne te remercierais jamais assez pour ta grande disponibilité, ta patience et ta gentillesse.

Je voudrais témoigner tous mes remerciements à M. Christian Paulin pour toutes les compétences que tu m'as transmises. Ce fut un grand plaisir de travailler à tes côtés.

J'exprime mes sincères remerciements à M. Thomas Karbowiak qui a toujours fait preuve d'une grande disponibilité et qui m'a toujours aidé lorsque j'en avais besoin. Merci pour ton implication dans mon travail et pour toutes tes remarques toujours pertinentes qui m'ont permis d'avancer. Merci aussi pour tes qualités humaines.

Je tiens à remercier toute l'équipe ASP pour tous les bons moments passés avec eux. Merci à M. Guy Weber pour son aide, ses conseils et les discussions scientifiques et amicales que nous avons eues. Merci à M. Jean-Marc Simon pour toute la patience et les connaissances qu'il m'a apporté sur la modélisation. Merci d'avoir pris autant de temps pour m'aider dans la rédaction de ma publication mais aussi de m'avoir accordé du temps quand j'avais besoin de te parler de mes inquiétudes.

Merci à M. Igor Bezverkhyy pour son accueil chaleureux, sa gentillesse et pour tous ses conseils.

Merci encore à tous pour toute la gentillesse que vous m'avez témoigné.

Remerciements

Que les professeurs Martine Mietton-Peuchot et Patrick Perré sachent l'honneur qu'ils me font de rapporter mon travail de thèse.

Je remercie également le professeur Stéphane Desobry qui me fait l'honneur d'examiner mon travail de thèse et à M. Jean-Philippe Gervais pour sa participation à mon jury de thèse.

De même je remercie les membres de mon comité de suivi de thèse qui ont suivi le déroulement de cette recherche : M. Samuel Lubbers, M. Frédéric Debeaufort, M. Jean-Baptiste Alinc, Mme Christine Monamy, M. Laurent Brachais et Mme Andrée Voilley à qui j'adresse mes sincères amitiés car elle m'a fait découvrir le monde de la recherche et m'a toujours soutenue et encouragée dans cette voie. Merci Andrée pour tout votre soutien.

Je souhaite remercier toutes les personnes de l'équipe EMMA qui m'ont aussi permis d'être là aujourd'hui et qui m'ont toujours bien intégrée dans leur équipe de recherche. Je suis heureuse de continuer parmi vous.

Je remercie de même toutes les personnes de l'IUVV que je vais maintenant pouvoir mieux côtoyer. Merci pour l'accueil et l'aide que vous m'avez déjà apporté dans la prise de fonction de mon nouveau poste.

Merci à tous les collègues, amis et stagiaires qui ont partagé ces années avec moi, pour leur amitié et leur soutien. Merci à Jonathan Skrzypski, Anthony Ballandras, Daniela Barrera Garcia, Rémi Pradelles, Aurélie Gaudin, Jessica Drinkine-Magneux, Laurence Noret, Vanessa David, Lémia Boutegrabet, Virginie Serpaggi, Hanane Bahaj, Aurélien Percheron, Fabien Rechou, Céline Borkowski, Maryse Bonnin-Jusserand, Charlie Crestot, Madeline Roucher-Sarrazin, Maria Souladaki, Wong, Magalie Maitre, Romain Gâteau, Aurélien Perron, Caroline Maupoix, Vanessa Bellat, Christophe Harder, Brice De Fonseca, Harold Evin. Merci à tous ceux que j'aurais pu oublier !

Ce travail de thèse a été possible grâce au support financier apporté par le Bureau Interprofessionnel des Vins de Bourgogne et le Conseil régional de Bourgogne. Je suis très reconnaissante pour la confiance qu'ils m'ont accordée.

Remerciements

Je voudrais dédier cette thèse à toutes les personnes qui me sont très chères.

Un grand merci à ma famille et mes amis qui m'ont beaucoup soutenue et encouragée durant ces 3 années.

Table des matières

Introduction	1
Introduction	1
PREMIERE PARTIE. SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	4
I.1. Le vin	5
I.2. L'oxygène dans le vin	6
I.3. L'obturation	10
I.5. Le liège utilisé comme obturateur	15
I.5.1. Procédé de fabrication des bouchons de liège	15
I.5.2. Anatomie du liège	17
I.5.3. Composition chimique du liège	20
I.6. Propriétés physico-chimiques du liège	25
I.7. Le transfert de gaz dans les matériaux solides	28
I.7.1. Adsorption à l'interface solide/gaz	29
1.7.1.1. Définition de l'adsorption.....	29
1.7.1.2. Thermodynamique d'adsorption d'un seul constituant	30
I.7.2. L'adsorption à l'interface liège/gaz	38
I.7.3. Mécanisme de diffusion d'un gaz dans un solide dense et poreux	39
I.7.4. La diffusion de gaz dans le liège	43
DEUXIEME PARTIE. MATERIELS ET METHODES	48
II.1. Le matériau liège	49
II.2. Les produits chimiques	50
II.3. Les molécules adsorbables	50
II.4 Techniques expérimentales	52
II.4.1. Extraction des principaux constituants : Extractibles, subérine et lignine.....	52
II.4.2. Manométrie d'adsorption d'azote	52
II.4.3. Microscopie électronique à balayage	53
II.4.4. Thermodésorption.....	53
II.4.5. Thermogravimétrie d'adsorption/désorption en phase gazeuse	54
II.4.6. Calorimétrie différentielle d'adsorption	56
II.4.7. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	60
II.4.8. Résonnance magnétique nucléaire (RMN).....	60
TROISIEME PARTIE. RESULTATS ET DISCUSSION	62
Chapitre 1. Caractérisation physico-chimique du liège brut	62

III.1.1. Analyse chimique	63
III.1.1.1. Analyse élémentaire.....	63
III.1.1.3. Analyse de la teneur des principaux constituants : extractibles, subérine et lignine	65
III.1.2. Analyse morphologique	65
III.1.2.1. Observations microscopiques	65
III.1.2.2. Mesure de la surface spécifique.....	67
III.1.3. Analyse thermique	67
TROISIEME PARTIE. RESULTATS ET DISCUSSION	69
Chapitre 2. Equilibres d'adsorption des corps purs	69
III.2.1. Adsorption equilibria of water vapor on cork	72
III.2.1.1. Introduction.....	72
III.2.1.2. Experimental methods	74
III.2.1.3. Results and discussion	77
III.2.2.1. Introduction.....	90
III.2.2.2. Materials and methods	92
III.2.2.3. Results and Discussion	93
III.2.2.4. Conclusion	103
III.2.3. Sorption equilibria of ethanol on cork	104
III.2.3.1. Introduction.....	104
III.2.3.2. Experimental	105
III.2.3.3. Results and discussion.....	106
III.2.3.4. Conclusion	115
TROISIEME PARTIE. RESULTATS ET DISCUSSION	116
Chapitre 3. Sélectivité d'adsorption	116
III.3.2. Introduction.....	118
III.3.3. Experimental	119
III.3.4. Results and discussion.....	120
III.3.5. Conclusion	127
TROISIEME PARTIE. RESULTATS ET DISCUSSION	128
Chapitre 4. Transfert de l'oxygène au travers du liège	128
III.4.1. Toward a Simple Manometric Technique for Measuring Diffusion Coefficient of Oxygen in Cork	130
III.4.2. Introduction.....	131
III.4.3. Experimental	133

III.4.4. Results	140
III.4.5. Discussion	143
III.4.6. Conclusion	147
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	148
Index des Figures	151
Index des Tableaux	156
Références	157
Burroughs, L.F., Sparks, A. H. (1973). Sulphite-binding power of wines and ciders. II. Theoretical consideration and calculation of sulphite-binding equilibria. <i>Journal of the Science of Food and Agriculture</i> , 24: 199-206.....	159

Introduction

L'opération de mise en bouteille du vin et la qualité de l'obturateur constituent des éléments clés dans le passage de l'oxygène de l'air dans la bouteille puis sa dissolution dans le vin. L'oxygène est alors promoteur de réactions d'oxydation pouvant engendrer des modifications dans la qualité du vin, notamment sur le plan sensoriel : défauts organoleptiques (off flavours, modification de la couleur). Ce phénomène d'oxydation, quand il est observé prématurément et de façon aléatoire pour des vins de garde, représente un problème majeur pour les professionnels de la filière viti-vinicole avec un enjeu économique important. Ces apports en oxygène peuvent être importants, avant la mise en bouteille, mais également après par l'intermédiaire du bouchon. Sa structure cellulaire, sa composition chimique ainsi que sa facilité de compression font que le liège possède des propriétés barrières aux liquides et aux gaz très performantes. C'est pourquoi le liège naturel est un matériau très utilisé dans le bouchage des vins. L'obturation est d'ailleurs la principale utilisation de ce matériau. Malgré l'apparition de nouveaux types d'obturateurs (bouchons en polymère, capsules métalliques...), l'obturateur en liège naturel reste encore privilégié pour le bouchage des vins de garde. Les premiers travaux relatifs aux interactions entre le liège et le vin concernaient la migration, du liège vers le vin, des molécules responsables du « goût de bouchon », (Buser *et al.*, 1982). Par la suite, plusieurs travaux se sont étendus à la quantification des apports d'oxygène au vin durant sa conservation selon le type d'obturateur choisi (Lopes *et al.*, 2005; Lopes *et al.*, 2007) dont la plupart des éléments ont été récemment, synthétisés dans une revue (Karbowski *et al.*, 2010). Les approches méthodologiques mises en œuvre pour étudier les apports en oxygène par le bouchon étaient cependant des approches très globales, en faisant abstraction des propriétés physico-chimiques du matériau. De plus, une très grande variabilité des données est observée (Karbowski *et al.*, 2010).

Il apparaît donc essentiel de mieux caractériser le matériau et de mieux comprendre quelles peuvent être les interactions possibles avec les molécules du vin, pour pouvoir déterminer l'implication de l'obturateur dans l'oxydation prématurée des vins. De plus les bouteilles de vin peuvent être conservées en position verticale, où dans ce cas, le bouchon est en contact avec les molécules gazeuses se trouvant dans l'espace de tête entre le vin et le bouchon. Elles peuvent être conservées en position horizontale où dans ce cas un contact direct du vin s'établit avec l'obturateur. Il est donc important de tenir compte de ces deux phénomènes en s'intéressant dans un premier temps à la phase gazeuse pour ensuite appréhender la phase liquide.

De ce fait, l'objectif de ce travail de thèse est d'apporter de nouvelles connaissances sur les mécanismes d'adsorption et de diffusion, en phase gazeuse, des molécules actives du vin dans le liège. Le choix des molécules s'est donc porté sur le dioxyde de soufre et l'oxygène pour leur rôle prépondérant dans l'oxydation des vins mais également sur l'eau et l'éthanol qui, étant les molécules majoritaires du vin, peuvent influencer les propriétés d'adsorption et de diffusion du liège. L'étude a porté sur le liège brut non traité afin d'établir une bonne connaissance des propriétés physico-chimique du matériau brut pour ensuite évaluer les effets du lavage et du traitement de surface et éventuellement les optimiser.

Une autre problématique importante dans le phénomène d'oxydation est la diminution anormale de la concentration en dioxyde de soufre, antioxydant exogène, observée après quatre mois de conservation (Brajkovich *et al.*, 2005). Cette diminution, qui entraîne une protection amoindrie du vin, n'est pas expliquée à ce jour. L'adsorption du SO₂ sur le liège est – elle responsable ? Est-ce le transfert du SO₂ au travers du liège vers l'extérieur ? Le transfert d'oxygène de l'extérieur vers le vin joue-t-il un rôle ?

Cette étude requière des compétences en œnologie, en chimie du vin et des connaissances des matériaux biologiques. Elle nécessite également des compétences en adsorption, caractérisation des solides, réactivité et diffusion. C'est pourquoi ce travail est le fruit de la collaboration de deux équipes de recherche : EA 581 EMMA (Eau-Molécules actives-Macromolécules-Activité) avec D. Chassagne, qui est spécialisée, entre autre, dans l'étude du transfert de molécules dans les matériaux alimentaires et l'équipe ASP (Adsorption sur Solides Poreux) dirigée par J.-P. Bellat et qui est spécialisée dans l'étude des interactions solide-gaz et plus particulièrement dans l'adsorption physique ou chimique des gaz sur les solides nanostructurés.

La première partie de ce travail présente les données bibliographiques relatives au phénomène d'oxydation présent dans les vins, à la description du matériau liège et aux mécanismes d'adsorption et de diffusion. Il s'agira de présenter l'état actuel des connaissances sur le système liège-vin en se focalisant sur la phase gazeuse.

La deuxième partie s'attachera à décrire les matériels et les méthodes mis en œuvre lors de ce travail pour étudier l'adsorption des molécules et la diffusion de l'oxygène en phase gazeuse.

La troisième partie présentera les résultats obtenus et les discussions associées. Elle sera divisée en quatre chapitres.

Tout d'abord un premier chapitre sera dédié à présenter les propriétés physiques et chimiques du liège brut de l'étude.

Le deuxième chapitre traitera de l'adsorption des corps purs sur le liège, le troisième chapitre de l'adsorption du mélange binaire eau-dioxyde de soufre et enfin le dernier chapitre sera consacré à la diffusion de l'oxygène au travers du liège. Ces trois derniers chapitres seront présentés sous la forme de publications acceptées ou soumises dans des journaux scientifiques. Au début de chaque chapitre, un résumé en français permettra de restituer le contexte et les objectifs ainsi que les principales conclusions déduites de l'étude.

PREMIERE PARTIE. SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Ce chapitre s'ouvre avec la définition des composantes de l'étude : le vin et le liège avec une attention particulière pour l'oxygène et les réactions d'oxydation qu'il peut engendrer. Ensuite nous présenterons les généralités sur la théorie des transferts de matières avec les aspects cinétiques et thermodynamiques d'intérêt pour les systèmes gaz-solides. Pour clore ce chapitre, l'adsorption et la diffusion de molécules gazeuses aux travers du liège connues à ce jour sont présentées.

I.1. Le vin

En Europe, le vin est défini légalement comme étant le produit obtenu exclusivement par la fermentation alcoolique, totale ou partielle, de raisins frais, foulés ou non, ou de moûts de raisins (Règlement (ce) n°1493/1499, 1999). Les titres alcoométriques, les zones viticoles, les pratiques et traitements œnologiques autorisés ainsi que leurs limites (teneur en dioxyde de soufre, teneur en acidité volatile, teneur en sucre...) sont détaillés dans ce règlement.

Nous nous intéresserons ici aux vins blancs. Les vins blancs proviennent seulement du jus de raisin appelé moût. Sa vinification comprend les étapes d'égrappage, de foulage, de pressurage, de sulfitage, de débourbage et de fermentation (principalement la fermentation alcoolique qui fait intervenir des levures qui vont métaboliser les sucres réducteurs en éthanol et en dioxyde de carbone). Les étapes suivantes sont l'élevage en cuve, la stabilisation et la mise en bouteille.

Le vin est une solution complexe qui réunit un très grand nombre de composés issus de classes chimiques différentes (alcool, acide, ester, cétone, aldéhyde, amine, hydrocarbure...). Ses principaux constituants sont répertoriés dans le tableau I.1.

Tableau I.1 : Les principaux constituants du vin, d'après (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2004)

Type de constituants	Proportion (% en masse/volume)
Eau	75-90
Ethanol	8,5-17
Glycérol	0,5-1,2
Composés volatils	0,16-0,52
Acides organiques	0,082-0,36
Polyphénols	0,04-0,4
Polysaccharides	0,05-0,15
Dioxyde de carbone	0,02-0,07

Bien qu'étant en petite quantité, les polyphénols vont participer au goût et à la couleur du vin mais surtout vont avoir une grande réactivité vis-à-vis de l'oxygène donc un rôle antioxydant. Le pH du vin est compris entre 2,8 et 3,6.

I.2. L'oxygène dans le vin

Le dioxygène, O₂, couramment appelé oxygène est une molécule diatomique représentant 20,9 % de l'air sec pour une température de 20 °C et une pression de 1013 hPa. Sa pression partielle est alors de 212 hPa. La pression partielle de l'oxygène à l'équilibre dans l'eau ou dans le vin saturé d'air est de 188 hPa, à 20 °C à la pression normale. Pour accéder à la concentration en oxygène dissous dans le vin il faut connaître la constante d'équilibre de solubilité qui dépend de la température et de la nature de la phase liquide. Celle-ci est donnée par la loi de Henry qui énonce que la concentration du gaz dissous dans un liquide est proportionnelle à la pression partielle de ce gaz dans l'atmosphère qui le surmonte. La loi de Henry pour l'équilibre de dissolution de l'oxygène dans une solution aqueuse est donnée par :

$$\text{O}_2 (\text{g}) \leftrightarrow \text{O}_2 (\text{dissous})$$

$$\frac{[\text{O}_2]_{\text{dissous}}}{C^\circ} = K_H \frac{p_{\text{O}_2}}{p^\circ}$$

Equation I.1

p_{O_2} étant la pression partielle de l'oxygène, K_H la constante de Henry pour l'oxygène qui dépend de la température, $[\text{O}_2]_{\text{dissous}}$ la concentration de l'oxygène en solution à l'équilibre, C° la concentration de référence ($C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$) et p° la pression de référence ($p^\circ = 101325 \text{ Pa}$). La concentration en oxygène diminue avec la température et est plus élevée dans l'éthanol que dans l'eau. La solubilité maximale de l'oxygène dans le vin est de 8 mg.L^{-1} à température ambiante et à pression atmosphérique (Singleton, 1987).

Concernant la stabilité de l'oxygène, celui-ci est relativement stable et peu réactif dans son état fondamental, l'oxygène triplet $^3\text{O}_2$. En revanche sa conversion réalisée, chimiquement, thermiquement ou par l'action de la lumière, conduit à une forme excitée d'état singulet, $^1\text{O}_2$ extrêmement réactive. Ainsi elle peut facilement déclencher des processus d'oxydation. Deux types d'oxydation existent lors de l'élaboration du vin : une oxydation enzymatique, surtout en moût, et une oxydation chimique au niveau du vin fini. Nous décrivons uniquement cette dernière. Lors de la conservation du vin en bouteille les processus oxydatifs survenant mettent en jeu l'oxygène singulet. A ce jour ces processus oxydatifs ne sont pas encore complètement établis mais un schéma général de l'oxydation chimique (Figure I.1) a été synthétisé récemment par Karbowiak *et al*, (2010).

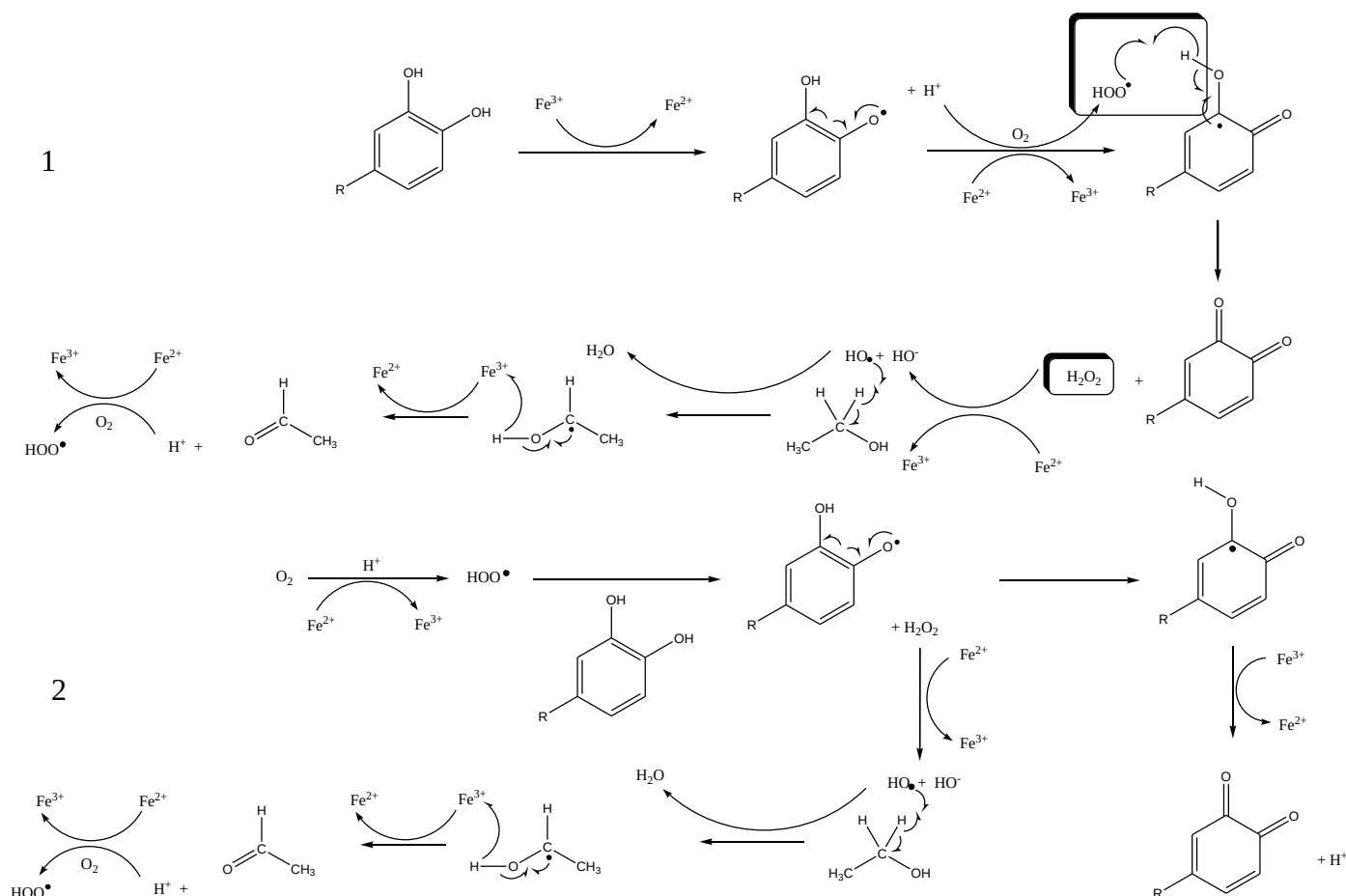


Figure I.1 : Schéma général de l'oxydation des composés phénoliques, impliquant la réduction de l'oxygène et l'oxydation de l'éthanol (Karbowski *et al.*, 2010).

La première série de réactions est basée sur l'hypothèse d'un rôle direct du couple redox fer, tandis que la seconde se fonde sur l'hypothèse d'un mécanisme en deux étapes avec tout d'abord la formation d'une espèce réactive d'oxygène, catalysée par le fer, et dans un second temps l'oxydation des phénols.

En milieu vin, l'oxygène est transformé en anion superoxyde (O_2^-) en présence de catalyseurs comme le fer (du Toit *et al.*, 2006; Waterhouse *et al.*, 2006) ou le cuivre. Cet anion peut être facilement protoné sous la forme de peroxyde d'hydrogène à pH acide comme c'est le cas dans le vin. Toujours en présence d'ions métalliques (Fe^{3+}/Fe^{2+} ou Cu^{2+}/Cu), les réactions de Fenton ou d'Haber-Weiss (Figure I.2) peuvent générer un radical hydroxyle.

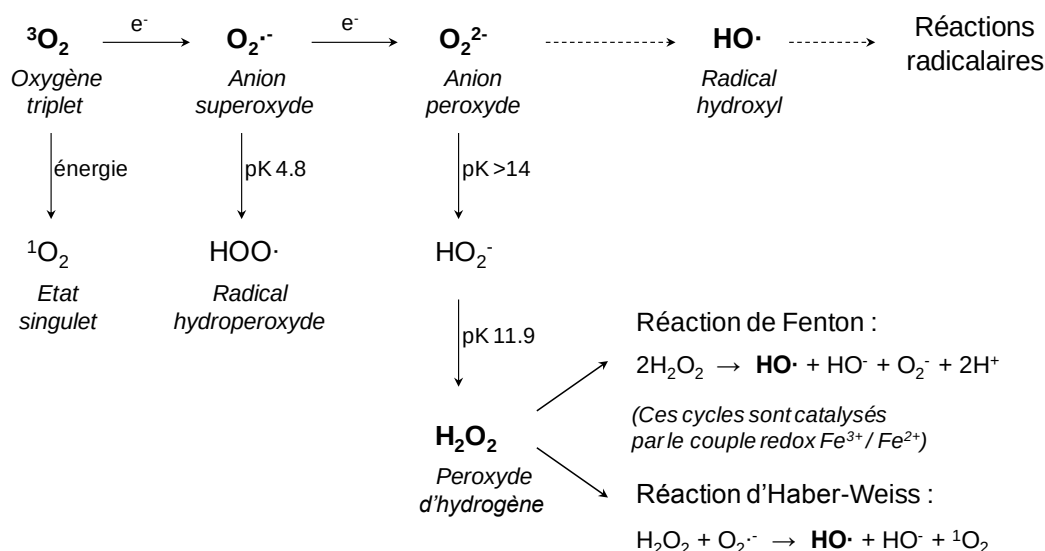


Figure I.2 : Réductions successives de l'oxygène triplet en espèces réactives de l'oxygène dont le radical hydroxyle par les réactions de Fenton et Haber-Weiss (Karbowski *et al.*, 2010).

Ce radical est une espèce extrêmement réactive de l'oxygène formé à partir d'un précurseur faiblement réactif (Khan *et al.*, 1994; Danilewicz, 2003; Edreva, 2005; Waterhouse *et al.*, 2006). Il peut alors être engagé dans différentes voies de processus radicalaires d'oxydation au travers de réactions en chaîne avec différents substrats organiques (radicaux lipidiques, polyphénols) conduisant alors à de sévères dommages oxydatifs (Lee *et al.*, 2004; Vanderhaegen *et al.*, 2006). Les derniers travaux de Lopes *et al.*, (2009) montrent que le transfert d'oxygène durant la conservation d'un Sauvignon blanc associé à l'oxygène introduit dans l'espace de tête à l'embouteillage modifie de façon significative les propriétés organoleptiques du vin.

Il apparaît donc essentiel de maîtriser les apports d'oxygène tout au long de la vinification à la conservation en bouteille. Durant la vinification la technique de micro-oxygénation peut être utilisée pour apporter des petites quantités d'oxygène désirées mais cette application reste difficile et incertaine. Des travaux s'attachent actuellement à comprendre le transfert d'oxygène dans le vin par cette technique (Devatine *et al.*, 2007 ; Devatine *et al.*, 2009 ; Adoua *et al.*, 2010).

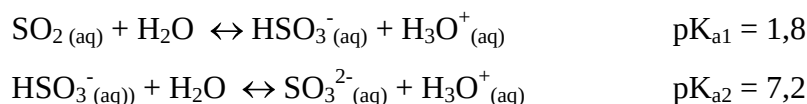
Les opérations post-fermentaires tels que le soutirage, le transport, le collage, la centrifugation, la filtration et la stabilisation tartrique sont des sources d'apports ponctuels d'oxygène. Les quantités d'oxygène dissous dans le vin lors d'une vinification ont été évaluées (Vidal *et al.*, 2001; 2003; 2004; Valade *et al.*, 2007) et montrent un apport d'oxygène à chaque opération unitaire, pouvant aller de 0,1 à 6,6 mg.L⁻¹, avec une moyenne

plutôt centrée aux environ de 3 à 5 mg.L⁻¹. La solubilité maximale de l'oxygène dans un vin étant de 8 mg.L⁻¹, la majeure partie de l'oxygène dissous dans le vin provient de ces opérations unitaires.

Pour limiter ces apports en oxygène, il est nécessaire d'améliorer les procédés techniques. Par exemple il est essentiel d'utiliser un gaz neutre comme l'azote pour remplacer l'air aux moments les plus critiques (début et fin de pompage, inertage des cuves). L'inertage à l'azote de l'ensemble du circuit d'embouteillage est aussi primordial.

Malgré toutes ces précautions, des quantités d'oxygène peuvent se dissoudre dans le vin (également lors de la conservation par l'intermédiaire du bouchon). C'est pourquoi, avant bouchage, des antioxydants exogènes, le plus utilisé étant le dioxyde de soufre, sont ajoutés.

En solution aqueuse, le SO₂ est un diacide faible qui se dissocie selon les deux équilibres acido-basiques suivants :



En solution aqueuse, selon le pH du milieu, l'espèce prédominante sera soit le dioxyde de soufre SO₂, l'ion hydrogénosulfite HSO₃⁻ ou l'ion sulfite SO₃²⁻ (Figure I.3).

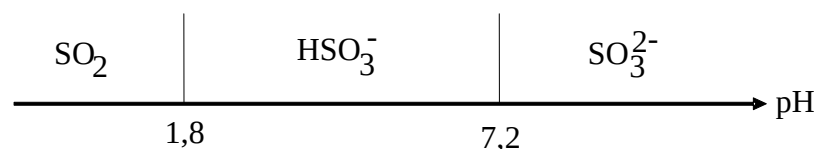


Figure I.3 : Diagramme de prédominance simplifié du dioxyde de soufre dans l'eau.

Le vin ayant un pH compris entre 2,8 et 3,6 la forme prédominante du SO₂ est l'ion hydrogénosulfite HSO₃⁻. Sur la quantité totale de SO₂ ajouté dont la teneur maximale autorisée est de 200 mg.L⁻¹ pour les vins blancs (règlement (CE) No 606/2009), une partie (environ les 2/3) se combine chimiquement (le SO₂ combiné) avec des aldéhydes, des cétones et certains sucres du vin, le rendant donc inefficace pour protéger le vin. L'autre partie (environ 1/3) reste libre (le SO₂ libre) dont une fraction est active. C'est donc cette teneur en SO₂ actif dont il faut tenir compte pour la protection du vin. Un vin sera bien protégé si la concentration en SO₂ actif est supérieure à 0,6 mg.L⁻¹ soit une concentration en SO₂ libre minimale de 15 mg.L⁻¹. De plus une fraction du SO₂ combiné est instable, c'est-à-dire que le

SO₂ peut se redissocier (Burroughs et Sparks, 1973), ce qui est intéressant pour remplacer le SO₂ libre qui aura réagit avec les oxydants tel que l'oxygène.

Les ions HSO_3^- libres vont pouvoir agir à différents niveaux pour limiter l'oxydation. Ils peuvent neutraliser le peroxyde d'hydrogène pour le réduire en eau (Maujean, 2001), empêchant la formation de quinone et bloquant ainsi la réaction en chaîne conduisant à la formation d'éthanal (Figure I.1); l'éthanal présentant une note d'oxydation « pomme trop mûre ». Ils peuvent se fixer directement sur l'éthanal pour obtenir de l'acide aldéhydo-sulfureux qui ne présente pas d'arôme d'oxydation ou encore agir sur les tannins oxydés.

Néanmoins il a été montré (Brajkovich *et al.*, 2005) qu'une trop grande diminution de la quantité de SO₂ total et de SO₂ libre se produisait après quatre mois de conservation du vin en bouteille. L'origine de cette diminution, qui n'est donc pas expliquée par une simple consommation par l'oxygène, n'est pas encore connue. Est-ce qu'une adsorption en surface du liège ou une diffusion au travers de celui-ci peut expliquer ce phénomène ?

I.3. L'obturation

L'obturation est le terme employé pour le bouchage d'une bouteille de vin. C'est la dernière étape dans l'élaboration du vin, avant la conservation en cave. Durant le vieillissement en bouteille, le bouchon va contribuer aux échanges gazeux existant entre le vin et son environnement. C'est pourquoi le choix de l'obturateur selon ses propriétés barrières est déterminant. Le liège naturel a longtemps été le seul matériau utilisé pour l'obturation des bouteilles de vin. Cependant la contamination du vin par les trichloroanisoles (Buser *et al.*, 1982), principales molécules responsables du goût de bouchon, a amené à développer d'autres types d'obturateurs. Actuellement les producteurs tendent à remplacer le bouchon de liège naturel (Figure I.4) par des bouchons synthétiques pour les vins de courte conservation. Parmi les bouchons synthétiques il y a les extrudés ou co-extrudés et les injectés (Figure I.4). Le procédé de co-extrusion comporte deux étapes (pour les extrudés il n'y a pas la deuxième étape) simultanées (Lauer *et al.*, 2000; Yaniger, 2004). La première étape consiste à former un cylindre de mousse de polymères qui constituera le cœur du bouchon. De nombreux polymères peuvent être utilisés : des polyéthylènes, polypropylènes, polyuréthanes, élastomères thermoplastiques, polyesters... La structure de cette mousse est homogène et peut se contrôler au microscope. La seconde étape a pour objet d'ajouter une enveloppe extérieure qui adhère thermiquement au cœur et le protège. Elle peut être composée de thermoplastiques (polyesters, polyuréthane, oléfine...). Des additifs tels que des agents durcisseurs, lubrifiants,

anti-statiques, anti-blocking... sont ajoutés aux polymères de base. Les bouchons extrudés présentent l'avantage d'être homogène. Les bouchons injectés, fabriqués dans un moule, ont des extrémités fermées, c'est-à-dire qu'ils rendent invisible la structure de la mousse. Mais l'injection étant discontinue, les paramètres d'injection peuvent changés. De ce fait, la structure est moins homogène que celle des extrudés. Ensuite il existe les bouchons synthétiques, pour lesquels une injection et une extrusion sont combinées. De ce fait, ces matériaux ont une structure homogène (apportée par l'extrusion), et des bouts fermés (apportés par l'injection) permettant de réduire l'interaction avec le vin. Cependant ils ont également des propriétés barrières moins performantes que le liège naturel (Chatonnet *et al.*, 2003; Lopes *et al.*, 2009).



Figure I.4 : Les différents types d'obturateurs. 1) liège naturel, 2) synthétique co-extrudés, 3) synthétique injectés, 4) synthétique extrudé et injecté. www.amorimfrance.com, www.nomacorc.com, www.corktek.fr, www.vinova.be.

Ensuite, il existe les bouchons techniques. Ceux-ci sont constitués d'un corps en liège aggloméré avec des rondelles en liège naturel collées à l'une ou aux deux extrémités (Figure I.5). Le liège utilisé pour ces bouchons a subi des traitements qui permettent d'éliminer les trichloroanisoles. Ces traitements peuvent être des extractions au CO₂ supercritique ou hydrodynamique (lavage des lenticelles grâce à un différentiel de pression) ou une distillation par flux de vapeur contrôlée.

Enfin le dernier type d'obturateur de plus en plus rencontré est la capsule à vis (Figure I.5). La capsule est soit faite entièrement d'un matériau souple (polyéthylène ou polypropylène) soit composée d'une coiffe métallique (généralement en aluminium) et d'un joint d'étanchéité écrasé ou posé. Le joint existe en divers matériaux comme par exemple le polyéthylène, le polychlorure de vinyle et une feuille d'étain (Barioz, 2007). Ce type de bouchage permet de fermer hermétiquement les bouteilles.

Les capsules couronnes sont également rencontrées dans le bouchage du champagne. Elles sont fabriquées à partir d'acier plaqué avec du chrome.



Figure I.5 : Les différents types d'obturateurs. 1) le bouchon technique, 2) la capsule à vis, 3) la couronne. www.amorimfrance.com, www.vignevin-sudouest.com, www.embouteille.com

Les vitesses de transfert d'oxygène vont être différentes selon les types d'obturateurs décrits ci-dessus. Une synthèse des valeurs est présentée dans le tableau I.2.

Tableau I.2 : Vitesse de transfert de l'oxygène, exprimée en mg d'oxygène ayant transféré au travers d'un bouchon par an, pour différents types de bouchage utilisés en œnologie, incluant le liège naturel, les bouchons techniques, les bouchons synthétiques, les capsules à vis et les couronnes d'après (Karbowski *et al.*, 2010).

Type de bouchage	Vitesse de transmission de l'oxygène (mg O ₂ /bouchon/an)	Réf (*)
Liège naturel	0,05 à 43	1-5 ; 8
Technique	0,05 à 1	1, 3, 4
Synthétique « Supremcorq »	4 à 20	3-5
Capsule à vis « ROTE »	0,3 à 0,6	1, 2
Couronne (Champagne)	1 à 5	6, 7

* Références : 1 = (Godden *et al.*, 2005) / 2 = (Keenan *et al.*, 1999) / 3 = (Lopes *et al.*, 2005) / 4 = (Lopes *et al.*, 2006) / 5 = (Silva *et al.*, 2003) / 6 = (Valade *et al.*, 2006) / 7 = (Vasserot *et al.*, 2001) / 8 = (Lopes *et al.*, 2009)

Les bouchons synthétiques sont les plus perméables à l'oxygène ce qui les rend moins adaptés pour les vins de garde (Chatonnet *et al.*, 2005; Lopes *et al.*, 2009). Les bouchons en liège naturel constituent une barrière plus efficace au transfert d'oxygène mais présentent une grande variabilité dans les mesures effectuées. Ceci peut s'expliquer par la structure hétérogène de ce matériau biologique. Enfin les bouchons techniques, les capsules à vis et les couronnes sont les moins perméables à l'oxygène pouvant alors dans ce cas conduire à des arômes indésirables décrits comme des notes de réduction dans le cas des capsules à vis (Godden *et al.*, 2001; Leigh, 2003). Cependant il faut rester prudent vis-à-vis de ces valeurs qui ont été obtenues par des techniques et dans des conditions expérimentales différentes.

Des quantités d'oxygène gazeux sont donc apportées au vin durant sa conservation en bouteille par l'intermédiaire de l'obturateur. L'oxygène se dissout ensuite dans le vin. Le niveau d'oxygène dissout dépend essentiellement de deux paramètres : la cinétique de dissolution et la cinétique de consommation de l'oxygène, la température jouant en sens inverse sur ces vitesses (Moutounet *et al.*, 2001). La dissolution de l'oxygène est fonction de l'aire interfaciale gaz/liquide. Par conséquent, plus la surface de l'interface air/vin est petite et plus le volume de vin est grand plus les processus oxydatifs seront limités. C'est pourquoi il est observé que l'oxydation est plus rapide dans une demie bouteille (37,5 cL) que dans un magnum (150 cL) (Valade *et al.*, 2006). Le volume de l'espace de tête va également intervenir dans le passage de l'oxygène gazeux en oxygène dissout. Pour faire varier le volume de l'espace de tête, des bouchons de différentes longueurs peuvent être utilisés.

Si on considère une bouteille en position verticale, il existe un équilibre entre la concentration des divers constituants présents dans le vin et leur pression de vapeur dans l'espace de tête (loi de Henry). Ces constituants en phase gazeuse peuvent interagir avec le bouchon pouvant alors modifier les propriétés physico-chimiques de ce dernier et donc contribuer à une modification de la matrice vin qui pourrait alors faciliter l'apparition de processus oxydatifs. Par exemple si une partie du dioxyde de soufre réagit avec le bouchon, sa concentration dans le vin sera diminuée et son rôle protecteur vis-à-vis de l'oxydation s'en trouvera amoindri.

Selon Mas *et al.* (2002), le vin serait mieux préservé de l'oxydation en position horizontale. Cependant, plus récemment, des travaux ont montré que le positionnement de la bouteille (vertical ou horizontal) n'affecte pas significativement la composition et les propriétés sensorielles du vin (Skouroumounis *et al.*, 2005; Lopes *et al.*, 2006).

L'utilisation du liège naturel reste privilégiée pour les vins de garde et représente 65 % de part de marché au niveau mondial. En France, 70 % des bouchons utilisés sont en liège. En Bourgogne ce chiffre atteint 75 %.

I.4. Le liège et ses utilisations (Pereira, 2007f)

Le liège est utilisé depuis le début de l'antiquité principalement comme moyen de flottaison, comme isolant et comme joint. En chine il était utilisé pour la pêche. Son utilisation était très développée dans le bassin méditerranéen, pour la construction de monuments, la fabrication de plaques gravées sur les tombes ou de semelles de sandales et pour boucher les flacons et les amphores. Le liège est également très présent durant la période grégoromaine et trouve ses applications comme isolant, filets de pêche, chaussures d'hiver, médicaments, toiture, casques et bouchons.

Il faut cependant attendre le 17^{ème} siècle, grâce à un moine bénédictin, Don Pierre Pérignon, qui commença à utiliser le liège comme obturateur des bouteilles de vin, pour voir le liège utilisé tel qu'on le connaît aujourd'hui.

Actuellement le liège, sous forme agglomérée, est utilisé comme isolant thermique dans les toits, murs, sols et plafonds des bâtiments et également comme isolant acoustique dans les salles de conférences, de théâtre, d'école par exemple. Il est aussi utilisé sous les machines et piliers comme agent anti-vibration. Un domaine où le liège est traditionnellement utilisé est le sport. Le liège y est utilisé dans la fabrication de billes de sifflets, cible de jeu de fléchettes, raquette de ping-pong, balles de hockey, de cricket et de baseball, volants de badminton, clubs de golf ou encore battes de baseball. Bien d'autres objets contiennent du liège : sous verres, boîtes à cigarettes, tapis de souris, sacs à main, valises, portefeuilles, porte documents... Le liège trouve également un intérêt en médecine dans les chaussures thérapeutiques, dans la composition de crème anti-âge, dans les traitements contre le cancer (Ferguson *et al.*, 1996; Harris *et al.*, 1996; Moiteiro *et al.*, 2001; Moiteiro *et al.*, 2004; Moiteiro *et al.*, 2006).

Dans une politique actuelle de développement durable d'autres applications du liège émergent. Il peut être utilisé comme biosorbant de polluants, métaux lourds et pesticides (Villaescusa *et al.*, 2002; Domingues *et al.*, 2005; Mourao *et al.*, 2006). Il peut être une bonne option dans l'habitacle des voitures pour maximiser l'isolation et diminuer la déformation thermique. Le liège a été proposé comme source de composés chimiques naturels. Par exemple la subérine pourrait être le précurseur de matériaux tels que les polysters ou polyuréthanes (Evtiouguina *et al.*, 2000; Evtiouguina *et al.*, 2001; Evtiouguina *et al.*, 2002) ou remplacer des matériaux comme les oligomères de polytétrafluoroéthylène (Cordeiro *et al.*, 2000).

Néanmoins le premier objectif de l'industrie du liège est la production de bouchons pour la filière vinicole. Plus de 15 milliard de bouchons sont produits par an à travers le monde.

I.5. Le liège utilisé comme obturateur

Le liège est utilisé comme matériau de bouchage depuis très longtemps. Les preuves nous en ont été laissées par les innombrables vestiges du passé : de nombreuses amphores encore bouchées avec du liège, datant du V^{ème} siècle avant J-C., ont été découvertes dans le bassin méditerranéen, en Grèce, en Italie et en Egypte.

Aujourd'hui il trouve encore toute sa place, aussi bien pour ses propriétés barrières aux liquides et aux gaz que pour son aspect matériau biologique. En effet dans une politique actuelle de développement durable, le liège est un matériau naturel qui peut fixer 8,8 g de CO₂ par bouchon (Corticeira Amorim, 2006). Il est 100 % recyclable avec une faible consommation d'énergie et l'industrie du liège contribue au renouvellement de l'écosystème de la forêt chêne-liège. Le liège utilisé pour le bouchage, provient de l'écorce du chêne-liège *Quercus suber* L. Actuellement la surface d'occupation de cet arbre est estimée à 2,3 millions d'hectares répartis dans la région méditerranéenne et principalement dans la péninsule ibérique où le chêne liège trouve les conditions les plus favorables pour se développer.

Les principaux pays producteurs sont le Portugal avec 54 % de la production mondiale et l'Espagne avec 26 %. Viennent ensuite l'Italie (6 %), le Maroc (5 %), l'Algérie (4 %) la Tunisie (3 %) et la France (1 %) (APCOR, 2007). La production mondiale de liège s'élève ainsi à 340 000 tonnes de liège.

I.5.1. Procédé de fabrication des bouchons de liège

La fabrication des bouchons de liège nécessite plusieurs étapes présentées Figure I.6.



Figure I.6 : Etapes de la fabrication des bouchons de liège, d'après la photothèque d'Amorim et APCOR.

La récolte

La récolte du liège nécessite 2 étapes : le démasclage et la levée (Figure I.6). Le démasclage consiste à récolter le liège vierge pour mettre l'arbre en production puisque seul le liège de reproduction ou liège « femelle » a de la valeur. La levée consiste à récolter le liège « femelle ». La qualité du liège obtenu d'un arbre tend à s'améliorer avec les déliègeages successifs et aussi avec l'âge dans certaines limites.

Le traitement des planches

Après la récolte les planches sont empilées et laissées à l'air libre pendant six mois afin de diminuer la teneur en eau du liège (qui est initialement en moyenne de 25%) et de le stabiliser chimiquement et structuralement. Le liège est ensuite immergé dans l'eau bouillante. Le principal objectif du bouillage est de changer les propriétés mécaniques du liège. Les planches sont aplaties et rendues plus molles pour faciliter l'opération de découpe. Il permet aussi d'uniformiser la structure cellulaire, d'augmenter les dimensions (Rosa *et al.*, 1990) et la qualité des planches de liège puisque la porosité globale diminue de 52 % (Cumbre *et al.*, 2000). Les planches sont ensuite séchées pour amener la teneur en eau entre 14 et 18 %, conditions adéquates pour travailler le liège. Puis elles sont triées selon leur épaisseur pour déterminer leur utilisation. D'autres critères de qualité sont également importants (tri visuel) : la densité apparente en surface des lenticelles, la finesse et la souplesse du grain, l'absence de défauts (crevasses, tâches, trous de fourmis...). Des travaux récents ont montré la possibilité d'utiliser des techniques d'analyses d'images pour caractériser la porosité des planches de liège et de les classer automatiquement à l'aide du coefficient de porosité (Gonzalez-Adrados *et al.*, 2000).

La production de bouchons

Les plaques de liège sont découpées horizontalement en bandes d'une largeur légèrement supérieure à la longueur des bouchons à produire. Ce découpage est effectué à l'aide de machines à couteaux circulaires avec un système d'auto-affûtage. Des ébauches de bouchons sont façonnées à l'aide de tubes emporte-pièces dans le sens vertical de la planche de liège, perpendiculairement aux couches de croissance et aux lenticelles (direction axiale du tronc). Ainsi, les lenticelles sont maintenues dans une position transversale lorsque le bouchon est introduit dans la bouteille. Les dimensions du bouchon (longueur et diamètre) sont ajustées par abrasion de la surface.

Enfin les bouchons sont placés dans des tambours pour subir un lavage aux peroxydes d'hydrogène puis un traitement de surface à la paraffine ou au silicone.

Le tri des bouchons

Les bouchons sont classés en six gammes de qualités différentes, la première étant le bouchon haut de gamme. Ce classement se fait selon l'apparence macroscopique de la surface du bouchon. Le tri s'effectue automatiquement à l'aide d'un système optique (Gonzalez-Adrados *et al.*, 2000; Benkirane *et al.*, 2001; Paniagua *et al.*, 2009a; Paniagua *et al.*, 2009b). La machine détermine le nombre, la taille, la position et la surface globale des lenticelles ou des défauts sur le bouchon. Puis, en fonction de ces critères, un choix visuel est affecté au bouchon. Pour les bouchons haute gamme une vérification manuelle est encore utilisée. Les bouchons sont ensuite comptés de manière automatique et emballés sous vide, dans des sacs plastiques étanches.

I.5.2. Anatomie du liège

D'un point de vue botanique, ce que nous appelons écorce représente la croissance en épaisseur ou croissance secondaire de la tige de la plante. Cette croissance découle de l'activité de méristèmes situés à la périphérie de la tige : le cambium et le phellogène (ou zone subéro-phellodermique). Cette structure secondaire va se recouvrir d'un tissu de revêtement appelé le périderme (Figure I.7).

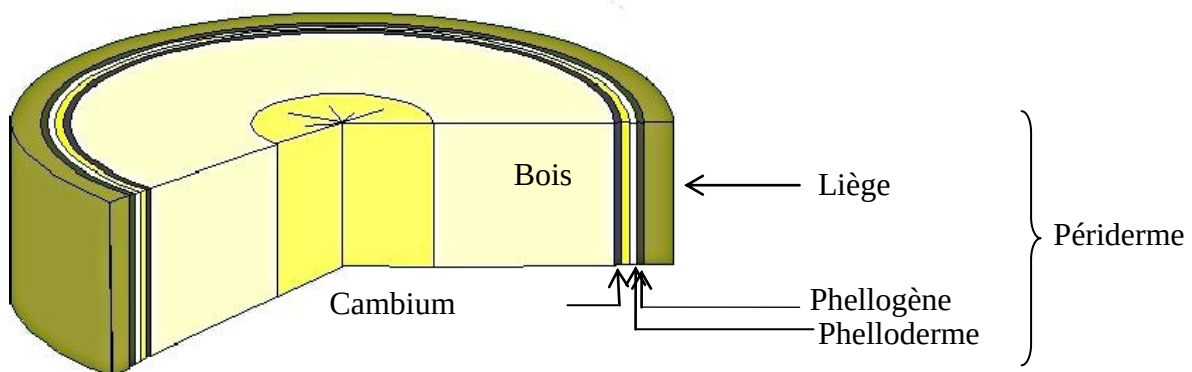


Figure I.7 : Croissance secondaire de la plante.

Dans le cas du chêne-liège, *Quercus suber*, le premier liège produit n'est pas d'assez bonne qualité pour prétendre acquérir une valeur commerciale. C'est seulement lorsque l'arbre atteint une vingtaine d'années qu'un nouveau phellogène se forme à quelques millimètres sous le premier. Le liège produit par ce nouveau phellogène s'épaissit très rapidement et dix ans après il est assez épais (27 mm) pour être prélevé de l'arbre. Ce phénomène se répète environ tous les neuf ans (donc la récolte se fait tous les neuf ans) durant toute la vie de

l'arbre. Ainsi il est important de définir des plannings de récolte du liège pour optimiser le rendement tout en préservant l'écosystème (Borges *et al.*, 1997; Barberis *et al.*, 2003). Il y a une différence significative entre la première récolte et les récoltes successives (Fialho *et al.*, 2001). Le premier liège récolté est appelé liège vierge ; il est irrégulier dans sa structure, épais, dense et rugueux. Lors de la deuxième récolte ou première reproduction (neuf ans après) le liège possède une structure déjà plus régulière, plus lisse et intacte. La meilleure qualité de reproduction du liège est appelée « amadia ».

Les divisions répétées du phellogène produisent des rangées radiales compactes de cellules de liège. A maturité les cellules de liège sont mortes.

Les cellules du liège ont été étudiées au microscope optique, la première fois par Hooke en 1664 puis par microscopie électronique à balayage par Gibson *et al.* en 1981. Ces auteurs ont très bien décrit la forme et l'arrangement des cellules du liège selon les trois sections de l'arbre : axiale, radiale et tangentielle (Figure I.8).

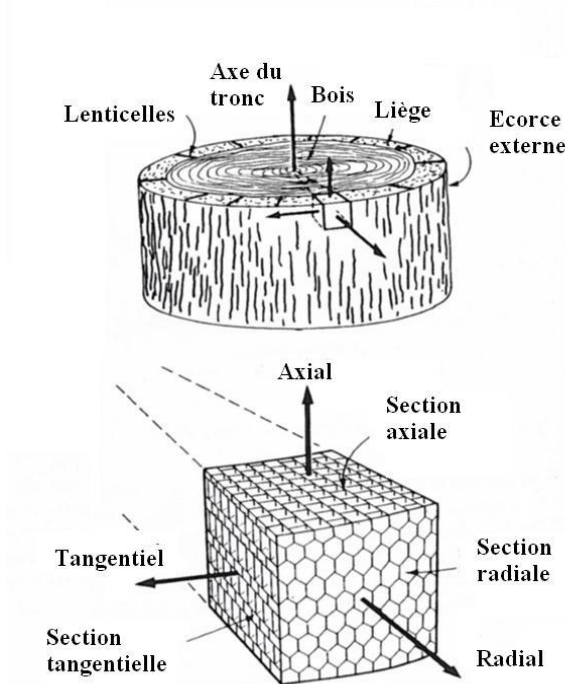
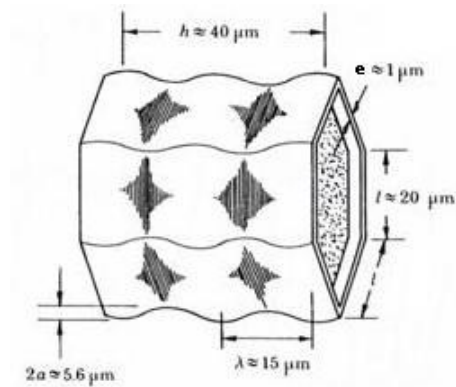


Figure I.8 : Les différentes sections de l'arbre : axiale, radiale et tangentielle, d'après Gibson *et al.*, 1981.

Dans la section radiale, les cellules sont disposées en « nid d'abeilles » et ont une forme principalement hexagonale. Certaines peuvent avoir cinq, sept ou huit côtés. Cette disposition des cellules permet de considérer que le liège est un matériau isotrope dans le sens radial, impliquant que les directions axiale et tangentielle sont presque équivalentes.

Ils ont également déterminé les dimensions d'une cellule et ont observé que chaque cellule possède deux ou trois ondulations complètes (Figure I.9).



Epaisseur de la paroi e (μm) : $1 \pm 0,5$

Hauteur de la cellule h (μm) : 43 ± 4

Longueur d'un côté de la face

hexagonale l (μm) : 21 ± 4

Volume de la cellule (μm^3) $(3\sqrt{3}/2) \cdot l^2 \cdot h$: 5×10^4

Nombre de cellules N/mm^3 : 2×10^4

Longueur de l'ondulation λ (μm) : $15 \pm 2,3$

Amplitude de l'ondulation a (μm) : $2,8 \pm 1$

Figure I.9 : Ondulation d'une cellule et ses dimensions (Gibson *et al.*, 1981).

Ces dimensions peuvent varier légèrement selon les périodes de croissances du liège.

C'est également dans cette direction radiale que s'effectue la croissance des lenticelles. Les lenticelles sont des portions du périderme parcourues par de nombreux espaces intercellulaires ou encore décrites comme des canaux cylindriques ou coniques macroscopiques présents à la surface des tiges, des racines et de certains fruits et légumes. Elles sont présentes sur les planches de liège puis se retrouvent dans les bouchons (Figure I.10).

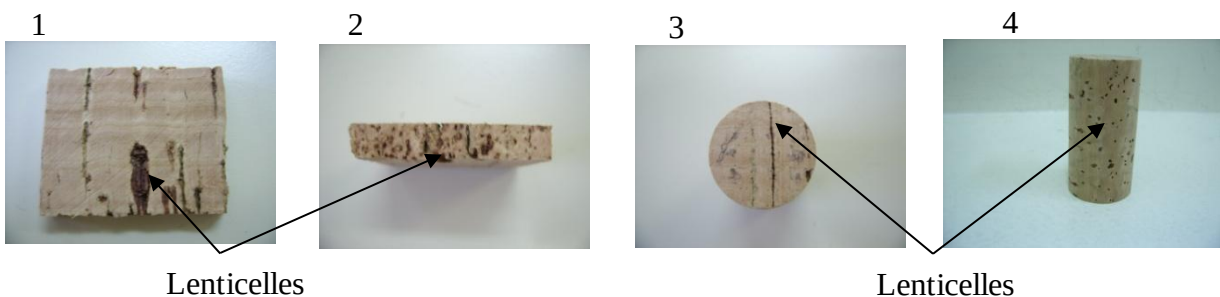


Figure I.10 : Lenticelles. 1) planche section axiale, 2) Planche section radiale, 3) Bouchon section axiale, 4) Bouchon section radiale.

Leur paroi est tapissée de cellules mortes et d'espaces intercellulaires qui sillonnent le liège dans un sens radial, en général de l'intérieur vers l'extérieur. Les lenticelles, chez le genre tel que *Quercus*, consistent en un tissu non subérisé, plus ou moins arrangé, auquel va succéder à la fin de la saison un arrangement compact de couches de cellules subérisées. Ces cellules contiennent beaucoup de tannins et sont fortement lignifiées (Esau, 1966).

Les caractéristiques structurales des lenticelles telles que la porosité, le diamètre et la continuité des espaces intercellulaires, contribuent à leurs fonctions physiologiques (Rosner *et*

al., 2003) comme la réalisation des échanges gazeux entre l'arbre et l'environnement. Elles sont souvent envahies de microorganismes saprophytes (champignons, levures, bactéries) (Prak *et al.*, 2007) qui peuvent parfois être à l'origine de la formation de molécules mal odorantes comme les trichloroanisoles responsables du goût de bouchon. Les lenticelles commencent à se former au cours du développement du périderme (dans son prolongement) et apparaissent généralement sous un stomate ou un groupe de stomates pour les remplacer (Esau, 1966). La fonction de ceux-ci est peu à peu transférée aux lenticelles à la différence près que les échanges de gaz et de vapeur d'eau avec l'environnement ne sont plus contrôlés. Groh *et al.* ont ainsi comparé, en 2002, la perméabilité à la vapeur d'eau et à l'oxygène des lenticelles et des stomates. Cette perméabilité s'avère plus importante avec les stomates.

Concernant les sections axiale et tangentielle, les cellules sont agencées comme dans un mur de briques. Une étude sur les dimensions et la topologie des cellules de la section tangentielle a été réalisée en 1996 (Pina *et al.*).

Au cours de leur différenciation les cellules du liège se tapissent de lamelles de subérine sur la face interne des parois. Ces lamelles sont composées de couches superposées de subérine et de cire qui rendent le tissu imperméable à l'eau et aux gaz (Esau, 1966; Raven *et al.*, 1999). Les parois de ces cellules peuvent en outre se lignifier. Les cellules sont remplies d'air (Pereira, 2007b).

Le liège a donc été décrit comme un tissu assez homogène constitué de cellules alvéolaires aux parois fines, disposées de façon régulière sans espaces intercellulaires. L'observation des cellules du liège par microscopie électronique à transmission, réalisée par Teixeira *et al.* en 2009, montre que des canaux microscopiques d'environ 0,1 μm , appelés plasmodesmes, sont présents durant la subérisation des premières couches de cellules. Ainsi, une communication intercellulaire est maintenue à ce niveau jusqu'à ce que la cellule meurt et que ces canaux soient obstrués par l'accumulation de subérine, démontrant alors que le processus de subérisation est rapide (Teixeira *et al.*, 2009). Cette étude renforce bien l'hypothèse que les cellules mortes du liège sont étanches et ne communiquent pas entre elles.

I.5.3. Composition chimique du liège

Le liège est majoritairement constitué de subérine, lignine et polysaccharides. Une grande variabilité de la teneur de ces constituants est observée (Tableau I.3).

Tableau I.3 : pourcentage massique des différents constituants de la cellule du liège vierge et du liège « amadia » (deuxième reproduction).

Constituants	Liège vierge	Amadia	Références
Subérine %	45	33-50	1-6
Lignine %	21-27	13-29	1-6
Polysaccharides (cellulose et hemicellulose) %	12-13	6-25	1-4 ; 6-8
Extractibles %	10-19	8,5-24	1-6
Cendres %	0,9-5	1,2-3	1, 2, 6
Cires %		2-7,9	2, 7, 8
Tannins %		1-7	7, 8
Autres	0,8	6-7	2, 3, 4

Références : 1 = (Caldas *et al.*, 1985)*, 2 = (Pereira, 1988), 3 = (Gil, 1998a)*, 4 = (Parameswaran *et al.*, 1981)*, 5 = (Holloway, 1972)*, 6 = (Carvalho, 1968)*, 7 = (Gil *et al.*, 2002)*, 8 = (Natividade, 1990)* * d'après (Silva *et al.*, 2005).

Un grand nombre de facteurs vont influencer la composition chimique du liège tels que : les origines géographique et génétique de l'arbre, ses dimensions, son âge, le climat, le sol et les conditions de croissance (Pereira, 1988). Donc la composition chimique va être différente d'un arbre à un autre mais également au sein d'un même arbre entre le haut et le bas du tronc. Les cellules du liège sont constituées par trois couches de différents polymères agencés de façon précise (Figure I.11) : la paroi interne primaire est fine et riche en lignine qui joue un rôle de « ciment », la paroi secondaire plus épaisse est formée par l'alternance de lamelles de subérine et de cire et enfin la paroi tertiaire, fine, est constituée de polysaccharides.

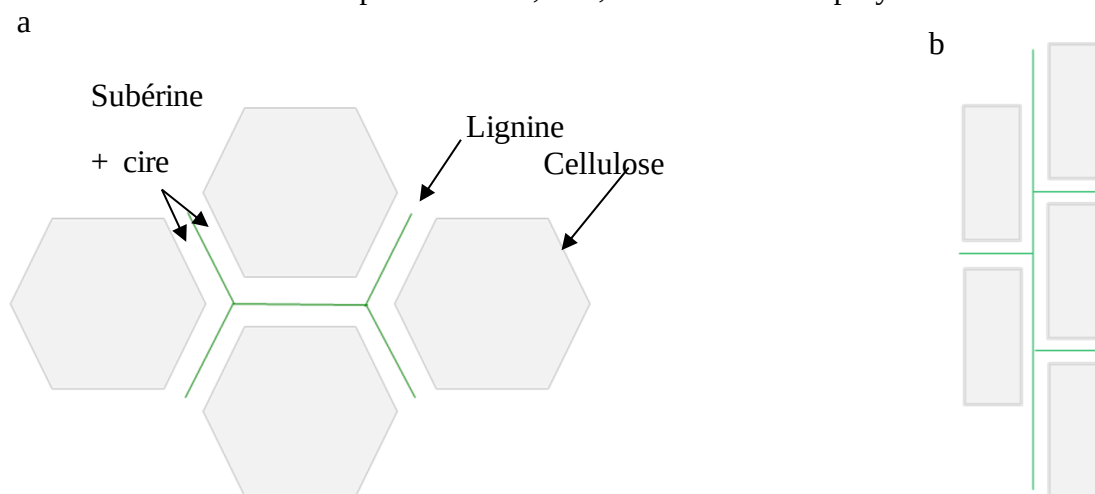


Figure I.11 : Représentation schématique des cellules du liège avec l'agencement de ses constituants chimiques. a) section radiale, b) sections axiale ou tangentielle.

Cette structure a été proposée pour la première fois en 1878 par Von Hohnel (Pereira 2007b). La subérine est le principal constituant du liège. Il représente environ 50 % du matériau. La subérine est très stable chimiquement et sa principale fonction est son rôle barrière à l'eau (Gil *et al.*, 2000), aux solutés et aux agents microbiens (Bernards, 2002; Vane *et al.*, 2006). Les premières études de sa structure ont été menées sur l'écorce de différents arbres (chênes, pins, hêtres...) (Kurth, 1947), les pommes de terre (Dean *et al.*, 1977) et les plantes (Kolattukudy, 1980). Pour ce qui concerne la subérine du liège il a fallu attendre ces dix dernières années (Cordeiro *et al.*, 1998a; Lopes *et al.*, 2000a; Lopes *et al.*, 2000b; Rocha *et al.*, 2001; Bernards, 2002; Santos *et al.*, 2006) pour obtenir de meilleures connaissances. Cependant il existe toujours une controverse sur la délimitation chimique du terme subérine. Certains auteurs préfèrent le restreindre aux macromolécules aliphatiques qui sont prédominantes bien que quelques résidus aromatiques soient présents (Gil *et al.*, 1997 ; Graça *et al.*, 2000a,b ; Graça *et al.*, 2006a). D'autres auteurs tiennent compte des résidus aromatiques parlant même de « domaine aliphatique » et « domaine aromatique » bien séparés spatialement (Bernards *et al.*, 1998). Néanmoins, bien que ce dernier postulat ait été observé sur la subérine de pomme de terre, son extrapolation vers le liège n'est pas avérée. L'étude de Perra *et al.*, 1995, sur la subérine de l'écorce de hêtre montre que la subérine serait majoritairement un polymère aliphatique avec de longues chaînes d'acides gras saturés et insaturés avec des liaisons esters et la présence de quelques acides et alcools phénoliques. La structure de la subérine n'est donc pas encore clairement définie, un seul modèle de structure ayant été proposé pour la subérine du liège (Figure I.12).

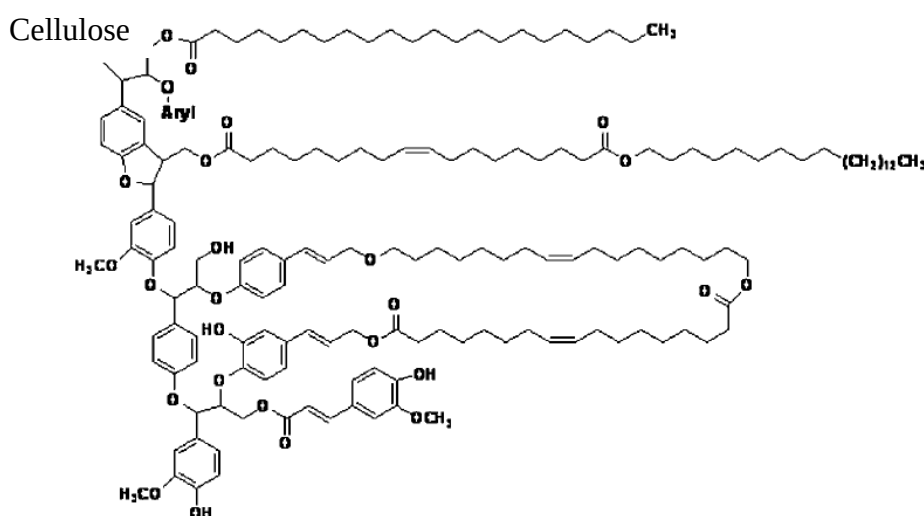


Figure I.12 : Structure proposée pour la subérine du liège (Silva *et al.*, 2005).

Les monomères constituant la subérine sont nombreux et répertoriés dans différentes classes chimiques : glycérol, acides et alcools gras (Bento *et al.*, 1998 ; Graça *et al.*, 2000a ; Graça *et al.*, 2006b). Ces monomères sont associés par des liaisons esters (Graça *et al.*, 2006) entre les groupements carboxyliques et hydroxyles. La base du développement macromoléculaire de la subérine est un lien entre les acides gras et le glycérol (Graça *et al.*, 1997; Moire *et al.*, 1999; Santos *et al.*, 2006).

Le second constituant structural du liège est la lignine, environ 20 à 25 %. Même si la chimie de la lignine est étudiée depuis longtemps par l'intermédiaire de la recherche sur le bois (Kudzin *et al.*, 1951; Schubert *et al.*, 1953), la caractérisation de la lignine provenant du liège est beaucoup plus récente (Marques *et al.*, 1994). Dans le liège, son rôle est d'offrir un support mécanique et une rigidité aux parois cellulaires. Comme pour la subérine sa structure n'est pas encore complètement établie. C'est une macromolécule complexe (Figure I.13) formée par la polymérisation de trois monomères phénylpropanes liés par des liaisons covalentes (C-O et C-C), possédant des groupements fonctionnels différents : des groupements hydroxyles aromatiques et aliphatiques, des groupements méthoxyles et des composés chimiques tels que l'alcool benzylique et les éthers.

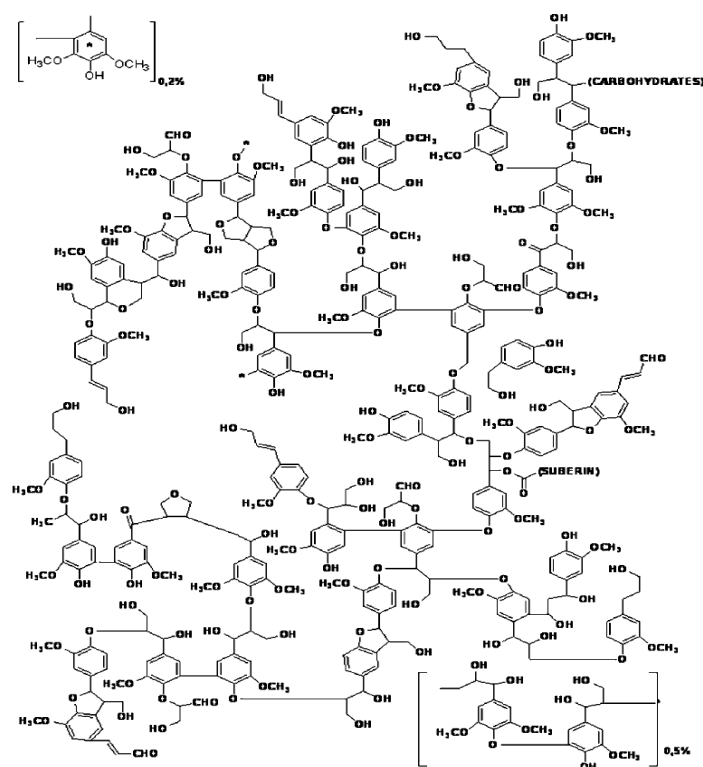


Figure I.13 : Structure de la lignine du liège d'après Gil (Silva *et al.*, 2005).

Les polysaccharides (cellulose et hémicellulose) représentent environ 20 % de la composition chimique du liège. La cellulose ne joue pas un rôle déterminant dans les propriétés physico-chimiques du liège et très peu de données existent (Asensio, 1987b) quand à son degré de polymérisation, sa cristallinité et l'orientation des chaînes, contrairement à la cellulose du bois qui a été bien étudiée, car étant le constituant majoritaire de celui-ci. Concernant les hémicelluloses du liège, leur étude a permis d'en identifier trois différentes à base de xylans (Asensio, 1987a, 1988) : la 4-O-methylglucuronoxylan, l'arabino-4-O-methylglucuronoxylan et la 4-O-methylglucurono-arabinogalactoglucoxyan. La proportion molaire de chaque sucre par rapport aux unités d'acide 4-O-methylglucuronique va être différente pour les 3 hémicelluloses. Par exemple la proportion de xylose pour la première hémicellulose est de 94:6, pour la deuxième de 170:13 et pour la troisième de 17:4. L'hémicellulose 4-O-methylglucurono-arabinogalactoglucoxyan, fortement réticulée, est partiellement soluble et nécessite une très longue durée d'extraction (6 mois) dans une solution d'éthanol à 12 % (Rocha *et al.*, 2004)

Plus récemment, d'autres auteurs ont tenté d'établir les liaisons chimiques existantes entre la subérine, la lignine et les polysaccharides (Gil *et al.*, 1997; Lopes *et al.*, 2000c; Cordeiro *et al.*, 2002). Ils montrent que la lignine serait étroitement liée à la cellulose pour former une matrice lignocellulosique. Cette matrice serait ensuite liée au domaine aliphatique de la subérine par une liaison avec la lignine ou une liaison avec la cellulose (Figure I.14) (Gil *et al.*, 1997; Lopes *et al.*, 2000c).

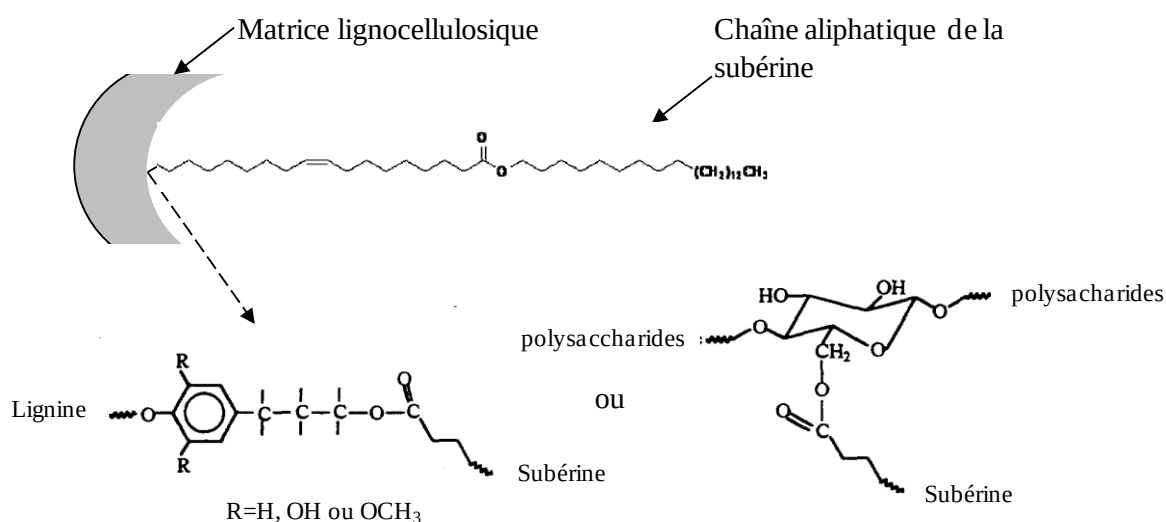


Figure I.14 : Représentation schématique du lien entre la chaîne aliphatique de la subérine et la matrice lignocellulosique, d'après Gil *et al.*, 1997.

Le domaine aromatique de la subérine serait lui lié à cette matrice par l'intermédiaire des acides hydroxyliques et de l'acide dicarboxylique (Figure I.15).

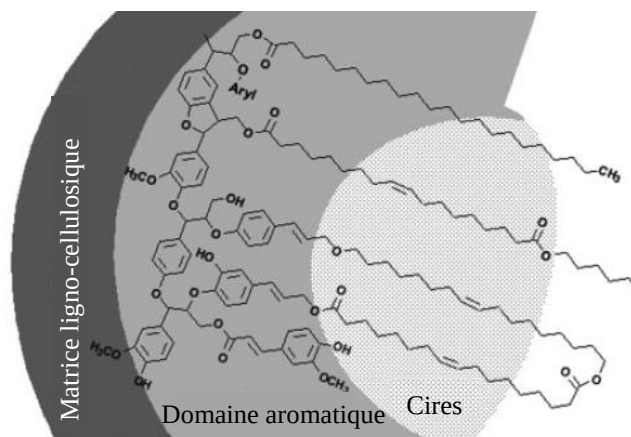


Figure I.15 : Modèle, proposé par Kolattukudy en 1980, de la liaison entre le domaine aromatique de la subérine et la matrice ligno-cellulosique, d'après Silva *et al.*, 2005.

Aux côtés de ses constituants majoritaires, le liège contient des pectines localisées dans la paroi interne primaire (Rocha *et al.*, 2000). Conde *et al.* (1999) ont caractérisé les extractibles contenus dans le liège ; des centaines de molécules différentes ont été trouvées (n-alcanes, n-alcools, cires, triterpènes, acides gras, glycérides, stérols, phénols et polyphénols). Elles sont réparties en deux catégories : les molécules aliphatiques (5 à 8 % du liège) solubles dans les solvants peu polaires, les molécules phénoliques et polyphénoliques (Conde *et al.*, 1997; 1998; Pena-Neira *et al.*, 1999) (6 à 9 % du liège) solubles dans les solvants polaires, les plus importantes étant les flavonoïdes et les tannins hydrolysables.

Enfin, le liège contient environ 1 à 2 % de cendres et des minéraux tels que le calcium, le sodium, le potassium, le phosphore, le cuivre, le fer et le magnésium (Soares *et al.*, 1993 ; da Ponte-e-Sousa *et al.*, 2009).

I.6. Propriétés physico-chimiques du liège

Les propriétés physico-chimiques du liège sont nombreuses, lui conférant ainsi des performances en matière d'isolations thermique et électrique, d'obturation, de frottement, de résistance à l'usure et de barrière aux liquides et aux gaz. Ces propriétés sont liées à sa densité, à sa teneur en eau, à ses propriétés thermiques et électriques, à ses propriétés de surface (mouillabilité, énergie de surface) et à son comportement mécanique.

La densité du liège peut varier entre 110 et 300 Kg.m⁻³ selon l'âge, les traitements subit par le liège et la proportion de lenticelles (Gil, 1997; Silva *et al.*, 2005 ; Pereira, 2007e). Cette

variation serait liée également aux dimensions des cellules. En effet une densité élevée correspondrait à des parois épaisses et lourdes (Gibson *et al.*, 1981) et à des cellules de petite hauteur (15 μm). Cette densité peut atteindre 1250 Kg.m^{-3} sous l'effet d'une forte compression (55 MPa) (Pereira, 2007e).

Cette faible densité fait du liège un bon isolant thermique et acoustique. Cela permet également au liège de pouvoir être utilisé pour amortir les vibrations (chocs).

La teneur en eau du liège fini (c'est-à-dire qui a subi les opérations de bouillage et de séchage) va évoluer selon les conditions environnementales : température et humidité relative (HR). En effet, à température ambiante, pour une HR de 75 % la teneur en eau du liège est d'environ 8 % alors qu'elle est le double pour une HR de 95 % (Pereira, 2007e). Le liège peut également adsorber la vapeur d'eau (Adrados *et al.*, 1994; Gil *et al.*, 1998) et absorber l'eau liquide ce qui provoque un gonflement du matériau. Ce gonflement est aussi affecté par la température. C'est pourquoi le gonflement est maximal pendant le traitement thermique du liège à 100°C dans l'eau liquide, avec une expansion de volume de 10 à 15 % selon la direction radiale et de 5 à 7 % dans les directions axiale et tangentielle (Rosa *et al.*, 1990). En revanche à une température de l'eau de 40°C cette expansion de volume est inférieure à 1 % et c'est seulement à partir de 80°C que l'expansion est significative (10% dans la direction radiale et 4 % dans les deux autres directions). Le séchage à l'air libre n'a pas d'effet sur les dimensions du liège.

La température a également une influence sur les constituants des parois des cellules du liège. L'analyse thermogravimétrique sous air du liège montre qu'au début du chauffage une perte d'eau se produit (Rosa *et al.*, 1988a), puis les extractibles se volatilisent. Le liège est relativement stable thermiquement puisque jusqu'à $200\text{-}250^{\circ}\text{C}$ il perd seulement 6 % (m/m) de sa masse totale et les principaux constituants ne sont pas encore dégradés (Rosa *et al.*, 1988a). L'hémicellulose est le premier constituant structural à se dégrader, la subérine étant plus stable (sa dégradation se faisant entre 300°C et 400°C (Cordeiro *et al.*, 1998b)) ainsi que la lignine (dégradation entre 225 et 450°C (LeVan, 1989)). A 470°C le liège est complètement décomposé en résidu de carbone.

Ces interactions avec l'eau et l'effet de la température vont modifier les propriétés physiques et mécaniques du liège (Rosa *et al.*, 1989) comme il l'a également été montré sur le bois (Badel *et al.*, 2007; Placet *et al.*, 2007; Assor *et al.*, 2009). Le module d'élasticité du liège (module de Young), qui traduit la rigidité du matériau, diminue quand la teneur en eau augmente. Cette diminution est même immédiate quand il est immergé dans l'eau à 100°C . Par ailleurs, plus le liège est dense plus il est résistant à la compression. La présence de pores

(lenticelles) semble avoir un léger effet également sur le module de Young mais il est plus difficile à mettre en évidence (Anjos *et al.*, 2008). Néanmoins la présence des lenticelles est très importante pour le comportement du liège sous tension puisque des cassures peuvent apparaître le long de ces lenticelles (dans la direction perpendiculaire à la tension) quand le liège est placé sous une contrainte de 1 MPa dans la direction axiale soit une elongation d'environ 5% (Anjos *et al.*, 2009).

Selon Rosa *et al.* (2009) le liège retrouve presque ses dimensions d'avant compression à température ambiante et totalement lorsqu'il est au contact d'eau bouillante à tel point qu'il pourrait être réutilisé.

Concernant les propriétés de surface du liège, les paramètres tels que la mouillabilité et l'énergie de surface, ont été déterminées par mesure d'angle de contact. Ces données sont importantes pour déterminer les interactions de surface possible du liège avec des composés chimiques, par exemple des adhésifs pour optimiser le liège composite. L'angle de contact de l'eau sur le liège est d'environ 84° (Gomes *et al.*, 1993), une valeur relativement élevée traduisant le caractère plutôt hydrophobe du liège. Ce caractère hydrophobe semble en particulier être dû à la subérine. En effet, l'angle de contact de l'eau sur la subérine est d'environ 75° (Cordeiro *et al.*, 1997). L'énergie de surface est représentée par une composante dispersive (force de London) et une composante non dispersive (interactions Debye et Keeson et les liaisons hydrogène) (Wu, 1971). Pour le liège elle a été calculée à 32 mJ.m^{-2} dont 24 mJ.m^{-2} correspondent à sa composante dispersive (Gomes *et al.*, 1993). En raison des limites de la mesure d'angle de contact sur des matériaux rugueux et poreux, une autre méthode, la chromatographie gazeuse inverse, a été utilisée pour déterminer l'énergie de surface et les caractéristiques acidobasiques. La composante dispersive a alors été évaluée à 41 mJ.m^{-2} (Godinho *et al.*, 2001) et cette énergie diminue de 38 à 31 mJ.m^{-2} quand la température augmente de 40 à 70°C (Cordeiro *et al.*, 1995). Pour la subérine l'énergie a été estimée à 48 mJ.m^{-2} à 25°C , 44 mJ.m^{-2} à 50°C et 37 mJ.m^{-2} à 90°C (Cordeiro *et al.*, 1997; Godinho *et al.*, 2001). L'étude des caractéristiques acidobasiques par chromatographie gazeuse inverse souligne que le liège possède une nature amphotère avec une contribution égale du caractère acide et basique.

Un paramètre d'intérêt à connaître notamment dans le cas de l'utilisation du liège pour les bouchons est la friction qui comprend l'adhésion et la perte inélastique. Cependant peu d'études en réfèrent. (Vaz *et al.*, 1998) montrent que le coefficient de friction du liège vaut 0,5 contre du verre lisse et 0,67 contre du verre rugueux. Le coefficient de friction du liège

contre lui-même est de 0,74. Ce coefficient diminue quand la compression et la teneur en eau augmentent (0,56).

Pour finir, le liège est un très bon isolant thermique et électrique. Il est thermiquement isolant du fait du gaz contenu dans ces cellules qui a une faible conductivité thermique. De plus les cellules sont de petites taille ce qui permet de minimiser les transferts thermiques par convection. Cependant les propriétés des cellules du liège dépendent de la température, de leur composition et de leurs dimensions qui changent après un traitement thermique. Ainsi la conductivité thermique augmente avec la température du matériau.

Le liège est électriquement isolant car c'est un matériau diélectrique avec des mécanismes de polarisation complexes. Ces propriétés électriques sont influencées par la teneur en eau (Marat-Mendes *et al.*, 2003) et la température (Lança *et al.*, 2007).

Les propriétés du liège sont donc étroitement liées à sa structure cellulaire aussi bien d'un point de vue physique (disposition et dimensions des cellules) que d'un point de vue chimique (principalement la subérine). La teneur en eau et la température sont les principaux facteurs qui vont modifier les cellules et donc les propriétés du matériau.

I.7. Le transfert de gaz dans les matériaux solides

Le transfert de gaz dans les polymères est bien référencé dans la littérature (Rogers, 1985; Klopffer *et al.*, 2001; Dury-Brun *et al.*, 2007; Stern *et al.*, 2007)

Le transfert de matière dans un solide rend compte de la propriété du solide à être pénétré et traversé par des molécules gazeuses provenant du milieu environnant. Le mécanisme de transfert dans les matériaux solides et denses suit un mécanisme de sorption-diffusion qui consiste à un processus en trois étapes (Wijmans *et al.*, 1995). La perméation implique ces trois étapes (Figure I.16).

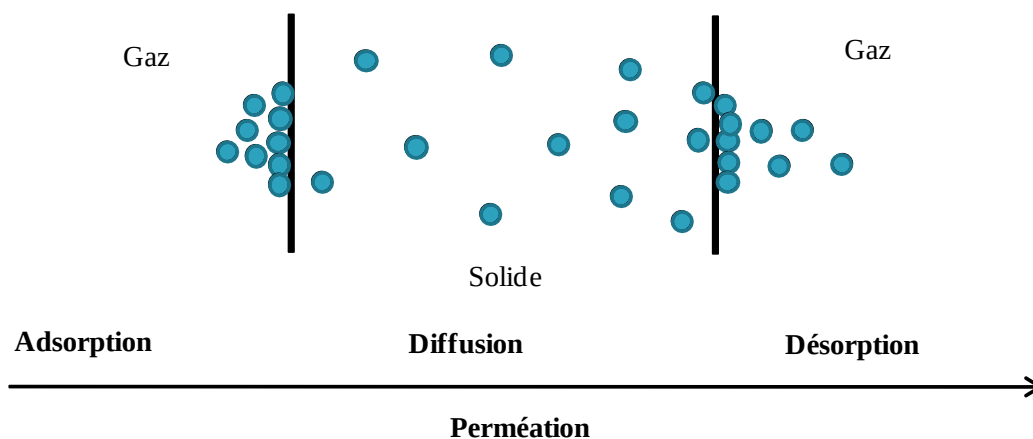


Figure I.16 : Mécanisme de transfert dans les matériaux solides et denses.

L'adsorption et la désorption physiques du gaz aux interfaces solide-gaz des polymères sont généralement des phénomènes très rapides essentiellement gérés par la thermodynamique. En revanche, la diffusion du gaz au travers du solide est beaucoup lente et c'est souvent cette étape qui impose la cinétique du processus (étape limitante).

I.7.1. Adsorption à l'interface solide/gaz

1.7.1.1. Définition de l'adsorption

Le phénomène d'adsorption rend compte de la fixation des molécules de gaz sur la surface d'un solide due à la présence de forces d'interactions entre les deux composés. La désorption est l'évacuation des molécules retenues à la surface du solide. Le solide qui est le siège de l'adsorption est appelé adsorbant, le gaz adsorbé est l'adsorbat et le gaz susceptible d'être retenu à la surface du solide est l'adsorbable.

Selon la nature des interactions moléculaires mises en jeu entre l'adsorbant et l'adsorbat, deux types d'adsorption sont définis : la physisorption et la chimisorption.

La physisorption est un phénomène universel et renversable. Elle se produit généralement à basse température et ne nécessite aucune énergie d'activation. Les forces intermoléculaires mises en jeu sont relativement faibles, généralement voisines de celles mises en jeu lors de la liquéfaction du gaz (énergies d'adsorption $< 100 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et sont d'origine physique (forces de Van der Waals, de dispersion, électrostatiques...). De plus, selon la nature de la molécule adsorbée, la physisorption peut être « spécifique » ou « non spécifique ». Dans le cas des interactions non spécifiques (forces de dispersion), les molécules adsorbées sont libres de recouvrir la totalité de la surface de l'adsorbant. Ce phénomène est rencontré avec des molécules non polaires telles que les hydrocarbures saturés, l'argon ou le diazote. En revanche, dans le cas de molécules polaires comme, par exemple, l'eau, des interactions spécifiques interviennent en plus des forces de dispersion. Le processus d'adsorption peut alors devenir spécifique avec physisorption des molécules sur les sites d'adsorption les plus énergétiques avec éventuellement formation de clusters, sans forcément recouvrir toute la surface disponible.

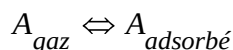
La chimisorption s'effectue avec formation d'une liaison chimique entre l'adsorbat et l'adsorbant. La nature chimique de l'adsorbat est différente de celle de l'adsorbable. Il y a transfert d'électrons entre le gaz et l'adsorbant, c'est-à-dire formation d'une véritable liaison chimique. Contrairement à la physisorption, c'est un phénomène très spécifique, non renversable et beaucoup plus lent. Les énergies d'interactions mises en jeu sont élevées,

largement supérieures à l'énergie de liquéfaction du gaz adsorbable (entre 100 et 400 kJ.mol⁻¹), et une énergie d'activation est associée à ce processus.

1.7.1.2. Thermodynamique d'adsorption d'un seul constituant

Equilibre d'adsorption

L'équilibre thermodynamique résultant de l'adsorption d'un gaz pur A sur un solide considéré inerte peut s'écrire :



Equation I.2

Cet équilibre est caractérisé par des variables intensives telles que la température T , la pression de la phase gazeuse en équilibre avec l'adsorbat p , la pression d'étalement π (qui est reliée à la variation de tension superficielle du solide) et des variables extensives telles que l'entropie S^a , le volume V^a , la surface A et la quantité de matière adsorbée n^a . De plus l'adsorption d'un gaz pur sur un solide est un équilibre divariant. Cela signifie qu'il faut fixer deux paramètres intensifs, par exemple p et T , pour obtenir un troisième paramètre, n^a .

Constante d'équilibre et quantité de matières adsorbée

A toute réaction d'adsorption, il est associé une constante d'équilibre $K(T)$ qui est définie selon la relation suivante :

$$K(T) = \frac{\gamma\theta}{p/p^\circ},$$

Equation I.3

γ est le facteur d'activité qui traduit l'écart à l'idéalité du composé A, θ est le taux de remplissage ou de recouvrement de l'adsorbant et p° est la pression de référence (101325 Pa). Le taux de remplissage θ s'exprime par l'expression:

$$\theta = \frac{n^a}{n_s^a} = \frac{m^a}{m_s^a} = \frac{V^a}{V_s^a},$$

Equation I.4

avec n^a , m^a , V^a la quantité de matière exprimée soit en mole (mol.g⁻¹), soit en masse (g.g⁻¹) ou soit en volume (cm³.g⁻¹) et adsorbée sous la pression p . n_s^a , m_s^a , V_s^a sont la quantité de matière correspondante adsorbée sous la pression de vapeur saturante p_s de l'adsorbat A à la température d'adsorption T .

A faible taux de remplissage, le système adsorbant/adsorbat est assimilé à une solution infiniment diluée et par convention γ est égale à 1 quand θ tend vers 0.

Ainsi θ peut s'écrire :

Equation I.5

$$\theta = \frac{K_H(T) p}{p^\circ}$$

Où $K_H(T)$ est la constante d'Henry.

En effet dans le domaine des basses pressions la loi de Henry rend compte de la proportionnalité entre la quantité de matière adsorbée et la pression comme dans le cas de la solubilité d'un gaz dans un liquide vu précédemment (Equation I.1).

Ainsi l'isotherme d'adsorption dans le domaine des basses pressions présente une linéarité.

Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption-désorption sont les courbes les plus fréquemment rencontrées dans la littérature. Elles sont le plus souvent représentées par la quantité de matière adsorbée n^a en fonction de la pression relative de l'adsorbat (p/p_s) à la température T. Elles fournissent des indications concernant l'affinité d'adsorption dans le domaine des basses pressions et la capacité d'adsorption dans le domaine des hautes pressions. Elles permettent également d'accéder à la surface spécifique et de donner des informations sur la nature de la porosité (volume poreux, diamètre et distribution de taille des pores...). Ces isothermes d'adsorption (Figure I.17) sont classées selon leur allure en six catégories définies par la classification IUPAC (Sing *et al.*, 1985).

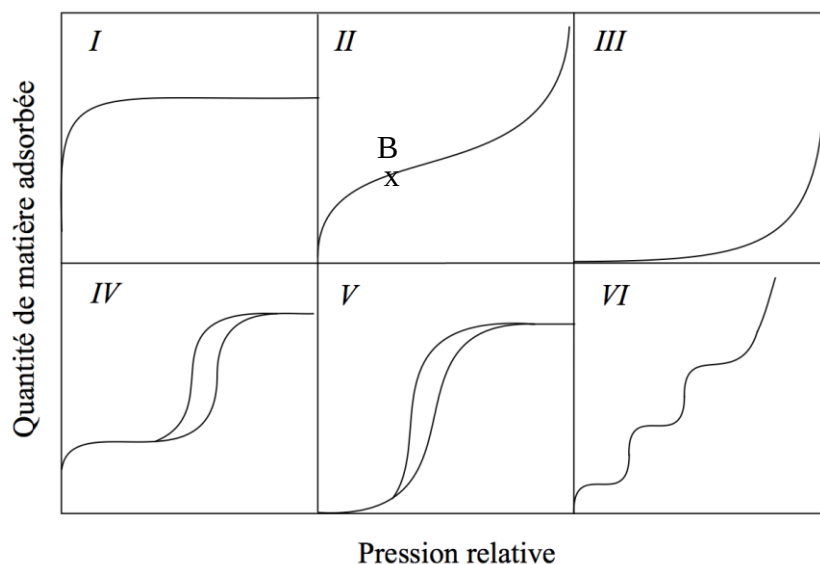


Figure I.17 : Classification IUPAC des isothermes d'adsorption

Une isotherme de type I réversible est caractéristique de l'adsorption sur des matériaux microporeux (diamètre de pores inférieur à 2 nm). La partie concave de l'isotherme par rapport à l'axe de la pression relative traduit une forte affinité d'adsorption. Les isothermes de

type II et III réversibles sont représentatives de l'adsorption sur des solides non poreux ou macroporeux (diamètre de pores supérieur à 50 nm). Elles représentent généralement une adsorption monocouche-multicouche. Elles sont caractérisées par une adsorption illimitée à saturation et une affinité d'adsorption pouvant être plus ou moins forte. Dans le cas des isothermes de type II, la présence d'un point B peut rendre compte de la formation de la monocouche ou de l'équivalent monocouche. Les isothermes de type IV et V sont caractéristiques de l'adsorption sur des solides mésoporeux (diamètre de pores compris entre 2 et 50 nm), voire sur certains solides microporeux (type V). Elles présentent une adsorption finie à saturation. L'allure des isothermes à basse pression relative témoigne d'une affinité d'adsorption forte (type IV) et faible (type V). La présence d'une boucle d'hystérèse résulte généralement de phénomènes de condensation capillaire dans les mésopores. Les isothermes de type VI témoignent de l'adsorption multicouche sur des solides uniformes et non poreux. Dans ce cas les interactions adsorbant/adsorbat prédominent.

Aspect énergétique : l'enthalpie et l'entropie molaire d'adsorption

L'adsorption d'un gaz sur un solide est un phénomène thermodynamiquement spontané. Cela signifie que l'enthalpie libre d'adsorption (ou énergie de Gibbs) est négative. Cette grandeur est définie par la relation bien connue :

Equation I.6.
$$\Delta_r G_m^a = \Delta_r H_m^a - T\Delta_r S_m^a < 0$$

où $\Delta_r H_m^a$ est l'enthalpie molaire d'adsorption et $\Delta_r S_m^a$ l'entropie molaire d'adsorption.

Ces grandeurs fournissent des informations importantes pour la compréhension du mécanisme d'adsorption. L'enthalpie renseigne sur les interactions mises en jeu entre l'adsorbant et l'adsorbat durant le processus d'adsorption. Comme le processus d'adsorption est exothermique, c'est une grandeur négative. D'une manière générale, à faible remplissage l'enthalpie d'adsorption correspond à l'énergie d'interaction adsorbant-adsorbat. A plus fort remplissage elle rend compte, en plus, des interactions adsorbat-adsorbat. L'entropie d'adsorption est une grandeur positive, l'adsorbat constituant une phase moins désordonnée que le gaz. Cette grandeur renseigne sur l'état physique de la phase adsorbée qui peut être plus ou moins proche de celui d'un gaz, d'un liquide ou d'un solide selon la nature de l'adsorbant. Par ailleurs, dans le cas de l'adsorption dans des cavités nanométriques, l'entropie d'adsorption est un indicateur du degré de confinement des molécules.

Ces deux grandeurs thermodynamiques peuvent être déterminées à partir de la chaleur dégagée par la réaction d'adsorption et de la quantité adsorbée.

La chaleur d'adsorption peut être mesurée par calorimétrie. On distingue deux types de chaleur (Létoquard *et al.*, 1973; Rouquerol *et al.*, 1999) :

- la chaleur intégrale isotherme Q_{int} représente, à température et volume constant, la chaleur totale mise en jeu, du remplissage nul au remplissage considéré de l'adsorbant.
- la chaleur différentielle q_d correspond à la variation de la chaleur dégagée, à température et volume constants, lors d'une petite variation de remplissage. Elle dépend de la pression, de la température et de la quantité adsorbée. C'est de loin la grandeur la plus intéressante car elle fournit des informations sur les interactions mises en jeu entre le gaz et le solide tout au cours du processus d'adsorption.

Les quantités de chaleur en joules ou kilojoules (J ou kJ) sont toujours exprimées pour l'adsorption d'une mole d'adsorbat. En calorimétrie différentielle, la chaleur d'adsorption mesurée est la chaleur dégagée dans la cellule contenant l'échantillon par rapport à celle dégagée dans une cellule de référence ne contenant pas d'adsorbant. A une variation du nombre de moles de gaz adsorbé, dn_a , infiniment petite, correspond une chaleur mesurée q_{mes} , reliée à la chaleur différentielle d'adsorption par la relation (Mellot *et al.*, 1995; Cottier *et al.*, 1999; Moïse *et al.*, 2005):

Equation I.7
$$q_{\text{mes}} = q_d - RT$$

La chaleur mesurée est donc une chaleur différentielle. On démontre que dans les conditions expérimentales utilisées, cette chaleur différentielle mesurée q_{mes} est aussi égale à l'enthalpie molaire différentielle d'adsorption :

Equation I.8
$$q_{\text{mes}} = \Delta_r H_m^a$$

Il est ainsi possible de mesurer l'enthalpie différentielle d'adsorption à chaque quantité adsorbée et de tracer la courbe calorimétrique $\Delta_r H_m^a = f(n^a)_T$.

Les enthalpies d'adsorption peuvent aussi être calculées à partir d'un réseau d'isothermes d'adsorption mesurées à différentes températures, à l'aide de la méthode isostérique. Cette façon de faire à l'avantage de s'affranchir des mesures calorimétriques toujours délicates à réaliser et qui nécessitent de disposer d'un appareillage spécifique. Cependant les valeurs de chaleur d'adsorption obtenues sont moins précises et le domaine de remplissage de l'adsorbant est beaucoup plus restreint.

L'égalité des potentiels chimiques du gaz et de l'adsorbat à l'équilibre d'adsorption conduit, pour un remplissage donné de l'adsorbant, à la relation :

$$\text{Equation I.9} \quad \ln\left(\frac{p}{p^\circ}\right)_{n^a} = \frac{\Delta_r H_{iso}^a}{R} \frac{1}{T} - \frac{\Delta_r S_{iso}^a}{R}$$

où $\Delta_r H_{iso}^a$ et $\Delta_r S_{iso}^a$ sont l'enthalpie et l'entropie isostérique d'adsorption. Souvent l'enthalpie isostérique d'adsorption est appelée chaleur isostérique et notée q_{st} .

Ces deux grandeurs peuvent facilement être déterminées à partir du tracé des isostères d'adsorption $\ln\left(\frac{p}{p^\circ}\right)_{n^a} = f\left(\frac{1}{T}\right)$. La pente de la droite isostère permet d'obtenir l'enthalpie isostérique d'adsorption et l'ordonnée à l'origine l'entropie isostérique d'adsorption.

Il faut remarquer qu'en dérivant par rapport à T l'équation I-9 on obtient :

$$\text{Equation I.10} \quad \Delta_r H_{iso}^a = -RT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\ln \frac{p}{p^\circ} \right)_{n^a} = q_{st}$$

On retrouve alors une équation analogue à la relation bien connue de Clausius-Clapeyron associée à l'équilibre liquide-vapeur d'un corps pur (Létoquard *et al.*, 1973; Rouquerol *et al.*, 1999). Par ailleurs, on démontre que l'enthalpie isostérique d'adsorption est reliée à la chaleur différentielle d'adsorption par la relation :

$$\text{Equation I.11} \quad q_d = \frac{\partial Q_{int}}{\partial n_a} = q_{st} + RT$$

L'enthalpie isostérique d'adsorption déterminée à partir d'un réseau d'isothermes et égale à l'enthalpie d'adsorption mesurée par calorimétrie différentielle.

$$\text{Equation I.12} \quad q_{mes} = \Delta_r \dot{H}_m^a = q_{st}$$

Cette méthode isostérique présente le gros avantage de permettre la détermination de l'entropie d'adsorption, grandeur qui ne peut pas être mesurée directement. Il faut noter que si l'on dispose d'une seule isotherme d'adsorption et de l'enthalpie d'adsorption mesurée par calorimétrie, il n'est pas nécessaire d'avoir un réseau d'isotherme pour obtenir l'entropie d'adsorption. En effet, en combinant les équations I.9 et I.12 on obtient :

$$\text{Equation I.13} \quad \Delta_r S_m^a = \frac{\Delta_r H_m^a}{T} + R \ln\left(\frac{p}{p^\circ}\right)_{n^a}$$

L'entropie molaire de la phase adsorbée peut alors être calculée à chaque quantité adsorbée n^a par la relation :

Equation I.14
$$S_m^a = \Delta_r S_m^a + S_m^{g^\circ}$$

où $S_m^{g^\circ}$ est l'entropie molaire du gaz adsorbable.

Modèles thermodynamiques pour l'adsorption de corps purs

De nombreux modèles permettant de rendre compte de l'adsorption d'un fluide sur un solide sont répertoriés dans la littérature. On peut citer entre autres les modèles de Langmuir (Langmuir, 1918), Fowler (Fowler *et al.*, 1939), Brunauer-Emmet et Tellet (BET) (Brunauer *et al.*, 1938), Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB) (Anderson, 1946).

Seuls les modèles BET et GAB qui ont été utilisés dans ce travail seront brièvement décrits dans cette partie.

Modèle BET

La théorie BET repose sur les trois hypothèses suivantes :

- l'adsorption s'effectue sur une surface plane selon un mécanisme monocouche-multicouche,
- tous les sites d'adsorption sont énergétiquement homogènes,
- les interactions latérales entre molécules adsorbées de la monocouche sont négligeables,
- à partir de la deuxième couche, l'énergie d'adsorption est supposée identique à l'énergie de liquéfaction du gaz.

Ainsi ce modèle est bien adapté pour décrire les isothermes de type II.

L'équation de ce modèle se présente sous la forme :

Equation I.15
$$\frac{n^a}{n_m} = \frac{C \cdot p/p_s}{(1 - p/p_s) \cdot [1 + (C - 1) \cdot (p/p_s)]}$$

Avec n^a la quantité de matière adsorbée (mol.g^{-1}) à la pression relative p/p_s , n_m la capacité de la monocouche ou équivalent monocouche (mol.g^{-1}) et C la constante BET liée à l'énergie d'adsorption de la première couche de molécules adsorbées par rapport à l'énergie de liquéfaction du gaz. Elle est définie par la relation :

Equation I.16
$$C_{BET} = C_{oBET} e^{-\frac{\Delta H_{BET} - \Delta H_{liq}}{RT}}$$

où ΔH_{BET} est l'enthalpie d'adsorption de la monocouche et ΔH_{liq} est l'enthalpie de liquéfaction.

Cette équation n'est utilisable que dans un domaine de pressions relatives restreint, de 0,05 à 0,4. Il ne décrit donc pas les phénomènes d'interactions qui peuvent exister à plus fort remplissage.

La capacité de la monocouche ou équivalent monocouche est obtenue à partir de l'expression linéaire du modèle BET :

Equation I.17
$$\frac{p/p_s}{n^a(1-p/p_s)} = \frac{1}{n_m^a C} + \frac{C-1}{n_m^a C} \frac{p}{p_s}$$

en traçant la droite d'équation :

Equation I.18
$$\frac{p/p_s}{n^a(1-p/p_s)} = f\left(\frac{p}{p_s}\right)$$

Modèle GAB

Le modèle GAB est une extension du modèle BET qui permet de décrire le processus d'adsorption sur un domaine de pressions relatives beaucoup plus large. Contrairement au modèle BET, le modèle GAB considère qu'après la première couche, l'énergie d'adsorption des couches suivantes peut être différente de l'énergie de liquéfaction du gaz. Dans ce modèle, le remplissage de la monocouche pourrait ne pas être complet, même à saturation (Pradas *et al.*, 2004). De ce fait il semble mieux adapté pour décrire des processus d'adsorption de molécules mettant en jeu des interactions spécifiques (comme l'eau) et avec lesquelles des agrégats (clusters) peuvent se former autour de sites d'adsorption localisés.

L'équation de ce modèle est exprimée de la façon suivante :

Equation I.19
$$\frac{n^a}{n_m} = \frac{C \cdot K \cdot p/p_s}{(1 - K \cdot p/p_s) \cdot (1 - K \cdot p/p_s + C \cdot K \cdot p/p_s)}$$

Ici, la constante C est liée aux énergies d'adsorption de la première et de la seconde couche, tandis que l'ajout d'une nouvelle constante K permet de lier les énergies d'adsorption de la seconde couche avec l'énergie des couches suivantes dont la valeur est située entre l'énergie d'adsorption de la monocouche et celle de liquéfaction.

1.7.1.3. Adsorption sélective

Equilibres d'adsorption d'un mélange binaire

Dans le cas de l'adsorption d'un mélange gazeux de deux constituants A et B sur un solide, l'équilibre entre la phase adsorbable et la phase adsorbée se traduit par deux équilibres thermodynamiques :



Des nouvelles variables intensives sont à considérer. Il s'agit des fractions molaires de chacun des constituants i dans la phase gazeuse notées y_i et de celles dans la phase adsorbée notée x_i à l'équilibre.

Sélectivité d'adsorption

La sélectivité d'adsorption est le paramètre qui permet de décrire l'aptitude qu'a un adsorbant à adsorber plus fortement un constituant qu'un autre, quelque soit la composition initiale du mélange gazeux. Elle est définie comme suit :

Equation I.22
$$\alpha_{A/B} = \frac{x_A y_B}{y_A x_B}$$

Lorsque :

- $\alpha_{A/B} > 1$, le composé A est adsorbé préférentiellement par rapport au composé B donc l'adsorbant est sélectif pour le composé A.
- $\alpha_{A/B} = 1$, les composés A et B sont adsorbés dans les mêmes proportions donc le processus d'adsorption n'est pas sélectif.
- $\alpha_{A/B} < 1$, le composé B est adsorbé préférentiellement par rapport au composé A donc l'adsorbant est sélectif pour le composé B.

Les représentations graphiques des équilibres d'adsorption de mélanges binaires les plus courantes et les plus faciles à interpréter sont principalement :

- les isothermes de coadsorption totales, $n^a = f(p)_{T, y_i^0}$ qui représentent la quantité totale de matière adsorbée en fonction de la pression à l'équilibre d'adsorption, à température constante et pour un mélange initial de gaz de fraction molaire y_i^0 constante,

- les isothermes d'adsorption partielles, $n_i^a = f(p)_{T, y_i^0}$ qui décrivent la variation de la quantité de matière adsorbée de chacun des constituants i en fonction de la pression totale à l'équilibre, à température et composition initiale du gaz constante,
- les courbes $y_i = f(n^a)_{T, y_i^0}$ et $x_i = f(n^a)_{T, y_i^0}$ qui représentent les variations de la fraction molaire du constituant i , dans les phases gazeuse et adsorbée respectivement, en fonction de la quantité totale adsorbée, à température et composition initiale du gaz constantes,
- la courbe $\alpha_{A/B} = f(n^a)_{T, y_i^0}$, qui correspondent à l'évolution de la sélectivité d'adsorption du composé A vis-à-vis du composé B en fonction de la quantité totale de matière adsorbée par l'adsorbant, à température et composition initiale du gaz constantes. Ces dernières sont particulièrement intéressantes pour juger du comportement sélectif d'un adsorbant vis-à-vis d'un mélange de gaz donné.

Enthalpies molaires de coadsorption

L'enthalpie molaire de coadsorption est déterminée par calorimétrie différentielle suivant le même protocole expérimental que pour les corps purs. Cette enthalpie correspond à la chaleur dégagée lors de l'adsorption du mélange. Elle comprend donc les énergies d'interaction de chaque constituant du mélange avec le solide mais aussi les interactions moléculaires entre les divers constituants du mélange adsorbé et les éventuelles énergies de désorption d'un constituant causée par l'adsorption préférentielle d'un autre (chaleur de déplacement).

1.7.2. L'adsorption à l'interface liège/gaz

Les études d'adsorption menées sur le liège concernent surtout l'adsorption de métaux lourds tels que le cuivre, le nickel (Villaescusa *et al.*, 2002; Chubar *et al.*, 2004), le zinc (Chubar *et al.*, 2004), le chrome (Machado *et al.*, 2002b), l'uranium (Psareva *et al.*, 2005) et de pesticides comme la bifenthrine (Domingues *et al.*, 2005) sur des granulés ou de la poudre de liège. De plus ces études sont réalisées en phase liquide.

Le liège peut également être activé physiquement ou chimiquement (Carvalho *et al.*, 2003; Carvalho *et al.*, 2004; Carvalho *et al.*, 2006) pour obtenir du charbon actif possédant des capacités d'adsorption vis-à-vis de certains composés phénoliques tels que le phénol, le p -nitrophénol, le p -chlorophénol et le p -crésol (Mourao *et al.*, 2006).

En revanche, très peu d'études d'adsorption en phase gazeuse ont été répertoriées. Les seules études en phase gazeuses connues à ce jour portent sur l'adsorption de vapeur d'eau sur la poudre de liège (Adrados *et al.*, 1994; Gil *et al.*, 1998; Abdulla *et al.*, 2009). Récemment, Abdulla *et al.* (2009) ont tracé les isothermes d'adsorption d'eau à 25, 40 et 60°C, sur des granulés de liège de diamètre compris entre 0,5 et 7 mm. Ils montrent que les isothermes sont de type II et que la quantité d'eau maximale adsorbée est de 0,1, 0,08 et 0,06 g.g⁻¹ de liège sec à 25, 40 et 60°C respectivement. La modélisation de ces isothermes par les modèles BET et GAB leur a permis d'estimer une surface spécifique du matériau de l'ordre de 70 m².g⁻¹. Néanmoins, la signification de cette valeur est discutable car il est bien connu que l'eau, molécule polaire, ne forme pas forcément une monocouche homogène sur la surface comme dans le cas de l'azote mais s'adsorbe plutôt en formant des agrégats sur des sites spécifiques. Les auteurs ont également déterminés les chaleurs isostériques à partir des isothermes. A faible remplissage la chaleur isostérique d'adsorption est d'environ 65 kJ.mol⁻¹ et diminue jusqu'à l'enthalpie de liquéfaction (44,5 kJ.mol⁻¹) à fort remplissage. Ils concluent alors que l'adsorption est monocouche ce qui peut paraître contradictoire avec le fait que la meilleure corrélation entre le modèle et les points expérimentaux soit obtenu avec le modèle GAB qui ne traduit pas d'une adsorption monocouche mais plutôt une adsorption sous forme d'agrégats autour des sites actifs. Par ailleurs, cette étude thermodynamique, qui a toutefois le mérite d'être la première en son genre, n'est pas suffisamment complète pour proposer de manière claire un mécanisme d'adsorption de l'eau sur le liège. La désorption n'a pas été étudiée, les enthalpies d'adsorption n'ont pas été mesurées par calorimétrie et les entropies d'adsorption n'ont pas été déterminées. Autant d'éléments manquants qui justifient que l'adsorption de la vapeur d'eau soit abordée en détail dans ce travail.

1.7.3. Mécanisme de diffusion d'un gaz dans un solide dense et poreux

Dans un matériau tel que le liège, le transfert de petites molécules comme le dioxygène peut s'effectuer selon deux modes : transport de gaz par convection libre ou forcée au travers de pores (cavités, canaux, fissures débouchantes...) ou diffusion des molécules au sein de la matrice de polymères constituant les parois des alvéoles du liège.

Le transport du gaz par convection peut être régi par deux lois distinctes selon que le diamètre d des pores est plus ou moins grand devant le libre parcours moyen λ des molécules en phase gazeuse. Pour des canaux cylindriques, macroscopiques et débouchants, le mécanisme de transport est décrit par la loi de Darcy d'après l'équation :

Equation I.23

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

Le débit volumique du fluide, Q ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) dépend ici de la différence de pression Δp (Pa) de part et d'autre du solide d'épaisseur e (m) et de section A (m^2), de la viscosité dynamique du fluide, η (Pa.s) et d'un coefficient de proportionnalité, z (m^2), relatif à la résistance du milieu à l'écoulement. Le flux massique J ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) peut alors être calculé en faisant intervenir la masse volumique de fluide ρ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) selon l'équation :

Equation I.24

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

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

La perméabilité est la grandeur qui permet d'évaluer les propriétés de transport et d'efficacité barrière des matériaux aux petites molécules. Il faut noter que jusqu'alors dans la littérature la grandeur utilisée pour exprimer le transfert dans les matériaux de bouchage est le coefficient de transmission donné par l'équation I.25 :

$$\text{Coefficient de transmission} = \frac{\Delta m}{A \Delta t}$$

Equation I.25

où Δm représente la variation de masse (kg), A la surface (m^2) et t le temps (s).

C'est une valeur de flux qui ne prend pas en compte des données importantes comme le gradient de pression et l'épaisseur du matériau qui sont nécessaires pour comparer les propriétés barrières des matériaux.

La loi de Darcy définit le libre parcours moyen λ de la molécule comme étant très petit devant le diamètre d du canal. Ainsi les valeurs de perméabilité attendue sont élevées. La figure I.18 illustre ce mécanisme de transport.

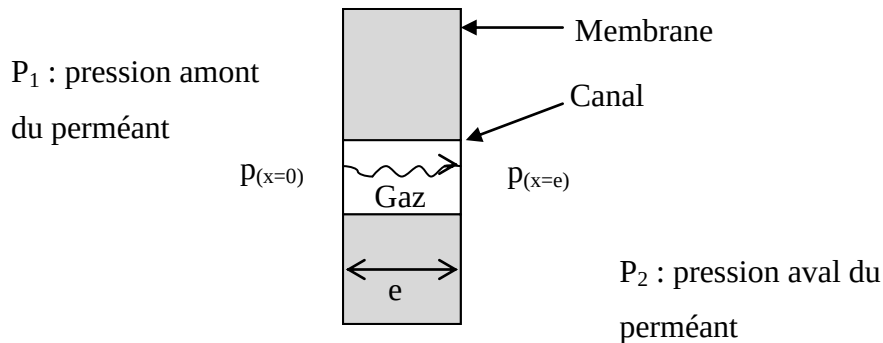


Figure I.18. Représentation schématique du mécanisme de transport d'un gaz dans un canal cylindrique débouchant d'une membrane d'épaisseur e .

Dans le liège ce type de transport pourrait se retrouver au niveau des lenticelles dont le diamètre peut être de plusieurs dixièmes de millimètres.

Le mécanisme de transport par écoulement dans un capillaire peut être décrit par la loi de Knudsen (Crank, 1975) d'après l'équation I.26

Equation I.26
$$J = -\frac{d}{3} \sqrt{\frac{8M}{\pi RT}} \frac{\Delta p}{e} = -P_K \nabla p$$

avec J le flux massique ($\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$), d le diamètre du pore (m), R la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), T est la température (K) et M est la masse molaire du perméant (kg.mol^{-1}).

P_K est la perméabilité ($\text{kg.m}^{-1}.\text{Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}$) : $P_K = \frac{d}{3} \sqrt{\frac{8M}{\pi RT}}$.

Dans ce cas, le libre parcours moyen de la molécule est plus grand que le diamètre du capillaire. Les molécules sont perpétuellement en collision avec les parois du capillaire ce qui fait que les valeurs de perméabilité seront plus faibles que pour la loi de Darcy (Figure I.19).

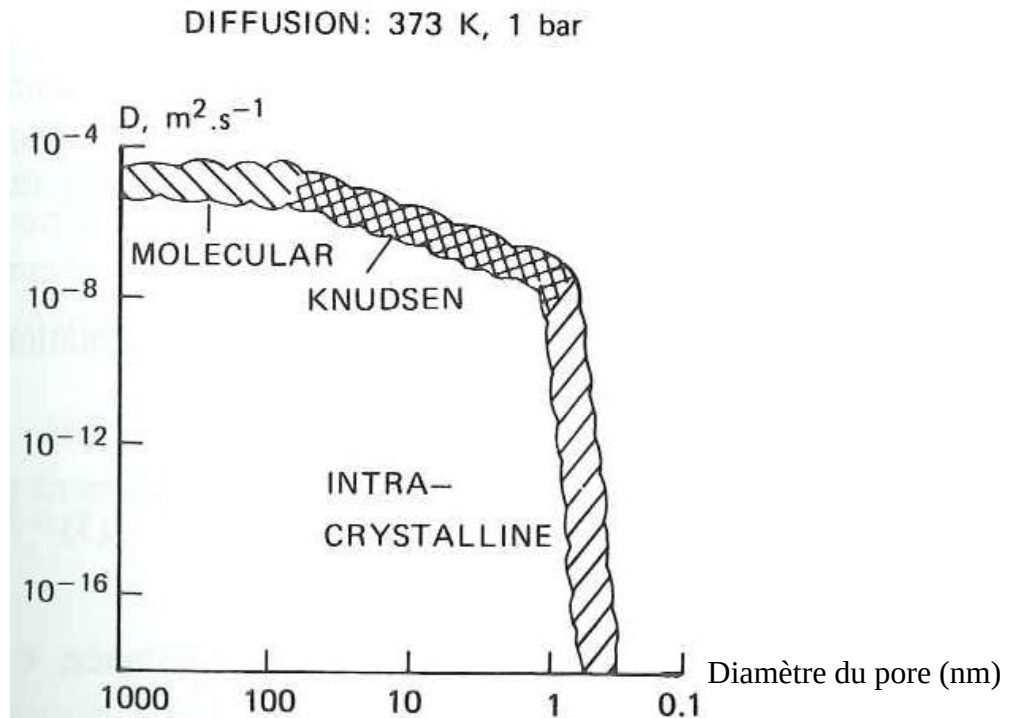


Figure I.19. Effet du diamètre du pore sur le coefficient de diffusion (van Bekkum *et al.*, 2001).

Le mécanisme de transport est représenté figure I.20.

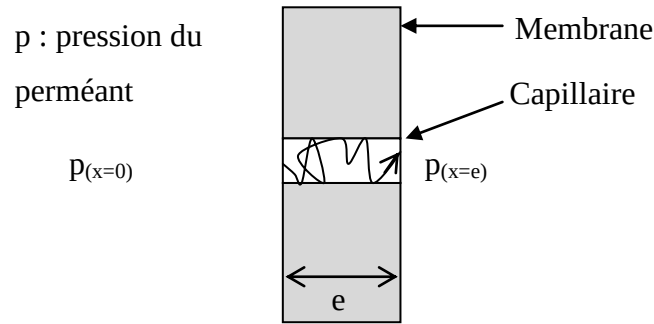


Figure I.20. Représentation schématique du mécanisme de transport d'un gaz dans un capillaire, d'une membrane d'épaisseur e.

Enfin, le mécanisme de transport par diffusion au travers des parois des cellules du liège peut être décrit par la loi de Fick (Crank, 1975) qui établit que le flux de matière est proportionnel au gradient de concentration, avec un facteur appelé « constante dépendant de la nature des substances » plus couramment dénommé coefficient de diffusion apparent.

Dans un milieu isotrope, immobile et à volume constant, la loi de Fick énonce que le flux unidirectionnel de matière diffusante est proportionnel au gradient de concentration de cette matière au sein du matériau. Lorsque la concentration ne varie plus avec le temps et que le flux diffusif est constant, l'état stationnaire est atteint et la première loi de Fick s'exprime par :

Equation I.27
$$J = -D_F M \nabla C$$

J ($\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) représente la densité de flux massique, D_F ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) représente le coefficient de diffusion apparent, M représente la masse molaire du perméant (kg.mol^{-1}) et C (kg.m^{-3}) représente la concentration. Si le gaz est considéré comme parfait et que l'équilibre entre la première couche du bouchon de liège et le gaz est instantané, l'équation 1.27 peut s'écrire :

Equation I.28
$$J = -\frac{V_{c1}}{R T A} M \frac{dp}{dt} = -P_F \frac{p_{(x=0)} - p_{(x=e)}}{e}$$

Avec V_{c1} le volume du compartiment amont contenant le gaz (m^3), P_F la perméabilité ($\text{kg.m}^{-1}.\text{Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}$) et p la pression partielle de part et d'autre du matériau.

En revanche lorsque la concentration varie avec le temps, il faut utiliser la seconde loi de Fick pour décrire l'état transitoire. En considérant D_F constant dans toute l'épaisseur du matériau on a l'équation :

Equation I.29
$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_F \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

La figure I.21 illustre la diffusion d'un gaz au travers d'une membrane d'épaisseur e en mode stationnaire et en mode transitoire.

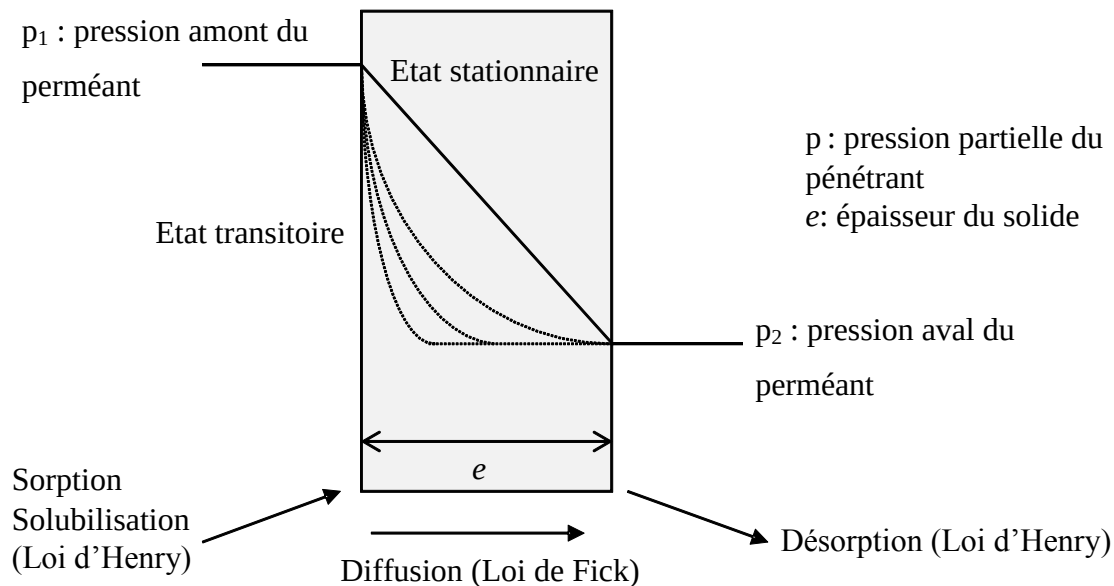


Figure I.21 : Représentation schématique de la diffusion d'un gaz dans une seule direction au travers d'une membrane semi-infinie et d'épaisseur e soumis à un gradient de pression.

Toute la difficulté dans les études de diffusion réside dans la résolution des équations de Fick qui peuvent être très compliquées du point de vue mathématique voire impossible selon la géométrie et les conditions initiales et aux limites du système étudié. Plusieurs solutions analytiques ont été proposées pour des systèmes de géométrie simple (Crank, 1975). Dans le cas où une solution analytique n'est pas envisageable ou suffisamment précise on a recours à des méthodes de résolution numériques par différences finies (Press *et al.*, 1992).

Deux solutions, l'une numérique et l'autre analytique, de ces lois de Fick, adaptées aux conditions de notre étude, seront exposées dans la troisième partie au chapitre IV.

1.7.4. La diffusion de gaz dans le liège

Le transfert de matière dans le liège est peu décrit dans la littérature. En effet, à ce jour, seul le transfert d'oxygène dans le liège a été étudié et seuls, Sanchez et Aracil en 1998 ont donné des valeurs de perméabilité à l'oxygène du liège. Certaines valeurs de perméabilité peuvent être déduites des données d'OTR (Oxygen Transmission Rate) ou coefficient de transmission à l'oxygène trouvée dans la littérature (Tableau I.4).

La plupart des données cinétiques de transfert de gaz dans le liège sont exprimées en OTR déterminé à partir de l'équation I.30. Cette densité de flux ne prend pas en compte le gradient de pressions partielles et l'épaisseur du matériau. Il est donc difficile d'interpréter et de comparer les données si toutes les conditions expérimentales ne sont pas mentionnées d'autant plus que ces valeurs sont souvent déterminées à partir de méthodes d'analyses différentes. Les méthodes utilisées sont les suivantes :

La méthode coulométrique, basée sur la norme ASTM-Standard-F1927, fixe les conditions expérimentales. Le liège est sec, la mesure est réalisée à 23°C, 0% d'humidité relative et avec un gradient de pression partielle d'oxygène de 0-1000 hPa ou 0-212 hPa. Dans le cas du liège, le transfert d'oxygène est étudié au travers d'un bouchon comprimé dans un col de bouteille, lui-même collé sur une embase métallique connectée à l'appareil de mesure constitué de deux chambres : une chambre interne qui permet d'assurer un balayage intérieur par un gaz vecteur, l'azote et une chambre externe qui contient l'oxygène. La détection de la quantité d'oxygène migrant à travers le bouchage et entraînée par l'azote est déterminée au moyen de la mesure d'une quantité d'électricité qui réduit complètement l'oxygène au cours d'une réaction d'oxydo-réduction.

La méthode colorimétrique, non destructive, développée par Lopes *et al.* (2005) permet de se rapprocher des conditions réelles d'utilisation du bouchon. Les mesures sont réalisées sur des bouchons insérés dans des bouteilles simulant la période suivant la mise en bouteille. Cette méthode est basée sur le changement de couleur d'une solution aqueuse de carmin d'indigo. Sous sa forme réduite la solution est jaune et elle devient indigo au contact d'oxygène c'est-à-dire sous forme oxydée. Ainsi à partir d'une calibration et d'une mesure colorimétrique la quantité d'oxygène ayant traversé l'obturateur peut être obtenue.

Cette méthode a été très récemment modifiée par Brotto *et al.* (2010) dans le but d'effectuer des mesures moins longues permettant d'analyser un plus grand nombre de bouchons et ainsi de mettre en évidence une variabilité possible entre les bouchons.

Ces deux méthodes (coulométrique et colorimétrique) nécessitent des temps d'expérimentation assez longs ce qui peut être un inconvénient pour des mesures « routinières » de contrôle de perméabilité.

Une autre méthode a aussi été développée par Sanchez et Aracil (Sanchez *et al.*, 1998; Rabiote *et al.*, 1999). Cette méthode manométrique consiste en deux compartiments de volume constant, séparés par l'échantillon de liège de 1 cm compressé dans un joint métallique. Dans le compartiment supérieur une pression de 10^5 Pa est introduite et le vide est fait dans le compartiment inférieur. Quand la pression est introduite dans le compartiment supérieur, la

pression dans le compartiment inférieur est immédiatement enregistrée à l'aide d'un ordinateur. La perméabilité est déterminée en utilisant la première loi de Fick en régime stationnaire.

Keenan et al. (1999) estiment le transfert d'oxygène des bouchons en liège naturel en se basant sur la perte de SO₂ dans le vin. Cependant ces valeurs sont à nuancer car la perte de SO₂ n'est pas uniquement due aux réactions avec l'oxygène et les espèces réactives de l'oxygène moléculaire mais peut provenir de différents schémas réactionnels (Boulton *et al.*, 1996).

Enfin une dernière méthode, non destructive, mise au point récemment par la société Nomacork permet de mesurer la quantité d'oxygène gazeux et dissous par luminescence (Sciacchitano, ; Vidal *et al.*, 2010). Ce dispositif est composé d'un analyseur d'oxygène équipé d'une fibre optique acheminant la lumière jusqu'à une pastille contenant un luminophore sensible à l'oxygène placée sur la bouteille (avant remplissage) au niveau de l'espace de tête (pour l'oxygène gazeux) et au milieu de la bouteille (pour l'oxygène dissous). La luminescence correspondante est ensuite réacheminée vers l'analyseur via la fibre optique qui est positionnée à l'extérieur, contre la paroi de la bouteille au niveau de la pastille. L'analyseur va traduire l'intensité du faisceau de couleur en une teneur en oxygène.

Cette technique étant très récente, peu de résultats sont communiqués dans la littérature (Sciacchitano, 2009).

Les méthodes utilisées sont donc très variées ; certaines utilisent l'oxygène pur, d'autres l'air, intégrant l'interface verre/matériau ou non dans le dispositif de mesure, puis l'humidité relative et les gradients de pression sont variables et souvent non maîtrisés.

A partir de ces méthodes, des valeurs de coefficient de transmission de l'oxygène au travers du liège naturel et des valeurs de perméabilités ont été estimées (tableau I.4).

Tableau I.4 : vitesse de transfert de l'oxygène et perméabilité à l'oxygène des bouchons de liège naturel.

Vitesse de transmission de l'oxygène (mg O ₂ /bouchon/an)	Perméabilité (kg.m ⁻¹ .s ⁻¹ .Pa ⁻¹)	Gradient d'O ₂ (hPa)	Durée de l'expérience	Méthode (détection)	T (°C)	HR (%)	Réf (*)
40 à 43	-	-	-	Coulométrique	23	ambient	¹
10 (0,05 à 64)	-	-	36 mois après mise en bouteille	Coulométrique			²
2 (± 1) à 4 (± 3)	6 10 ⁻²⁰ à 1 10 ⁻¹⁹	0-212	De 2 à 12 mois	Colorimétrique	20	65	³
0,05 à 1,5	4 10 ⁻²⁰ à 5 10 ⁻²⁰	0-212	De 2 à 24 mois	Colorimétrique	20	65	^{4, 5}
180 à 121000	6 10 ⁻¹⁸ à 4 10 ⁻¹⁵	0-1000	-	Manométrique	25	0	⁶
1	3 10 ⁻²⁰	0-212	Sur 22 mois	Perte de SO ₂	13 à 31	-	⁷

T = Température / RH= Humidité Relative / - = non précisé

* Références : 1 = (Silva *et al.*, 2003) / 2 = (Godden *et al.*, 2005) / 3 = (Lopes *et al.*, 2005) / 4 = (Lopes *et al.*, 2006) / 5 = (Sanchez *et al.*, 1998; Lopes *et al.*, 2009) / 6 = (Sanchez *et al.*, 1998) / 7 = (Keenan *et al.*, 1999)

Il existe une grande variabilité dans les valeurs : de 0,05 à 121000 mg d'O₂/bouchon/an soit une perméabilité allant de 10⁻¹⁵ à 10⁻²⁰ kg. m⁻¹.s⁻¹.Pa⁻¹, qui peut être due à l'hétérogénéité du liège mais également aux différentes méthodes utilisées. Les valeurs d'OTR sont à nuancer car elles ne tiennent pas compte du gradient de pression et de l'épaisseur qui sont des paramètres importants pour établir une réelle perméabilité du matériau.

De plus, actuellement, aucune corrélation n'a pu être établie entre ces apports d'oxygène et les phénomènes d'oxydation. Il est ainsi impossible de définir une valeur « seuil » quant à un apport d'oxygène à ne pas dépasser durant la conservation du vin.

Aux vues de toutes ces méthodes et ces différents résultats il apparaît donc nécessaire d'homogénéiser les données obtenues et déterminer une ou plusieurs méthodes de référence. En effet les méthodes telles que la coulométrie, la colorimétrie et l'oxoluminescence semblent

plus appropriées pour déterminer une perméabilité du liège en conditions œnologiques (liège comprimé dans un col de bouteille) alors que la méthode manométrique serait plus appropriée pour déterminer des coefficients de diffusion et la perméabilité aux gaz, propres au matériau liège. A ce jour aucune valeur de coefficient de diffusion n'a encore été déterminée ce qui pourtant serait une donnée essentielle dans la caractérisation de ce matériau et pour une meilleure compréhension des apports d'oxygène dans les vins durant la conservation.

Malgré un intérêt grandissant dans l'étude du liège ces dernières années, notamment pour son application en œnologie, le liège reste un matériau encore peu caractérisé. En effet ses propriétés de sorption et de diffusion vis-à-vis de molécules d'intérêt présentes dans le vin telles que l'eau, l'éthanol, le dioxyde de soufre et l'oxygène ne sont pas connues. Or le liège étant un matériau biologique, son inertie vis-à-vis de ces molécules n'est pas avérée aussi bien dans le cas d'un contact direct du vin avec le liège (cas d'un stockage horizontal) que dans le cas d'un espace gazeux entre le liège et le vin (cas d'un stockage vertical). Aussi, connaître les interactions possibles entre les molécules du vin et le liège permettrait de mieux comprendre le rôle du bouchon de liège dans la conservation des vins.

Le présent travail propose donc d'étudier les interactions de certaines de ces molécules avec le liège afin de connaître les capacités d'adsorption du liège vis-à-vis de ces molécules et d'apporter une meilleure compréhension des mécanismes d'adsorption et de diffusion.

Pour cela, un système gaz/solide a été considéré et les molécules volatiles choisies sont l'oxygène et le dioxyde de soufre pour leur rôle prédominant dans l'oxydation, l'eau et l'éthanol car se sont les constituants majoritaire du vin pouvant être vecteurs d'autres molécules et/ou pouvant modifier la structure du liège.

DEUXIEME PARTIE. MATERIELS ET METHODES

Dans ce chapitre nous aborderons les matériels et les méthodes utilisées dans le cadre de ce travail. Tout d'abord nous présenterons les gaz étudiés ainsi que le matériau biologique. Ensuite les techniques de caractérisation physico-chimique du matériau seront présentées. Puis nous poursuivrons par la description des méthodes utilisées pour les études thermodynamiques réalisées et enfin nous terminerons par celle utilisée pour l'étude cinétique des systèmes perméant/liège.

II.1. Le matériau liège

Ce travail a été réalisé sur du liège brut issu du chêne liège *Quercus suber* L. de la région de Mora au Portugal. C'est un liège haut de gamme qui n'a subi aucun traitement (ni lavage, ni traitement de surface avec de la paraffine ou de la silicone). Il a été fourni sous forme de plaques et de bouchons par la société Trescases (Boulou, France).

Pour les besoins de l'étude différentes géométries ont été utilisées :

- des planchettes de liège ont été découpées dans les plaques de manière à exposer le plan axial au contact des gaz. Les dimensions des planchettes sont de 35 x 10 x 1 mm (Figure II.1).

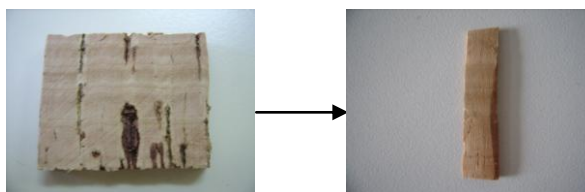


Figure II.1 : Planchette de liège réalisée à partir des plaques de liège brut.

- de la poudre de liège. Elle a été confectionnée à partir des bouchons, par un râpage manuel suivi d'un tamisage sur un tamis à mailles carrées de diamètre 500 μm . Les particules obtenues ont donc un diamètre inférieur ou égal à 500 μm (Figure II.2).



Figure II.2 : Poudre de liège de diamètre inférieur ou égal à 500 μm .

- des disques de liège de 3 mm d'épaisseur et de diamètre 22 mm (Figure II.3), réalisés en les découpant à partir d'un bouchon, avec une lame de rasoir et légèrement abrasé avec du papier abrasif corindon, grains fins, pour ajuster l'épaisseur et le diamètre.

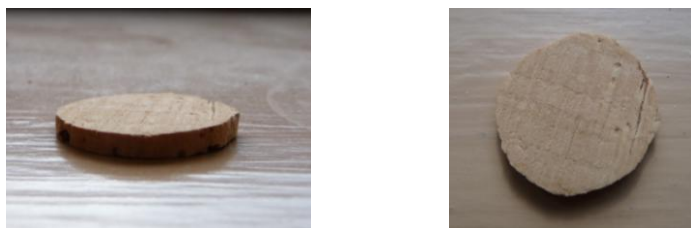


Figure II.3 : Disques de liège d'épaisseur 3 mm et de diamètre 22 mm.

II.2. Les produits chimiques

Les produits chimiques utilisés pour l'extraction des constituants du liège sont les suivants : dichlorométhane, éthanol absolu, méthanol anhydre et acide sulfurique. Leur pureté et leur provenance sont notées dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : Liste des produits chimiques utilisés avec leur fournisseur et leur pureté.

Produits chimiques	Fournisseur	Pureté / %	Teneur en eau / % (m/m)
Dichlorométhane	Prolabo Normapur	99,5	0,02
Ethanol absolu	Merck	$\geq 99,9$	-
Méthanol anhydre	Merck	$\geq 99,9$	$\leq 0,0039$
Acide sulfurique min 70%	Prolabo rectapur	$\geq 99,9$	-
Hexane	Roth	$\geq 99,9$	-

II.3. Les molécules adsorbables

Les propriétés physico-chimiques des différentes molécules adsorbées au cours de ce travail sont répertoriées dans le tableau II.2.

L'azote, le dioxyde de soufre et l'oxygène ont été fournis par Air Liquide. Leur pourcentage de pureté globale est de 99,999, 99,9 et 99,995% respectivement. La teneur en eau est inférieure à 3 ppm pour l'oxygène et l'azote et inférieur à 50 ppm pour le dioxyde de soufre.

Tableau II.2 : Principales caractéristiques physico-chimiques de l'azote, de l'eau, de l'éthanol, du dioxyde de soufre, de l'oxygène et de l'hexane.

	Azote	Eau	Ethanol	Dioxyde de soufre	Oxygène	Hexane
Diamètre cinétique de Lennard-Jones / nm	0,364	0,265	0,446	0,360	0,346	0,430
Longueur / nm selon Pauling	0,41	0,39		0,53	0,39	1,03
Largeur / nm selon Pauling	0,30	0,32		0,40	0,28	0,49
Moment dipolaire / D	0	1,85	1,68	1,63	0	0,09
Masse molaire / g.mol ⁻¹	28	18	46	64	32	86

Masse volumique / g.cm^{-3}	0,8081 à 77 K	0,9971	0,7890	1,2500	0,0014	0,6536
Température d'ébullition / K	77	373	351	263	90	342
Température de fusion / K	63	273	159	200	55	178
Pression de vapeur saturante / hPa	1013 à 77 K	12,1 à 283 K 31,5 à 298 K 73,6 à 313 K	78,2	4000		203
$\Delta_{\text{vap}} H_m^\circ / \text{kJ.mol}^{-1}$	5,6 à 77 K	44,5	42,0	22,9	3,4	31,5
$S_m^{g^\circ} / \text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$	191,5 à 298 K	188,84	2183,13	248	205,04	388,82
$S_m^{l^\circ} / \text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$	-	69,95	160,16	157		296,72
$S_m^{s^\circ} / \text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$	-	41,50	129,03	144		204,85
Constante d'Henry (solubilité) à 273 K / $\text{mol.m}^{-3}.\text{Pa}^{-1}$	$6,1 \cdot 10^{-6}$	-	1,9	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$

Références : (Hirshfelder *et al.*, 1964 ; Breck, 1974 ; Barrer, 1978 ; Chemical Rubber Company, 1991-1992; Sander, 1999).

Toutes les valeurs (hormis lorsque c'est mentionné) sont données pour une température de 298 K.

II.4 Techniques expérimentales

II.4.1. Extraction des principaux constituants : Extractibles, subérine et lignine

La méthode d'extraction est basée sur une approche conventionnelle bien définie dans la littérature (Pereira, 2007c).

Le protocole utilisé est le suivant :

1^{ère} étape : extraction aux solvants pour préparer un liège sans extractibles

Les extractibles sont éliminés avec des solvants dont la polarité augmente. L'extraction est réalisée avec un appareil à extraction de Soxhlet. Tout d'abord le liège est extrait au dichlorométhane, puis à l'éthanol et enfin à l'eau. Chaque extraction dure 8 h et entre chaque extraction la solution est évaporée et le résidu solide est pesé.

2^{ème} étape : méthanolyse pour extraire la subérine par dépolymérisation

Cela permet de cliver les liaisons ester pour obtenir des acides gras et du glycérol. Pour ce faire, une solution à 3% de NaOH dans 250 mL de méthanol sec a été préparée. Cette solution a été mise en contact avec 1,5 g de liège et chauffée à reflux pendant 3 h. La solution a été filtrée sur un filtre buchner avec un filtre en papier Whatman sans cendres de diamètre 90 mm et une taille de pores de 8 μ m. Puis de nouveau le résidu a été porté à reflux avec 100 mL de méthanol pendant 15 min. Le résidu de liège a ensuite été filtré, lavé au méthanol, séché puis pesé.

A ce stade, le liège est désubérinisé.

3^{ème} étape : l'hydrolyse acide pour extraire la lignine

Une masse de 350 mg d'échantillon de liège désubérinisé est hydrolysé avec 3 mL d'acide sulfurique à 70 %, à 30°C, pendant 60 min. La solution est ensuite diluée dans 56 mL d'eau et mise à l'autoclave à 121°C, 1,2 10^5 Pa pendant 60 min. Le résidu est lavé à l'eau chaude, séché puis pesé.

II.4.2. Manométrie d'adsorption d'azote

Afin de caractériser la porosité du liège, l'adsorption d'azote à 77 K a été réalisée par manométrie sur la poudre de liège.

Le principe de la manométrie consiste à effectuer un bilan de matière sur la phase gazeuse avant et après adsorption. Le schéma de principe de l'appareillage utilisé pour les mesures est représenté Figure II.4.

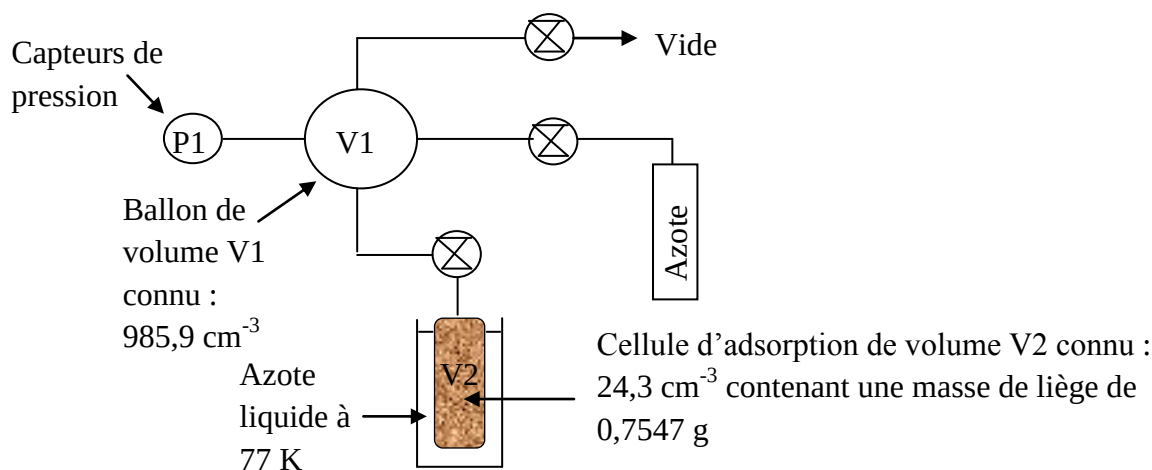


Figure II.4 : Schéma de l'appareillage manométrique d'adsorption d'azote.

Tout d'abord le vide (10^{-5} hPa) est effectué dans l'ensemble de l'appareillage et le liège est activé c'est-à-dire dégazé sous vide pendant 72 h. Puis la cellule d'adsorption contenant le liège est immergée dans l'azote liquide pour maintenir une température de 77 K . Une quantité d'azote est ajoutée dans V1 dont la pression est contrôlée par des capteurs de pression à membrane Baratron MKS, 0-10 hPa, 0-100 hPa et 0-1000 hPa. Le gaz est alors détendu dans V2. La mesure de la pression dans le ballon avant et après adsorption, à l'équilibre, permet d'accéder à la quantité totale de matière adsorbée.

II.4.3. Microscopie électronique à balayage

La structure cellulaire des planchettes de liège utilisées a été observée dans les trois plans (axial, radial et tangentiel) ainsi que les lenticelles et la poudre, par microscopie électronique à balayage. Les échantillons ont été préalablement recouverts d'une fine couche de carbone avant l'observation et dégazés pendant 24 h.

Le microscope utilisé est un JEOL-JSM, 6400 F avec une tension d'accélération des électrons de 15 kV .

II.4.4. Thermodésorption

La thermodésorption du liège a été réalisée sur une thermobalance TGA 92 Setaram. Une masse de $12,28 \text{ mg}$ de liège est placée dans une nacelle en quartz, suspendue à un fil en quartz. Le tout est ensuite placé dans un tube en quartz. Le chauffage est effectué par montée en température de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ et par paliers, c'est à dire lorsqu'un plateau de masse est atteint. Deux protocoles de chauffés ont été effectués sous flux d'azote à $150 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Le premier allant de l'ambient à 473 K et de 473 à 523 K . La température n'étant pas assez élevée pour

dégrader le liège, un deuxième protocole a été mis en place, allant de l'ambient à 573 K, de 573 à 623 K et de 623 à 673 K. L'acquisition des données est effectuée par le logiciel Setsoft 2000 fourni par Kethley.

II.4.5. Thermogravimétrie d'adsorption/désorption en phase gazeuse

La thermogravimétrie, basée sur le suivi de la variation de masse d'un échantillon en interaction avec un gaz sous pression et température contrôlée, a été utilisée pour étudier l'adsorption d'eau, d'éthanol, de SO₂ et d'hexane en phase gazeuse sur le liège dans des conditions isothermes. Cette technique est réalisée à l'aide d'une balance de type McBain (McBain *et al.*, 1926) élaborée au laboratoire. Le dispositif expérimental est schématisé dans la Figure II.5. Il comporte les différents éléments suivants :

- Un four contenant l'adsorbant permettant de couvrir une gamme de température allant de 285 K (grâce à une circulation d'eau externe) à 673 K. La température au voisinage de l'échantillon est contrôlée grâce à un thermocouple.
- Une jaquette en verre à double paroi thermorégulée dans laquelle est fixé un ressort hélicoïdal en quartz au bout duquel est suspendu la planchette de liège ou une nacelle en aluminium contenu la poudre de liège.
- Un ballon contenant l'adsorbat liquide en équilibre avec sa phase gazeuse. L'adsorbat a été préalablement dégazé afin d'éliminer toute trace d'air. Pour le SO₂ qui est un gaz permanent, la bouteille de gaz est directement utilisée.
- Deux capteurs de pression à membrane Baratron MKS, l'un couvrant les gammes de mesure de 0 à 10 hPa et l'autre de 0 à 100 hPa.
- Un système de pompage à vide (Edwards, Werk Lauda, Allemagne) constitué d'une pompe primaire sèche à spirales faisant un vide à 10⁻² hPa et d'une pompe turbomoléculaire poussant le vide jusqu'à 10⁻⁵ hPa.
- Un système optique constitué d'une source lumineuse, d'un cache à fente solidaire du ressort, d'un miroir et d'une cellule photoélectrique reliée à l'enregistreur de type PhotodyneTM qui permet de suivre les variations de longueur du ressort dues à la prise ou à la perte de masse de l'échantillon.

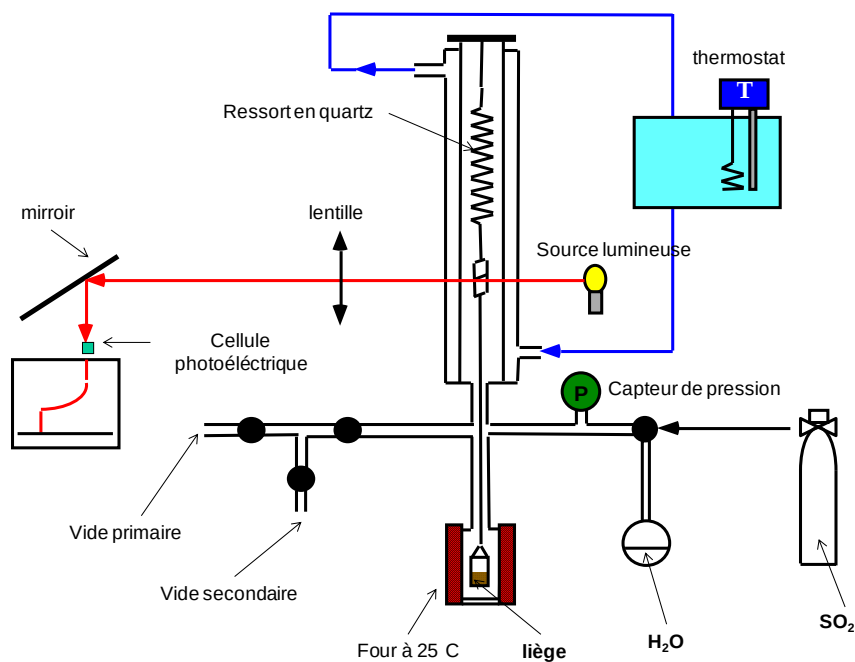


Figure II.5 : Représentation schématique d'une balance McBain

Dans ce travail, les expériences ont été conduites en mode isotherme à 298 K (pour l'adsorption de la vapeur d'eau également à 283 K et 313 K) sur les planchettes et la poudre de liège, de masse comprise entre 25 et 40 mg. L'échantillon est d'abord activé sous vide dynamique (10^{-5} hPa). Il subit alors une diminution de masse qui se stabilise au bout de 12 h pour la poudre et 24 h pour la planchette. L'échantillon est ensuite exposé au gaz. Les isothermes d'adsorption/désorption sont tracées en mode statique en effectuant des incréments ou décréments de pression à partir de paliers de masse. La gamme de pression explorée varie de 10^{-5} hPa jusqu'à la valeur de la pression de vapeur saturante de l'adsorbat à 298 K (Tableau II.1), hormis pour le SO_2 pour lequel la pression maximale est de 40 hPa. Dans ce cas seulement 1% de l'isotherme a été exploré.

L'erreur de la mesure de la variation de masse de la thermobalance est de l'ordre de 0,01 mg. La quantité de matière adsorbée, exprimée en mol.g^{-1} de liège sec, est calculée à l'aide de la relation suivante :

Equation II.1

$$n^a = \frac{\Delta l \rho + k (T_f - T_i) \rho}{m/M}$$

Avec : n^a , le nombre de moles adsorbées (mol.g^{-1})

Δl , l'élongation du ressort corrigée de la variation de la pression d'Archimède qui s'exerce sur l'échantillon entre la mise sous vide et la pression atmosphérique (cm). La poussée d'Archimède a été évaluée en utilisant une nacelle vide de même poids que la nacelle

contenant par la suite l'échantillon. Les décrets de pressions sont effectués de la pression atmosphérique au vide. Pour chaque valeur de pression l'élongation du ressort est notée. En traçant l'élongation du ressort en fonction de la pression, une droite est obtenue dont la pente correspond à la poussée d'Archimède.

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

k , la constante de dérive du signal avec la température (cm.K^{-1})

T_f , la température d'activation (K)

T_i , la température du liège (K)

m , la masse d'adsorbant activé (g)

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

II.4.6. Calorimétrie différentielle d'adsorption

Les chaleurs d'adsorption des corps purs (eau, dioxyde de soufre, éthanol et hexane) sur la poudre de liège brute sèche ont été déterminées à 298 K au moyen d'un microcalorimètre différentiel à flux de chaleur de type Calvet, Setaram C80, couplé à un appareillage manométrique (Figure II.6). Elles ont également été déterminées pour le SO_2 sur du liège préalablement hydraté avec 5% (m/m) de vapeur d'eau et sur du liège ayant préadsorbé 2% (m/m) de l'éthanol gazeux.

Les chaleurs de coadsorption d'un mélange gazeux constitué de 33 % d'eau et de 67% de dioxyde de soufre ont aussi été étudiées.

Appareillage expérimental :

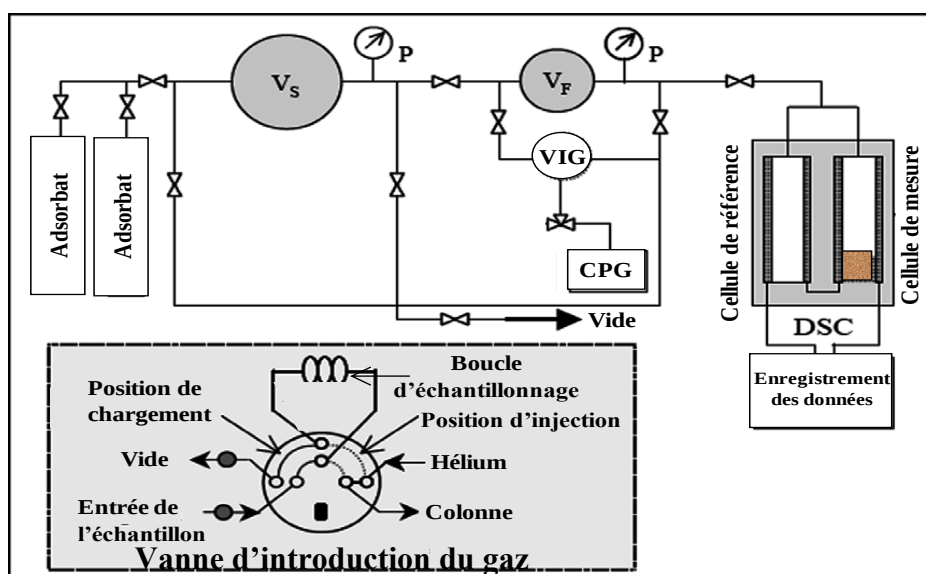


Figure II.6 : Représentation schématique de la calorimétrie différentielle couplée à la manométrie et à la chromatographie en phase gazeuse.

Le ballon de volume $V_r = 3353 \text{ cm}^3$ contient la réserve de gaz pur ou en mélange. La pression est contrôlée avec un manomètre Bourdon 0-1000 hPa. Le ballon de volume $V_F = 181,5 \text{ cm}^3$ sert de liaison entre les cellules du calorimètre et le ballon de réserve de gaz. C'est avec celui-ci que les doses de gaz qui seront mises en contact avec l'échantillon sont réalisées. Le volume des cellules, V_c , est de $181,4 \text{ cm}^3$. La cellule de mesure contient environ 650 mg de poudre de liège. La cellule de référence vide. La pression est contrôlée par deux capteurs de pression à membranes, Baratron MKS, l'un couvrant la gamme 0-10 hPa et l'autre 0-100 hPa.

L'analyse chromatographique de la phase gazeuse est effectuée à l'aide d'un chromatographe de type Hewlett PackardTM 4890 A. Il comprend :

- Une colonne remplie de type ChrompakTM Bentone 34 (diméthylodioctadécylammonium-bentonite), de longueur 182,88 cm et de diamètre interne 2,1 mm.
- Un détecteur à conductibilité thermique (catharomètre).
- Une vanne d'injection de gaz (VIG) 6 voies qui permet le prélèvement d'une petite quantité de gaz sous faible pression et son injection en tête de colonne.

Pour réaliser une analyse chromatographique, une petite quantité de gaz est introduite dans la boucle d'échantillonnage de volume = $6,5 \text{ cm}^3$ et injectée dans la colonne au moyen de la vanne VIG.

Protocole opératoire pour l'adsorption des corps purs (Broyer, 2001)

Avant chaque expérience, le liège est dégazé sous vide (10^{-5} hPa) pendant 72 h. Des doses de gaz préparées dans le volume V_F sont ensuite introduites successivement dans les cellules du calorimètre. La mesure de la pression du gaz contenue dans V_F avant et après adsorption, à l'équilibre, permet d'accéder à la quantité totale de matière adsorbée. En considérant le gaz comme parfait, le nombre de moles de gaz adsorbé par le liège lors du $j^{\text{ème}}$ équilibre est donné par la relation :

Equation II.2
$$n^a(j) = n_f(j) - n_i(j)$$

Avec $n_f(j)$ et $n_i(j)$ les nombre de moles de gaz en contact avec le liège après et avant adsorption respectivement.

D'après la loi des gaz parfait la relation II.1 peut alors s'écrire :

Equation II.3
$$n^a(j) = [V_F / (RT_F)] [p_i(j) - p_f(j)] + [V_c / (RT_c)] [p_f(j-1) - p_f(j)]$$

Avec : - T_F la température ambiante

- T_c la température de la cellule d'adsorption (298 K)
- $p_i(j)$ la pression initiale dans V_F pour le $j^{\text{ième}}$ point
- $p_f(j)$ la pression du $j^{\text{ième}}$ point à l'équilibre
- $p_f(j-1)$ la pression d'équilibre dans V_F pour le $(j-1)^{\text{ième}}$ point d'équilibre

La quantité totale adsorbée au point j $N^a(j)$ est :

Equation II.4
$$N^a(j) = \sum_{j=1}^j n^a(j)$$

L'isotherme d'adsorption peut alors être représentée en traçant $N^a(j) = f(p_f(j))_T$.

La quantité de matière $N^a(j)$ peut être exprimée en mol.g^{-1} d'échantillon activé. La masse de l'échantillon activé est calculée à partir de la masse de liège hydraté m_h connaissant le taux d'activation $\tau\%$ du liège déterminé par thermogravimétrie dans les mêmes conditions d'activation. La masse d'échantillon activé est donné par la relation :

Equation II.5
$$m = \frac{m_h}{[1 + (\tau\%/100)]}$$

La chaleur dégagée lors de chaque adsorption est déterminée par intégration du signal calorimétrique au cours du temps à l'aide d'un programme d'acquisition développé avec le logiciel TESTPOINT fourni par Kethley. La courbe calorimétrique représentant l'évolution de l'enthalpie d'adsorption en fonction de la quantité adsorbée peut alors être tracée.

Protocole opératoire pour l'adsorption des mélanges (Benoit, 2007)

Pour étudier la coadsorption de l'eau avec le dioxyde de soufre, un mélange gazeux contenant 33% molaire d'eau et 67% molaire de dioxyde de soufre a été réalisé en introduisant 20 hPa d' H_2O et 40 hPa de SO_2 dans le ballon de réserve. Les fractions molaires des constituants i dans le mélange gazeux sont notées y_i^0 . L'isotherme de coadsorption est ensuite tracée en mettant en contact avec l'échantillon des petites doses successives de mélange gazeux préparées dans le ballon de volume V_F en contrôlant la pression. Pour chaque dose, la composition du gaz est analysée par CPG avant adsorption puis après adsorption une fois l'équilibre atteint (pression constante et signal calorimétrique nul). Ainsi la fraction molaire y_i de chaque constituant présent dans la phase gazeuse à l'équilibre est obtenue directement. Un bilan matière effectué sur la phase gazeuse avant et après adsorption permet de déterminer, d'une part, la quantité totale de mélange adsorbé et, d'autre part, la quantité de chaque constituant du mélange adsorbé. La quantité de matière adsorbée (mol) lors de la $j^{\text{ième}}$

adsorption, $n^a(j)$, en supposant les gaz parfaits dans les domaines de pression et de température explorés, est calculée par la relation :

Equation II.6

$$n^a(j) = \left[\frac{V_F}{RT_F} \left(y_i^0(j) p_i(j) - y_i(j) p_f(j) \right) + \frac{V_c}{RT_c} \left(y_i(j-1) p_f(j-1) - y_i(j) p_f(j) \right) \right] + n^a(j-1)$$

avec :

$y_i(j)$, la fraction molaire du constituant i dans la phase gazeuse à l'équilibre lors de la $j^{\text{ième}}$ adsorption.

$y_i(j-1)$, la fraction molaire du constituant i à l'équilibre lors de la $(j-1)^{\text{ième}}$ adsorption.

Les fractions molaires x_i de chaque constituant dans la phase adsorbée peuvent alors être calculées à partir de la relation :

Equation II.7

$$x_i = \frac{n^a(j)}{\sum_i n^a(j)}$$

La sélectivité d'adsorption est alors définie comme suit :

Equation II.8

$$\alpha_{SO_2 / H_2O} = \frac{x_{SO_2} y_{H_2O}}{y_{SO_2} x_{H_2O}}.$$

Comme le détecteur à conductivité thermique est très peu sensible à la vapeur d'eau, seul le dioxyde de soufre sera analysé. La calibration du chromatographe est effectuée selon la méthode de l'étalonnage externe en mesurant l'aire du pic d'élution du SO_2 en fonction de la pression en SO_2 . On obtient ainsi le coefficient de réponse k relatif au SO_2 .

Lors de l'analyse du mélange gazeux, la pression partielle en SO_2 dans le mélange est donnée par la relation :

Equation II.9

$$p_{SO_2} = \frac{\text{Air du pic}}{k}$$

La pression en vapeur d'eau est alors obtenue par différence avec la pression totale :

Equation II.10

$$p_{H_2O} = p_{totale} - p_{SO_2}$$

Connaissant p_{SO_2} , les fractions molaires de la phase gazeuse et de la phase adsorbée, notées y_{SO_2} et x_{SO_2} respectivement, peuvent être déterminées :

II.4.7. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

En transmission

L'analyse a été effectuée avec un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier BRUKER Equinox 55 équipée d'une source Globar, d'une séparatrice en KBr et d'un détecteur DTGS sur la poudre de liège tamisée à un diamètre inférieur à 90 μm .

La poudre de liège est emprisonnée dans une pastille de bromure de potassium (KBr) réalisée par le mélange de 0,8 mg de liège avec 200 mg de KBr. Le mélange est ensuite comprimé sous une pression réelle uniaxiale de 1GPa. Cette méthode, dans les conditions ex-situ uniquement, met en jeu une petite quantité de liège ce qui permet d'analyser les bandes de vibrations de forte intensité.

La pastille est ensuite placée dans un porte-échantillon, lui-même disposé dans le spectromètre.

En réflexion totale atténuée (ATR)

Le principe consiste à mettre en contact un cristal avec l'échantillon à analyser. Le faisceau IR se propage dans le cristal; si l'indice de réfraction du cristal est supérieur à celui de l'échantillon, alors le faisceau subit des réflexions totales au-delà d'un certain angle d'incidence à l'interface échantillon/cristal à l'exception d'une onde, dite onde évanescente qui émerge du cristal et est absorbée par l'échantillon. C'est cette onde évanescente qui est responsable du spectre infrarouge observé. La profondeur de pénétration est de l'ordre de 1 à 2 micromètres ce qui fournit donc une information de surface.

L'analyse a été effectuée sur une planchette de liège mise en contact avec un cristal en diamant qui couvre les domaines spectraux compris entre 4500-2500 cm^{-1} et 1667-650 cm^{-1} , et maintenue avec une pointe métallique.

Dans les deux cas les spectres d'absorption sont collectés à température ambiante dans le domaine 400-4000 cm^{-1} après 100 passages de faisceau et avec une résolution de 2 cm^{-1} .

II.4.8. Résonance magnétique nucléaire (RMN)

L'expérience RMN a été conduite sur un spectromètre Bruker DSX 300 opérant à une fréquence de 300,1 MHz pour l'hydrogène ^1H et 75,5 MHz pour le carbone ^{13}C . Les conditions expérimentales sont détaillées dans la publication sur l'adsorption d'eau, troisième partie, chapitre II.

Deux échantillons de liège en poudre ont été analysés à 293 K : l'un étant peu hydraté ($p/p_0 = 0,11$) et l'autre très hydraté ($p/p_0 = 0,98$).

TROISIEME PARTIE. RESULTATS ET DISCUSSION

Chapitre 1. Caractérisation physico-chimique du liège brut

La présentation des résultats commencera par la caractérisation physico-chimique de notre matériau liège utilisé tout au long de ce travail. La première partie traitera de l'analyse chimique, la deuxième partie de l'analyse morphologique et la troisième partie de l'analyse thermique.

III.1.1. Analyse chimique

III.1.1.1. Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire de la poudre de liège a été effectuée par le service central d'analyses du CNRS à Solaize.

Les espèces chimiques et leurs proportions dans le liège sont répertoriées dans le tableau III.1.1.

Tableau III.1.1 : Proportions massiques des principales espèces chimiques présentes dans le liège.

Espèces chimiques	Cu	Fe	Mn	C	O	H	N	S
Proportions massiques	9 ppm	21 ppm	29 ppm	61,33%	26,82%	7,99%	0,35%	<0,20%

Notre matériau est majoritairement constitué de carbone et contient quelques traces de cations métalliques. La présence de cations métalliques dans le liège a déjà été mise en évidence (Soares *et al.*, 1993).

III.1.1.2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Les spectres du liège brut obtenus par spectroscopie infrarouge en transmission (sur la poudre de diamètre inférieur à 90 μm) et en ATR (sur les planchettes) sont présentés Figure III.1.1 et Figure III.1.2 respectivement.

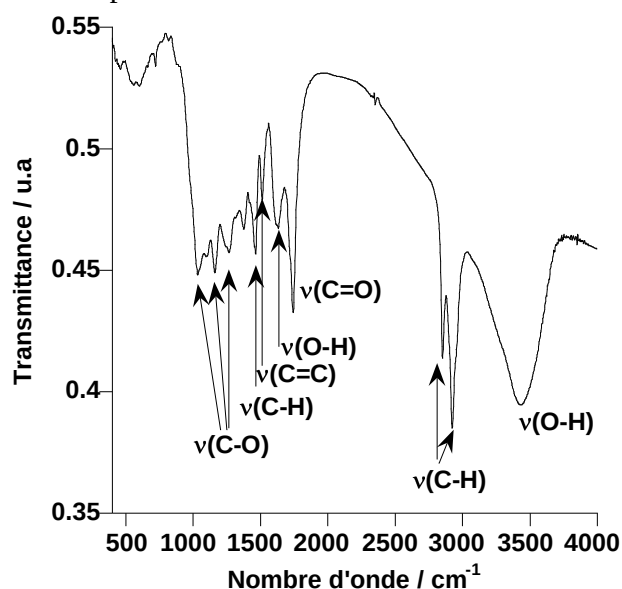


Figure III.1.1 : Spectre infrarouge en transmittance de la poudre de liège brut de diamètre inférieur à 90 μm .

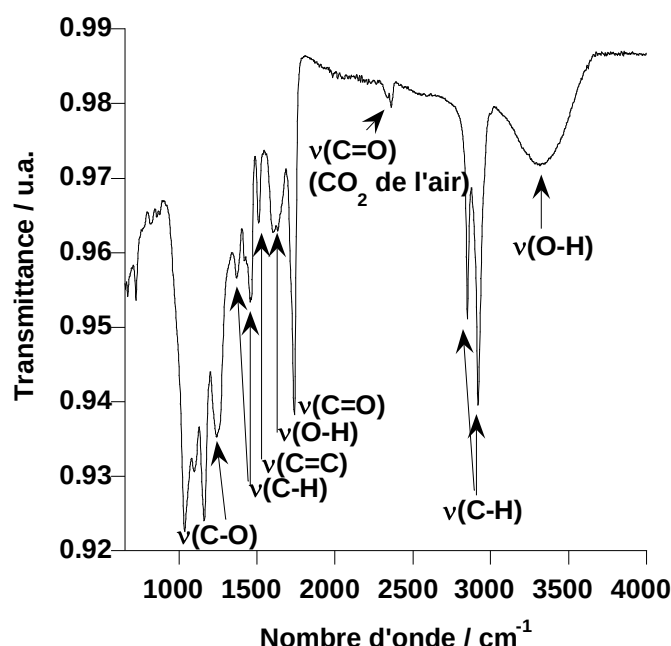


Figure III.1.2 : Spectre infrarouge en réflexion totale atténuée, des planchettes de liège brut.

A partir des données reportées par Neto *et al.* (1995) et Lopes *et al.* (2001), les différentes bandes d'absorption infrarouge enregistrées ont été assignées. Ainsi, à 1749 cm^{-1} , on observe en particulier les bandes d'élongation C=O des groupements esters de la subérine principalement, à 2919 et 2854 cm^{-1} les bandes d'élongation C-H des groupements aliphatiques, à 1635 cm^{-1} des bandes d'élongation C=C. Les bandes de déformation C-O, identifiées à 1101 et 1036 cm^{-1} , correspondent aux polysaccharides du liège. La large bande des vibrations des groupements hydroxyles (O-H), aux environs de 3425 cm^{-1} , provient de l'eau mais aussi des groupements hydroxyles des polysaccharides. La bande de vibration (O-H) à 1640 cm^{-1} représente l'eau présente dans le matériau. La région aromatique ($1600\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$) correspond à la lignine, la subérine et d'autres composés mineurs tels que les tannins et les extractibles du liège. Les groupements esters de la subérine contribuent également à l'absorbance à 1263 et 1164 cm^{-1} . En plus de la subérine, les groupements méthoxy de la lignine, ainsi que la cellulose et l'hémicellulose contribuent aussi à l'absorption dans cette région du spectre.

Après avoir mis en évidence les différents éléments et groupements chimiques présents dans le liège, la proportion des principaux constituants a été évaluée.

III.1.1.3. Analyse de la teneur des principaux constituants : extractibles, subérine et lignine

Les pourcentages (m/m) obtenus pour les différents constituants de notre liège après une extraction sont les suivants :

- 18% d'extractibles
- 46% de subérine
- 32% de lignine

Les pourcentages trouvés pour notre liège sont en accord avec les valeurs répertoriées dans la littérature présentées au chapitre I, Tableau I.3 (Silva *et al.*, 2005).

III.1.2. Analyse morphologique

III.1.2.1. Observations microscopiques

La structure cellulaire du liège, observée par microscopie électronique à balayage, dans les trois plans axial, radial et tangentiel est donnée dans Figure III.1.3.

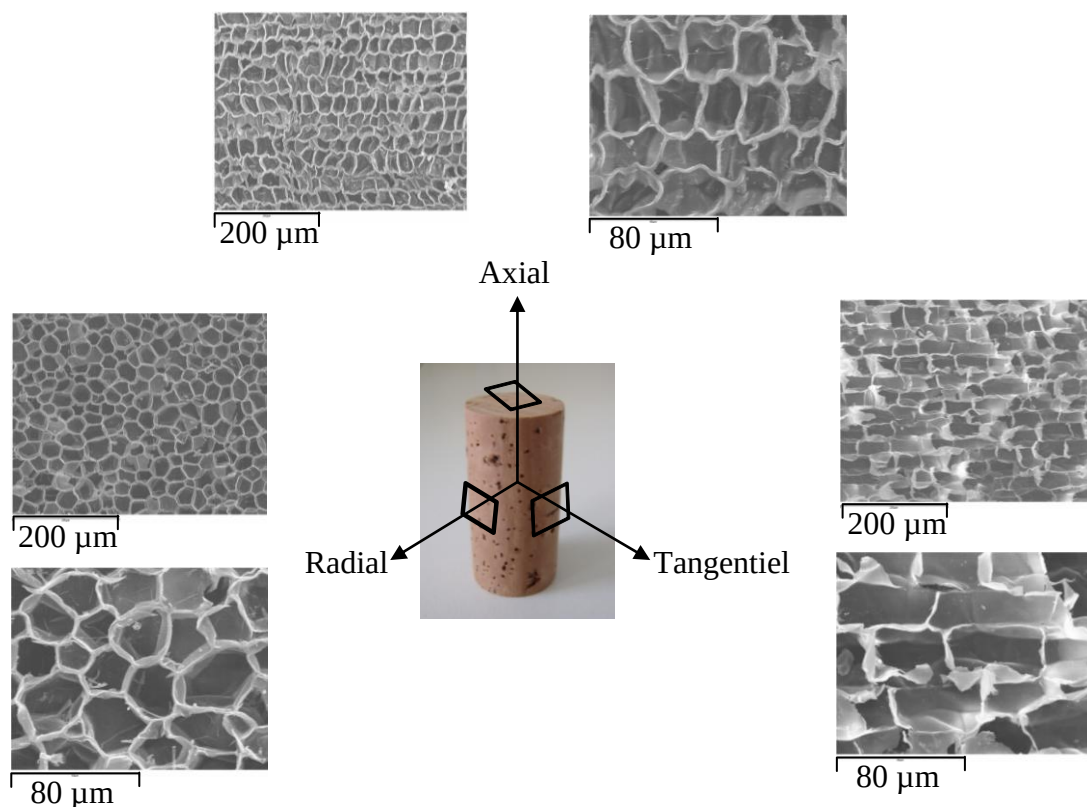


Figure III.1.3 : Structure cellulaire du liège dans les trois plans (axial, radial et tangentiel) observée par microscopie électronique à balayage.

Dans les sections axiale et tangentielle les cellules sont agencées comme dans un « mur de brique » et dans la section radiale comme dans « un nid d'abeille ». Les cellules sont disposées sans espace intercellulaire. Les dimensions d'une cellule sont proches de celles décrites par Gibson et al. (1981) (Figure I.9) avec une hauteur de cellule d'environ 40 μm , une épaisseur de paroi d'environ 1 μm et un côté de la face hexagonale de la cellule d'environ 20 μm .

La Figure III.1.4 montre les l'observation microscopique des lenticelles.

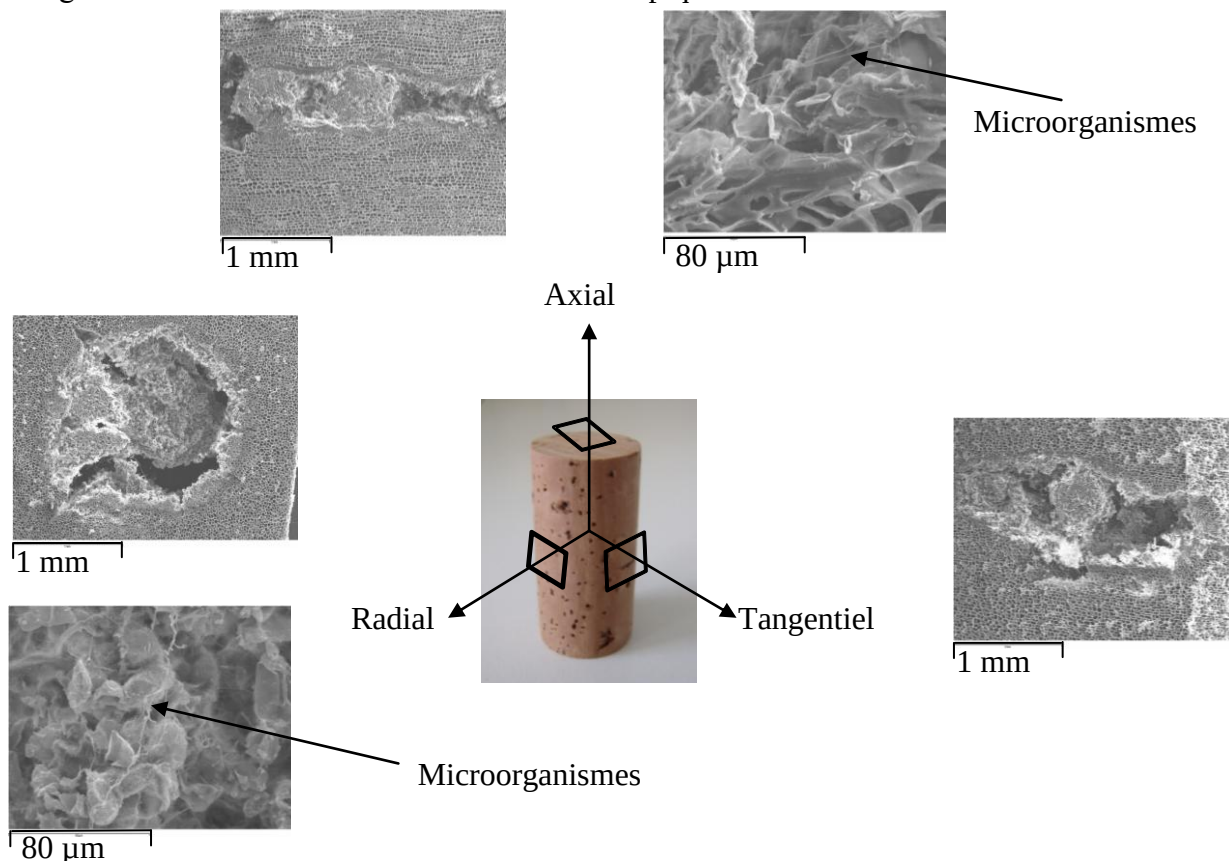


Figure III.1.4 : Observation microscopique des lenticelles dans les trois plans du liège (axial, radial et tangentiel).

Les cellules des lenticelles sont complètement vidées de leur air. Au plus fort grossissement des filaments sont visibles. Ces filaments sont en fait des microorganismes. Cette microflore a été récemment observée par Prak *et al.* (2007) qui montrent qu'elle serait principalement constituée de moisissures, les plus présentes dans les lenticelles étant les conidies.

L'observation microscopique de la poudre de liège (diamètre $\leq 500 \mu\text{m}$) est présentée Figure III.1.5.

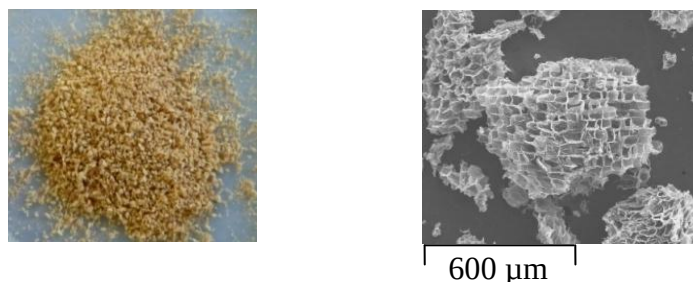


Figure III.1.5 : Structure cellulaire de la poudre de liège observée par microscopie électronique à balayage.

Comme le montre la figure, les cellules peuvent être détériorées par la mise en poudre du matériau.

III.1.2.2. Mesure de la surface spécifique

Les résultats obtenus par manométrie montrent que le liège n'a pas adsorbé l'azote. Ainsi aucune microporosité ou mésoporosité n'a pu être mise en évidence. Soit le liège n'est pas du tout un matériau microporeux soit les micropores ne sont pas accessibles à l'azote. Le même résultat a été obtenu avec le krypton qui est une molécule de taille identique à l'azote mais plus sphérique.

Nous pouvons donc conclure que notre liège n'est ni un matériau microporeux ni mésoporeux mais serait plutôt un matériau macroporeux. Cette macroporosité est attribuée aux lenticelles. Elle a été évaluée sur des planches de liège selon leur qualité (Pereira, 2007d). Pour un liège haut de gamme, comme celui que nous utilisons, le nombre de pores présents sur 100 cm² est en moyenne de 568 ± 186 dont 47 ± 18 pores possèdent une surface supérieure à 0,8 mm². Tandis que pour un liège de faible qualité, le nombre de pores pour 100 cm² est de 815 ± 194 dont 176 ± 64 présentent une surface supérieure à 0,8 mm².

III.1.3. Analyse thermique

Les courbes obtenues lors de la thermodésorption du liège sont présentées Figure III.I.6.

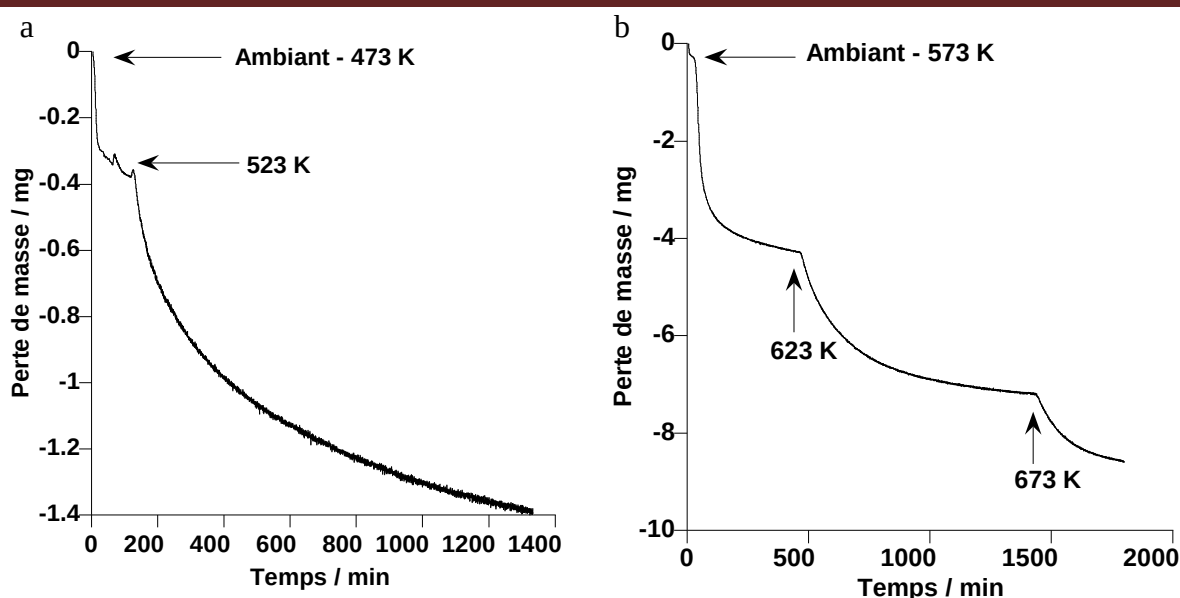


Figure III.1.6 : Thermodésorption du liège sous flux d'azote à 150 mL.min⁻¹. a) Premier protocole de chauffe allant de l'ambient à 473 K et de 473 à 523 K. b) Deuxième protocole de chauffe allant de l'ambient à 573 K, de 573 à 623 K et de 623 à 673 K.

De l'ambient à 473 K le liège perd 3,5% (m/m base sèche). Ceci peut être attribué à la perte d'eau. Jusqu'à 523 K le liège est stable et ses principaux constituants ne sont pas dégradés. A 523 K le liège perd environ 9 % en masse. Cette perte peut être due à la dégradation des extractibles et des polysaccharides. A 573 K le liège perd presque 50 % de sa masse. Ceci peut s'expliquer par la dégradation de la subérine et de la lignine. A 623 K le liège perd encore environ 30 % de la masse restante car la dégradation de tous les constituants se poursuit. Enfin à 673 K le liège devient du carbone.

Ces pertes de masses sont en accord avec celles enregistrées par Rosa et Fortes (1988a) lors de la dégradation thermique, sous air, du liège.

Le liège est donc un matériau stable qui peut être chauffé jusqu'à 523 K sans que cela provoque une grande modification de sa composition chimique.

TROISIEME PARTIE. RESULTATS ET DISCUSSION

Chapitre 2. Equilibres d'adsorption des corps purs

Dans ce chapitre, les résultats concernent l'approche thermodynamique du travail, par l'étude de l'adsorption en phase gazeuse de l'eau, du dioxyde de soufre et de l'éthanol sur le liège brut. Trois publications font l'objet de cette étude.

Dans la problématique générale du phénomène d'oxydation prématurée des vins blancs, la première démarche à effectuer est avant tout de s'intéresser à la réactivité des obturateurs de liège vis-à-vis des molécules actives du vin à l'équilibre thermodynamique.

Le dioxyde de soufre (SO_2) est l'antioxydant exogène le plus couramment apporté au vin pour lutter contre les problèmes d'oxydation. Néanmoins ses interactions possibles avec le liège, aussi bien en phase liquide qu'en phase gazeuse, n'ont jamais été étudiées.

C'est pourquoi, pour la première fois nous avons réalisé une étude thermodynamique complète, en phase gazeuse, du SO_2 sur le liège, en ayant pour objectif de répondre à l'hypothèse que la diminution de la teneur en SO_2 observée durant la conservation du vin en bouteille pourrait être due à une sorption (adsorption ? absorption ? chimisorption ? physisorption ?) sur le bouchon en liège.

De plus, le vin étant majoritairement constitué d'eau (environ 88% (v/v)) et d'éthanol (environ 12% (v/v)), il nous a paru essentiel d'étudier également le comportement du liège vis-à-vis de ces molécules et l'influence que celles-ci pourraient avoir sur la sorption du SO_2 .

L'étude thermodynamique de la sorption de ces trois corps purs a été réalisée en mesurant les isothermes de sorption en phase gazeuse, à 298 K, par thermogravimétrie. Des informations supplémentaires sur l'énergie du processus de sorption ont été apportées en déterminant les enthalpies de sorption par calorimétrie différentielle couplée à la manométrie.

Les principaux résultats qui peuvent être dégagés de cette étude sont les suivants :

- L'eau interagit avec le liège selon un processus de physisorption avec des liaisons de faibles énergies et entraîne un gonflement du matériau. Les groupements mis en jeu dans les interactions appartiennent majoritairement à la cellulose et hémicellulose donc des constituants hydrophiles. Le mécanisme de sorption proposé s'effectue en deux étapes : tout d'abord, l'eau est adsorbée sur les sites hydrophiles constitués par des groupements hydroxyles et méthoxyles, puis l'adsorption se poursuit par la formation de clusters autour des sites hydrophiles. Une absorption de l'eau aux fortes pressions relatives n'est pas exclue.
- Concernant le SO_2 le processus de sorption est différent puisqu'une petite partie du SO_2 est chimisorbée sur le liège avec des liaisons de fortes énergies, puis à fort remplissage le SO_2 suit un mécanisme de physisorption.
- Enfin l'éthanol s'adsorberait sur le liège selon un processus de chimisorption puis de physisorption qui engendrerait un gonflement du liège assez important avec probablement une absorption de l'éthanol dans le matériau.

Ce travail a également permis de montrer, de façon plutôt surprenante, que lorsque le liège est hydraté ou contient de l'éthanol préalablement adsorbé, les quantités de SO_2 adsorbées sont diminuées d'un facteur 2 à 3 par rapport aux quantités adsorbées sur du liège sec.

Enfin, d'après ces résultats, nous sommes en mesure d'affirmer que l'adsorption du SO_2 sur le liège n'est pas responsable de la diminution de la concentration en SO_2 observée lors de la conservation du vin en bouteille.

III.2.1. Adsorption equilibria of water vapor on cork

Sonia Lequin, David Chassagne, Thomas Karbowiak, Régis Gougeon, Laurent Brachais, and
Jean-Pierre Bellat

Journal of agricultural and food chemistry, 2010, 58 (6), 3438-3445

Abstract

We report here for the first time a complete thermodynamic study of water vapor adsorption on crude cork powder and plate. Adsorption-desorption isotherms were accurately measured by thermogravimetry at 283, 298 and 313 K in a large range of relative pressure. Adsorption enthalpies were determined by calorimetry as a function of loading. Adsorption-desorption isotherms exhibit a hysteresis due to the swelling of the material. The influence of the presence of lenticels on the adsorption properties of cork is found to be negligible. A detailed analysis and interpretation of adsorption data allow proposing an adsorption mechanism in two steps. (i) First, water adsorbs on hydrophilic sites constituted by hydroxyl and methoxyl groups. (ii) Then water adsorption continues by clusters formation around the hydrophilic sites.

KEYWORDS: cork, water, adsorption, thermogravimetry, calorimetry, solid state NMR.

III.2.1.1. Introduction

Cork, constituting the outer bark of oak tree *Quercus suber* L., is a natural and renewable material with peculiar mechanical, physical and chemical properties. It reveals an alveolar and anisotropic structure without intercellular spaces (Gibson *et al.*, 1981; Silva *et al.*, 2005a; Lequin *et al.*, 2009) but with lenticular channels named lenticels. These lenticels constitute the main porosity of cork (Pereira, 2007c). The structure of cork cell wall is made up of three layers. The thin middle lamella or internal primary wall is composed by lignin. Lignin represents about 25% of the total material weight and offers the mechanical support and rigidity of cell walls. Without lignin cork cells would totally collapse. The thick secondary cell wall is made up of alternated suberin and wax lamella. Suberin, the main component of cork (about 50%), is a polyester which structure is not yet well known. It is composed of long chains of fatty acids, hydroxyl fatty acids and phenolic acids linked by ester groups (Cordeiro *et al.*, 1998a; Gandini *et al.*, 2006; Graca *et al.*, 2006). Finally, a thin layer of celluloses and hemicelluloses with a proportion of about 10 wt % constitutes the tertiary wall.

Cork is known to be light, compressible and impermeable to liquids and gases, allowing its use in a lot of application fields. Some of them have been known for a long time, such as thermal and vibration insulation, wall and floor covering, or cork object making (cigarette box, desk pads, mouse pad, mats, shoe soles, memo board, shuttlecocks...) (Pereira, 2007a). The main sector of cork industry remains the production of natural cork stoppers. Cork is used since antiquity for sealing alcoholic beverages, particularly wines. However, production of cork stoppers really started during the 19th century with the development of the glass bottle industry. But cork will have to wait an additional century to give rise to a relevant interest in wine scientific research because of cork taint (Buser *et al.*, 1982). More recently, different potential applications were discovered (therapeutic shoes (Reiber *et al.*, 2002), antiaging skin, medicine effects like tumor inhibition (Moiteiro *et al.*, 2001; Moiteiro *et al.*, 2004; Moiteiro *et al.*, 2006)...). Another possible interesting use of cork is the biosorption of pollutants. Its good performances and low cost make it a good candidate for biosorption of heavy metals such as Cu(II), Zn(II), Cr(VI) and Ni(II) (Chubar *et al.*, 2003), (Villaescusa *et al.*, 2002), pesticides (Domingues *et al.*, 2005), etc...

Cork and wood are very similar materials. The topochemistry of the cell wall is quite the same except for the secondary wall of wood which is constituted of cellulose. As for wood, physical properties of cork are strongly dependent on its water content. Surprisingly, if the interaction of water with wood has been largely studied (Barkas, 1937; Spalt, 1979; Okoh *et al.*, 1980; Hartley *et al.*, 1992; Rawat *et al.*, 1998; Mandla *et al.*, 1999; Nakano, 2003; Zhang *et al.*, 2006), data relative to adsorption of water by cork are very scarce (Adrados *et al.*, 1994; Gil *et al.*, 1998; Abdulla *et al.*, 2009). To our knowledge, the only data reported in the literature are those of Abdulla *et al.*, Gonzales Adrados *et al.*, and Gil *et al.*. These authors measured the adsorption isotherms of water vapor on cork at several temperatures, modeled the adsorption isotherms and estimated the isosteric adsorption heat. However, they did not studied desorption and no accurate measurements are given for adsorption enthalpies and molar adsorbate entropies as a function of the adsorbed amount. Therefore, a more detailed study was necessary in order to acquire a better knowledge concerning the interactions of water with cork. The objective of this study was thus to perform a complete thermodynamic study of the adsorption of water vapor on cork. Adsorption and desorption were accurately studied and a few explanations are put forward concerning the hysteresis phenomenon observed in desorption. A special attention was paid to the role of lenticels in water adsorption. Original solid state NMR experiments were also conducted to attempt the identification of water adsorption sites. Results obtained in this work will be very useful for

the development of different applications mentioned above, notably for those concerning wine which contains about 90% of water.

III.2.1.2. Experimental methods

Material

Raw cork planks, from *Quercus suber* L. oak trees in the Mora (Portugal) production area, were supplied by the Bouchons Trescases S.A. company (Boulou, France). Planks were neither washed nor surface treated (with paraffin or silicone) prior to use. Uniform cork pieces in plate geometry, 35 mm long, 10 mm wide and 1 mm thick for gravimetric study of water vapor adsorption, were manually cut from the planks. The matter present in the lenticels (lenticular cells) was extracted from the planks by scraping with a cutter blade. Cork powder, with and without lenticels, was also used. Powder is made by grating cork stopper or cork plate with a rasp. After sieving, the mean particle size was lower than 500 μm .

Thermogravimetry

Adsorption of water vapor on natural cork was investigated by thermogravimetry with a home-made McBain balance, under controlled temperature and pressure. The adsorption-desorption isotherm was measured step by step using a static method. Once a plateau of mass was recorded, the next equilibrium was reached by changing the water vapor pressure. Two samples with different geometries were studied: cork plate and cork powder. The mass of the cork sample was around 40 mg. Prior to each experiment, the cork sample was outgassed in situ under vacuum (10^{-5} hPa) at 298 K until a plateau of mass is reached. This needed 12 h for the powder and 24 h for the plate. After this treatment the water content does not exceed 1 wt %. The adsorption temperatures and the water vapor pressure ranges investigated for cork plate and cork powder are reported in Table III.2.1. The corresponding ranges of relative pressure p/p_s , p_s being the saturation water vapor pressure at the adsorption temperature, are also indicated. The experimental accuracy is $\pm 0.01 \text{ mmol.g}^{-1}$ for the adsorbed amount, $\pm 0.5 \text{ K}$ for the temperature, and $\pm 0.01 \text{ hPa}$ for the pressure.

Table III.2.1: Temperature of adsorption, water vapor pressure and relative pressure ranges investigated by thermogravimetry for cork plate and cork powder.

Cork sample	T / K	p range / hPa	p_s / hPa	p/p_s range
Powder	313	0.4 - 20	73.6	0.005 – 0.27
Plate and	298	0.5 - 30	31.5	0.0015 – 0.95
powder	283	0.2 - 10	12.1	0.017 – 0.90

Differential calorimetry coupled with manometry

Adsorption enthalpy of water vapor on cork was measured with a differential calorimeter (Thian-Calvet Setaram C80) coupled with manometry. This device has been described in detail in previous studies (Simonot-Grange *et al.*, 1997; Moïse *et al.*, 2005; Weber *et al.*, 2008). It allows measuring the molar adsorption enthalpy $\Delta H^a(m^a)$ of water, so called the adsorption heat, as a function of the adsorbed amount m^a . Adsorption was realized at 298 K on about 640 mg of cork powder, previously outgassed in situ under vacuum at 10^{-5} hPa for 72 h. The water vapor pressure ranged from 0.1 hPa to 25 hPa.

High resolution solid state NMR

NMR experiments were carried out at 293 K on cork samples either outgassed under vacuum and kept under argon for analysis, or previously equilibrated at 293 K under water relative pressures of 0.11 and 0.98 using lithium chloride and potassium dichromate saturated salt solution, respectively. These NMR experiments were run on a Bruker DSX 300 spectrometer operating at frequencies of 300.1 MHz and 75.5 MHz for ^1H and ^{13}C , respectively. All spectra were acquired with a Bruker double-channel 4 mm MAS probe at 10 kHz spinning rate. The ^1H - ^{13}C spectra were obtained by cross-polarization (CP-MAS), with spinal-64 proton dipolar decoupling. The experimental conditions were as follows: a ^1H 90° pulse of 3.6 μs , a contact time of 1 ms and a recycle delay of 4 s between consecutive pulses. Hartmann-Hahn matching for the ^1H - ^{13}C CP-MAS experiments was set on adamantane for ^1H and ^{13}C radio-frequency fields of ca. 60 kHz. Chemical shifts for ^1H and ^{13}C spectra were referenced to the signal of water (4.87 ppm) and to the methylene signal of adamantane (29.47 ppm), respectively.

Modeling of adsorption isotherms

The modeling of adsorption isotherms was performed by the well-known BET and GAB equations. Modeling was only performed on adsorption isotherms determined on cork powder at different temperatures. Mathematical equations of these models are briefly recalled below.

- *BET model*

The Brunauer, Emmet and Teller (BET) model is well adapted to describe a mono- and multilayer gas adsorption in a relative pressure range between 0,05 and 0,4 (Brunauer *et al.*, 1938). This model is defined by the following relation:

$$\text{Equation III.2.1} \quad \frac{m^a}{m_m} = \frac{C \cdot p/p_s}{(1 - p/p_s) \cdot [1 + (C - 1) \cdot (p/p_s)]}$$

where m^a is the full amount of adsorbed water ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$), m_m is the amount of water adsorbed on the monolayer ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$), p/p_s is the relative pressure, C is a constant related to adsorption energies of first and subsequent adsorbed layers. The adsorption energy of subsequent layers is assumed to be equal to the pure adsorptive liquefaction energy. C is related to the temperature by the relation:

$$\text{Equation III.2.2} \quad C_{\text{BET}} = C_{\text{oBET}} e^{-\frac{\Delta H_{\text{BET}} - \Delta H_{\text{liq}}}{RT}}$$

with ΔH_{BET} the adsorption enthalpy of the monolayer and ΔH_{liq} the liquefaction enthalpy.

- *GAB model*

The Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB) model is a refined extension of the BET theory (Anderson, 1946). It is expressed as the following equation:

$$\text{Equation III.2.3} \quad \frac{m^a}{m_m} = \frac{C \cdot K \cdot p/p_s}{(1 - K \cdot p/p_s) \cdot (1 - K \cdot p/p_s + C \cdot K \cdot p/p_s)}$$

In this model, the subsequent layers properties are discriminated from those of the pure liquid bulk. The C constant is related to adsorption energies of first and second layers whereas the K constant is related to the adsorption energies of second and subsequent layers which lie somewhere between the monolayer adsorption energy and the pure adsorptive liquefaction energy. These constants are defined by the relations (Quirijns *et al.*, 2005):

$$\text{Equation III.2.4} \quad C_{\text{GAB}} = C_{\text{oGAB}} e^{-\frac{\Delta H_{\text{GAB1}} - \Delta H_{\text{GABn}}}{RT}}$$

$$\text{Equation III.2.5} \quad K_{\text{GAB}} = C_{\text{oGAB}} e^{-\frac{\Delta H_{\text{GABn}} - \Delta H_{\text{liq}}}{RT}}$$

with ΔH_{GAB1} the adsorption enthalpy of the first layer and ΔH_{GABn} that one of the subsequent layers.

The GAB model was recently reconsidered by Pradas *et al.* (2004) from thermodynamic and statistical mechanic statements. They showed that the GAB equation takes into account the possibility of an incomplete occupation of the first adsorption layer even at saturation. Thus, the GAB equation appears more appropriate to describe an adsorption process by clusters formation around localized adsorption sites rather than by formation of a homogenous monolayer followed by multilayer condensation on the surface as considered in BET theory.

III.2.1.3. Results and discussion

Adsorption isotherms

The adsorption-desorption isotherms of water vapor on plate and powder cork at 298 K are shown in Figure III.2.1.

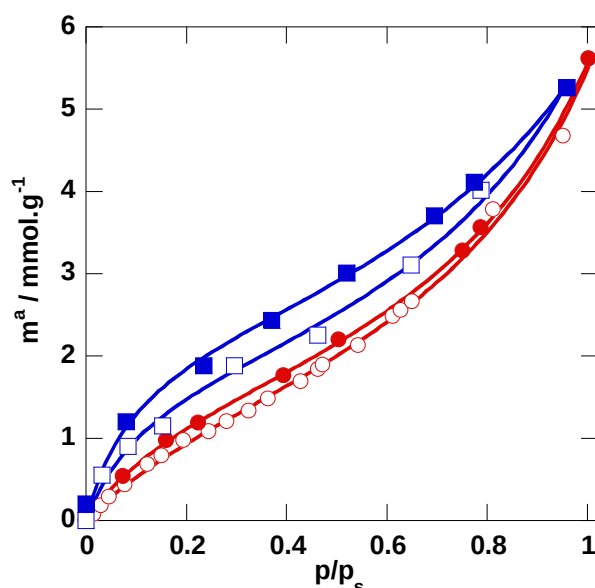


Figure III.2.1: Adsorption-desorption isotherms of water vapor on dry cork plate (circles) and dry cork powder (squares) at 298 K. Open symbols: adsorption; closed symbols: desorption.

Both curves display a type II shape of the IUPAC classification (Sing *et al.*, 1985) typical of the adsorption on non-porous or macroporous solids.

The slope of adsorption isotherms, when the relative pressure tends to zero, is rather low. This indicates a weak adsorption affinity of water for cork. Indeed, the Henry constant given by this slope, is about 5 and 10 mmol.g⁻¹ for plate and powder, respectively. These values are slightly higher than those reported for activated carbons (1 - 4 mmol.g⁻¹), which are hydrophobic materials (Rutherford *et al.*, 2004; Qi *et al.*, 2005). However they are ten times lower than those observed on silica-gel (30 - 40 mmol.g⁻¹), which is hydrophilic and often used as desiccant (Ng *et al.*, 2001; Wang *et al.*, 2004). Thus, cork can be considered as a rather hydrophobic material. This is in agreement with wettability measurements of water on crude cork, which showed that water is a non-wetting liquid for the cork surface (Gomes *et*

al., 1993). This hydrophobicity of the cork surface is attributed to the presence of suberin (Cordeiro *et al.*, 1995).

When the relative pressure is approaching 1, the adsorbed amount is around 6 mmol.g⁻¹. This corresponds to 11 wt %. This value is in good agreement with those found by other authors on cork granules of 0.5 to 1 mm (Abdulla *et al.*, 2009) and on little pieces of cork (Adrados *et al.*, 1994). This adsorption capacity is rather low compared to microporous activated carbons or silica-gels which can adsorb up to 40-50 wt %. It is nevertheless higher than that observed for very hydrophobic materials such as pure siliceous materials (2.2 mmol.g⁻¹) (Flanigen *et al.*, 1978).

Adsorption isotherms on powder and on plate exhibit a hysteresis loop. The adsorption-desorption process is not reversible, especially on powder, for which amplitude of the hysteresis is more noticeable. However, in both cases, desorption is total; no water remains adsorbed after pumping under vacuum. This means that no water molecule is chemically bonded to the surface. Water is only physisorbed. So, the hysteresis phenomenon cannot be due to chemisorption. This kind of hysteresis has already been observed for water sorption on US hardwoods, eucalyptus, pine, beech, spruce and mahogany heartwood (Okoh *et al.*, 1980), (Christensen, 1967), (Malmquist *et al.*, 1996; Arévalo *et al.*, 2001). Studies of water adsorption on lignin and cellulose, some of the major chemical components of wood, also reported the existence of an hysteresis loop in the adsorption-desorption isotherms (Christensen *et al.*, 1959; Repellin *et al.*, 2005). This hysteresis phenomenon is attributed to swelling effects which take place during hydration. In these lignocellulosic materials the adsorption mechanism is described in two steps (Hartley *et al.*, 1992). (i) First, water adsorbs on the surface, where it forms clusters around hydrophilic sites rather than a uniform monolayer. (ii) Then, water diffuses into the cell wall. During this diffusion step, mechanical strengths occur between hydrated and dry layers leading to a swelling of the material. This swelling depends on the water vapor pressure, the cell wall thickness and the geometry of the sample (block or powder). In the case of cork, which is also a lignocellulosic material, the hysteresis phenomenon has certainly the same origin. Cork cell walls are probably hydrated with swelling effects as for wood.

It is noteworthy that adsorbed amounts are higher on cork powder than on cork plate, whatever the relative pressure. This difference could be attributed to the increase of the external surface area after grating. However, the difference in adsorbed amounts is not so important as compared to the difference in the external surface between these two geometries (about 0.04 m².g⁻¹ for the plate and about 163 m².g⁻¹ for the powder). In another study,

Nakano (2003) also observed a slight difference between powder and block wood from Todomatsu (*A. sachalinensis* Fr. Schm.). He explained it by a more restricted swelling in block cork. Grating destroys the cell structure of wood by breaking bonds between microfibrils. The material then becomes more elastic and consequently more sensitive to swelling during water adsorption. Since the amplitude of the hysteresis loop is higher in cork powder than in cork plates, a similar phenomenon in cork could be postulated. However, this increase in of the adsorption capacity of cork after grating might also be due to the creation of new hydrophilic sites by breaking chemical bonds.

Modeling of adsorption isotherms

Values of BET and GAB parameters (m_m , C and K) are collected in Table III.2.2.

Table III.2.2: BET and GAB parameters and adsorption enthalpies for adsorption of water vapor on cork powder at different temperatures.

Model	p/p _s range of validity	T / K	m _m / mmol.g ⁻¹	C	K	ΔH _{BET} / kJ.mol ⁻¹	ΔH _{GAB1} / kJ.mol ⁻¹	ΔH _{GABn} / kJ.mol ⁻¹
BET	0 - 0.4	283	1.4	15.6		-60		
		298	1.3	15.6				
		313	1.3	9.6				
GAB	0 - 0.99	283	1.5	18.0	0.8			
	0 - 0.95	298	1.7	11.8	0.7		-75	-50
	0 - 0.27	313	1.2	9.7	1.1			

The notion of monolayer is replaced below by that of “equivalent monolayer” because water molecules can form clusters on cork surface. The modeling of adsorption isotherms is shown in Figure III.2.2.

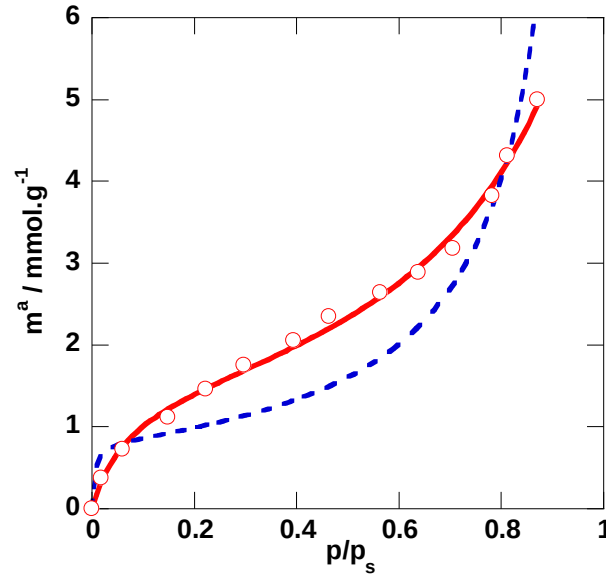


Figure III.2.2: Modeling of adsorption isotherm of water vapor on dry cork at 283 K. ($\circ$) experiment; (- - -) BET model; (—) GAB model.

The best fit is obtained with the GAB model which gives a more accurate description of the adsorption process throughout the range of pressures explored.

The equivalent monolayer lies between 1.2 and 1.7 mmol.g^{-1} according to the temperature and the model used. This corresponds to 2.16 - 3 wt %. These values are in good agreement with those found in the literature on cork granules (Abdulla *et al.*, 2009) (2.4 wt %) and cellulose (Hollenbeck *et al.*, 1978) (3.3 wt %) at 298 K.

As expected, the value of the C constant decreases when the temperature increases. It is not the case of the K constant the value of which is higher at 313 K than at lower temperatures. The value of K at this temperature is probably wrong, the range of relative pressure investigated being too much restricted to accurately determine this value.

Contribution of matter contained in lenticels

Lenticels of cork are described as quasi cylindrical channels, composed of died cell walls and intercellular spaces. They cross cork along the radial direction without structural arrangement (Figure III.2.3).

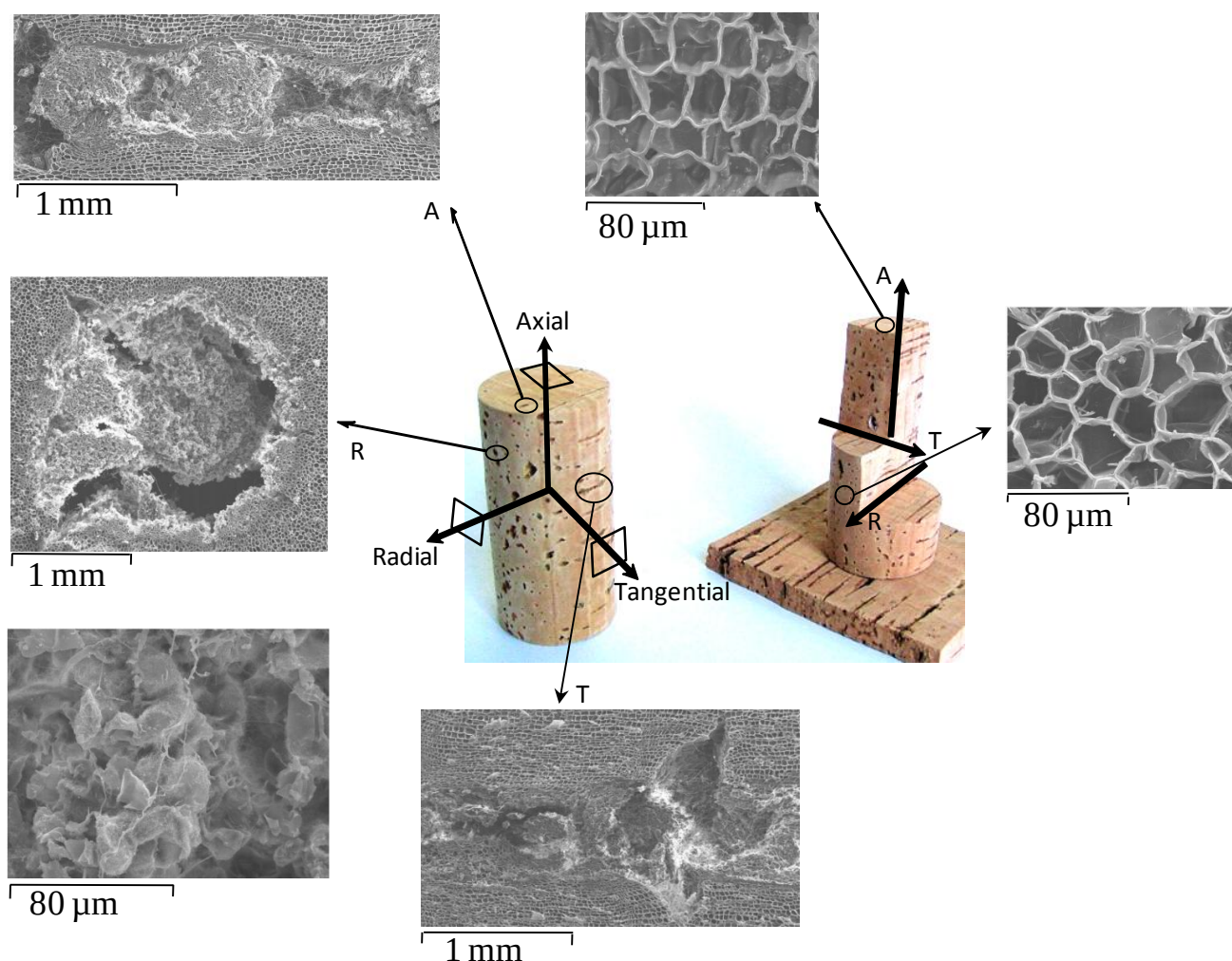


Figure III.2.3: Scanning electronic microscopy pictures of a) lenticels in axial (A), radial (R) and tangential (T) sections of cork, b) the inside of lenticels, c) cork cell in axial section and d) cork cell in radial section

Their diameter is of a few millimeters and their length can reach several centimeters, depending on the cork thickness. They allow gas exchange between tree core and outside environment (Groh *et al.*, 2002). The chemical composition of lenticular cells is close to that of wood cell wall. Lenticular cells are mainly constituted of lignin (about 47 wt %), polysaccharides (about 21 wt %) and extractives, mainly polar extractives (about 32 wt %) (Pereira, 2007b). Lenticels are overgrown by microorganisms (Figure III.II.3, lower left hand SEM picture). Lenticels create the macroporosity of cork. The ratio of lenticels in cork is used as the main indicator of cork quality in industrial applications (Silva *et al.*, 2005). Therefore, it is of relevant interest to know if the lenticular cells play an important role in the adsorption process of water on cork.

Adsorption-desorption isotherms of water vapor on matter present in lenticels at 298 K are displayed in Figure III.2.4. Those acquired for cork powder with and without lenticels are also reported for comparison.

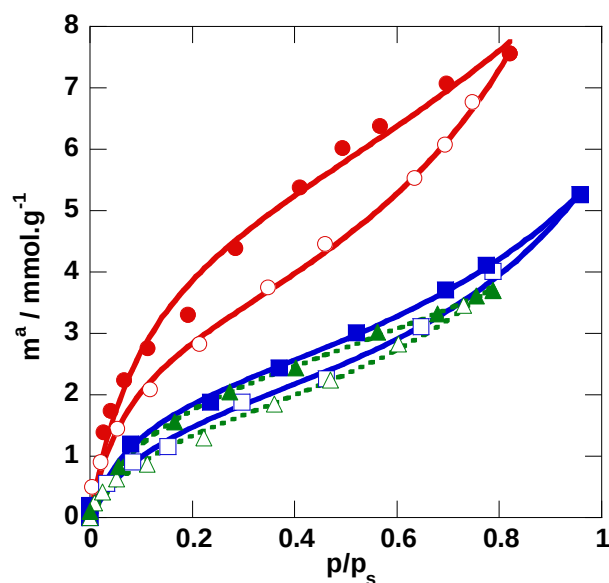


Figure III.2.4: Adsorption-desorption isotherms of water vapor on lenticels (circles), dry cork powder without lenticels (squares) and dry cork powder with lenticels (triangles) at 298 K. Open symbols: adsorption; closed symbols: desorption.

Adsorption-desorption isotherms of water vapor on lenticular cells have the same shape as those for cork. It similarly exhibits a hysteresis loop which is however more pronounced. The adsorbed amounts are higher than those measured for cork. At low relative pressures, Henry constant (28 mmol.g^{-1}) and C_{GAB} constant (18.6) are higher than those for cork. This indicates that the interactions with water are stronger in the case of lenticular cells. The value of the equivalent monolayer determined from GAB model (3.2 mmol.g^{-1}) is twice higher than for cork (1.7 mmol.g^{-1}). Likewise, the adsorption capacity close to saturation reaches 8 mmol.g^{-1} versus 6 mmol.g^{-1} for cork. These results show that lenticular cells are more hydrophilic than cork. Despite this, no noticeable difference in water vapor adsorption capacities is observed between powder with and without lenticels (Figure III.2.4). This can be explained by the low lenticels content in this cork superior quality.

Adsorption enthalpies and entropies

Calorimetric adsorption enthalpies of water vapor on cork powder containing lenticels are given in absolute value versus loading in Figure III.2.5. The values of adsorption enthalpies of first and subsequent layers were also calculated from equation III.2.4 and III.2.5 by plotting $\text{Ln}(\text{constant})$ versus $1/T$. They are reported in Table III.2.2.

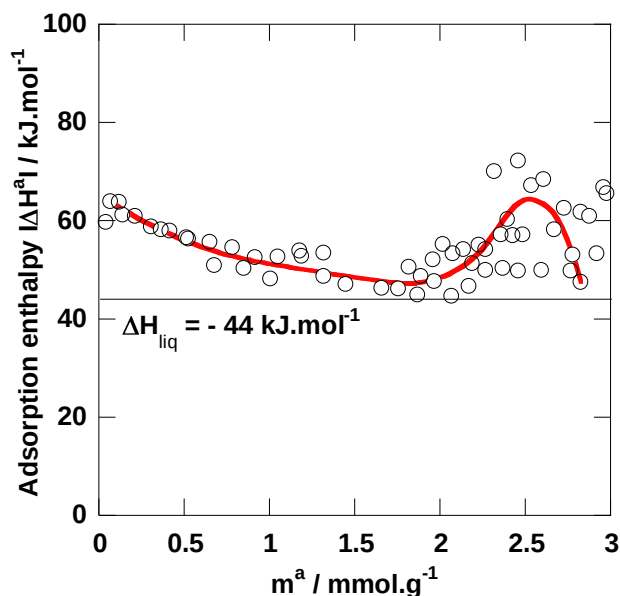


Figure III.2.5: Adsorption enthalpy (absolute value) of water vapor on cork powder measured by calorimetry at 298 K versus loading. ΔH_{liq} is the liquefaction enthalpy of water.

When loading tends to zero, the adsorption enthalpy tends to 65 kJ.mol^{-1} . This value is of the same order of magnitude as those previously given by the BET and GAB theories (Table 2). The net adsorption enthalpy at zero loading, which is the difference between adsorption and liquefaction enthalpies, is equal to 21 kJ.mol^{-1} . It is similar to the value given by Abdulla *et al.*, using the isosteric method. This indicates that cork-water interactions are rather strong compared to water-water interactions occurring in the liquid bulk. However, this interaction energy is close to those usually involved in physisorption. As the adsorbed amount increases, the adsorption enthalpy continuously decreases and tends to the liquefaction enthalpy of water for loading which lies between 1.5 and 2 mmol.g^{-1} . This loading is very close to the “equivalent monolayer” determined by BET and GAB models (Table III.2.2). This first part of the calorimetric curve corresponds to the adsorption of water molecules on hydrophilic sites. The first molecules are adsorbed on the more energetic sites and the following ones on sites of decreasing energy. The fact that the adsorption enthalpy decreases in this region suggests that the adsorbate-adsorbent interactions decreases and that the adsorbate-adsorbate interactions are negligible. In other words, at low loading, the adsorbed molecules are too far from each other to allow molecular interactions.

At loading higher than 2 mmol.g^{-1} , the adsorption enthalpy sharply increases up to about 70 kJ.mol^{-1} and then tends back to the liquefaction enthalpy of liquid bulk as expected when approaching saturation. This exothermic effect shows the emergence of strong molecular

interactions in the adsorbed phase. This phenomenon could be caused by the aggregation of water molecules around the hydrophilic sites. The presence of this exothermic peak at high loading reinforces the hypothesis that the adsorption process occurs by formation of water clusters as advanced by Hartley *et al.* for wood. We think that it cannot take place as a monolayer and multilayer condensation mechanism because in this case the adsorption enthalpy should remain close to the liquefaction enthalpy of water after completion of the monolayer, i.e. for loading above 2 mmol.g⁻¹.

The molar entropy of the adsorbed phase is calculated from adsorption isotherm and calorimetric data by using the following equation derived from the Clapeyron relation (Bellat *et al.*, 1995):

$$\text{Equation III.2.6} \quad S_m^a(m^a) = \Delta H^a(m^a)/T - R \cdot \ln(p/p^\circ)_{ma} + S_m^{g^\circ}$$

where $S_m^{g^\circ}$ is the standard molar entropy of water vapor at 298 K and p° the standard pressure (10⁵ Pa).

The evolution of the molar entropy of water adsorbed on cork powder as a function of loading at 298 K is shown in Figure III.2.6. Standard molar entropy values for gas, liquid and solid water at 298 K are also reported.

At low loading, the molar entropy of the adsorbate is close to that of the solid. This means that the first water molecules adsorbed on the strongest hydrophilic sites lose degrees of freedom. They are “frozen” on their adsorption sites and are in a solid like physical state. As loading increases, the molar entropy increases up to the molar entropy of liquid bulk. Water molecules are progressively adsorbed on less energetic sites and are more mobile. Then, above 2 mmol.g⁻¹, a decrease in the molar entropy which gets closer to the molar entropy of the solid is observed. This sudden decrease of the molar entropy at high loading is attributed to the formation of clusters around the hydrophilic sites which are more structured than the liquid bulk.

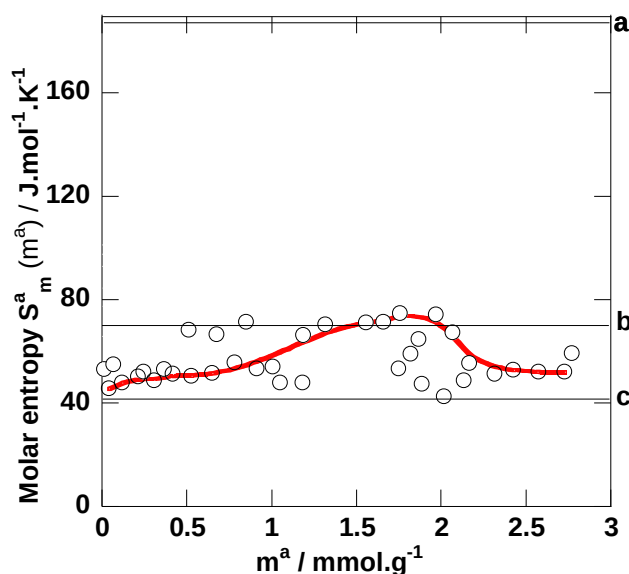


Figure III.2.6: Molar entropy of water adsorbed on cork powder at 298 K as a function of loading. (a) standard molar entropy of gas $S_m^{g^\circ} = 188.84 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, (b) standard molar entropy of liquid $S_m^{l^\circ} = 69.95 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ and (c) standard molar entropy of solid $S_m^{s^\circ} = 41.50 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Molecular investigation of water adsorption

In order to better characterize the possible adsorption sites and the interactions that can occur between the cork surface and water vapor, high resolution solid state ^{13}C NMR as a selective technique for a molecular scale investigation was used. Figure III.2.7 shows the ^1H - ^{13}C (CP-MAS) NMR spectra of partially hydrated cork (pre-equilibrated under the relative pressure of 0.11), and completely hydrated cork (pre-equilibrated under the relative pressure of 0.98).

From the literature on NMR of cork (Neto *et al.*, 1995; Perra *et al.*, 1995; Gil *et al.*, 1997; Lopes *et al.*, 2000c; Villaescusa *et al.*, 2002), most of the distinct peaks of cork can be identified. In particular, the low frequency peak at 30.1 and 32.9 ppm can be attributed to the carbon of the aliphatic methylene region of suberin (Neto *et al.*, 1995; Gil *et al.*, 1997; Lopes *et al.*, 2000c; Villaescusa *et al.*, 2002). As no water molecule is assumed to bind to this chemical function, these two most intense and well-defined peaks unambiguously attributed to $-(\text{CH}_2)_n-$ of suberin were arbitrarily chosen to normalise the relative intensity of both spectra. The peak at 21.3 ppm can be assigned to the acetate function of hemicellulose (Neto *et al.*, 1995; Gil *et al.*, 1997). The peak at 56.2 ppm corresponds to the methoxy group from both lignin, suberin and also a small contribution from hemicelluloses (Neto *et al.*, 1995; Gil

et al., 1997; Lopes *et al.*, 2000c; Villaescusa *et al.*, 2002). The peak at 64.4 ppm can be tentatively attributed to the carbon number 6 of the carbohydrate unit from cellulose (Pascoal Neto *et al.*, 1995).

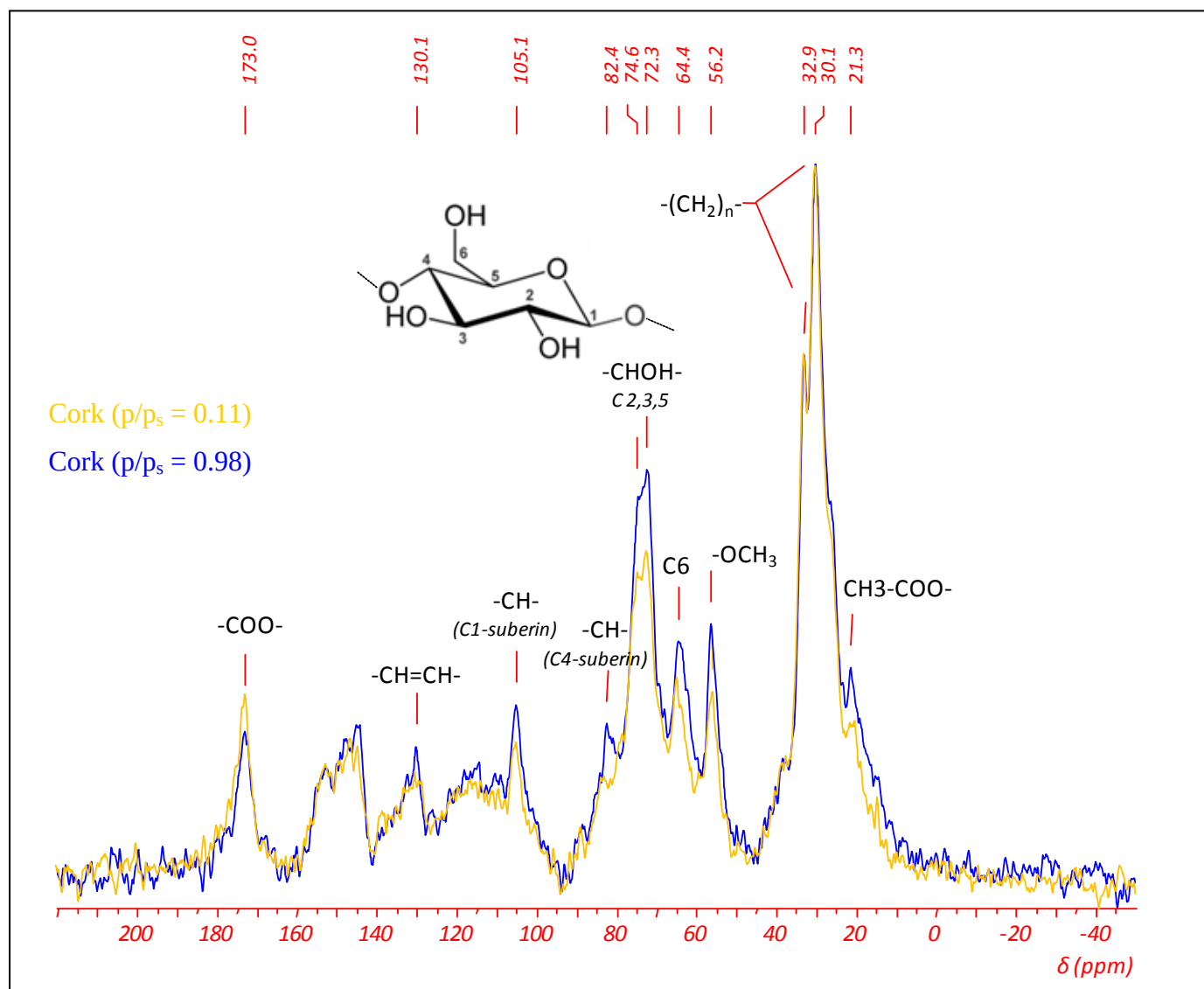


Figure III.2.7: ^1H - ^{13}C CPMAS spectrum of partially hydrated cork in orange (pre-equilibrated at water relative pressure of 0.11) and of completely hydrated cork (pre-equilibrated at water relative pressure 0.98) in blue. Spectra were obtained with a contact time of 1 ms and 1200 scans ($p/p_s = 0.98$) and 3700 scans ($p/p_s = 0.11$).

The two peaks at 72.3 and 74.6 ppm are attributed to the carbons number 2, 3 and 5 of the carbohydrate structure from cellulose, hemicellulose and partly to side-chain C-OH groups of lignin (Neto *et al.*, 1995; Gil *et al.*, 1997). The peaks at 82.4, 105.1, 130.1 and 173 ppm correspond respectively to the carbon number 4 of the carbohydrate that could be attached to suberin, the anomeric carbon number of the carbohydrate that could also be attached to

suberin, the aromatic carbons of suberin and lignin, and the carbonyl groups from suberin, hemicellulose and lignin (ester groups and uronic acids) (Neto *et al.*, 1995; Gil *et al.*, 1997). The region of the spectrum between 62 and 105 ppm therefore contains overlapping signals from the three major constituents of cork.

Although not all the peaks can be unambiguously attributed, it is possible to draw information on the interactions between water and cork, by comparing the relative intensity of a given ^{13}C peak of cork at low or high water loading (Figure III.2.7). From adsorption data given in Figure 1, the 0.11 relative water pressure almost corresponds to the equivalent monolayer, whereas 0.98 lies near the saturation. The formation of clusters therefore occurs between these two limits from aggregation of water molecules around the hydrophilic sites already occupied.

If we compare the spectrum of partially hydrated cork (in orange), and that of completely hydrated cork (in blue), we can see that the relative intensities of the peaks at 56.2, 64.4, 72.3 and 74.6 ppm are increased when water loading increases. The only factor that could induce such an increase is a better efficiency of the cross polarization from nearby protons. Such a better efficiency can result from a reduced mobility of these nearby protons and/or from an increased density of nearby protons. In the present situation, additional protons would necessarily come from additional bound water molecules in the vicinity of these specific carbon sites. The water proportion introduced in the system increases from 0.55 mmol.g^{-1} to 5.3 mmol.g^{-1} for relative pressures of 0.11 and 0.98 respectively, as displayed by the adsorption isotherm in Figure 1. This suggests that water interacts specifically with some of the carbon sites offered by the cork structure. The four identified carbon sites that could be implied in the sorption process for water display attached chemical functions such as hydroxyl or methoxyl that can easily involve hydrogen bonds with water molecules. As the chemical structure and spatial distribution of cork constituents remain unknown, the location of the particular adsorption sites cannot be unambiguously identified. However, these results support the hypothesis of a specific physicochemical interaction, in which the cellulosic fraction seems to play a significant contribution in the water sorption process.

Adsorption mechanism of water on cork

This complete thermodynamics study and the detailed characterization of adsorbed water by NMR show that the adsorption of water on cork does not follow a monolayer and multilayer condensation process, as it could expected considering the type II adsorption isotherm. It rather occurs according to a localized adsorption mechanism with aggregation of

water molecules, as already underlined for wood. First, water molecules are adsorbed on hydrophilic sites identified as hydroxyl or methoxyl groups that can easily involve hydrogen bonds with water molecules. Then, the adsorption continues by formation of water clusters around the hydrophilic sites.

III.2.2. Adsorption Equilibria of Sulfur Dioxide on Cork

Sonia Lequin, David Chassagne, Thomas Karbowiak, Laurent Brachais, and Jean-Pierre Bellat

American Journal of Enology and Viticulture, 2009, 60, 138-144.

Abstract

We report for the first time a study on the adsorption of sulfur dioxide in the gas phase on crude cork. The understanding of the interaction of this sulfur compound with cork presents a relevant interest since this biomaterial is largely used as stopper in the conservation of wine in bottles. In this case, a close contact between sulfur dioxide and cork occurs either by the liquid phase or by the vapor phase from the headspace. So, it is crucial to understand the interactions occurring between cork and SO₂ from a thermodynamic point of view. Adsorption of gaseous sulfur dioxide was studied by thermogravimetry and calorimetry at 298 K and for pressures ranging from 10⁻⁵ to 40 hPa on cork sample previously outgassed under vacuum. Amounts of SO₂ adsorbed on dry cork are rather low. They correspond to negligible quantities when extrapolated to an entire cork stopper. The presence of a hysteresis loop on the isotherm and the high adsorption heats measured at low loading (around 100 kJ·mol⁻¹) indicate that a reactive adsorption occurs between SO₂ and cork. Nevertheless the chemisorbed amount is very low and the main adsorption mechanism for SO₂ on cork corresponds to a physisorption process. Adsorption of sulfur dioxide on partially hydrated cork was also studied. When the water content in cork is of 5 wt %, the amount of SO₂ adsorbed is divided by 3. Thus, water does not enhance the adsorption rate for sulfur dioxide, but yields to a decrease of the SO₂ adsorption activity onto cork, probably because of competitive adsorption mechanisms.

KEYWORDS: cork, wine, sulfur dioxide, adsorption, thermogravimetry, calorimetry.

III.2.2.1. Introduction

Sulfur dioxide (SO₂) represents an anthropogenic global atmospheric pollutant produced by various industrial processes. It is mainly generated by the combustion of fossil fuels and by incineration of solid waste, which contain sulfur compounds. As a precursor to sulfuric acid (H₂SO₄), formed by atmospheric oxidation of sulfur dioxide in the presence of water, it can then lead to acid rains, sulfuric acid being extremely soluble in water. Amazingly, sulfur dioxide is also widely used as antioxidant in foods, in particular in winemaking. In this empiric use, reported for several centuries, it generally serves for both antiseptic properties and antioxidant effects to protect musts and wines at pressing and bottling, in concentrations from several tens to hundreds milligrams per liter.

The study of sulfur dioxide adsorption by solid adsorbents was firstly reported by Shiels on activated carbons (Shiels, 1929), which were proved to be excellent absorbents for SO₂ (Arunov *et al.*, 1977; Zhang *et al.*, 2007). This adsorption process has also been studied for zeolites, which exhibit good potentiality as adsorbents for sulfur dioxide due to their high microporosity (Kopac, 1999; Garcia-Martinez *et al.*, 2002). Some studies also report that adsorption of SO₂ by activated carbons is mainly governed by the microporosity of the adsorbent (DeBarr *et al.*, 1997; Bagreev *et al.*, 2002). The adsorption phenomenon of sulfur dioxide on these adsorbents might have two origins: either physisorption by weak bonds (Arunov *et al.*, 1977), such as hydrogen bonds or ion-dipole bonds (interaction SO₂-Na⁺) in zeolites for example (Garcia-Martinez *et al.*, 2002), or/and chemisorption involving high energy bonds (Arunov *et al.*, 1977; Moreno-Castilla *et al.*, 1993; Furmaniak *et al.*, 2006). Therefore the chemical nature and the structure of the surface layer are both determining factors for the adsorption process of SO₂, through the adsorption ability of the adsorbent and the accessibility of the adsorbate for the adsorption sites of the adsorbent. In particular, certain surface oxygen groups, such as pyrone structures, might play an important role by increasing the surface basicity of the adsorbents (Moreno-Castilla *et al.*, 1993; Kisamori *et al.*, 1994). Oxidative adsorption in the presence of oxygen and water can also lead to the formation of new adsorbed chemical species derived from SO₂, such as SO₃ and H₂SO₄ (Arunov *et al.*, 1977; Kisamori *et al.*, 1994; Bagreev *et al.*, 2002; Furmaniak *et al.*, 2006; Zhang *et al.*, 2007).

Cork, from *Quercus suber* L., displays a good impermeability to liquids and gases and is traditionally used as stopper for closing wine bottles, in which SO₂ is present (Karbowski *et al.*, 2010). The chemical composition of cork as described in literature remains relatively variable and can be found different within the tree and between trees (Pereira, 1988). Cork is mainly constituted by suberin (33-50% w/w), lignin (13-29%) and polysaccharides which are

cellulose and hemicellulose (6-25%). Lignin is thought to be the main constituent of the thin internal primary cork cell wall, which is surrounded by alternating suberin and wax lamella in the thick secondary wall, which is in turn contained by the thin tertiary wall composed of polysaccharides (Silva *et al.*, 2005b). It contains also smaller percentages of waxes (2-8%), tannins (6-7%), extractable (8-24%), ash (2-3%) and others (6-7%) (Silva *et al.*, 2005). The chemical structure of suberin and lignin in cork has not yet been fully elucidated. Suberin is thought to be a macromolecular network of aliphatic polyesters, with various long-chain fatty acids and phenolic moieties, these two domains being spatially distinct (Cordeiro *et al.*, 1998b). Due to its specific physical and mechanical properties (Gibson *et al.*, 1981), cork biomaterial also recovers various other application fields. These products made of cork granules, or waste cork from the stopper industry, can be used in particular in civil construction as floor and wall covering or as insulation corkboard for thermal insulation, acoustical absorption and vibration insulation (Silva *et al.*, 2005). In addition, adsorption properties of cork begin also to be considered. Since a short time, this aspect is mostly studied from the point of view of the use of cork powder waste as a biosorbent of pollutants from wastewater as it can be easily incinerated afterwards. Moreover, it can be physically or chemically activated in order to obtain activated carbons with molecular sieve properties (Carvalho *et al.*, 2006; Mourao *et al.*, 2006). Cork powder waste has been shown to adsorb various metallic cations from the liquid phase, such as chromium (Cr^{3+}) (Machado *et al.*, 2002a), copper (Cu^{2+}) (Villaescusa *et al.*, 2002; Chubar *et al.*, 2003), nickel (Ni^{2+}) (Villaescusa *et al.*, 2002; Chubar *et al.*, 2003), zinc (Zn^{2+}) (Chubar *et al.*, 2003), biphenrin (a pyrethroid) (Domingues *et al.*, 2005), and phenolic compounds (Mourao *et al.*, 2006). Cork can also adsorb various volatile organic compounds (Carvalho *et al.*, 2006). 2,4,6-trichloroanisole, a wine contaminant known for cork taste, has been shown to be easily absorbed by cork stopper via the vapor phase, mainly confined in the outer 2 mm of the cork cylinder with also some migration in the inside after 24 hours of exposure to this contaminant (Barker *et al.*, 2001).

This natural organic material therefore displays rather good adsorption capacities for various adsorbates. The adsorption capacity of cork for sulfur dioxide has however never been studied, and might have an interest for both enological use as stopper and potential application as biosorbent. The present study therefore focuses for the first time on the adsorption of gaseous sulfur dioxide by cork at the equilibrium. A special attention has been

paid on the effect of the hydration degree of cork on the adsorption properties of gaseous sulfur dioxide.

III.2.2.2. Materials and methods

Material

Raw cork planks, from *Quercus suber* L. oak trees in the Mora (Portugal) production area, were supplied by the society Bouchons Trescases S.A. (Boulou, France). Planks were neither washed nor surface treated (with paraffin or silicone) prior to use. Uniform cork pieces in plate geometry, 35 mm long, 10 mm wide and 1 mm thick for gravimetric study of SO₂ in gas phase, were manually cut from the planks. In this geometry the axial plane has the largest contact area with wine. Cork powder with a particle size $\leq 500 \mu\text{m}$ was also used.

Sulfur dioxide was used in the gas state (purity 99.9 %, molar mass $64.1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, Air Liquide, France).

Scanning electronic microscopy

Scanning Electronic Microscopy (SEM) observations of the cellular cork structure were performed on a JEOL-JSM 6400 F (JEOL, Paris, France), with an acceleration voltage of 15 kV and a preliminary carbon metallization of cork plate samples.

Thermogravimetry

Adsorption of gaseous SO₂ on natural cork was investigated by thermogravimetry with a home-made McBain balance, under controlled conditions of temperature (298 K) and H₂O or SO₂ gas pressure (controlled with a MKS Baratron absolute pressure transducer, MKS, Le Bourget, France). In this closed glass system, the cork is hung on a quartz helicoidal spring, whose elongation indicates a sample mass variation as a function of the gas pressure at equilibrium. The experimental accuracy is $\pm 0.01 \text{ mg}$ for the mass of adsorbate, $\pm 0.5 \text{ K}$ for the temperature, and $\pm 1 \text{ Pa}$ for the pressure. The adsorption-desorption isotherm is measured step by step using a static method. Once a plateau of mass is recorded, the next equilibrium is reached by changing the pressure of the gaseous adsorbate. Two different geometries of the sample were studied: cork plate and cork powder. The mass of the cork sample was around 40 mg. Prior to each experiment, the cork sample was outgassed under vacuum (10^{-5} hPa) at 298 K for 24 h.

Adsorption of gaseous sulfur dioxide was studied for pressures ranging from 10^{-5} to 40 hPa and at 298 K. This corresponds to the relative pressure range: $0 \leq p/p_s \leq 0.01$, the saturated

vapor pressure of SO₂ (p_s) being equal to 4000 hPa at 298 K. So, studied pressure range covers the partial pressures of SO₂ found in the headspace of a bottle of wine.

Pre-hydration of the cork sample before SO₂ adsorption was also performed by submitting the sample at 298 K to a saturated vapor pressure of water equal to 23 hPa. Under this pressure, the water content in cork at equilibrium was of 5 wt %. Then, the adsorption of the gaseous sulfur compound was carried out by successive increments of the partial pressure of SO₂ in the balance. For each partial pressure, the amount of SO₂ adsorbed was measured assuming that the preadsorbed water amount remained constant (no desorption of water).

Differential calorimetry coupled with manometry

Adsorption heats of SO₂ on dry cork or hydrated cork were measured with a differential calorimeter (Thian-Calvet Setaram C80, Setaram, Lyon, France) coupled with manometry. This device has been previously described in detail in other studies (Simont-Grange *et al.*, 1997; Moïse *et al.*, 2005; Weber *et al.*, 2008). It allows measuring the molar adsorption enthalpy $\Delta H^a(m^a)$ of water, so called the adsorption heat Q^a as a function of the adsorbed amount m^a . Adsorption was realized at 298 K for cork powder samples of about 640 mg, previously outgassed under vacuum at 10⁻⁵ hPa for 72 h. The SO₂ pressures ranged from 10⁻⁵ hPa to 40 hPa. For hydrated cork, the same protocol of hydration as previously described for thermogravimetry was followed. After outgassing under vacuum at 298 K, cork was submitted to a saturated water vapor pressure of 23 hPa. The water vapor adsorption equilibrium was reached after 12 h. Then, SO₂ adsorption was performed on this hydrated cork sample in order to measure the adsorption heats.

III.2.2.3. Results and Discussion

Physico-chemical characterization of cork material

The physical structure of cork material displays an orientation defined along three main directions: axial (vertical, parallel to the centre of the tree), radial (horizontal) and tangential (perpendicular to the axial-radial plane). Cork stoppers are punched out along the axial dimension (Figure III.2.8). Cork pieces used in this study mostly correspond to the plane A (axial), which is in contact with the wine (horizontal storage) or the headspace of the wine bottle (vertical storage). SEM observations show that the radial structure of cork is a homogeneous tissue composed of hexagonal thin-walled alveoli arranged in a honeycomb type pattern with no intercellular spaces (Figure III.2.8). In axial and tangential planes, the

cells appear as rectangular prisms, stacked base to base, parallel to the radial axis. It is noteworthy that the mechanical characteristics of cork are roughly isotropic in the plane perpendicular to the radial axis, as dictated by its special shape and cell structure (Gibson *et al.*, 1981).

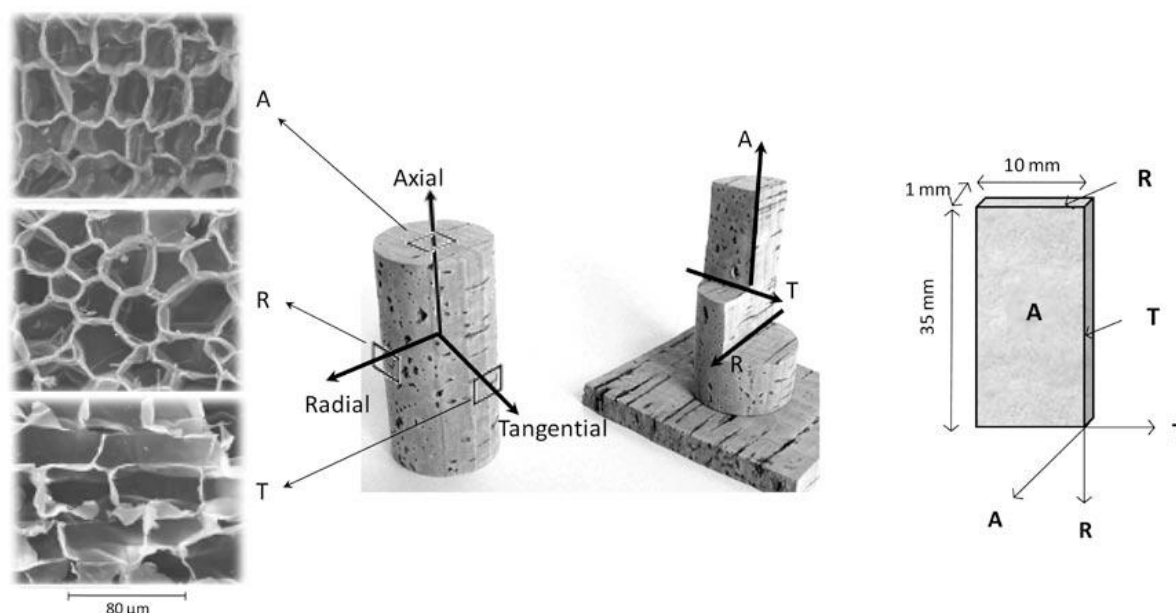


Figure III.2.8: Scanning electronic microscopy observations of the different planes of cork (A, axial; R, radial; T, tangential) and 3 dimensional scheme of cork samples used for thermogravimetry.

These characteristics are however, anisotropic in both other planes, as also revealed by compression studies (Rosa *et al.*, 1988b). Average cork cells are 45 μm tall with an hexagonal face of 20 μm and a thickness of 1 μm (Gibson *et al.*, 1981). Cork always contains varying numbers of lenticular channels running radially (defining the quality grading), which are hollow and approximately cylindrical, and constitute the macroscopic porosity (diameters higher than 50 nm, accordingly to IUPAC (Sing *et al.*, 1985)). The existence of a small microporosity in cork (diameters lower than 2 nm, accordingly to IUPAC (Sing *et al.*, 1985)), with a volume of micropores of $0.026 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, has been pointed out by Hanzlik *et al.* (2004) by adsorption of carbon dioxide in the pressure range 100-1500 hPa at a temperature of 298 K. However, for our sample, neither nitrogen adsorption (1-1000 hPa at 77 K) nor krypton adsorption (1-3 hPa at 77 K) is detectable. This could indicate that there is probably no microporosity in the material, or that pores are not accessible for nitrogen and krypton molecules if cell pore contraction occurs under vacuum outgassing and low temperature.

From nitrogen adsorption manometry the density of cork can be estimated around $125 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, in agreement with a very low density material.

Adsorption isotherm of sulfur dioxide by dry cork

The adsorption-desorption isotherm of sulfur dioxide by dry cork (plate geometry) at 298 K is displayed in Figure III.2.9. The adsorbed amount is given in g per 100 g (wt %) of cork activated under vacuum. The first adsorption branch has been obtained from the outgassed sample and the second desorption branch from the sample at equilibrium under 40 hPa of SO_2 .

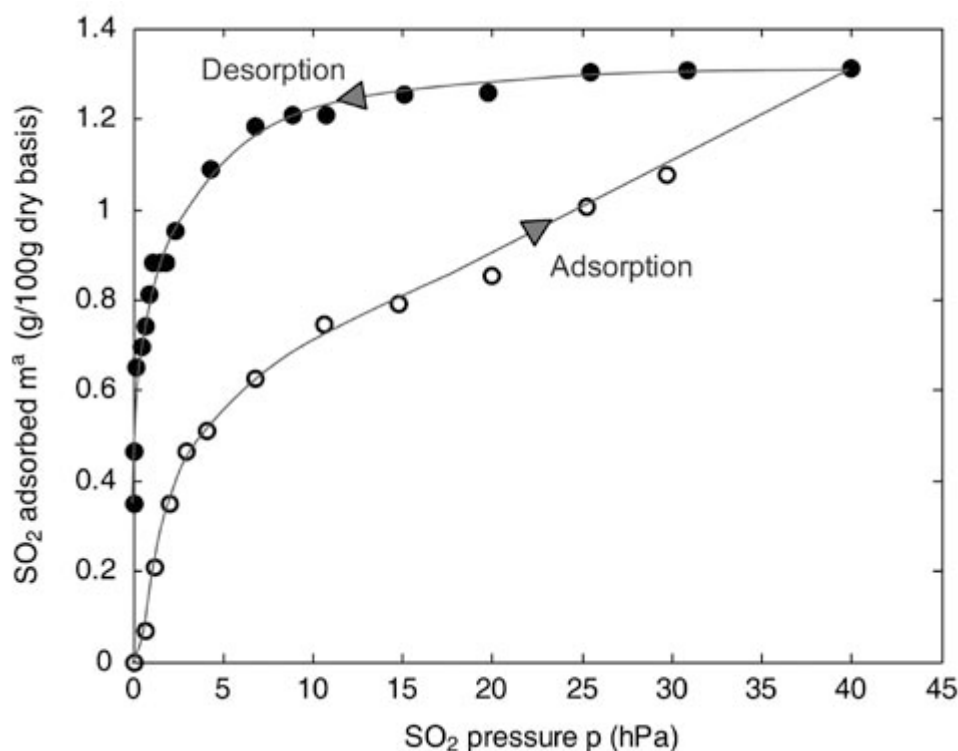


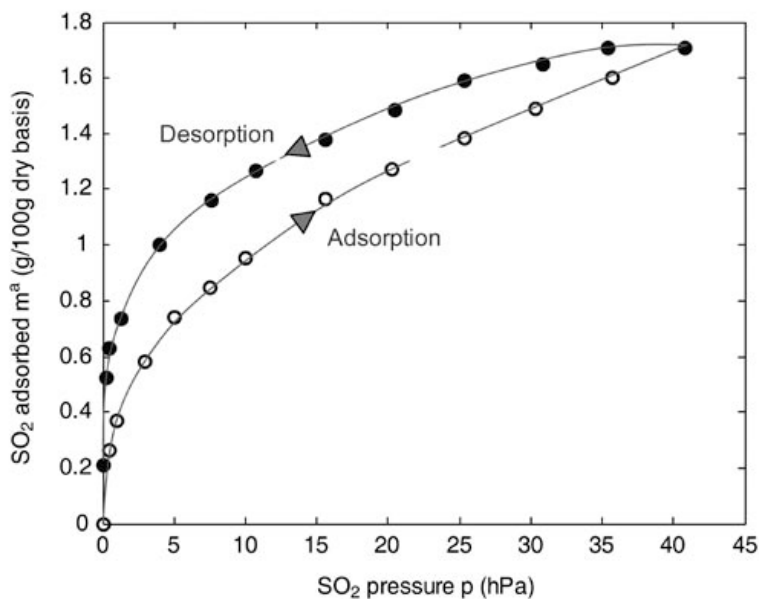
Figure III.2.9: Adsorption-desorption isotherms of gaseous SO_2 by dry cork plate at 298 K.

For this pressure range, which corresponds only to very low relative pressures of SO_2 ($0 < p/p_s < 0.01$), the adsorption capacity of cork is low: 1.2 wt % under 40 hPa. This is extremely low as compared to zeolite which can reach 20 wt % for example (Marcu *et al.*, 2004). The amount of SO_2 adsorbed under the pressure of 5 hPa is around 0.5 % (Figure III.2.9). This pressure corresponds to the partial pressure of SO_2 in the headspace of a bottle of wine, calculated with Henry's law by taking, for the concentration of SO_2 in wine, the maximal value of $400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. When extrapolated to the weight of a standard natural cork closure, the mass of SO_2 adsorbed on cork stopper is equal to 15 mg. This represents less than 5 % of the total SO_2 content in a bottle of wine. Therefore the amount of sulfur dioxide trapped by a cork stopper is negligible.

The Henry constant of adsorption, determined from the slope of the adsorption branch at low pressure is equal to $1.6 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{hPa}^{-1}$. This value is much lower than that one observed on zeolite ($0.03 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{hPa}^{-1}$), microporous adsorbent which is known to exhibit a rather strong adsorption affinity of SO_2 owing to the specific interactions between the polar sulfur molecules and the Lewis and Brönsted acidic sites present at the surface of this material (Marcu *et al.*, 2004). But this value is of the same order of magnitude as that one found on activated carbon ($4 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{hPa}^{-1}$) (Arunov *et al.*, 1977). This weaker affinity of cork for sulfur dioxide is related to the chemical properties of its surface. Cork is composed of organic matter with little strong adsorption sites as localized positive charges (cationic sites) or acidic sites (hydroxyl groups) present in zeolites. So, one can expect that sulfur dioxide is essentially adsorbed on cork under the effect of dispersion forces. However, as outlined above, the adsorption isotherm of SO_2 on outgassed cork exhibits a hysteresis loop between adsorption and desorption. Desorption levels for a given SO_2 pressure are systematically slightly higher than adsorption levels. Such hysteresis phenomena have already been observed for other adsorbate / adsorbent systems, like n-butane / activated carbons or NH_3 , CH_3OH , pyridine / montmorillonite (Gregg *et al.*, 1982). This has been attributed to a swelling of the material. For cork, this could similarly be due to the deformation of the structure of this non-rigid material during the adsorption process of the first SO_2 molecules, which consequently renders accessible other adsorption sites for other SO_2 molecules. Then, during desorption process, these last SO_2 molecules could be entrapped in the cork structure, when the first adsorbed molecules are released. Nevertheless, it is noteworthy that the SO_2 desorption process is not complete (Figure III.2.9). It remains sulfur dioxide adsorbed on cork (about 0.35 %) even after pumping under vacuum for several days. A reactive adsorption of a small amount of SO_2 with the cork surface is therefore suspected. It is well known that chemisorption also creates hysteresis on adsorption isotherm. The adsorbed amount of SO_2 being extremely low, the effect of swelling is probably negligible. So, the hysteresis phenomenon observed on the isotherm is rather due to chemisorption than swelling.

The adsorption-desorption isotherm of sulfur dioxide by dry cork has also been performed on a powder sample (~25 mg). Results are displayed in Figure III.2.10. As compared to the previous adsorption isotherm on the same material in plate geometry, the amounts of SO_2 adsorbed at equilibrium are systematically higher in the whole pressure range. Nevertheless, the adsorption capacity still remains at a very low level (the maximum being around 1.7 wt % for 40 hPa). The isotherm displays similar adsorption and desorption branches, with the same hysteresis phenomenon and a constant non-desorbed fraction of SO_2 molecules. Cork powder

has a particle size lower than 500 μm and therefore exhibits a larger developed surface area for SO_2 adsorption. This could be in favor of a surface adsorption mechanism rather than in volume. The mechanism is similar to porous or solid.



adsorption of SO_2 on cork that one on non macroporous

Figure III.2.10: Adsorption-desorption isotherms of gaseous SO_2 by dry cork powder at 298 K.

Adsorption heat of sulfur dioxide by dry cork

The dependence of the loading on the adsorption heats of SO_2 (given in absolute value) on dry cork is shown in Figure III.2.11.

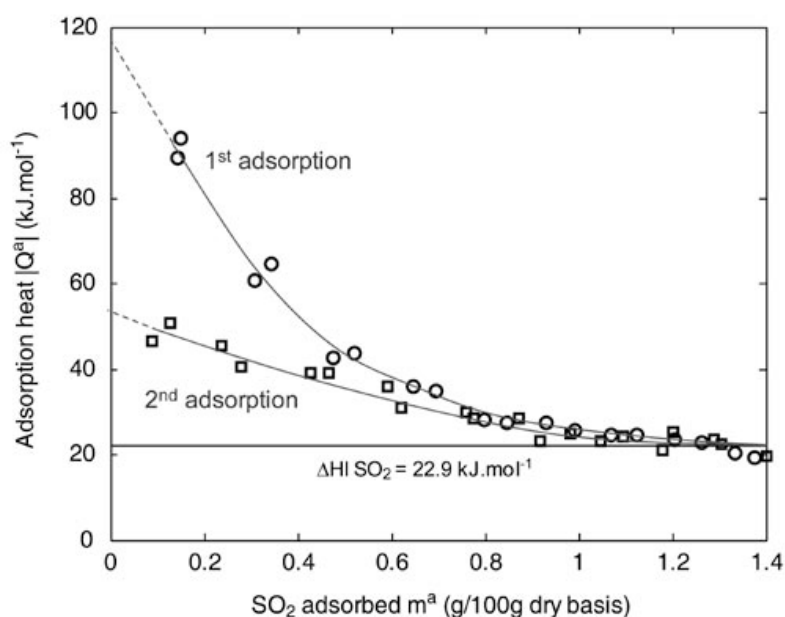


Figure III.2.11: Adsorption heats of gaseous SO₂ by dry cork powder at 298 K as a function of the loading and for two consecutive adsorptions. Also indicated is the enthalpy of liquefaction for SO₂.

For the first adsorption, the heat of adsorption at low filling is high, around 100 kJ·mol⁻¹. This value is unusually high for an adsorption process which is supposed to occur on a hydrophobic plane surface (Gomes *et al.*, 1993). Then, the adsorption heat sharply decreased as the filling increases. Above 1 wt % of adsorbed SO₂, it finally tends to the enthalpy of liquefaction of SO₂ which is equal to 22.9 kJ·mol⁻¹ (Fluid properties, 2005), as expected for a physisorption process. Such high adsorption heats at low filling have already been reported for SO₂: ~63 kJ·mol⁻¹ for adsorption on graphitized carbon blacks near 0 K (Beebe *et al.*, 1955), ~100 kJ·mol⁻¹ for adsorption on carbon blacks at 323 K (Murphy *et al.*, 1977b) and up to ~500 kJ·mol⁻¹ for adsorption on Chrysotile at 323 K (Murphy *et al.*, 1977a). These high energies are typical of chemical bonds. A second adsorption has also been performed after outgassing the sample under vacuum at 298 K during 72 hours in order to evacuate all the molecules physisorbed at the surface. In this case, the adsorption heat at low filling becomes half-reduced, around 50 kJ·mol⁻¹, a value which is usually observed in physical adsorption. These results clearly show that the first SO₂ molecules in contact with cork strongly react with the surface. It brings additional arguments in favor of a chemisorption mechanism for the first adsorbed molecules. Thus it appears that a small fraction of SO₂ molecules involves high energy binding with a few specific adsorption sites on the cork surface. At this stage of our study, it is not possible to identify what are the adsorption sites at the cork surface. From the data of the literature, the physisorption sites could be carboxylic groups or ending OH groups (Chubar *et al.* 2003, Garcia-Martinez *et al.* 2002). Regarding the reactive sites, a small fraction of SO₂ could also react with the hydroxyls to form HSO₃⁻ as chemisorbed specie. Unless, SO₂ could be bound to the organic surface through C-O and/or C-S bonds, as it has been observed by Pliego *et al.* (2005) on graphite surface.

Molar entropy of the adsorbed phase

The molar entropy of the adsorbate is an interesting value which gives information about the physical state of the matter adsorbed at the surface. Let us consider the physisorption

equilibrium gas $\leftrightarrow$ adsorbate, the molar entropy of the adsorbed phase is given by the following relation:

Equation III.2.7
$$S^a(m^a) = \Delta S^a(m^a) + S^0_{(g)}$$

with: $S^a(m^a)$ = molar entropy of the adsorbed phase at a given loading m^a ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

$\Delta S^a(m^a)$ = molar entropy of adsorption ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

$S^0_{(g)}$ = gas standard molar entropy = $248 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ for sulfur dioxide at 298 K (Thermochemistry, electrochemistry, and kinetics, 2005).

$\Delta S^a(m^a)$ is determined, from the calorimetric adsorption heat (equivalent to the isosteric heat in our experimental conditions) and the adsorption isotherm with the following equation (Bellat *et al.*, 1995) at constant m^a :

Equation III.2.8
$$\Delta S^a(m^a) = (\Delta H^a(m^a)/T) - (R \cdot \ln(p/p^0)_{m^a})$$

with: $\Delta H^a(m^a)$ = molar enthalpy of adsorption ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)

T = adsorption temperature (K)

R = ideal gas constant ($8.31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

p = equilibrium pressure at the loading m^a (Pa)

p^0 = standard pressure (10^5 Pa)

The evolution of the molar entropy (S^a) of SO_2 adsorbed on cork as a function of the loading at 298 K is displayed in Figure III.2.12. Standard molar entropy values for gas, liquid and solid SO_2 at 298 K are also reported. These data have been obtained from the software PhysProps[®] (G&P Engineering Software, League City, USA).

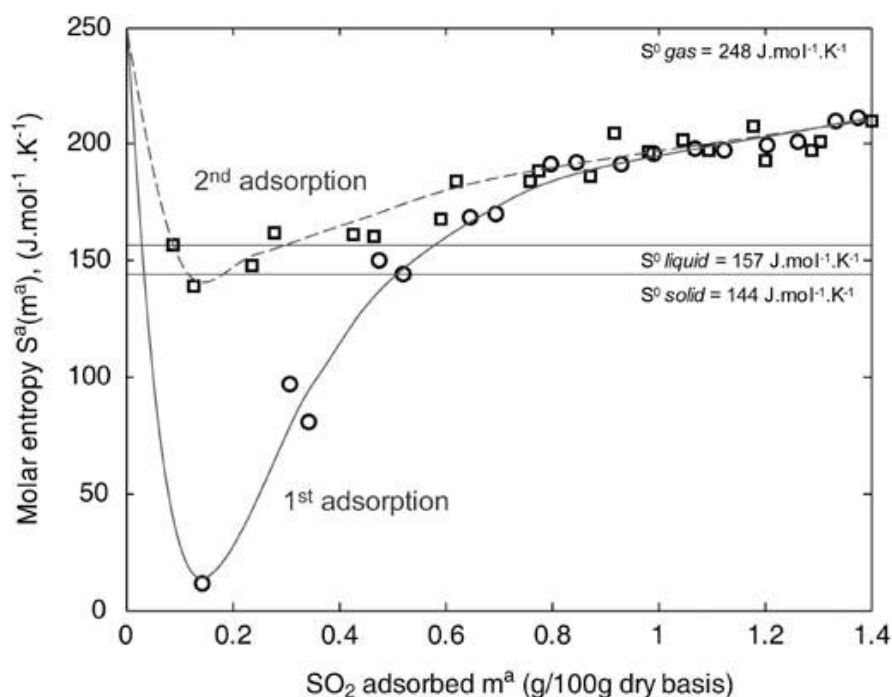


Figure III.2.12: Entropy of adsorption of gaseous SO₂ by dry cork powder at 298 K as a function of the loading and for two consecutive adsorptions.

The results obtained from the first adsorption show very low molar entropy of SO₂ at low filling, close to zero. Such values are much too low for a lonely physisorption phenomenon. For physisorption, molar entropy usually tends at minimum to the solid entropy when the adsorbate is highly confined, as for example in the case of the adsorption of mercaptan or saturated and aromatic hydrocarbons in zeolites (Bellat *et al.*, 1995; Weber *et al.*, 2008). This could be explained by chemisorption of the first SO₂ adsorbed molecules on cork. In that case, the molar entropy calculated by equation 2, has no physical meaning, because a chemisorption phenomenon adds to SO₂ physisorption. On the other hand, the molar entropy of SO₂ calculated for the second adsorption ranges between those of solid and gas. This really corresponds to a physisorption process. At low filling, the molar entropy is close to that one of the solid. The SO₂ molecules are “frozen” on their adsorption sites. On the contrary, at higher filling, their molar entropy lies between that ones of liquid and gas, indicating that the sulfur dioxide molecules have much more degrees of freedom at the surface. If at low covering the adsorption process seems rather localized, it is replaced by a mobile adsorption process at higher covering.

Effect of cork hydration on sulfur dioxide adsorption

Cork, in its common use of closure, is not only in contact with sulfur dioxide but with a lot of volatile organic molecules. The headspace of a wine bottle contains mainly water vapor, but also many other organic vapors, such as ethanol or aroma compounds in equilibrium with the liquid phase. Therefore, the adsorption process of gaseous SO₂ can also depend on other chemical species adsorption. We focus in this part on the effect of the presence of water previously adsorbed on cork.

The adsorption isotherm of SO₂ on cork containing 5 wt % of water is displayed in Figure III.2.13. Adsorption isotherm on dry cork is also reported for comparison.

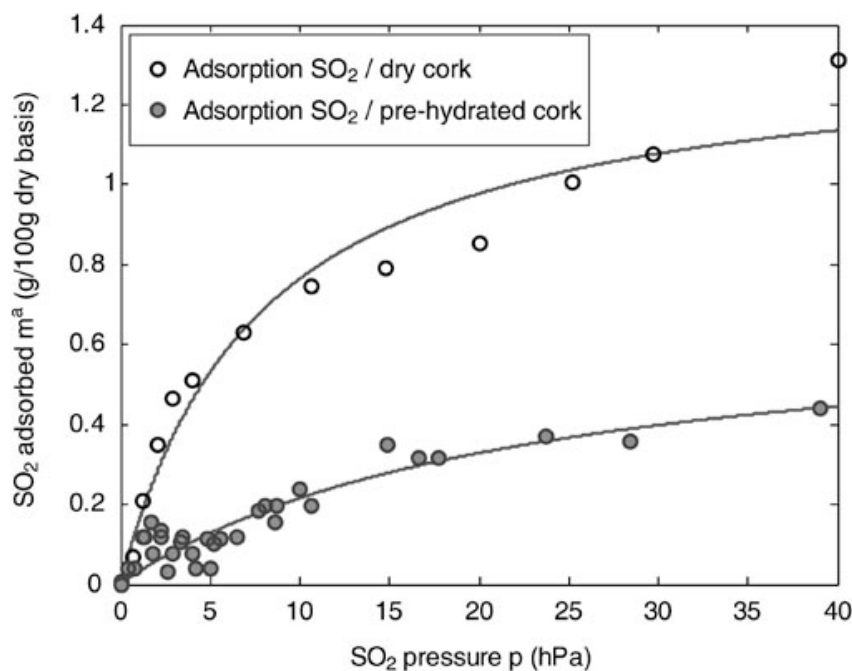


Figure III.2.13: Adsorption isotherms of gaseous SO₂ by dry cork plate (activated under vacuum) or partially hydrated cork plate (water content 5 wt%) at 298 K.

The isotherm is significantly modified when SO₂ is adsorbed on hydrated cork, the adsorption capacity being divided by a factor 3. At first glance this seems surprising since sulfur dioxide is highly soluble in water (Sander, 1999). Indeed, due to its high solubility, it was expected that sulfur dioxide would be adsorbed in higher quantities when cork is hydrated. Moreover, adsorbed water molecules could be active sites for SO₂ adsorption by formation of hydrogen bonds with SO₂ molecules, increasing thus the ability to adsorb this soluble gas. Being in the absence of oxygen, any reaction of oxidation of SO₂ as SO₃ and hydration of SO₃ as H₂SO₄, as observed on activated carbons, can be excluded (Arunov *et al.*, 1977; Kisamori *et al.*, 1994; Bagreev *et al.*, 2002; Furmaniak *et al.*, 2006; Zhang *et al.*, 2007). Therefore, we suspect that the decrease of the adsorption capacity of SO₂ in the presence of water is the result of a competitive adsorption between water and sulfur dioxide. After preadsorption of water, a lot

of sites could not directly interact with SO₂ since they are already occupied by water molecules. Our calorimetric measurements seem to support this hypothesis. Figure III.2.14 shows the adsorption heat of SO₂ on hydrated cork powder, measured in a larger pressure range than for dry cork (up to 60 hPa).

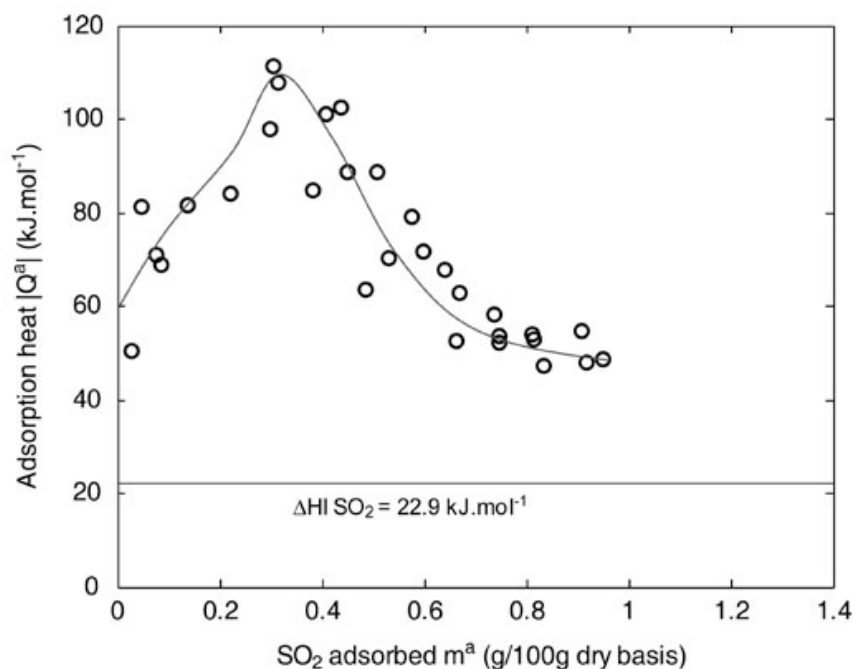


Figure III.2.14: Adsorption heats of gaseous SO₂ by partially hydrated cork powder (water content 5 wt%) at 298 K as a function of the loading. Also indicated is the enthalpy of liquefaction of SO₂.

It may be noted that the shape of the calorimetric curve is very different in the presence of preadsorbed water. At zero loading, the adsorption heat is much lower than that one observed on dry cork (60 against 100 kJ·mol⁻¹). Then the adsorption heat increases with the loading to reach a maximal value around 110 kJ·mol⁻¹, before to decrease sharply to about 50 kJ·mol⁻¹. It is worthy to point out that the maximal value of the adsorption heat is observed at the filling of 0.35 wt %, which is exactly the value of the amount of SO₂ chemisorbed on the surface, as observed by thermogravimetry (Figure III.2.9). So, it is tempting to attribute the ascending part of the calorimetric curve to the chemisorption of SO₂ on sites previously occupied by water molecules. The heat involved would correspond on the one side to the exothermic chemisorption of SO₂ and on the other side to the endothermic desorption of water. This

would explain why the resulted adsorption heats are lower than those measured on dry cork. It is difficult to elucidate the reason why the adsorption heat increases in this range of loading. This could be due to adsorbate-adsorbate interactions especially between water and sulfur dioxide which are certainly engaged in hydrogen bonds. The descending part of the calorimetric curve would correspond to the physisorption of SO_2 on sites probably free of water once the chemisorption sites are completely saturated. However, this remains a hypothesis. No solid experimental evidence allows us to confirm it and this interpretation must be considered with caution.

III.2.2.4. Conclusion

For the first time the adsorption of sulfur dioxide on cork has been studied in the gas phase by thermogravimetry and calorimetry. The adsorption capacity of SO_2 has been determined with accuracy at 298 K and for pressures up to 40 hPa. The adsorption capacity of sulfur dioxide on cork is rather low. Thus, it has been possible to show that the amount of SO_2 that can be trapped by a standard cork stopper from the headspace of the bottle wine is negligible. Therefore, thermodynamics of adsorption on cork cannot account for the decrease of SO_2 content in wine during aging. We clearly indicate on the adsorption isotherm a hysteresis loop in desorption which has been attributed to a reactive adsorption of SO_2 on cork. A hysteresis in desorption due to a swelling of the material is not excluded but unlikely considering the low adsorbed amount. Nevertheless, the amount of sulfur dioxide chemisorbed on the surface is low and one can consider that the interaction of SO_2 with cork is mainly governed by a physisorption process. Surprisingly, in the presence of water preadsorbed on cork, the adsorption capacity of SO_2 is divided by a factor 3. This decrease in the adsorption capacity would result from the occupancy of the adsorption sites by water molecules. The only sites accessible to SO_2 would be the ones where SO_2 is chemisorbed. It is only on these strong specific sites that SO_2 could find the energy required for displacing the water previously adsorbed on them. Thus, competitive adsorption mechanisms between water and SO_2 could occur on cork. From a practical point of view, that could also mean that many other polar molecules, such as ethanol, are susceptible to adsorb selectively with SO_2 on cork. In that case, the real adsorption capacities could be very different than those determined from the adsorption of single components on cork. So, thermodynamics of coadsorption of SO_2 with other molecules, in particular with water, must be more developed on this system. Moreover, the adsorption of SO_2 has been studied only on crude cork. It will be of a great interest to study the effects of various chemical treatments of cork, such as washing and paraffining, on

its adsorption properties. Study of adsorption and coadsorption of various compounds on crude and pre-treated cork is in progress.

III.2.3. Sorption equilibria of ethanol on cork

Sonia Lequin^{1,2,3}, David Chassagne^{1,2}, Thomas Karbowiak² and Jean-Pierre Bellat^{3,*}

Abstract

We report here for the first time a thermodynamic study of gaseous ethanol adsorption on raw cork (powder and plate). Adsorption-desorption isotherms were accurately measured by thermogravimetry at 298 K in a large range of relative pressure. Adsorption enthalpies were determined as a function of loading by calorimetry. Adsorption-desorption isotherms exhibit a hysteresis loop, which is probably due to swelling of the material and absorption of ethanol. Surprisingly, the adsorption enthalpy of ethanol becomes lower than the liquefaction enthalpy as the filling increases. This result could be attributed to the swelling of the material which would generate endothermic effects. Adsorption of SO₂ on cork containing ethanol was also studied. When the ethanol content in cork is of 2 wt %, the amount of SO₂ adsorbed is two times lower. Thus, ethanol does not enhance the adsorption rate for SO₂, but decreases the SO₂ adsorption activity onto cork, probably because of competitive adsorption mechanisms.

KEYWORDS: cork, ethanol, adsorption, thermogravimetry, calorimetry, sulfur dioxide

III.2.3.1. Introduction

This work is part of a larger research field related to the adsorption of wine active compounds on cork or wood. The aim of some of these researches is to find out some answers about the oxidation phenomena that take place during wine ageing. In order to prevent the oxidation, sulfur dioxide (SO₂), an exogenous antioxidant, is added to wine before bottling. However, SO₂ concentration sometimes abnormally decreases during wine storage in bottle (Brajkovich *et al.*, 2005). This decrease could be explained by an adsorption or diffusion through the cork stopper. Cork is absolutely not an inert material. Its physico-chemical properties are well described by Pereira (2007). It is known that it can interact with some

molecules, such as pollutants (Chubar *et al.*, 2003), pesticides (Domingues *et al.*, 2005) aroma compounds (Karowiak *et al.*, 2010) or trichloroanisoles responsible of cork taint (Buser *et al.*, 1982). So, it seems to us particularly relevant to study, from a thermodynamic point of view, the interaction of some significant molecules present in wine (water, ethanol and sulfur dioxide) with cork stopper. In previous work, adsorption of water vapor and sulfur dioxide on plate and powder raw cork were studied (Lequin *et al.*, 2009; Lequin *et al.*, 2010). Surprisingly, although cork is used since antiquity for sealing alcoholic beverages, particularly wine, the sorption of ethanol on cork has never been studied. To our knowledge, no data report on the sorption, in gas phase, of ethanol in the gas phase on raw cork. This is the reason why we focus in the present paper on a complete thermodynamic study on the adsorption of gaseous ethanol on raw cork. Sorption-desorption isotherm and sorption enthalpy were accurately measured in order to understand the mechanism of interaction of ethanol with cork. In addition, a special attention was paid to the effect of the presence of ethanol previously adsorbed in cork on the adsorption of SO₂. This is dictated by a recent work devoted to the competitive adsorption of water with sulfur dioxide which showed that the presence of H₂O is not favorable to the adsorption of SO₂ (chapitre 3). So, we think that a similar influence could be observed in the presence of ethanol. Sorption of ethanol was also studied on cork previously submitted to extraction using various solvents in order to better know the role that the extractives could play in the sorption process.

III.2.3.2. Experimental

Material

Raw cork planks, from *Quercus suber L.* oak trees in the Mora (Portugal) production area, were supplied by the Bouchons Trescases S.A. company (Boulou, France). Planks were neither washed nor surface treated (with paraffin or silicone) prior to use. Cork pieces in plate geometry, (35 mm long, 10 mm wide and 1 mm thick) for gravimetric study of ethanol adsorption, were manually cut from the planks. Cork powder was also used. Powder is made by grating cork stopper or cork plate with a rasp. After sieving, the mean particle size was lower than 500 µm. A part of this powder was subjected to an extraction by using the Soxhlet method with different solvents (dichloromethane, ethanol and water) as proposed by Pereira *et al.* (2007c), to remove extractives (aliphatic and phenolic compounds) present in cork.

Thermogravimetry

Adsorption of gaseous ethanol on natural cork was investigated by thermogravimetry with a home-made McBain balance at 298 K. The pressure lay between 10^{-5} and 60 hPa. As the saturated vapor pressure of ethanol is equal to 78.2 hPa at 298 K, the relative pressure p/p_s was ranging from 0.005 to 0.78. Two samples with different geometries were studied: cork plate and cork powder. The mass of cork samples was around 40 mg for cork plate and 25 mg for cork powder. The sorption-desorption isotherms were measured following the same procedure as previously described in an other publication (Lequin *et al.* 2010). Prior to experiment, the sample was outgassed under dynamic vacuum (10^{-5} hPa) during 12 hours. Several adsorption-desorption cycles were performed on the same sample. Between each cycle, the sample was put under vacuum without changing the temperature in order to remove chemical species physisorbed on the material. It became thus easier to evidence if chemisorption occurred on the material. The experimental accuracy is ± 0.01 mmol.g⁻¹ for the adsorbed amount, ± 0.5 K for the temperature, and ± 0.01 hPa for the pressure.

Differential calorimetry coupled with manometry

Sorption enthalpies of one side ethanol on cork and on the side of sulfur dioxide on cork having previously adsorbed ethanol were measured using a differential calorimeter (Tian-Calvet Setaram C80) coupled with a manometric apparatus constructed in house. This device was described in detail in previous studies (Simonot-Grange *et al.*, 1997; Moïse *et al.*, 2005; Weber *et al.*, 2008). It allows to measure the molar adsorption enthalpy $\Delta H^a(m^a)$ of ethanol, so called the adsorption heat, as a function of the adsorbed amount m^a . Adsorption was realized at 298 K on about 640 mg of cork powder with or without extractives, previously outgassed in situ under vacuum at 10^{-5} hPa for 72 h. The ethanol pressure ranged from 0.2 hPa to 60 hPa. Pre-sorption of ethanol were performed by submitting the outgassed sample to a pressure of ethanol equal to 12 hPa. It corresponds to the pressure that can be calculated in the headspace of a wine bottle by considering an ethanol concentration in wine of 2 mol.L⁻¹ (alcoholic degree of 12°) and a Henry constant of solubility equal to 2.10^{-3} mol.m⁻³.Pa⁻¹ at 298K. In these conditions, the amount of ethanol pre-sorbed in cork is of 0.50 mmol.g⁻¹. Sulfur dioxide adsorption is then performed by adding successive and calibrated amounts of gas in contact with the sample.

III.2.3.3.Results and discussion

Sorption of ethanol on cork with extractives

The sorption-desorption isotherms of ethanol on cork plate is shown in Figure III.2.15. Three sorption-desorption cycles are displayed. For the first adsorption-desorption cycle, the isotherm exhibits a large hysteresis with a first sorption branch obtained from the outgassed cork and a second desorption branch obtained from the saturated cork. The sorption branch presents a shape close to a type II isotherm of the IUPAC classification (Sing *et al.*, 1985). This type is usually found when adsorption occurs on the adsorption on non-porous or macroporous solids. The slope of the isotherm at low relative pressures ($p/p_s < 0.1$) is rather low. This indicates a weak adsorption affinity of ethanol for cork. Indeed, the Henry constant given by this slope, is about 1.5 mmol.g^{-1} . This value is ten times lower than that reported for silicalite membrane and NaZSM5 zeolite (about 30 and 50 mmol.g^{-1} , respectively), (Boddenberg *et al.*, 1997; Yang *et al.*, 2007) and fifty times lower than those found for activated carbon (about 168 mmol.g^{-1}) (Gonçalves da Silva *et al.*, 1991), which are known as highly organophilic materials. However our value is higher than this found for cellulose triacetate film (about 0.05 mmol.g^{-1}) which has a microporous structure (Bolton *et al.*, 1986) and for chitosan (about $1.5 \times 10^{-4} \text{ mmol.g}^{-1}$) which is a hydrophilic polysaccharide biopolymer (Kotel'nikova *et al.*, 2007).

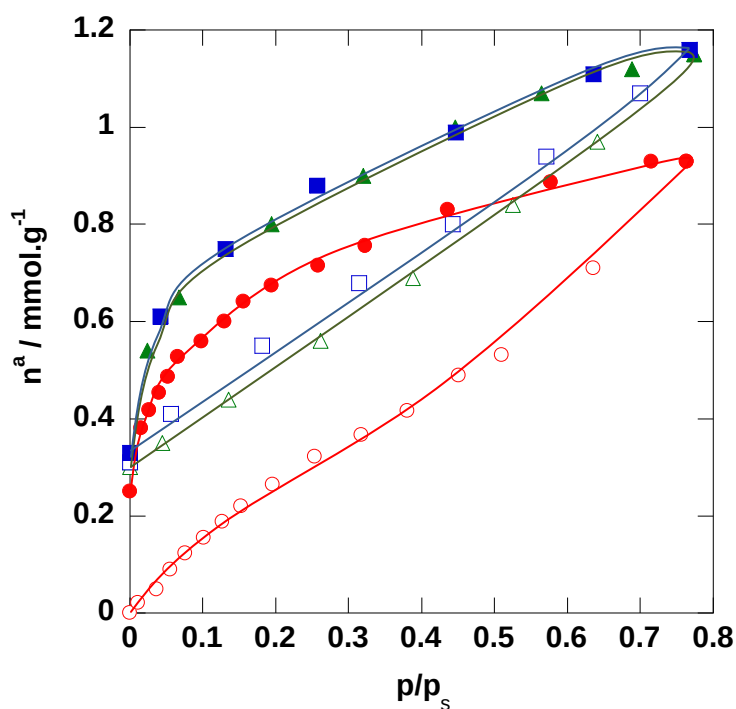


Figure III.2.15: Adsorption-desorption isotherms of gaseous ethanol on cork plate at 298 K. Open symbols: adsorption; closed symbols: desorption. ($\circ$): 1st adsorption. (Δ): 2nd adsorption. ($\square$): 3th adsorption.

At the relative pressure of 0.7, the adsorbed amount is around 1 mmol.g^{-1} . This corresponds to 4 wt %. This adsorption capacity is rather low compared to mesoporous adsorbent carbons which can adsorb up to 18 mmol.g^{-1} (Nguyen *et al.*, 1998a; Nguyen *et al.*, 1998b), activated carbon which adsorb from 5 to 9 mmol.g^{-1} (Gonçalves da Silva *et al.*, 1991; Nguyen *et al.*, 1998a) and microporous FAU and MFI zeolites (Boddenberg *et al.*, 1997; Nguyen *et al.*, 1998a) which have an adsorption capacity of around 4 mmol.g^{-1} . The sorption capacity of cork is again in the same range than that one observed for silicalite-1 (2 mmol.g^{-1}) (Yang *et al.*, 2007) and for cellulose triacetate film (around 1 mmol.g^{-1}) (Bolton *et al.*, 1986). However it is largely higher than that one measured for chitosan (about $1 \times 10^{-5} \text{ mmol.g}^{-1}$). As shown in the second isotherm branch, desorption is not complete, even after pumping under dynamic vacuum over four days. The ethanol amount that remains sorbed in cork is 0.25 mmol.g^{-1} and represents 25% of the total sorbed amount. This result suggests that ethanol could be chemisorbed on cork, as it was previously observed for cellulose acetate films (Bolton *et al.*, 1986). This chemisorption is at the origin of the hysteresis observed between sorption and desorption. Nevertheless, this irreversibility can also be attributed to an absorption of ethanol accompanied by a swelling of the material, as in the case of polymers (Bolton *et al.*, 1986; Tazhbaev *et al.*, 2006).

When a second sorption-desorption cycle is performed, a hysteresis is still observed between sorption and desorption. However, the amount desorbed is exactly equal to the amount adsorbed. In addition, when a third sorption-desorption cycle is performed, it is superposed on the second one. This means that no chemisorption of ethanol occurs after the first sorption-desorption cycle. In this case, the hysteresis is only due to the swelling of the material. It may be noticed that the sorption capacities at $p/p_s = 0.7$ for the second or third cycle are slightly higher than for the first one (1.15 mol.g^{-1}). This is probably due to the fact that the sorption equilibrium was not reached during the first sorption because of the very slow kinetics of the chemisorption process.

The sorption-desorption isotherms of ethanol on cork powder is shown in Figure III.2.16. They are very similar to those obtained with cork plate. However, the sorption capacity is slightly higher (1.5 mol.g^{-1}) and the difference between the first sorption-desorption cycle and the two successive others is reduced. This is due to a surface effect. As the surface in contact with the gas phase is higher with powder than with plate, kinetics of chemisorption is faster and the density of sorption sites is higher.

It may be pointed out that we observed exactly the same hysteresis phenomenon when we recently studied the sorption of ethanol on oak wood (results not shown). Contrarily, no

hysteresis was found for the sorption of ethanol on lignin (Barrera Garcia, 2007), which is one of the major chemical components of wood and which is also constitutive of cork. Thus, we can reasonably assume that lignin is not involved in the chemisorption of ethanol in cork. Therefore we think that ethanol is rather chemisorbed on cellulose which is both present in wood and cork.

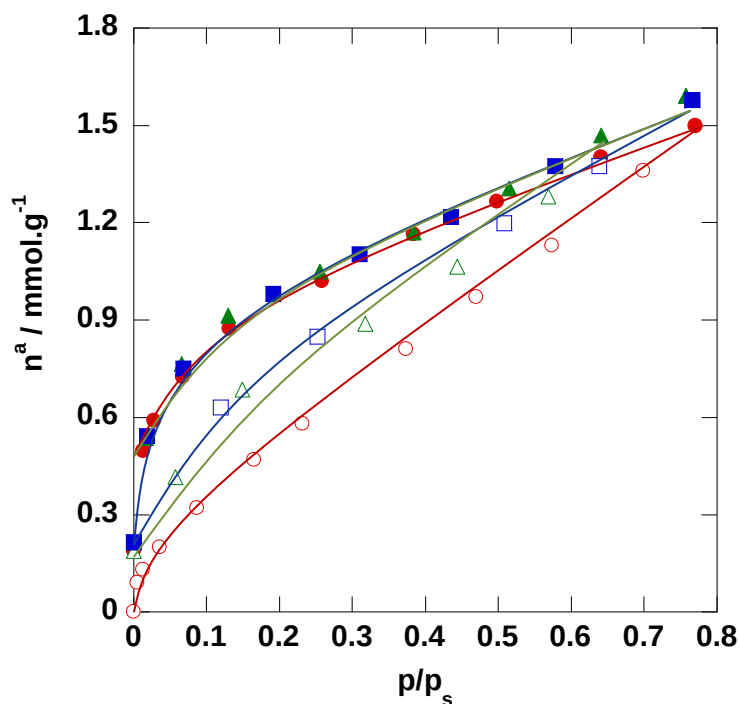


Figure III.2.16: Adsorption-desorption isotherms of gaseous ethanol on cork powder (with extractives) at 298 K. Open symbols: adsorption; closed symbols: desorption. ($\circ$): 1st adsorption. (Δ): 2nd adsorption. ($\square$): 3rd adsorption.

Sorption enthalpies of ethanol on cork powder containing extractives are given as absolute values versus loading in Figure III.2.17. The shape of the calorimetric curve shows that the sorption process is energetically heterogeneous. The curve can be divided into three parts. For loading range from 0 to 0.25 mmol.g⁻¹, the sorption enthalpy sharply decreases from 50 to 30 kJ.mol⁻¹. This part would correspond to the chemisorption of ethanol in cork. The loading of 0.25 mmol.g⁻¹ corresponds to the amount that remains adsorbed after desorption under vacuum as shown by thermogravimetry (Figure III.2.15 et Figure III.2.16). Then, for loading between 0.25 and 1.2 mmol.g⁻¹ the sorption enthalpy is constant (about 30 kJ.mol⁻¹). This region corresponds to the physisorption of ethanol. Absorption of ethanol in cork is not excluded. Finally, above 1.2 mmol.g⁻¹, the sorption enthalpy increases, passes through a

second maximum and then decreases when saturation is approaching. This phenomenon is due to adsorbate-adsorbate interactions. It is noteworthy that, from the beginning, sorption enthalpy becomes lower than the liquefaction enthalpy. That is rather surprising. This suggests that endothermic effects appear and counterbalance the exothermic adsorption effects. These endothermic effects could be generated by cork swelling. Tazhbaev *et al.* (2006), already showed that interactions of copolymers of acrylic acids with ethanol could be accompanied by an endothermic swelling.

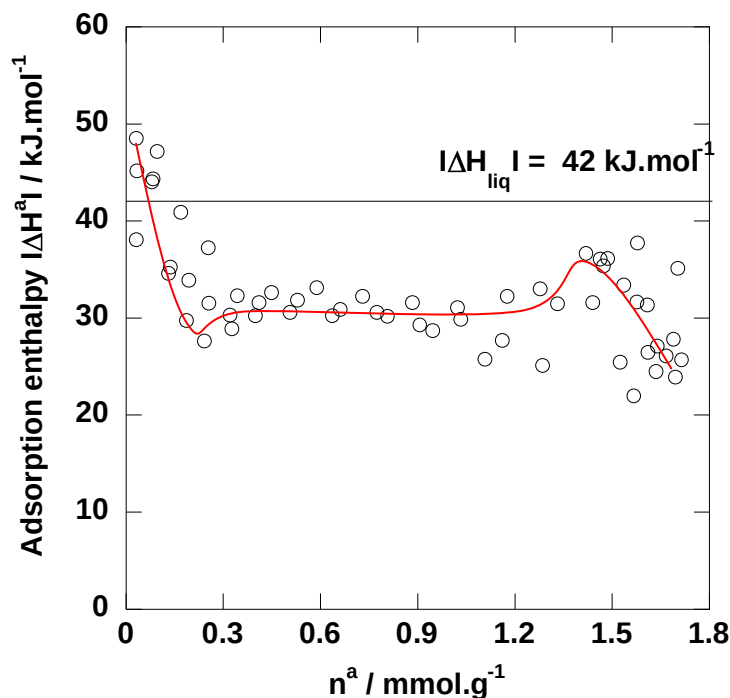


Figure III.2.17: Adsorption enthalpy (absolute value) of gaseous ethanol on cork powder with extractives measured by calorimetry at 298 K versus loading. ΔH_{liq} is the liquefaction enthalpy of ethanol.

According to the copolymer composition, the swelling enthalpy can vary from 20 to 100 J.g⁻¹. It is possible that the same phenomenon occurs in cork. Let us consider that the physisorption enthalpy of ethanol is close to the liquefaction enthalpy (42 kJ.mol⁻¹), for loading ranging from 0.25 and 1.2 mmol.g⁻¹, the swelling enthalpy will be of 15 kJ.mol⁻¹. This value corresponds to 4 J.g⁻¹ of cork. It is lower than the values found for polymers but it is not abnormal. It is interesting to note that the same effect was also observed during the sorption of n-hexane on cork in the same experimental conditions (results not shown). It is well known that ethanol and n-hexane are good solvents for extraction of cork extractives (phenolic and aliphatic compounds) present in cork (Pereira, 2007c). Therefore, the fact that the sorption enthalpy is lower than the liquefaction enthalpy could also be due to chemical reactions of

ethanol with cork extractives. In order to confirm this hypothesis, ethanol sorption was performed on cork without extractives.

Sorption of ethanol on cork without extractives

Sorption isotherm of ethanol on dry cork powder without extractives was obtained by manometry. It is shown in Figure III.2.18. Desorption was not studied. For comparison sorption isotherm on cork before extraction is also reported.

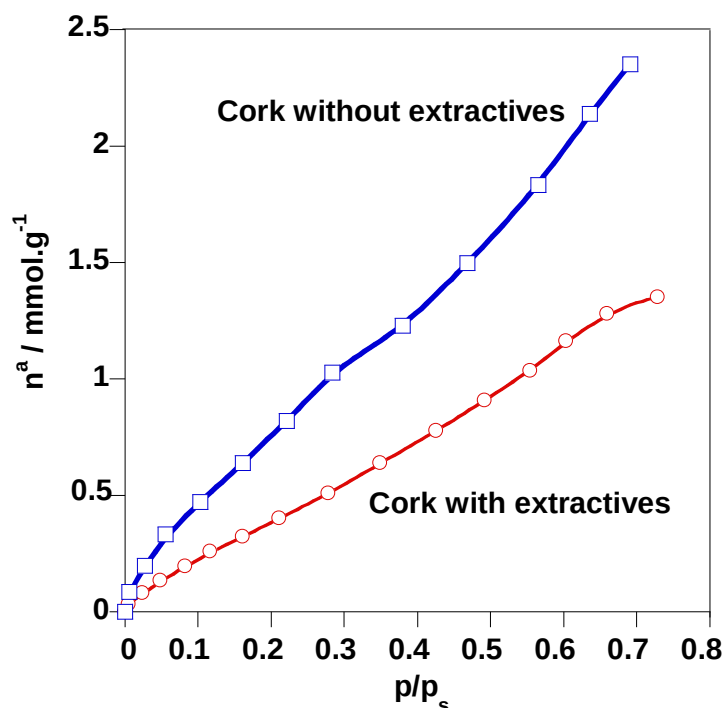


Figure III.2.18: Sorption isotherms, of ethanol on cork with and without extractives determined by manometry at 298 K.

The isotherm shape is the same for the two cork samples. However, the Henry constant and the sorption capacities are about two times higher for cork without extractives than for cork with extractives.

Calorimetric sorption enthalpies of ethanol on cork powder with and without extractives are given as absolute values versus loading in Figure III.2.19. No significant change is observed after extraction. The sorption enthalpy of ethanol remains lower than the liquefaction enthalpy. Therefore, the hypothesis of endothermic effects consecutive to chemical reactions of ethanol with cork extractives can be rejected. However, this strengthens the hypothesis of a swelling of the material consecutive to interaction of ethanol with cork by an absorption process.

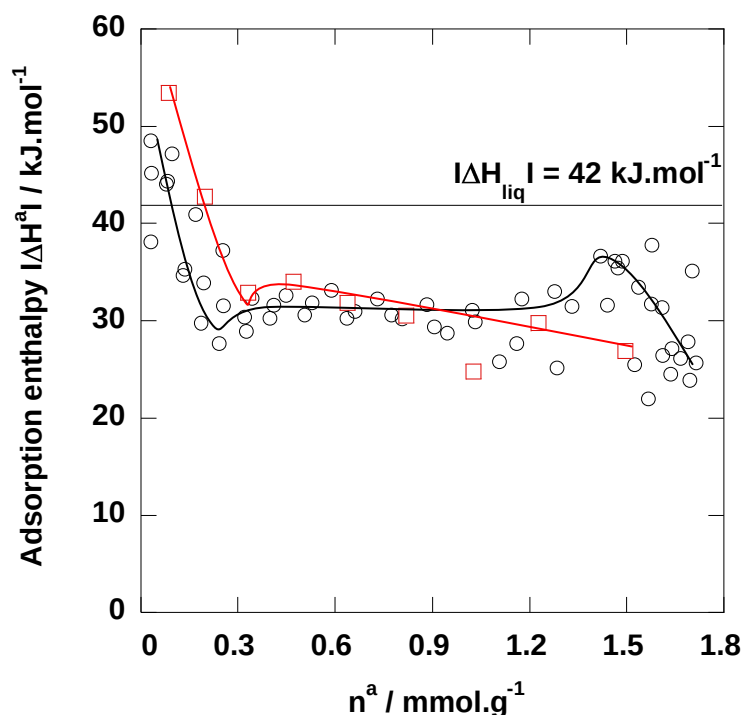


Figure III.2.19: Adsorption enthalpy (absolute value) of gaseous ethanol on cork powder versus loading: (○): with extractives, (□): without extractives measured by calorimetry at 298 K. ΔH_{liq} is the liquefaction enthalpy of ethanol.

Influence of ethanol on the adsorption of sulphur dioxide

Adsorption isotherms of SO_2 on dry cork and on cork containing ethanol is displayed Figure III.2.20. The isotherm is significantly modified when SO_2 was adsorbed on cork having previously sorbed 0.5 mmol.g^{-1} of ethanol. In the presence of ethanol, the adsorption capacity of SO_2 is divided by two. We suspect here a competitive sorption between ethanol and sulphur dioxide, as it was already observed when SO_2 is adsorbed in the presence of H_2O . In this case, when cork contains 5 wt% of water, the sorption capacity of SO_2 is divided by 3 (Lequin *et al.*, 2009).

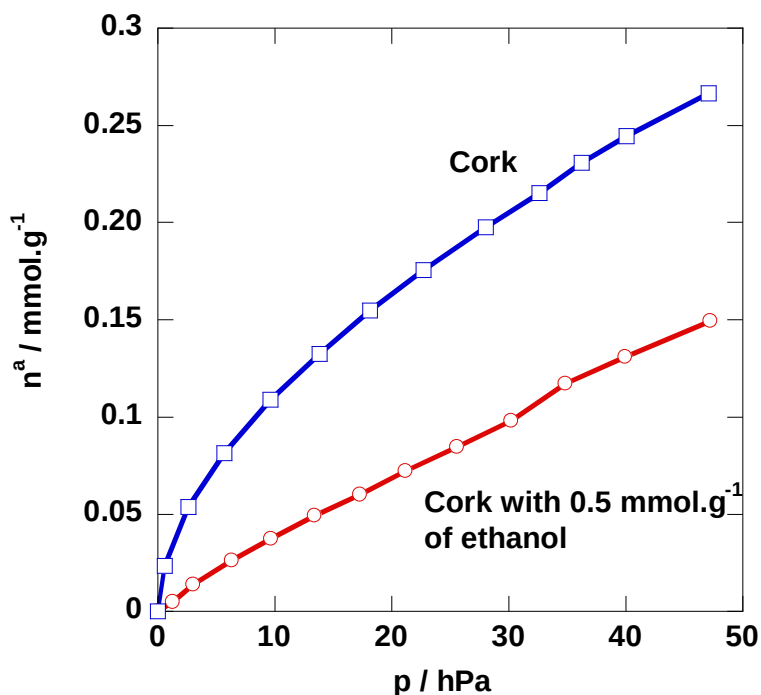


Figure III.2.20: Adsorption isotherms of sulphur dioxide on. ($\square$) dry cork and on ($\circ$) cork having previously sorbed 0.50 mmol.g^{-1} of ethanol (at 298 K).

Adsorption enthalpy of SO_2 on cork powder having previously adsorbed ethanol is shown in Figure III.2.21. The adsorption heat of SO_2 on dry cork powder for two consecutive adsorption on a same sample (sample outgassed after the first adsorption) is also reported for comparison. When adsorption is realized on cork, a high adsorption enthalpy is observed (about 100 kJ.mol^{-1}) at low loading for the first adsorption. For the second adsorption, the adsorption enthalpy is only of 50 kJ.mol^{-1} . This is typical of a chemisorption process of SO_2 molecules on cork surface. During the first adsorption, the sulphur dioxide molecules are first chemisorbed and then physisorbed on cork. During the second adsorption, after outgassing under vacuum, the sulphur dioxide is only physisorbed (Lequin *et al.*, 2009).

When adsorption is performed on cork containing ethanol previously adsorbed, the adsorption enthalpy of SO_2 is exactly the same to that one measured for the second adsorption of SO_2 on cork. This means that SO_2 is only physisorbed. It cannot be chemisorbed on the surface probably because its sites of chemisorption are already saturated by ethanol. This result reinforces the hypothesis of a chemisorption of the first ethanol molecules on cork.

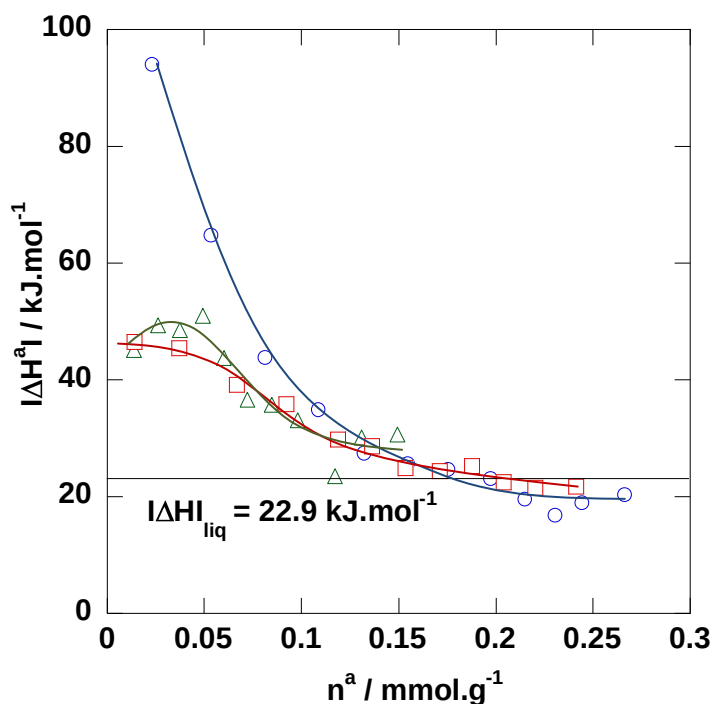


Figure III.2.21: Adsorption enthalpies of gaseous SO_2 by cork powder containing 0.5 mmol.g^{-1} of ethanol and by dry cork for two consecutive adsorption, as a function of the loading, at 298 K. Also indicated is the enthalpy of liquefaction of SO_2 . ($\circ$): first adsorption on dry cork. ($\square$): second adsorption on dry cork. (Δ): adsorption on cork containing ethanol.

III.2.3.4. Conclusion

For the first time, a study on the sorption of ethanol on cork was carried out. We show in this work that the sorption process of ethanol on cork is irreversible. The large hysteresis loop observed for the sorption-desorption isotherms is the consequence of a chemisorption of ethanol in combination with a swelling of cork. The swelling produces an endothermic effect, estimated at about 15 kJ.mol^{-1} , which makes the sorption enthalpy of ethanol lower than the liquefaction enthalpy. As loading increases, the adsorption process of ethanol is probably replaced by an absorption process. Presorption of ethanol as well as preadsorption of water on cork is not favorable to the adsorption of sulphur dioxide. As a consequence, sulphur dioxide concentration decrease in hydroalcoholic media cannot be attributed to sorption process of sulphur dioxide on cork.

TROISIEME PARTIE. RESULTATS ET DISCUSSION

Chapitre 3. Sélectivité d'adsorption

Dans ce chapitre, nous aborderons l'adsorption compétitive entre l'eau et le dioxyde de soufre par une approche thermodynamique de coadsorption. Ce travail a fait l'objet d'une publication.

Dans les travaux précédents nous avons mis en évidence une possible adsorption compétitive entre de l'eau et du dioxyde de soufre sur le liège. Afin de confirmer cette hypothèse une étude de coadsorption de H₂O et SO₂ a été réalisée sur le liège brut sec, à 298 K, en utilisant la calorimétrie différentielle couplée à la manométrie et à la chromatographie en phase gazeuse. Dans des conditions réelles d'utilisation du liège en tant qu'obturateur, ce dernier est hydraté. Il est donc intéressant de connaître le comportement de molécules actives du vin telles que le SO₂ (antioxydant) sur le liège hydraté.

L'étude de la sélectivité d'adsorption montre que la compétition entre l'eau et le SO₂ peut s'expliquer comme suit. Dans un premier temps, il y a chimisorption du SO₂ avec une sélectivité d'adsorption en faveur du composé soufré et une enthalpie de coadsorption comprise entre 225 et 100 kJ.mol⁻¹, caractéristique d'une énergie de liaison chimique. Puis, quand la quantité de mélange adsorbé augmente, la sélectivité devient en faveur de l'eau et l'enthalpie d'adsorption diminue pour atteindre l'enthalpie de liquéfaction de l'eau. Cela signifie que tous les sites de chimisorption sont saturés et qu'un processus de physisorption, plutôt en faveur de l'eau, se met en place. Enfin, la sélectivité continue de diminuer et l'enthalpie de coadsorption reste constante. Cette dernière étape correspond à la physisorption des molécules d'eau sur la surface du liège.

Ainsi, grâce à cette étude nous pouvons dire que, mises à part les quelques molécules de SO₂ chimisorbées à faible remplissage, le processus d'adsorption est en faveur de l'eau. Il devient donc encore plus évident d'affirmer que dans les conditions de stockage du vin en bouteille l'adsorption du SO₂ n'explique pas la diminution de sa concentration dans le vin.

III.3.1. Coadsorption of sulfur dioxide and water on cork

Sonia Lequin, David Chassagne, Thomas Karbowiak, Laurent Brachais, and Jean-Pierre Bellat

Article soumis à Journal of Agricultural and Food Chemistry

Abstract

The present work provides a detailed study of adsorption and coadsorption of SO₂ and H₂O on raw cork powder by using calorimetry coupled with manometry at 298 K. Adsorption isotherms of single components show that SO₂ is chemisorbed on cork surface while H₂O is only physisorbed. Competitive adsorption of SO₂ and H₂O first occurs in favor of SO₂ chemisorption. Then, once all chemisorption sites are saturated as loading is increasing, the coadsorption process becomes selective for water. The amount of SO₂ adsorbed on cork is rather low compared to water. In the light of these investigations, we show that adsorption of SO₂ on cork cannot explain the decrease in SO₂ content observed during wine ageing in bottle.

KEYWORDS: Coadsorption, sulfur dioxide, water, cork, calorimetry, selectivity.

III.3.2. Introduction

Since a long time, the wine production is affected by premature oxidation reactions occurring in wine stored in bottle (Ribéreau-Gayon, 1963; Wildenradt *et al.*, 1974; Singleton, 1987). The main molecule responsible for oxidation is oxygen (O₂) and its derived reactive species which reacts with wine polyphenols (Rossi *et al.*, 1966; Waterhouse *et al.*, 2006). This phenomenon leads to organoleptic defaults (off flavors, browning) resulting in a consumer refusing (Escudero *et al.*, 2002). Oxygen is essentially brought to the wine during winemaking operations and also during storage by oxygen transfer through the stopper (Vidal *et al.*, 2004; Valade *et al.*, 2007; Karbowiak *et al.*, 2010). This is why the choice of the material used as closure is of a relevant importance. Natural cork stopper is up to now the most used material for bottling, due to its low permeability to liquids and gases. Cork is constituted by alveolar cells arranged without intercellular spaces (Gibson *et al.*, 1981). These cells are mainly composed by suberin (about 50 % m/m), a rather hydrophobic compound with long aliphatic chains of fatty acid and some aromatic domains. The other major

compounds present in cork are lignin (about 30 % m/m) and cellulose (about 20 % m/m) (Silva *et al.*, 2005; Perreira, 2007c). Such structure and chemical composition give to cork good barrier properties. Despite to this, oxidation reactions can randomly occur in wine during ageing in bottle. In order to reduce this phenomenon, sulfur dioxide (SO₂) is generally added before bottling as antioxidant. However, it has been shown that its concentration can abnormally decrease after four months of storage (Brajkovich *et al.*, 2005). In such a case, wine becomes less protected against oxidation. Can this concentration decrease be explained by adsorption of SO₂ on cork? Or by diffusion of SO₂ through cork? Moreover, in real conditions of storage cork is highly hydrated. So, may water content increase mass transfer of active molecules such as SO₂ or O₂? Although cork is used as stopper since several centuries, interactions of SO₂ and H₂O with cork are not yet well understood. To our knowledge, there is no data reported about cork and SO₂ interactions and only very few about cork and water (Adrados *et al.*, 1994; Gil *et al.*, 1998; Abdulla *et al.*, 2009). The objectives of this study were then to perform a complete thermodynamic study of the adsorption of H₂O and SO₂ in the gas phase on cork. First, adsorption of single components was accurately studied. Then, adsorption of a binary mixture was realized to investigate the competitive adsorption between water and sulfur dioxide. Results obtained in this work will help to elucidate the interaction mechanisms of some wine important molecules on cork and to know how the adsorption on this material can be responsible for a decrease in SO₂ content observed during wine ageing in bottle.

III.3.3. Experimental

Material

Raw cork stoppers, from *Quercus suber* L. in the Mora (Portugal) production area, were supplied by the Bouchons Trescases S.A. company (Boulou, France). Stoppers were neither washed nor treated on surface (with paraffin or silicone) prior to use. Powder is made by grating cork stopper with a rasp. After sieving, the mean particle size was lower than 500 µm.

Experimental technique

The adsorption of single components and binary mixture was studied by using a homemade manometric apparatus coupled with a heat flow Setaram C80 differential calorimeter. This setup was connected to a HP4890 gas-phase chromatograph equipped with a TCD detector and a Chrompack Bentone 34 packed column. A bypass system connected to the vacuum line (turbomolecular pump) and composed of a six-way gas injection valve with

sample loop allowed collection of a small amount of gas under low pressure for chromatographic analysis. This device has been described in detail in previous studies (Moïse *et al.*, 2005; Weber *et al.*, 2008).

The adsorption isotherms of single components were measured step by step by putting small successive amounts of gas in contact with the sample. For each pressure step, measurement of the pressure before and after adsorption allowed calculating the amount adsorbed. Two consecutive adsorption isotherms were performed on the same sample (outgassing under vacuum was applied before the second adsorption isotherm without changing the temperature) in order to evidence if chemisorption occurred on the material.

Coadsorption isotherms were obtained by following the same procedure. However, in this case, in addition to measuring the pressure, the composition of the gas was also analyzed by gas chromatography before and after each adsorption step. The initial molar fraction in the gas mixture was 0.67 for SO₂ and 0.33 for H₂O. The adsorbed amount (n_i^a) and the molar fraction in the adsorbate (x_i) were calculated for each component i by performing a mass balance in the gas phase from the total pressure (p) and the molar fraction of component i in the gas phase (y_i), measured at equilibrium. Thus, it is possible to calculate the adsorption selectivity of sulfur dioxide with respect to water, as defined by the following relation:

$$\alpha_{SO_2/H_2O} = \frac{x_{SO_2} \cdot y_{H_2O}}{x_{H_2O} \cdot y_{SO_2}}.$$

Equation III.3.1

The mass of cork powder was around 640 mg. Prior to each experiment, cork powder was outgassed in situ under vacuum (10⁻⁵ hPa) at 298 K for 72 h. In all experiments, pressure ranged from 0.1 hPa to the maximal pressure of 25 hPa in order to avoid the condensation of water vapor.

III.3.4. Results and discussion

Adsorption of single components

Adsorption isotherms of water and sulfur dioxide are displayed in Figures III.3.1 and III.3.2, respectively. The adsorbed amount is given in mmol per g of dry cork activated under vacuum. Both cases show a type II shape of the IUPAC classification. This is typical of the adsorption on non-porous or macroporous solids. Concerning H₂O, first and second adsorption isotherms are indistinguishable. This indicates that no water remains adsorbed after outgassing under vacuum. This is not the case with SO₂. The amount of SO₂ adsorbed for the second adsorption is lower than for the first adsorption. Moreover, SO₂ is not

completely removed by pumping under dynamic vacuum after the first adsorption. This means that SO_2 is chemisorbed on the surface, as it has already been evidenced by thermogravimetry (Lequin *et al.*, 2009). The difference between first and second adsorption allows calculating the chemisorbed quantity, which is around 0.024 mol.g^{-1} .

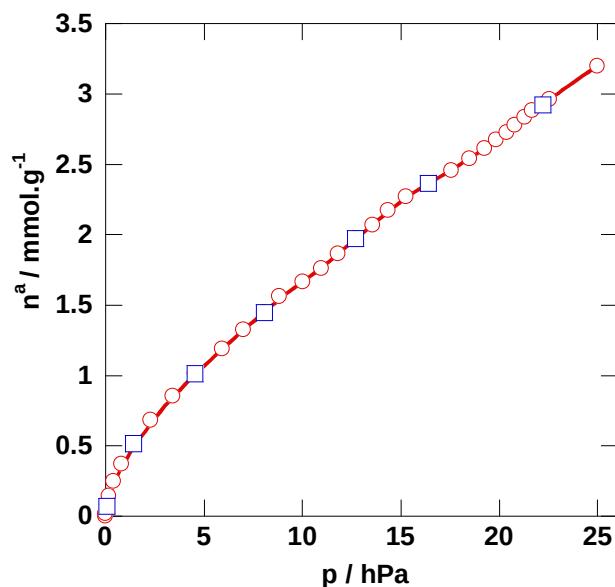


Figure III.3.1: Adsorption isotherm of water vapor on dry cork powder at 298 K. Circles: 1st adsorption; squares: second adsorption.

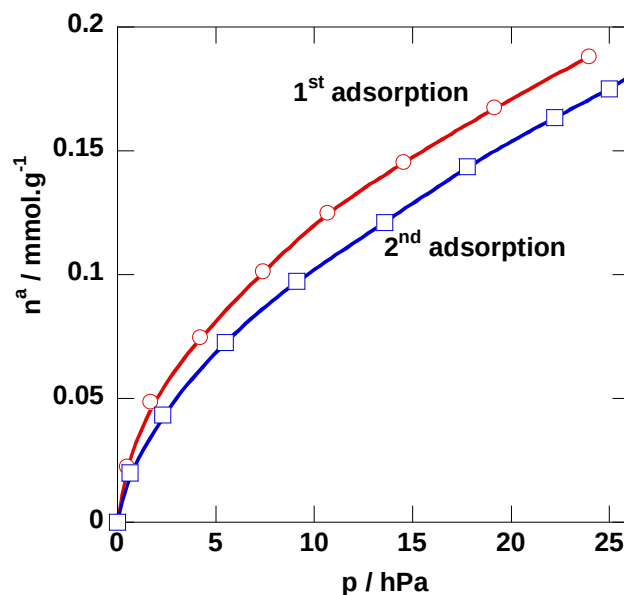


Figure III.3.2: Adsorption isotherm of sulfur dioxide (SO_2) on dry cork powder at 298 K. Circles: first adsorption; squares: second adsorption.

The adsorption capacities and the Henry constants of adsorption are reported in Table 1. Under 25 hPa, the molar adsorption capacity is seventeen times higher for H_2O than for SO_2 .

The numbers of sites are very different for these two molecules. SO₂ molecules are probably chemisorbed on specific sites which do not interact with H₂O. Henry constants are calculated from the slope of the adsorption isotherms when the pressure tends to zero and from the vapor pressure (p_s) of the gas at 298 K according to the relation:

$$n_{p \rightarrow 0}^a = K_H \frac{p}{p_s}$$

Equation III.3.2

By this way it is possible to compare the Henry constants of the two gases. Results show that K_H is about 8 times higher for SO₂ than for H₂O. This reveals a stronger adsorption affinity of cork for SO₂ than for H₂O. Therefore, in the case of the adsorption of the binary mixture SO₂+H₂O, we can expect that the adsorption will be in favor of SO₂ at low pressure. However, as the adsorption capacity of water largely exceeds that one of SO₂, it remains possible that the adsorption process becomes selective for H₂O when the pressure will increase.

Calorimetric adsorption enthalpies of water and sulfur dioxide on cork powder are given as absolute values in Table III.3.1 and versus loading in Figure III.3.3 and III.3.4.

Table III.3.1: Henry constants, adsorption capacities and adsorption enthalpies of SO₂ and H₂O on cork at 298 K.

	SO ₂	H ₂ O
K_H (mmol.g ⁻¹)	160	19
$n_{\max}^a$ at 25 hPa (mmol.g ⁻¹)	0.19	3.2
$ \Delta H_{n^a \rightarrow 0}^a $ (kJ.mol ⁻¹)	> 90 (1 st adsorption) ~ 50 (2 nd adsorption)	~ 60

For water, the adsorption enthalpy at zero loading is about 60 kJ.mol⁻¹. It is characteristic of a physisorption process. Then, when loading increases, it tends to decrease close to the liquefaction enthalpy. The energy levels involved in this phenomenon attest to a heterogeneous adsorption. At high loading, an increase of the adsorption enthalpy is observed because of adsorbate-adsorbate interactions. This is due to cluster formation around hydrophilic sites, as it has already been evidenced in a previous work (Lequin *et al.*, 2010).

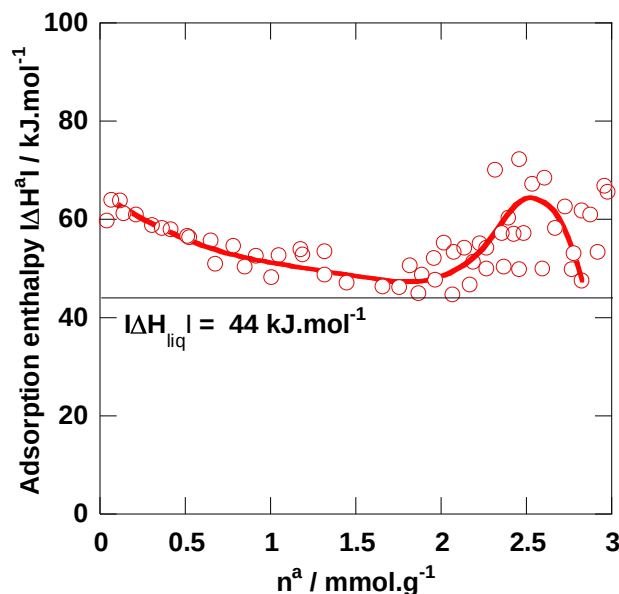


Figure III.3.3: Adsorption enthalpy (absolute value) of water vapor on cork powder (measured by calorimetry) at 298 K as a function of the loading. ΔH_{liq} is the liquefaction enthalpy of water.

For sulfur dioxide, the adsorption enthalpy at zero loading is of 90 kJ.mol^{-1} for the first adsorption, while it does not exceed 50 kJ.mol^{-1} for the second one. This confirms that SO_2 is chemisorbed on the surface. Then, as loading increases, the adsorption enthalpy decreases down to the liquefaction enthalpy. Contrarily to water, no important adsorbate-adsorbate interactions are observed at high loading. The SO_2 molecules adsorbed on the cork surface are probably too far from each other in order to interact. Calorimetric results show that adsorbate-adsorbent interactions are stronger with SO_2 than with H_2O at low loading whereas adsorbate-adsorbate interactions become predominant for water at high loading. This reinforces the conclusion deduced from the Henry constants. In the case of the coadsorption of SO_2 and H_2O we can expect to have an adsorption process selective for SO_2 at low loading and for H_2O at high loading.

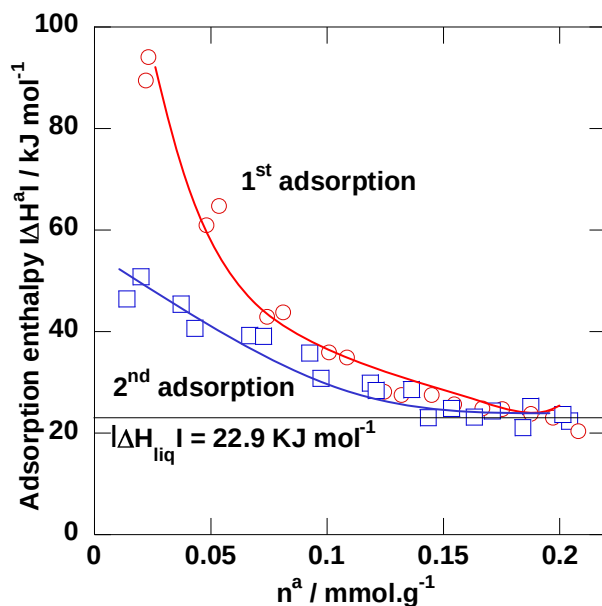


Figure III.3.4: Adsorption enthalpy of gaseous SO₂ on dry cork powder at 298 K as a function of the loading. Circles: first adsorption; squares: second adsorption. ΔH_{liq} is the liquefaction enthalpy of SO₂.

Adsorption of binary mixture

Total and partial adsorption isotherms of sulfur dioxide and water are given in Figure III.3.5.

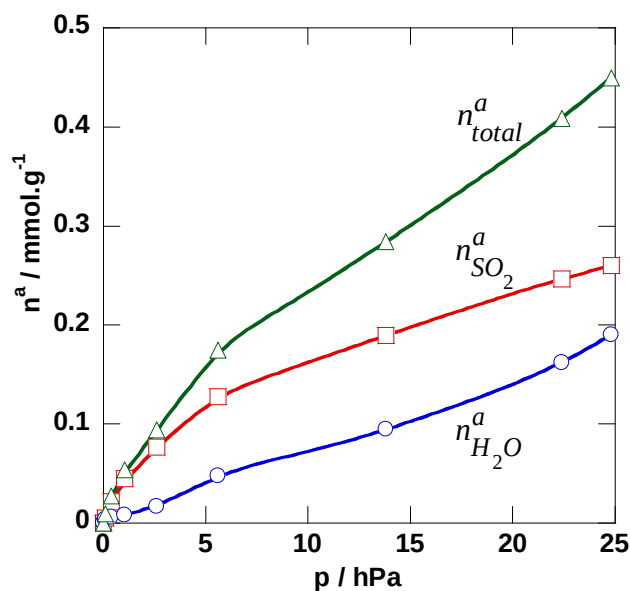


Figure III.3.5: Total and partial adsorption isotherms of water and sulfur dioxide for the binary mixture composed of 0.33 water and 0.67 sulfur dioxide.

The major component in the adsorbed phase is SO₂. The composition of the adsorbed phase is not very different to that one of the initial gas mixture. However, this does not mean that the adsorption process is obviously in favor of SO₂. As the initial mixture is very rich in this compound it is not abnormal to retrieve it in majority in the adsorbed phase. Only the adsorption selectivity which takes into account the molar fractions of each component in the adsorbed and gas phases can give information on the preferential adsorption of SO₂ or H₂O.

The dependence of the total loading on the adsorption selectivity of SO₂ with respect to H₂O ($\alpha_{\text{SO}_2/\text{H}_2\text{O}}$) is displayed in Figure III.3.6.

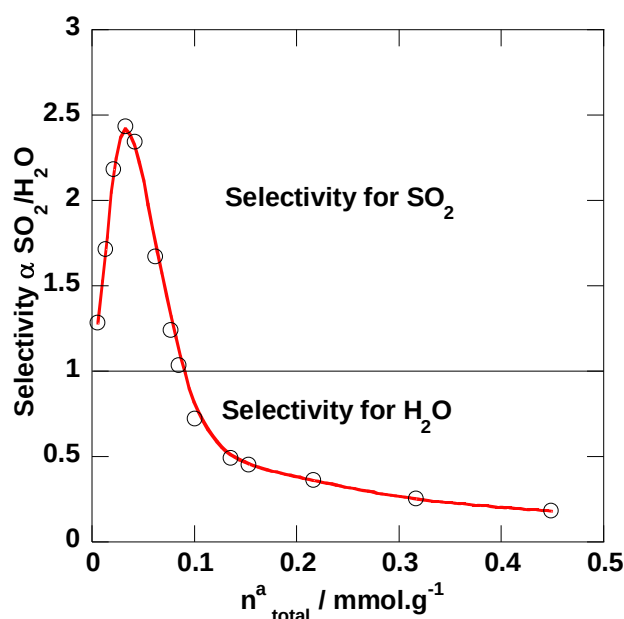


Figure III.3.6: Dependence of the total loading on the adsorption selectivity of SO₂ with respect to H₂O at 298 K. Initial molar composition of the mixture: 0.67 SO₂ + 0.33 H₂O.

This curve exhibits three distinct regions. At the beginning of the adsorption, α is above 1 and increases with loading to reach a maximal value of 2.4 at a total loading of 0.033 mmol.g⁻¹. The partial amount of SO₂ adsorbed at this total loading is equal to 0.028 mmol.g⁻¹. This is very close to the amount of the single SO₂ chemisorbed on the cork surface. Moreover, as shown in Figure 7, the coadsorption enthalpy is very high in this region, with values decreasing from 225 to 100 kJ.mol⁻¹. These energies are typical of chemical bonds. Therefore, this first coadsorption step can be unambiguously attributed to the selective chemisorption of SO₂.

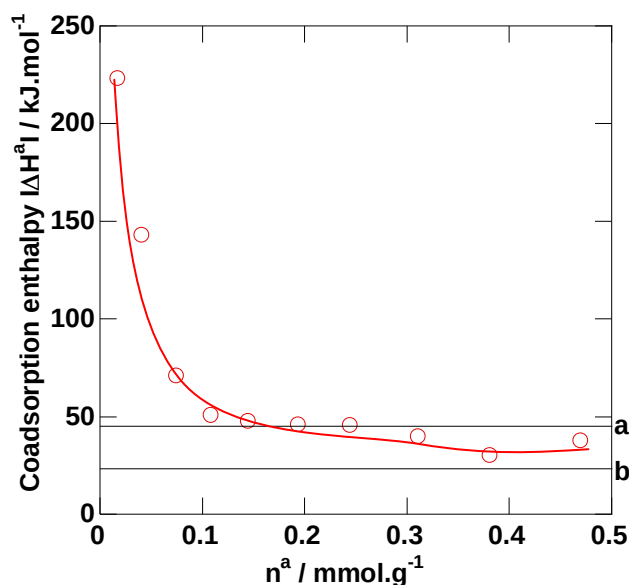


Figure. III.3.7: Coadsorption enthalpy (absolute value) of water vapor and gaseous SO_2 on cork powder measured by calorimetry at 298 K versus loading. Initial composition of the mixture: $0.67 \text{ SO}_2 + 0.33 \text{ H}_2\text{O}$. a: liquefaction enthalpy of water = 44 kJ.mol^{-1} , b: liquefaction enthalpy of SO_2 = 22.9 kJ.mol^{-1} .

Then, for loading between 0.033 and 0.15 mmol.g^{-1} , the adsorption selectivity sharply decreases. Above 0.1 mmol.g^{-1} , the selectivity becomes even lower than 1. Besides, the coadsorption heat continues to decrease down to the liquefaction enthalpy of water (44 kJ.mol^{-1}). In this second coadsorption step, all chemisorption sites for SO_2 are saturated and the coadsorption process, which is now only a physisorption of SO_2 and H_2O , turns in favor of the adsorption of H_2O . Above 0.15 mmol.g^{-1} , the adsorption selectivity still decreases with loading but in a less extent. The selectivity tends to about 0.15 at high loading (Figure 6). In this range, the coadsorption heat remains constant and equal to the liquefaction enthalpy of water. This suggests that in this third coadsorption step only water molecules are adsorbed on cork surface. It may be noted in Figure 5 a noticeable change in the slopes of total and partial adsorption isotherms above this total loading of 0.15 mmol.g^{-1} .

In a recent work devoted to the adsorption of SO_2 on partially hydrated cork studied by calorimetry (Lequin *et al.* 2009), we obtained, for the adsorption enthalpy of SO_2 as a function of the loading, a bell curve shape, as for the selectivity shown in Figure 6. At that time, we already attributed the fact that the adsorption enthalpy of SO_2 increased at low loading to the chemisorption of SO_2 on the cork surface. The results obtained here confirm this assumption made in this previous work.

III.3.5. Conclusion

The originality of this work is to report for the first time a detailed thermodynamic study of adsorption and coadsorption of water and sulfur dioxide on raw cork at 298 K. Adsorption of single components shows that SO₂ is chemisorbed on the cork surface whereas H₂O is only physisorbed. Nevertheless, the amounts adsorbed are largely higher for H₂O than for SO₂. Concerning the adsorption of the binary mixture, the coadsorption process is firstly in favor of SO₂. As this compound is chemisorbed, it strongly interacts with cork surface, compared to water. Then, once all chemisorption sites are saturated, the coadsorption process becomes selective for water. This study shows that even in the presence of water, the partial amount of SO₂ adsorbed on cork is very low. The partial pressure of SO₂ in the headspace of wine bottle is about 5 hPa. Our work shows that the partial amount of SO₂ adsorbed under such a pressure is around 0.15 mmol.g⁻¹. When related to the weight of a standard cork stopper, the mass of SO₂ adsorbed is equal to 29 mg. This represents less than 10% of a very high total SO₂ content in a bottle of wine (400 mg.L⁻¹). So, the decrease of the SO₂ content observed during ageing of wine stored in bottle cannot be attributed to its adsorption on cork.

TROISIEME PARTIE. RESULTATS ET DISCUSSION

Chapitre 4. Transfert de l'oxygène au travers du liège

Dans ce chapitre, les résultats concernent l'approche cinétique du travail, par l'étude de la diffusion de l'oxygène au travers du liège brut. Une publication fait l'objet de cette étude.

Un des facteurs clés responsables des phénomènes d'oxydation des vins, notamment des vins blancs, lors de leur conservation en bouteille est l'oxygène. Actuellement, il n'est pas possible de prédire quelle quantité d'oxygène est nécessaire pour une maturité optimale du vin lors de sa conservation en bouteille, d'autant plus que cette quantité peut varier selon le type de vin. A ce stade de conservation, l'apport d'oxygène s'effectue par le bouchon. C'est pourquoi ce dernier joue un rôle important. Ainsi connaître sa perméabilité vis-à-vis de l'oxygène mais également d'autres gaz s'avère essentiel si l'on veut pouvoir un jour maîtriser ces apports en oxygène.

Le liège naturel est l'obturateur le plus utilisé, notamment pour les vins de garde. L'objectif de ce travail est donc de mieux comprendre les propriétés intrinsèques de perméation de ce matériau vis-à-vis de différents gaz, en se focalisant dans un premier temps sur l'oxygène.

Pour ce faire, une technique de manométrie s'inspirant de celle mise au point Sanchez *et al.*, (1998), a été conçue au laboratoire. Cette technique permet de réaliser l'étude d'un grand nombre d'échantillons en peu de temps ce qui est intéressant pour obtenir une statistique des valeurs de coefficients de diffusion obtenues.

Afin d'exploiter les cinétiques obtenues et après avoir démontré que l'étape limitante dans le transfert du dioxygène au travers le liège est la diffusion au travers des parois des alvéoles (et non la convection du gaz dans des cavités ou des canaux selon les lois de Darcy ou Knudsen), un modèle numérique et un modèle analytique basé sur la seconde loi de Fick appliquée au régime transitoire et au régime stationnaire respectivement, ont été développés. Aux conditions initiales ce modèle tient compte de l'isotherme d'adsorption de l'oxygène sur la surface du liège en considérant cet équilibre comme instantané. Aux conditions limites il considère que le gaz est évacué. Une diffusion unidirectionnelle dans le sens axial est considérée (celle dans la direction radiale est négligée). Les coefficients de diffusion de 15 échantillons ont ainsi été calculés et une statistique simple a pu être effectuée. Deux informations majeures peuvent être déduites. Tout d'abord en appliquant une moyenne harmonique le coefficient de diffusion moyen apparent est déterminé ($1,1 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Le second avantage est qu'il est possible d'extrapoler la distribution obtenue sur 3 mm à une densité de probabilité de distribution sur un bouchon entier d'une longueur de 48 mm. Le coefficient de diffusion moyen apparent déterminé est alors de $1,6 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, valeur très proche de celles obtenue à partir de la distribution sur 3 mm.

Pour la première fois une valeur précise de coefficient de diffusion propre au matériau liège a été déterminée. De plus il est très intéressant d'avoir pu démontrer que des valeurs de

coefficients de diffusion obtenues sur 3 mm sont représentatives de celles qui pourraient être obtenues pour un bouchon complet. Il est en effet plus rapide de travailler avec des membranes de 3 mm et d'obtenir ainsi une bonne statistique d'un lot de bouchons.

III.4.1. Toward a Simple Manometric Technique for Measuring Diffusion Coefficient of Oxygen in Cork

Sonia Lequin, David Chassagne, Jean-Marc Simon, Thomas Karbowiak, and Jean-Pierre Bellat

Article soumis à *Analytica Chimica Acta*

Abstract

This work reports, for the first time, measurements of intrinsic oxygen diffusion coefficient in raw cork, with a relevant statistic analysis. Kinetics of oxygen transfer through cork is studied at 298 K thanks to a home-made manometric device composed of two gas compartments separated by a cork cylinder sample. The first compartment contains oxygen while the second one is kept under dynamic vacuum. The pressure decrease in the first compartment is recorded as a function of time. It is shown that the limiting step of oxygen transfer in cork is the diffusion through the cell walls rather than the gas convection in cavities or channels like lenticels. Effective diffusion coefficient D_{eff} is obtained by using Fick's law applied to transient state, with a numerical method based on finite differences. An analytical model derived from Fick's law applied to steady state is also proposed. Results given by these two methods are in close agreement with each other. The harmonic average of the diffusion coefficients obtained from the distribution of 15 cork cylinders of 3 mm thickness is $1.1 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. The statistical analysis of the Gaussian distribution obtained on a 3 mm cork cylinder is extrapolated to a 48 mm cork cylinder, which length corresponds to a full cork stopper. In this case, probability density distribution gives a mean value of D_{eff} equal to $1.6 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. This result is really interesting. It shows that is possible to obtain the diffusion coefficient of oxygen through cork from short time (few days) measurements performed on a thin membrane, whereas it requires more than a month when it is performed on a full cork stopper. Permeability and oxygen transfer rate are also calculated for comparison with data from other studies.

KEYWORDS: diffusion, permeability, cork, manometry, oxygen

III.4.2. Introduction

Natural cork has specific physico-chemical properties that, up to now, make cork stoppers the most important closure type used for closing wine bottles, especially for high quality wines. Cork is easily compressible and has a low permeability to liquids and gases. However, cork structure is also very heterogeneous (Gibson *et al.*, 1981; Silva *et al.*, 2005). In some cases, too much oxygen ingress occurs during wine storage. Thus, phenol oxidation reactions can be generated. This can lead to organoleptic defaults of wine such as browning (Singleton, 1976) and non-desirable flavours (Escudero *et al.*, 2002; Silva Ferreira *et al.*, 2003). So, it is very important to know the diffusion coefficient or permeability of oxygen through cork in order to improve our knowledge on role of cork stopper on the change of organoleptic characteristics of wine stored in bottles for a long duration. In cork, transfer of small molecules such as oxygen may be made in two ways: gas transport by free or forced convection through pores (channels, open pathway from one side to the other side of the material...) or by molecular diffusion through polymers that constitute the cork cell walls. The mass transfert by convection is described with Darcy and Kundsens' law according to the pore diameter and by molecular diffusion with Fick's law. Nevertheless, the value which is currently the more often measured to quantify the oxygen transfer through a stopper is the oxygen transmission rate (OTR). This OTR is a flow density expressed as following:

Equation III.4.1
$$OTR = \frac{\Delta m}{S \Delta t}$$

where Δm is the oxygen mass transferred (kg), S is the surface area (m²) and Δt is the time (s). As the cork barrier performance to oxygen is high, such experiments requires a lot of time, from few weeks to several months.

Five major methods are used. The first one is the based on a coulometric detection (Silva *et al.*, 2003; Godden *et al.*, 2005; Valade *et al.*, 2006) which consists in measuring the oxygen flow going through a cork stopper compressed in a bottle neck. One side of the stopper is submitted to a constant oxygen pressure while the other side is swept with nitrogen. The amount of oxygen that appears in nitrogen is then measured with a coulometric detector. This method is also based on the ASTM Standard F1927 (ASTM-Standard-F1927), which defines experimental conditions: a relative humidity of 0%, a temperature of 296 K and a pressure gradient which can be 1013 hPa (if pure oxygen) or 212 hPa (if air). The second method, which is a colorimetric method, is based on the color change occuring when a carmin indigo reductive solution reacts with oxygen, this indicator being previously introduced in the wine bottle (Lopes *et al.*, 2005; Lopes *et al.*, 2006; 2007; Brotto *et al.*, 2010). This method is non-

destructive and can be applied to solutions stored in bottles during several months. The third method consists in the chemical titration of sulphur dioxide present in wine at different times. The oxygen transfer can be indirectly estimated from the sulphur dioxide loss (Keenan *et al.*, 1999). However, as its concentration decreases is not exclusively due to the reaction with oxygen, the oxygen transfer can be overestimated. The fourth method developed by Nomacorc uses a oxygen detection by oxoluminescence (Vidal *et al.*, 2010). It is also non destructive and allows the measurement of the oxygen dissolved in wine as well as the oxygen in the headspace of the bottle. A sensor dot containing a luminophore, which is sensitive to oxygen, is stuck on the inside wall of the glass bottle (before wine addition). Then, luminescence decay time is detected thanks to an optical fiber put near the sensor dot on the outside wall of the bottle. This luminescence decay time is correlated to the oxygen concentration. The last method, developed by Sanchez *et al.* (Sanchez *et al.*, 1998; Rabiou *et al.*, 1999) uses a manometric technique. This method considers only the material and does not take into account the stopper compress in a bottle neck. Their apparatus consists of a two compartment cell separated by a thin cork cylinder (with a thickness around 10 mm) compressed in a metal ring seal having an internal diameter of 18.5 mm. An oxygen pressure is supplied in one compartment, while the other one being previously outgassed. The pressure increase as a function of time in this last compartment leads to the amount of oxygen which diffused through the cork membrane. Permeability is then calculated based on Fick's law applied to steady state. Values of oxygen transmission rates measured from all these methods for different types of closure can be found in the review from Karbowiak *et al.* (2010). There is obviously a large dispersion in the values of oxygen transfer through cork (from 0.05 to 121 mg O₂.stopper⁻¹.year⁻¹) due to its intrinsic heterogeneity and according to the technique used. Whatever the method, experiments were realized in a very long time (from 3 weeks to 36 months) on few samples (from 1 to 10). Consequently, the corresponding statistic is rather poor and it is difficult to determine diffusion coefficient or permeability values from these data with an acceptable accuracy. Thus, nowadays, no value of the diffusion coefficient of oxygen in uncompressed raw cork is really known. This is yet an intrinsic feature of the material that we must know to elucidate the effect of several parameters as for example the surface treatment, the compression, the moisture or the ageing on the oxygen barrier performance of cork stoppers. It seems to us particularly useful to determine a mean value of the diffusion coefficient of oxygen in raw cork, which could be taken as a reference in the future. We present in this paper a new experimental procedure based on the manometric technique to measure in short time the effective diffusion coefficient of oxygen through thin

discs of uncompressed raw cork. In order to take into account the high heterogeneity of this natural material, several samples coming from different stoppers made with cork from the same geographical origin were analyzed. Thus, we were able to perform a statistical analysis of the data and to give a mean value of the effective diffusion coefficient with a statistical standard deviation. Moreover, by mean of a relevant statistical analysis we were also able to extrapolate results obtained on these thin discs to the case of the diffusion through a complete cork stopper.

III.4.3. Experimental

Material

Raw natural cork stoppers, from *Quercus suber* L. oak trees in the Mora (Portugal) production area, were supplied by the society Bouchons Trescases S.A. (Boulou, France). Stoppers were neither washed nor surface treated (with paraffin or silicone) prior to use. Fifteen cork discs prepare from fifteen different cork stoppers, having a diameter of 22 mm and a thickness of 3 mm, were manually cut from stoppers following the axial section. Discs were inserted in a metal ring seal and stuck at the periphery of each axial section with Araldite®2012 glue (Figure III.4.1). By this way we avoid the gas transfer at the cork-ring interface. Preliminary experiments realized on metal seals only closed with Araldite showed that the glue can be considered as impermeable to oxygen during time course of the experiment. The surface area of the axial section exposed to the gas is $S = 3.8 \times 10^{-4} \text{ m}^2$. The internal diameter of the metal ring seal being of 22 mm, cork is not compressed.

Manometric device

Oxygen transfer through cork disc is measured by mean of a homemade manometric apparatus similar to that one developed by Sanchez et al.(Sanchez *et al.*, 1998; Rabiote *et al.*, 1999) (Figure III.4.1).

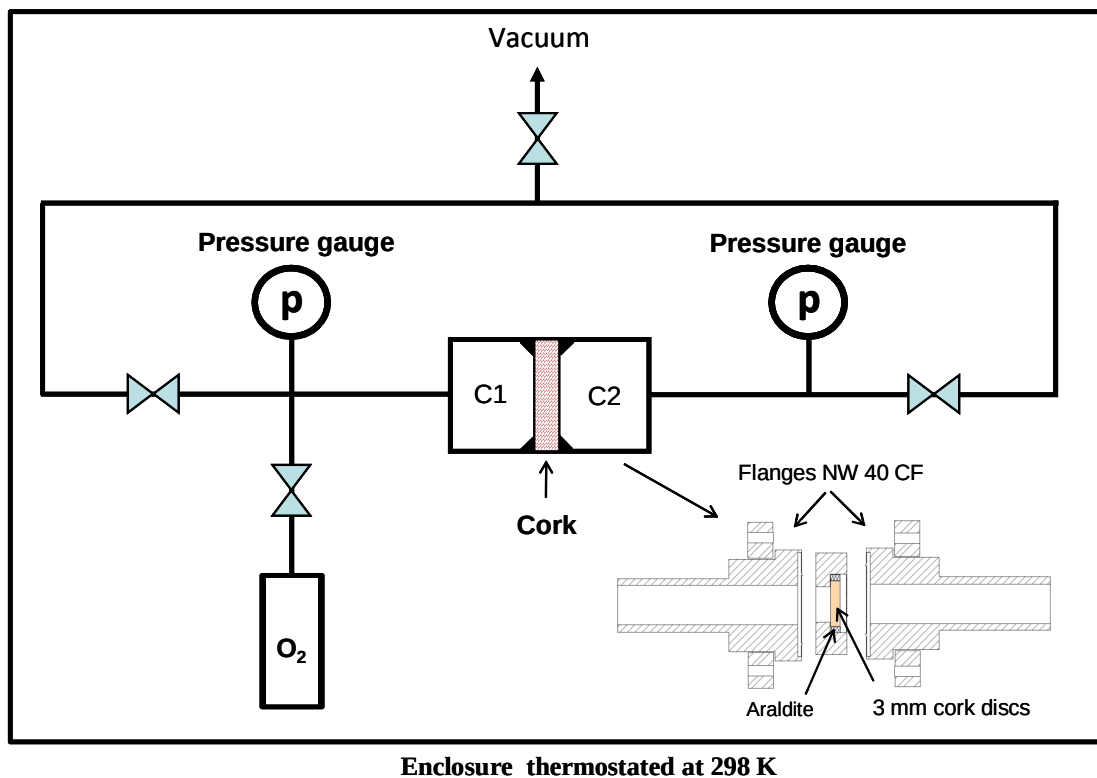


Figure III.4.1: Home-made manometric device used for the measurement of cork effective diffusion coefficient.

This set up consists in two compartments separated by the cork disc stuck into a metal ring seal. Oxygen is introduced in the first compartment of volume $V_{C1} = 174 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ under the initial pressure of 220 hPa. This value was chosen because it is close to the partial pressure of oxygen in air. The second compartment is maintained under dynamic primary vacuum (10^{-2} hPa). Prior to each experiment, cork was outgassed under dynamic vacuum at room temperature for 24 h. The decrease of oxygen pressure in the compartment 1 is recorded as a function of time by mean of a pressure sensor 0-1000 hPa (MKS, Baratron). The error on the pressure is ± 0.1 hPa. During all experiments, the temperature was maintained constant at 298 ± 2 K. Experiment is stopped if there is no deviation more than 0.1 hPa within 2 days. These conditions impose that the effective diffusion coefficient cannot be lower than $1 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. However, this limit has never been observed in our experiments. Besides, the effective diffusion coefficient cannot be higher than the diffusion coefficient of molecular oxygen in air which is equal to $2 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Experiments giving values equal to this upper limit are discarded, considering that they are due to sample defects caused by the preparation.

Preliminary results

The kinetics of oxygen transfer through a 3 mm cork disc at 298 K evaluated by the decrease of oxygen concentration C_{c1} in compartment 1 is given Figure III.4.2.

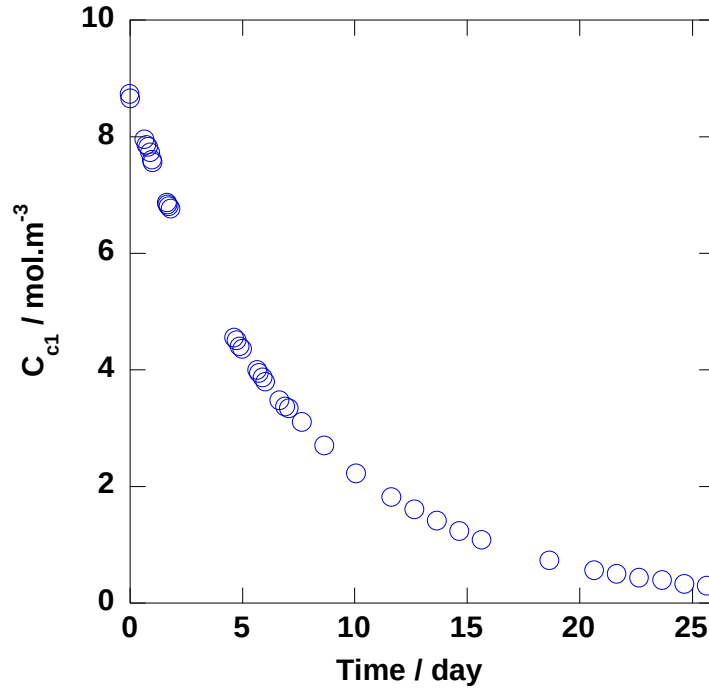


Figure III.4.2. Kinetics of oxygen transfer through a 3 mm cork disc at 298 K evaluated by the oxygen concentration decrease in compartment 1 (cf Figure III.4.1).

On the hypothesis that the stationary state is reached very quickly, the mass flux J determined from the experiment is equal to $6 \times 10^{-5} \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$. This corresponds to a permeability of $8 \times 10^{-13} \text{ kg.m}^{-1}.\text{Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

If the flux is calculated by using the Knudsen equation (cf equation I.26) with a pore diameter of 1 mm (diameter of lenticular channels observed by scanning electron microscopy), the permeability value is about $14 \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$. This value has no physical meaning. In the same way if the pore diameter is estimated from the permeability value measured, the value found is of 0.4 nm. This is not conceivable too. It must be noted that in this estimation, the tortuosity has been neglected. Since the Knudsen equation gives abnormal values, it will be more with Darcy equation. Also, it can be conclude that the transfer by convection according to Darcy or Kundsens models is not the limiting step.

Therefore, we concluded that the transfer of oxygen in cork is essentially controlled by the diffusion through the cork cell walls. So, we focus on the permeation according to Fick's law in the following.

Modelling

In order to determine the diffusion coefficient of cork to oxygen along the axial direction, numerical and analytical models were used.

The numerical model is based on Fick's law applied to transient state, using a finite differences method. Fick's law applied to transient state is defined by the relation:

Equation III.4.2

$$\frac{dC_l(x,t)}{dt} = D \left[\frac{d^2 C_l(x,t)}{dx^2} \right]$$

where D is the diffusion coefficient of the oxygen inside the cork along the axial direction x , $C_l(x,t)$ is the oxygen molar concentration in cork at position x and time t . In this model, the oxygen concentration is considered as homogeneous in the section perpendicular to the axial direction. Radial diffusion is neglected. A comprehensive representation of the system used is given in Figure III.4.3.

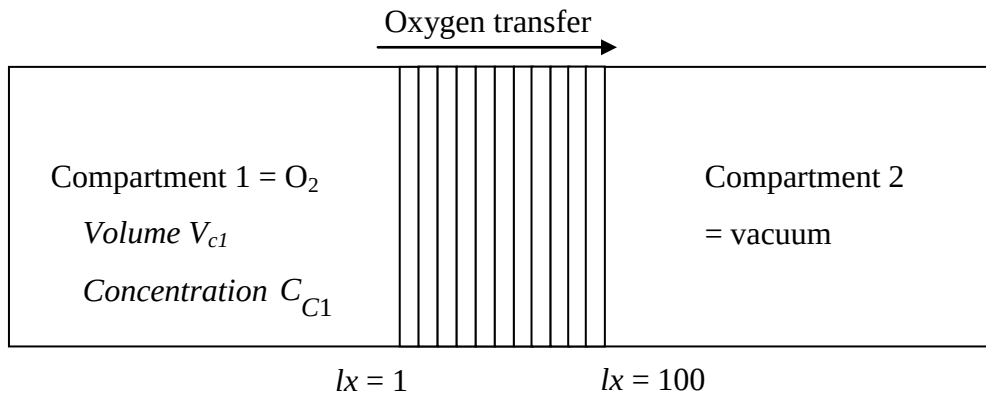


Figure III.4.3: Comprehensive representation of the system used to measure and model oxygen transfer through cork by using Fick's law applied to transient and steady state.

The cork sample is in contact with the two gas compartments and for computational convenience it is numerically divided in one hundred equal size layers perpendicular to the axial direction. Oxygen concentration was integrated from Equation III.4.2 for each layer ($l_x = 1$ to 100) over space and time using the Forward Time Centered Space (FTCS) method (Press *et al.*, 1992). This numerical solution is closely dependent on the choice of the initial and boundary conditions. In our model, an amount of gas is first introduced in the compartment 1 under the initial pressure p_i while the compartment 2 is maintained under vacuum. Cork can initially contain a certain amount of residual gas, of oxygen concentration C_0 , which is

considered to be negligible. Then, oxygen diffuses from compartment 1 to compartment 2 through the cork disc, which is simulated by numerical integration. As the process goes on, the gas concentration in compartment 1 decreases and some gas is removed from compartment 2. The evolution of the gas concentration in the two compartments are included in our numerical model by considering an instantaneous equilibrium between the external layers ($l_x = 1$ and $l_x = 100$) and the gas phase. In layer 100 the concentration vanishes while in layer 1 the concentration is given by the adsorption equilibrium isotherm using an algorithm that obeys the mass conservation. As a consequence, the total amount of oxygen is conserved in the whole system (cork and compartment 1) except in layer 100. The description of the algorithm is summarized thereafter. The concentration of oxygen in cork depends on the layer l_x and on the integrated time t . It is annotated $C_l(l_x, t)$. The gas concentration in compartment 1 is written $C_{C1}(t)$.

The initial conditions are:

$$\begin{aligned} t = 0: \quad C_{C1}(0) &= (C_i = p_i/RT) \\ C_l(l_x, 0) &= C_0 \quad 2 < l_x < 99, \text{ with } C_0 = 0 \text{ in our case} \\ C_l(1, 0) &= C_i \Psi(C_{C1}) \text{ considering an instantaneous equilibrium} \\ &\text{with the gas phase.} \end{aligned}$$

$$C_l(100, 0) = 0$$

$\Psi(C_{C1})$ is given by the adsorption isotherm of oxygen on cork, as experimentally determined by thermogravimetry (Figure III.4.4). It corresponds to the ratio between the equilibrium concentration inside the cork, C_b , and the gas concentration in compartment 1:

$$\text{Equation III.4.3} \quad \Psi(C_{C1}) = \frac{C_b}{C_{C1}}$$

It is worth noting that $\Psi(C_{C1})$ reduces to Henry's constant for low concentrations (below 5 mol m⁻³, see Figure 3). However, in the investigated range of oxygen concentration, it is a function of C_{C1} . Between two consecutive time steps C_{C1} was reasonably assumed to be constant.

The boundary conditions are:

$$\begin{aligned} t > 0 \quad C_l(1, t) &= C_{C1}(t) \Psi(C_{C1}) \\ C_l(100, t) &= 0 \end{aligned}$$

At the time t , the concentration of oxygen in the layer l_x is given by:

Equation III.4.4

$$t > 0 \quad C_l(l_x, t) = C_l(l_x, t-1) + \delta t D \left[\frac{C_l(l_x - 1, t-1) - 2C_l(l_x, t-1) + C_l(l_x + 1, t-1)}{(\delta x)^2} \right] \quad 2 < l_x < 99$$

and by applying the mass conservation, the amount of oxygen diffusing from the first to the second layer is:

$$\text{Equation III.4.5} \quad \Delta N = \delta t D \left[-\frac{C_l(2, t-1) - C_l(1, t-1)}{(\delta x)^2} \right] V_l$$

Thus, the concentration of oxygen in compartment 1 is given by:

$$\text{Equation III.4.6} \quad C_{C1}(t) = C_{C1}(t-1) + \frac{\Delta N_l}{V_{C1} + \Psi(C_{C1}) V_l}$$

δx and V_l are respectively the thickness and the volume of each layer. To avoid incoherent results, the time increment δt has to obey to this inequality (Press *et al.*, 1992) :

$$\text{Equation III.4.7} \quad \delta t < \frac{\delta x^2}{D}$$

D is adjusted such that the evolution of the computed concentration in the gas compartment 1 versus time fits the experimental data.

The analytical model is based on the integration of Fick's law applied to steady state. The aim is to obtain a simple equation which gives direct access to the diffusion coefficient. Let us consider a semi infinite cork plane membrane of thickness l placed between the two compartments 1 and 2 with the same initial and boundary conditions as for the previous numerical model (Figure 2). The oxygen flow diffusing through the disc is given by:

$$\text{Equation III.4.8} \quad J = -\frac{1}{S} \frac{dn_{c1}}{dt} = -\frac{1}{S} V_{C1} \frac{dC_{C1}}{dt}$$

with J the mass flow ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$), V_{C1} the volume of compartment 1 (m^3), C_{C1} the concentration in this compartment (mol.m^{-3}), S the surface area of the cork cylinder and t is the elapsed time (s).

The Fick's law applied to steady state is defined by:

$$\text{Equation III.4.9} \quad J = -D \frac{dC_l}{dx}$$

In steady state, the oxygen concentration profile in the membrane linearly decreases with the distance x . Thus, the concentration gradient in the disc can be expressed by the relation:

$$\text{Equation III.4.10} \quad \frac{dC_l}{dx} = \frac{C_l(lx=100) - C_l(lx=1)}{l} = \frac{-C_l(lx=1)}{l}$$

Let us assume an instantaneous equilibrium between the first layer of the cork and the gas phase, we can write:

$$\text{Equation III.4.11} \quad C_l(l_x = 1) = C_{C1}(t)\Psi(C_{C1})$$

By combining equations 8 to 11 we obtain the differential equation:

$$\text{Equation III.4.12} \quad \frac{dC_{C1}}{C_{C1}(t)} = -D \frac{S}{IV_{C1}} \Psi(C_{C1}) dt$$

After integration of equation 12 between $C_{C1}(t=0) = C_i$ and $C_{C1}(t)$ we get the relation:

$$\text{Equation III.4.13} \quad \ln \frac{C_i}{C_{C1}(t)} = \alpha Dt$$

with:

$$\text{Equation III.4.14} \quad \alpha = \frac{S\Psi(C_{C1})}{IV}$$

Let us assume the gas as ideal this last equation becomes:

$$\text{Equation III.4.15} \quad \ln \frac{p_i}{p(t)} = \alpha Dt$$

This analytical model is much simpler than the numerical one. The slope of the curve $\ln[C_{C1}(t)/C_i] = f(t)$ directly leads to the diffusion coefficient. However this model is limited to constant Ψ and stationary conditions.

III.4.4. Results

Adsorption isotherm of oxygen is measured on cubic pieces (around 3 mm width) of cork at 298 K (Figure III.4.4).

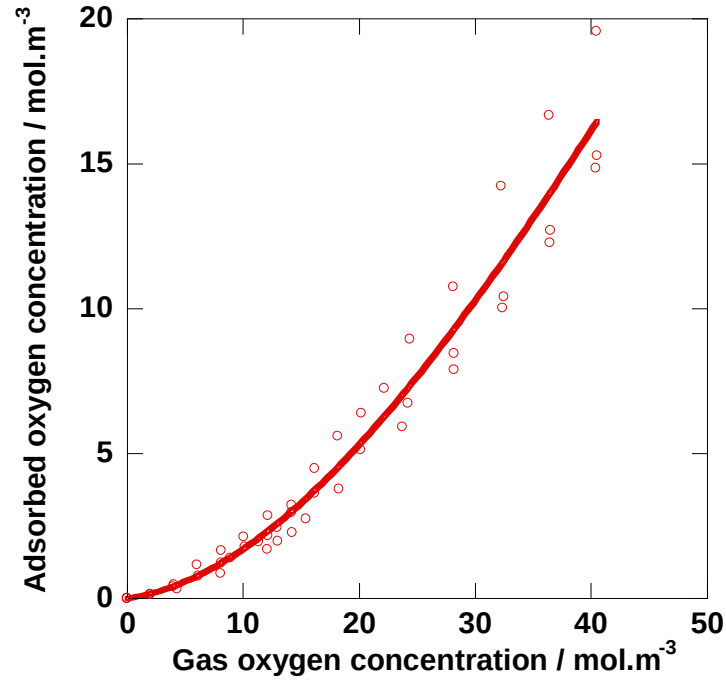


Figure III.4.4: Adsorption isotherm of oxygen on cork at 298 K.

(○: experimental data ; —: third polynomial model used to fit adsorption data, and detailed in Equation III.4.16.)

It exhibits a type III shape, characteristic of the adsorption on a non porous or macroporous material with a weak adsorption affinity. The curve is well fitted by using a third order polynomial equation:

$$\text{Equation III.4.16} \quad C_b = 0.057791 C_{c1} + 0.10553 C_{c1}^2 + (-7.2408E-5) C_{c1}^3$$

This equation has no physical meaning. It is just used to calculate the value of $\Psi(C_{C1})$ both for numerical and analytical models. An example of numerical integration realized with an initial oxygen concentration in cork equal to zero is shown in Figure III.4.4. The best fit is obtained for $D = 1.4 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Whatever the time chosen for the model, a very good agreement is observed with experimental data, indicating that the kinetic is purely diffusive.

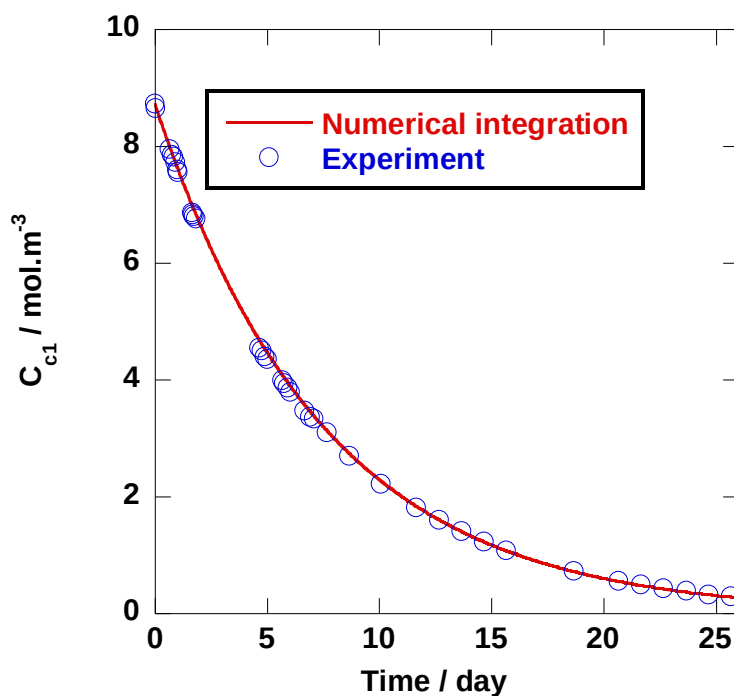


Figure III.4.5: Kinetics of oxygen transfer through a 3 mm cork disc at 298 K evaluated by the oxygen concentration decrease in compartment 1 (cf Figure III.4.1). Comparison between the experimental results and the numerical model ($D = 1.4 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; $C_0 = 0$).

The concentration profile inside the cork are plotted on Figure III.4.6 at different simulation times.

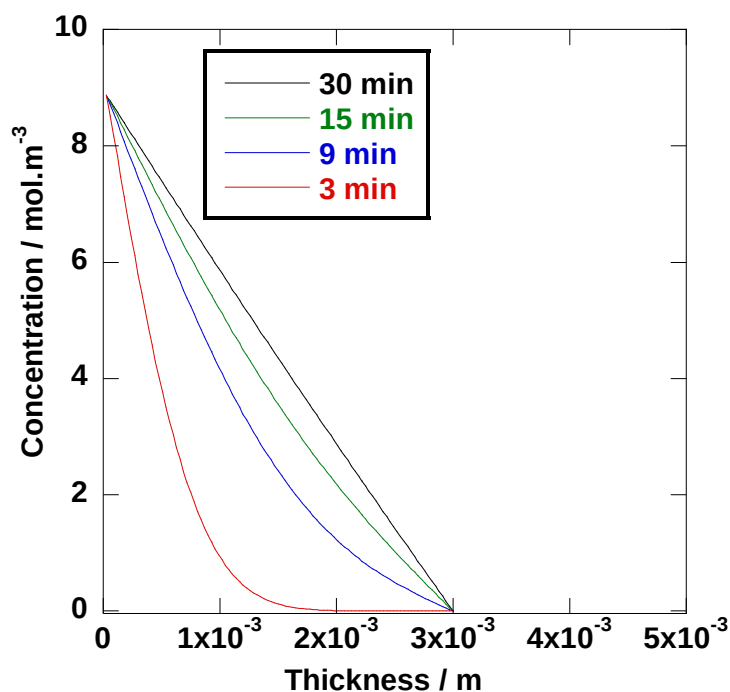


Figure III.4.6: Concentration profile of oxygen in a 3 mm cork membrane calculated with an diffusion coefficient of $1.4 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ($C_0 = 0$).

The simulated data exhibit two different regimes. The first one, before 30 minutes, for which the concentration profiles is curved, corresponds to the transient regime. The second one, after 30 minutes, for which the profile becomes linear, is characteristic of a linear diffusion regime. This means that the stationary state is reached very quickly compared to the total experiment time (25 days). This result shows that the conditions are completely fulfilled to use the simple analytical model deduced from the integration of the Fick's law applied to steady state (equation III.4.15). The representation $\ln[C_i/C_{c1}(t)] = f(t)$ is displayed in Figure III.4.7.

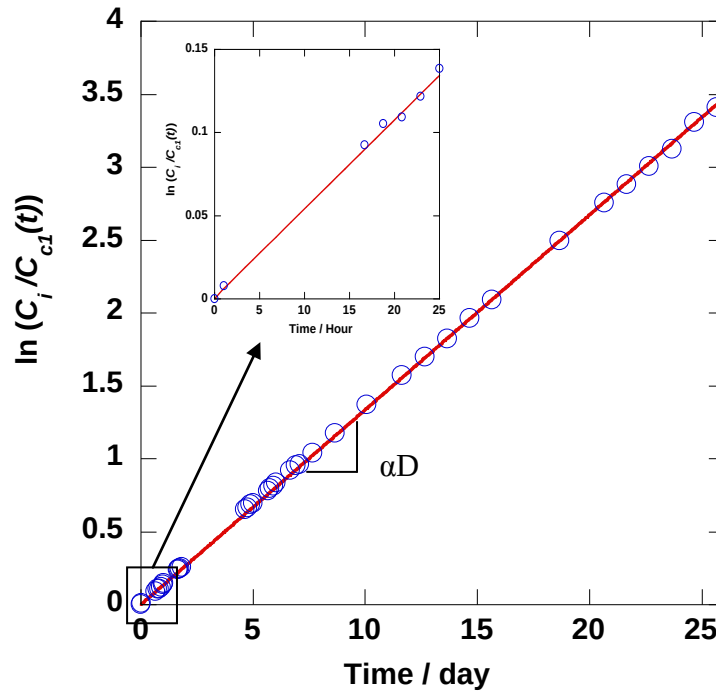


Figure III.4.7: Diffusion of oxygen through a 3 mm cork cylinder at 298 K. Linear representation of the analytical model [$\circ$: experimental data; $-$: linear fit with Equation 10]. The diffusion coefficient is equal to $1.4 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

The curve shape is linear in the complete investigated time range. From the slope, the diffusion coefficient is directly accessed. In this example $D = 1.4 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. This result is in perfect agreement with the value obtained from the numerical model. The use of the simple analytical model is therefore fully justified. The inset of Figure III.4.7 focuses on the kinetics during the first day. The curve is linear from the first measurement performed after one hour. As indicated in the simulated concentration profiles (Figure III.4.6) the steady state is very quickly established. Therefore, the diffusion coefficient can be measured with a good accuracy within a day. So, for all other samples, the experimental time was fixed to one day. So, for all the other samples, the experiment time has been fixed to one day. In order to determine a mean value of the diffusion coefficient of oxygen in cork with a statistical

standard deviation, measurements of diffusion coefficient have been performed on 15 different samples. The distribution of diffusion coefficients Γ is reported in Figure III.4.8. We observe a large distribution which spread over five decades in the range $2 \cdot 10^{-11}$ - $2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ with a maximum between 10^{-9} and $10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

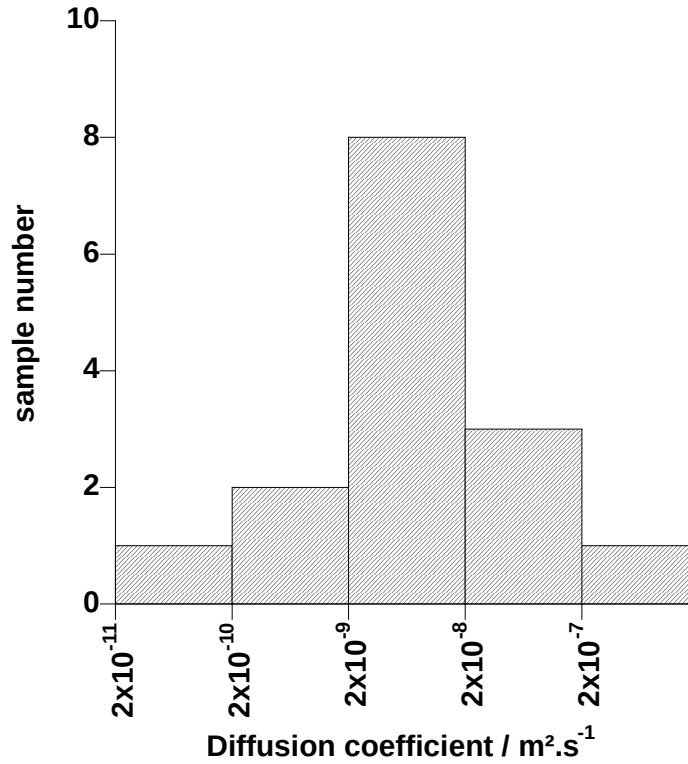


Figure III.4.8: Distribution of oxygen diffusion coefficients in 3 mm cork discs at 298 K.

III.4.5. Discussion

As previously shown, by performing manometric experiments on 3 mm cork discs, it is possible to very quickly determine the oxygen diffusion coefficient, within a couple of days. The statistical distribution of diffusion coefficient is however very broad, probably as consequences of the heterogeneous nature of cork., Value of diffusion coefficient measured on 3 mm cork discs is then not representative of the diffusion coefficient in a full cork stopper. The question we want to discuss now is how the diffusion coefficient of oxygen in a full cork stopper can be estimated from results obtained on 3 mm cork discs.

In heterogeneous materials, the diffusion coefficient measured is an effective diffusion coefficient (Signe *et al.*, 2008). This is a macroscopic feature of the whole material. In fact, this measured value does not represent the diffusion of oxygen at the molecular level. Because of local heterogeneities, the oxygen transfer is not the same in the different sub parts of the

material. This is not the case for homogeneous systems. Then, the diffusion coefficient for the whole cork stopper cannot be calculated as the arithmetic mean value obtained from the 3 mm cork discs. As for an electric circuit, it is preferable to reason in terms of resistances. The global resistance of a system is the sum of the local resistances: resistance to the electric current in the case of electric circuit and resistance to the mass transfer in the case of the full cork stopper. The resistance is an extensive property that increases with the size of the sample. The related intensive property is the resistivity: it is equal to the resistance over a variable which is proportional to the size of the sample. It is also proportional to the inverse of the diffusion. In the case of the fifteen 3 mm cork samples analyzed, the mass resistivity R_α of each sample α is simply obtained as the inverse of the diffusion coefficient D_α :

Equation III.4.17
$$R_\alpha = \frac{1}{D_\alpha}$$

Based on our Γ distribution, the average resistivity $\bar{R}$ is:

Equation III.4.18
$$\bar{R} = \frac{\sum R_\alpha}{15}$$

As all of the discs have the same thickness, 3 mm, it corresponds to the harmonic average of the diffusion coefficients. The effective diffusion coefficient, D_{eff} is then:

Equation III.4.19
$$D_{eff} = \frac{1}{\bar{R}}$$

Using this procedure, the effective diffusion coefficient is equal to $1.1 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Otherwise, the mean value of D directly calculated from the arithmetic mean of D_α would give a value of $3.8 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, so one order of magnitude higher. As expected, this difference illustrates the fact that the diffusion process is limited by local resistances. As mentioned above, the advantage of using thin cork discs compared to a full stopper is to very quickly obtain a distribution of diffusion coefficients from which D_{eff} is calculated. Another advantage is the possibility to extrapolate the statistic distribution of a 3 mm system to a probability distribution for a full cork stopper having a length of 48 mm. The Γ distribution of D_α is displayed on a logarithmic scale in Figure III.4.8. It shows a bell shape indicating that the distribution of $\ln(D_\alpha)$ is close to a Gaussian distribution, with a density probability called Γ^{3G} . We can reasonably assume that the probability density distribution for the whole stopper, $\ln(D_{eff})$, Γ^{48G} , is still Gaussian. Γ^{48G} was extrapolated from Γ^{3G} using a standard statistical

analysis. Γ^{48G} is displayed in Figure III.4.9a as a function of D_{eff} values instead of $\ln(D_{eff})$ on a logarithmic scale.

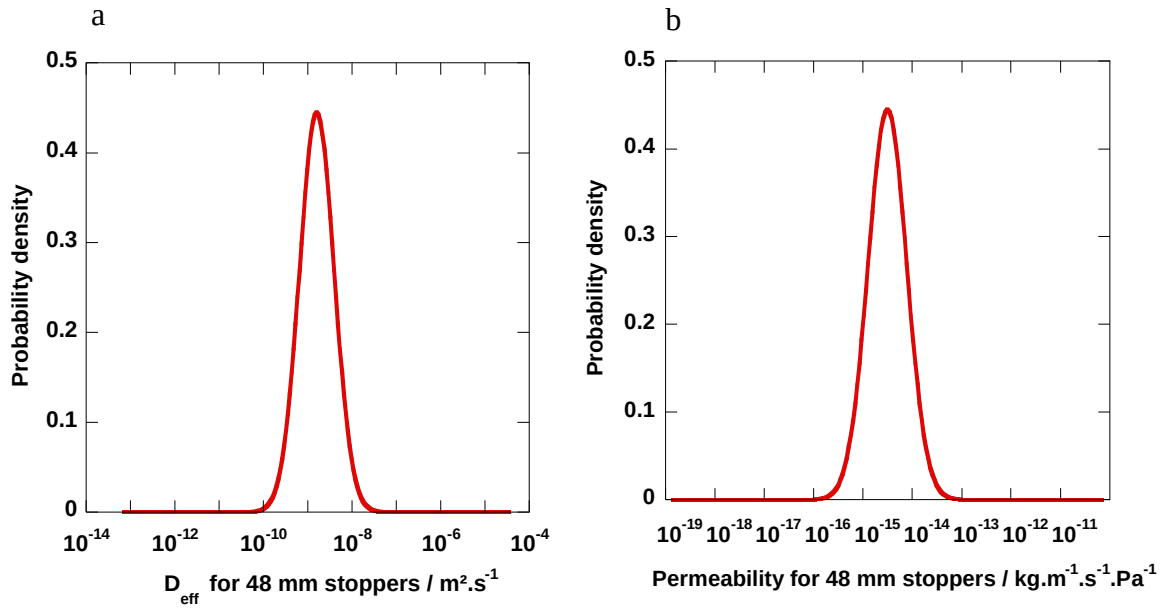


Figure III.4.9: a) Statistical probability density of the effective coefficient diffusion (a) and of the permeability (b) for full stoppers.

The mean effective diffusion coefficient calculated from Γ^{48G} is $1.6 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. This is in very good agreement with the value calculated from Γ^{3G} ($1.1 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). The standard deviation of $\ln(D_{eff})$ calculated from Γ^{48G} is 0.9 meaning that 95 % of the diffusion coefficients should be in the range from 2×10^{-10} to $10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. To compare with other data from literature, it is also interesting to give values of permeability and OTR (Equation III.4.1). All of these values are reported in Table III.4.1.

Table III.4.1: Diffusion coefficient, permeability and OTR values estimated for a non compressed 48 mm raw cork stopper and calculated from a mean effective diffusion coefficient of $1.6 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ and a standard deviation of 0.9.

	Diffusion coefficient (m ² .s ⁻¹)	Permeability (kg.m ⁻¹ .s ⁻¹ .Pa ⁻¹)	OTR (mg.year ⁻¹ .stopper ⁻¹)
Range	2 10 ⁻¹⁰ -10 ⁻⁸	5 10 ⁻¹⁶ – 2 10 ⁻¹⁴	3-103

The link between the permeability, P (kg.m⁻¹.s⁻¹.Pa⁻¹), and the diffusion coefficient D (m².s⁻¹) is:

Equation III.4.20
$$P = \frac{D_{eff} \Psi(C_{c1}) M}{RT}$$

where $M = 0.032$ kg.mol⁻¹ is the molecular weight of oxygen and $\Psi(C_{C1}) = 0.15$ under 220 hPa. The probability density of oxygen permeability of a full cork stopper is displayed in Figure III.4.9b. 95% of permeability values lie in the range of $5 \times 10^{-16} - 2 \times 10^{-14}$ kg.m⁻¹.s⁻¹.Pa⁻¹. This indicates that 2.5 % of the cork stoppers can exhibit a very high transfer rate of oxygen ($P > 2 \times 10^{-14}$ kg.m⁻¹.s⁻¹.Pa⁻¹ which corresponds to OTR > 103 mg.year⁻¹.stopper⁻¹).

Cork permeability to oxygen is much higher than the permeability of synthetic packaging materials used as thin sheets such as ethylene vinyl alcohol or polyvinylidene chloride (Massey, 2003) which are classically used in food packaging for their good oxygen barrier property (from $P \sim 10^{-21}$ to $P \sim 10^{-16}$ kg.m⁻¹.s⁻¹.Pa⁻¹). Sanchez et al. (Sanchez *et al.*, 1998; Rabiou *et al.*, 1999) also determined the permeability of natural cork by using a manometric method. They worked on ten compressed cork cylinders of 10 mm thickness. Permeability values they found are highly dispersed: from 6×10^{-15} to 6×10^{-12} kg.m⁻¹.s⁻¹.Pa⁻¹. These values are higher than ours although their samples are compressed. Nevertheless, as their discs were not stuck in the metal ring seal, it was possible for oxygen to diffuse at the cork/ring interface. Permeability calculated from colorimetric measurements performed by Lopes *et al.* (2005, 2006, 2007) on four 45 mm stoppers lie between 4×10^{-17} and 10^{-16} kg.m⁻¹.s⁻¹.Pa⁻¹. Other authors, by using the chemical titration of sulphur dioxide method (Keenan *et al.*, 1999) on compressed cork stopper (of 45 mm length), found a permeability equal to 3×10^{-17} kg.m⁻¹.s⁻¹.Pa⁻¹. These permeabilities measured with these last two methods are slightly lower than ours but it is rather difficult to compare them because the techniques and the experimental conditions are very different. Actually, these measurements were realized in quasi oenological

conditions for stoppers sealing bottles filled with an aqueous solution or wine and horizontally stored during several months.

III.4.6.Conclusion

We presently developed a simple manometric technique to study the mass transfer of gases in cork. It simply consists in measuring the pressure decrease as a function of time when a thin cork disc is submitted to a high pressure gradient. In addition, we propose a numerical and an analytical model, based on Fick's law applied to transient and steady state, respectively, in order to analyze the experimental data and to determine the diffusion coefficient of the gas through the sample. The major advantage of performing experiments on a thin cork membrane is that the diffusion coefficient can be measured in a couple of days, while it takes more than a month for a full cork stopper. As the experiment time is highly reduced, it is then possible to collect enough data for a relevant statistical analysis in an acceptable time period (less than two months). In this work, we focused on the transfer of oxygen in uncompressed raw cork. The statistical analysis of measurements realized on 15 samples, by using the concept of mass transfer resistance, which gives a mean effective diffusion coefficient of $1.1 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ at 298 K. From the Gaussian distribution obtained from these 15 samples, it becomes possible to calculate the probability density of diffusion coefficient for a full stopper of 48 mm length. We showed that 2.5 % of stoppers would have a diffusion coefficient higher than $2 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. It corresponds to an OTR equal to $103 \text{ mg} \cdot \text{year}^{-1} \cdot \text{stopper}^{-1}$, a quite high value which could promote oxidation reactions during wine aging in bottle and which could therefore lead to the apparition of organoleptic defaults. However, we have to keep in mind that our results only concern uncompressed raw cork. It would therefore be obviously very interesting to carry on this work by studying the effect of compression of cork, as well as the effect of surface treatment of the material. It would be also of interest to take into account the mass transfer occurring at the bottle glass – cork interface.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Le présent travail avait pour objet de contribuer à une meilleure compréhension des mécanismes d'adsorption et de diffusion de petites molécules actives du vin sur le liège, en phase gazeuse.

En premier lieu, la caractérisation physique et chimique de notre matériau liège a permis de mettre en évidence un agencement de cellules alvéolaires sans espaces intercellulaires. Les cellules sont disposées comme dans un « mur de briques » dans les sections axiales et tangentielles et comme dans un « nid d'abeille » dans la section radiale. C'est un solide qui ne présente pas de microporosité mais une macroporosité due aux lenticelles. Il est majoritairement constitué de carbone et les cellules contiennent 46 % de subérine, 32 % de lignine et 18 % d'extractibles. Sa structure est stable jusqu'à 523 K.

Ensuite l'étude des équilibres d'adsorption des corps purs a permis de montrer que le matériau liège n'est pas inerte vis-à-vis des constituants du vin, notamment ceux qui peuvent composer l'espace gazeux au dessus de la phase liquide : l'eau, l'éthanol, le dioxyde de soufre et l'oxygène. Des mécanismes d'adsorption ont été proposés pour chacune des petites molécules étudiées. L'eau s'adsorbe selon un processus de physisorption qui s'effectue en deux étapes : tout d'abord, l'eau est adsorbée sur les sites hydrophiles constitués par des groupements hydroxyles et méthoxyles, puis l'adsorption se poursuit par la formation de clusters autour des sites hydrophiles. L'éthanol, quant à lui, s'adsorbe selon un processus de chimisorption et de physisorption probablement par des liaisons hydrogène avec la cellulose, provoquant un gonflement du matériau. Pour ces deux molécules, il est fort probable qu'à forte pression relative un processus d'absorption se mette en place avec probablement un gonflement du matériau comme l'indique la présence d'hystérèses sur les isothermes de sorption.

Concernant l'adsorption du dioxyde de soufre, elle s'effectue selon un processus de chimisorption des premières molécules puis suit un processus de physisorption. Dans le domaine de pression étudié, proche de celui rencontré au niveau d'un espace de tête d'une bouteille de vin, les quantités adsorbées sont très faibles (maximum 1,2%). Enfin l'oxygène est très peu adsorbé sur le liège (à peine 1%).

L'influence d'une préadsorption d'eau et d'éthanol par le liège sur l'adsorption du dioxyde de soufre a ensuite été étudiée. Dans ce cas, les quantités de SO₂ adsorbées sont diminuées d'un

facteur 2 à 3. La présence du milieu hydroalcoolique serait plutôt favorable à une « rétention » du SO₂ dans le vin. L'eau est préférentiellement adsorbée sur le liège.

Il apparaît que la thermodynamique d'adsorption du dioxyde de soufre et de l'oxygène n'est pas responsable des phénomènes d'oxydation qui peuvent être rencontrés. En effet les faibles quantités de ces molécules adsorbées sur le liège n'expliquent pas les pertes de SO₂ observées et encore moins l'apport d'oxygène au vin lors de la conservation en bouteille.

Après l'étude de l'aspect thermodynamique, il semblait fondamental de porter l'attention sur l'aspect cinétique en étudiant le transfert de molécules gazeuses au travers du liège. Dans ce travail nous nous sommes focalisés uniquement sur l'oxygène. Pour cette étude, nous avons développé une technique manométrique simple et originale. Le dispositif expérimental réalisé consiste en deux compartiments séparés par une membrane de liège de 3 mm d'épaisseur. Dans un des compartiments une pression d'oxygène est introduite tandis que l'autre compartiment est maintenu sous vide dynamique. La diminution de la pression observée au cours du temps est enregistrée. Afin de déterminer un coefficient de diffusion à partir de la cinétique obtenue, une solution numérique basée sur l'intégration de la loi de Fick appliquée au régime transitoire a été développée. Ce modèle a pu être simplifié à une solution analytique résolvant la loi de Fick appliquée au régime stationnaire.

Cette méthode présente l'avantage de pouvoir travailler avec différents gaz sur des membranes de faible épaisseur. Ainsi les valeurs de coefficients de diffusion sont obtenues en peu de temps (2 jours). Un grand nombre d'échantillons peuvent alors être étudiés ce qui permet d'obtenir une statistique représentative d'un lot de bouchons.

Grâce à cette technique, nous avons pu donner pour la première fois une valeur du coefficient de diffusion de l'oxygène au sein du matériau liège : $1,6 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. A l'aide d'un traitement statistique original, les données obtenues sur des membranes de liège de 3 mm d'épaisseur ont pu être extrapolées au cas d'un bouchon de liège d'une longueur de 48 mm. Ainsi il a été démontré que 2,5% des bouchons présenteraient un coefficient de diffusion à l'oxygène supérieur à $2 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ soit $103 \text{ mg} \cdot \text{an}^{-1} \cdot \text{bouchon}^{-1}$. Cette valeur est assez importante pour conduire à des réactions d'oxydation néfastes durant le vieillissement du vin en bouteille.

Afin d'aller plus loin dans la caractérisation des propriétés de sorption du liège, il faudrait étudier le rôle de chacun de ses principaux constituants (subérine, lignine, cellulose et extractibles). Les résultats obtenus lors de l'adsorption d'éthanol sur le liège et le bois de

chêne tendraient à montrer une implication de la cellulose dans le mécanisme d'adsorption qu'il serait aussi intéressant de vérifier.

Les approches méthodologiques mises en place pour étudier la diffusion de l'oxygène dans le liège doivent être étendues à d'autres petites molécules du vin comme l'eau, l'éthanol, le dioxyde de soufre, et aussi le CO₂ (dans le cadre de vins effervescents). Quelques expériences préliminaires récemment menées et qui ne sont pas présentées dans ce mémoire, semblent montrer que la diffusion du SO₂ au travers du liège est similaire à celle de l'oxygène. Nous pouvons penser raisonnablement dans ce cas que le transfert du SO₂ au travers de l'obturateur de liège pourrait jouer un rôle important dans la disparition précipitée de cet antioxydant durant le vieillissement du vin en bouteille.

Comme nous l'avons également montré, l'eau peut modifier les propriétés d'adsorption du liège vis-à-vis d'autres molécules. L'eau peut donc changer la structure du matériau soit par des phénomènes de sorption, soit par des phénomènes de solubilisation. Ce changement de structure pourrait ainsi modifier les propriétés mécaniques du liège entraînant alors des modifications du transfert des molécules du vin et des forces d'adhésion au verre au niveau de l'interface verre-liège. Les études réalisées à l'échelle macroscopique doivent donc être complétées par l'étude de l'impact de l'eau et de l'éthanol adsorbée par le liège brut sur le transfert des autres petites molécules du vin comme l'O₂, le SO₂ et le CO₂ en portant une attention particulière sur les phénomènes de gonflement du liège.

Cela amène donc à une perspective d'étude du transfert de molécules au travers du liège et à l'interface verre-liège dans les conditions d'un liège « neuf » et d'un liège « vieilli ». Des travaux préliminaires sur l'effet du lavage aux peroxydes et du traitement de surface à la paraffine du liège, montrent peu d'effet sur les propriétés d'adsorption mais cette étude pourrait être approfondie notamment pour ce qui concerne l'influence de ces traitements sur les propriétés cinétique du matériau.

Index des Figures

Première Partie. Synthèse bibliographique

Figure I.1 : Schéma général de l'oxydation des composés phénoliques, impliquant la réduction de l'oxygène et l'oxydation de l'éthanol (Karbowski *et al.*, 2010).

La première série de réactions est basée sur l'hypothèse d'un rôle direct du couple redox fer, tandis que la seconde se fonde sur l'hypothèse d'un mécanisme en deux étapes avec tout d'abord la formation d'une espèce réactive d'oxygène, catalysée par le fer, et dans un second temps l'oxydation des phénols. 7

Figure I.2 : Réductions successives de l'oxygène triplet en espèces réactives de l'oxygène dont le radical hydroxyle par les réactions de Fenton et Haber-Weiss (Karbowski *et al.*, 2010). 8

Figure I.3 : Diagramme de prédominance simplifié du dioxyde de soufre dans l'eau. 9

Figure I.4 : Les différents types d'obturbateurs. 1) liège naturel, 2) synthétique co-extrudés, 3) synthétique injectés, 4) synthétique extrudé et injecté. www.amorimfrance.com, www.nomacorc.com, www.corktek.fr, www.vinova.be. 11

Figure I.5 : Les différents types d'obturbateurs. 1) le bouchon technique, 2) la capsule à vis, 3) la couronne. www.amorimfrance.com, www.vignevin-sudouest.com, www.embouteille.com 12

Figure I.6 : Etapes de la fabrication des bouchons de liège, d'après la photothèque d'Amorim et APCOR 15

Figure I.7 : Croissance secondaire de la plante. 17

Figure I.8 : Les différentes sections de l'arbre : axiale, radiale et tangentielle, d'après Gibson *et al.*, 1981. 18

Figure I.9 : Ondulation d'une cellule et ses dimensions (Gibson *et al.*, 1981). 19

Figure I.10 : Lenticelles. 1) planche section axiale, 2) Planche section radiale, 3) Bouchon section axiale, 4) Bouchon section radiale. 19

Figure I.11 : Représentation schématique des cellules du liège avec l'agencement de ses constituants chimiques. a) section radiale, b) sections axiale ou tangentielle. 21

Figure I.12 : Structure proposée pour la subérine du liège (Silva *et al.*, 2005). 22

Figure I.13 : Structure de la lignine du liège d'après Gil. (Silva *et al.*, 2005) 23

Figure I.14 : Représentation schématique du lien entre la chaîne aliphatique de la subérine et la matrice lignocellulosique, d'après Gil *et al.*, 1997. 24

Figure I.15 : Modèle, proposé par Kolattukudy en 1980, de la liaison entre le domaine aromatique de la subérine et la matrice ligno-cellulosique, d'après Silva *et al.*, 2005. 25

Figure I.16 : Mécanisme de transfert dans les matériaux solides et denses. 28

Figure I.17 : Classification IUPAC des isothermes d'adsorption. 31

Figure I.18. Représentation schématique du mécanisme de transport d'un gaz dans un canal cylindrique débouchant d'une membrane d'épaisseur e .	40
Figure I.19. Effet du diamètre du pore sur le coefficient de diffusion (van Bakkum <i>et al.</i> , 2001).	41
Figure I.20. Représentation schématique du mécanisme de transport d'un gaz dans un capillaire, d'une membrane d'épaisseur e .	42
Figure I.21 : Représentation schématique de la diffusion d'un gaz dans une seule direction au travers d'une membrane semi-infinie et d'épaisseur e soumis à un gradient de pression.	43

Deuxième Partie. Matériel et Méthodes

Figure II.1 : Planchette de liège réalisée à partir des plaques de liège brut.	49
Figure II.2 : Poudre de liège de diamètre inférieur ou égal à 500 μm .	49
Figure II.3 : Disques de liège d'épaisseur 3 mm et de diamètre 22 mm.	49
Figure II.4 : Schéma de l'appareillage manométrique d'adsorption d'azote.	53
Figure II.5 : Représentation schématique d'une balance McBain.	55
Figure II.6 : Représentation schématique de la calorimétrie différentielle couplée à la manométrie et à la chromatographie en phase gazeuse.	56

Troisième Partie. Résultats et discussion

Chapitre 1.

Figure III.1.1 : Spectre infrarouge en transmittance du liège brut.	63
Figure III.1.2 : Spectre infrarouge en réflexion totale atténuée, du liège brut.	64
Figure III.1.3 : Structure cellulaire du liège dans les trois plans (axial, radial et tangentiel) observée par microscopie électronique à balayage.	65
Figure III.1.4 : Observation microscopique des lenticelles dans les trois plans du liège (axial, radial et tangentiel).	66
Figure III.1.5 : Structure cellulaire de la poudre de liège observée par microscopie électronique à balayage.	67
Figure III.1.6 : Thermodésorption du liège sous flux d'azote à 150 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. a) Premier protocole de chauffe allant de l'ambient à 473 K et de 473 à 523 K. b) Deuxième protocole de chauffe allant de l'ambient à 573 K, de 573 à 623 K et de 623 à 673 K.	68

Chapitre 2.

Figure III.2.1: Adsorption-desorption isotherms of water vapor on dry cork plate (circles) and dry cork powder (squares) at 298 K. Open symbols: adsorption; closed symbols: desorption.	77
Figure III.2.2: Modeling of adsorption isotherm of water vapor on dry cork at 283 K. ($\circ$) experiment; (- - -) BET model; (—) GAB model.	80

Figure III.2.3: Scanning electronic microscopy pictures of a) lenticels in axial (A), radial (R) and tangential (T) sections of cork, b) the inside of lenticels, c) cork cell in axial section and d) cork cell in radial section. 81

Figure III.2.4: Adsorption-desorption isotherms of water vapor on lenticels (circles), dry cork powder without lenticels (squares) and dry cork powder with lenticels (triangles) at 298 K. Open symbols: adsorption; closed symbols: desorption. 82

Figure III.2.5: Adsorption enthalpy (absolute value) of water vapor on cork powder measured by calorimetry at 298 K versus loading. ΔH_{liq} is the liquefaction enthalpy of water. 83

Figure III.2.6: Molar entropy of water adsorbed on cork powder at 298 K as a function of loading. (a) standard molar entropy of gas $S_m^{g^o} = 188.84 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, (b) standard molar entropy of liquid $S_m^{l^o} = 69.95 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ and (c) standard molar entropy of solid $S_m^{s^o} = 41.50 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$. 85

Figure III.2.7: ^1H - ^{13}C CPMAS spectrum of partially hydrated cork in orange (pre-equilibrated at water relative pressure of 0.11) and of completely hydrated cork (pre-equilibrated at water relative pressure 0.98) in blue. Spectra were obtained with a contact time of 1 ms and 1200 scans ($p/p_s = 0.98$) and 3700 scans ($p/p_s = 0.11$). 86

Figure III.2.8: Scanning electronic microscopy observations of the different planes of cork (A, axial; R, radial; T, tangential) and 3 dimensional scheme of cork samples used for thermogravimetry. 94

Figure III.2.9: Adsorption-desorption isotherms of gaseous SO_2 by dry cork plate at 298 K. 95

Figure III.2.10: Adsorption-desorption isotherms of gaseous SO_2 by dry cork powder at 298 K. 97

Figure III.2.11: Adsorption heats of gaseous SO_2 by dry cork powder at 298 K as a function of the loading and for two consecutive adsorptions. Also indicated is the enthalpy of liquefaction for SO_2 . 97

Figure III.2.12: Entropy of adsorption of gaseous SO_2 by dry cork powder at 298 K as a function of the loading and for two consecutive adsorptions. 99

Figure III.2.13: Adsorption isotherms of gaseous SO_2 by dry cork plate (activated under vacuum) or partially hydrated cork plate (water content 5 wt%) at 298 K. 101

Figure III.2.14: Adsorption heats of gaseous SO_2 by partially hydrated cork powder (water content 5 wt%) at 298 K as a function of the loading. Also indicated is the enthalpy of liquefaction of SO_2 . 102

Figure III.2.15: Adsorption-desorption isotherms of gaseous ethanol cork plate at 298 K. Open symbols: adsorption; closed symbols: desorption. ($\circ$): 1st adsorption. (Δ): 2nd adsorption. ($\square$): 3th adsorption. 107

Figure III.2.16: Adsorption-desorption isotherms of gaseous ethanol on cork powder with extractives at 298 K. Open symbols: adsorption; closed symbols: desorption. ($\circ$): 1st adsorption. (Δ): 2nd adsorption. ($\square$): 3rd adsorption. 109

Figure III.2.17: Adsorption enthalpy (absolute value) of gaseous ethanol on cork powder with extractives measured by calorimetry at 298 K versus loading. ΔH_{liq} is the liquefaction enthalpy of ethanol. 110

Figure III.2.18: Adsorption isotherm obtained by manometry, at 298 K, of ethanol on cork with and without extractives. 112

Figure III.2.19: Adsorption enthalpy (absolute value) of gaseous ethanol on cork powder: $\circ$: with extractives, $\square$: without extractives measured by calorimetry at 298 K versus loading. ΔH_{liq} is the liquefaction enthalpy of ethanol. 112

Figure III.2.20: Adsorption isotherms of sulphur dioxide, at 298 K. $\square$: on dry cork; $\circ$ on cork having previously adsorbed 0.50 mmol.g^{-1} of gaseous ethanol as submitted to a pressure of 12 hPa. 114

Figure III.2.21: Adsorption heats of gaseous SO_2 by cork powder with ethanol content of 0.5 mmol.g^{-1} and by dry cork for two consecutive adsorption, at 298 K, as a function of the loading. Also indicated is the enthalpy of liquefaction of SO_2 . $\circ$: first adsorption on dry cork. $\square$: second adsorption on dry cork. Δ : adsorption on cork containing ethanol. 115

Chapitre 3.

Figure III.3.1: Adsorption isotherm of water vapor on dry cork powder at 298 K. Circles: 1st adsorption; squares: second adsorption. 121

Figure III.3.2: Adsorption isotherm of sulfur dioxide (SO_2) on dry cork powder at 298 K. Circles: first adsorption; squares: second adsorption. 121

Figure III.3.3: Adsorption enthalpy (absolute value) of water vapor on cork powder (measured by calorimetry) at 298 K as a function of the loading. ΔH_{liq} is the liquefaction enthalpy of water. 123

Figure III.3.4: Adsorption enthalpy of gaseous SO_2 on dry cork powder at 298 K as a function of the loading. Circles: first adsorption; squares: second adsorption. ΔH_{liq} is the liquefaction enthalpy of SO_2 . 124

Figure III.3.5: Total and partial adsorption isotherms of water and sulfur dioxide for the binary mixture composed of 0.33 water and 0.67 sulfur dioxide. 124

Figure III.3.6: Dependence of the total loading on the adsorption selectivity of SO_2 with respect to H_2O at 298 K. Initial molar composition of the mixture: $0.67 \text{ SO}_2 + 0.33 \text{ H}_2\text{O}$. 125

Figure. III.3.7: Coadsorption enthalpy (absolute value) of water vapor and gaseous SO_2 on cork powder measured by calorimetry at 298 K versus loading. Initial composition of the mixture: $0.67 \text{ SO}_2 + 0.33 \text{ H}_2\text{O}$. a: liquefaction enthalpy of water = 44 kJ.mol^{-1} , b: liquefaction enthalpy of SO_2 = 22.9 kJ.mol^{-1} . 126

Chapitre 4.

Figure III.4.1: Home-made manometric device used for the measurement of cork diffusion coefficient. 131

Figure III.4.2: Kinetics of oxygen transfer through a 3 mm cork disc at 298 K evaluated by the oxygen concentration decrease in compartment 1 (cf Figure III.4.1). 134

- Figure III.4.3: Comprehensive representation of the system used to measure and model oxygen transfer through cork by using Fick's law applied to transient and steady state. 136
- Figure III.4.4: Adsorption isotherm of oxygen on cork at 298 K. 140
- Figure III.4.5: Kinetics of oxygen transfer through a 3 mm cork membrane at 298 K evaluated by the oxygen concentration decrease in compartment 1 (cf Figure III.4.1). Comparison between the experimental results and the numerical model ($D = 1.4 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; $C_o = 0$). 141
- Figure III.4.6: Concentration profile of oxygen in a 3 mm cork membrane calculated with a diffusion coefficient of $1.4 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ($C_o = 0$). 141
- Figure III.4.7: Diffusion of oxygen through a 3 mm cork cylinder at 298 K. Linear representation of the analytical model [$\circ$: experimental data; $-$: linear fit with Equation 10]. The diffusion coefficient is equal to $1.4 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. 142
- Figure III.4.8: Distribution of oxygen diffusion coefficients in 3 mm cork membranes at 298 K. 143
- Figure III.4.9: a) Statistical probability density of the effective coefficient diffusion (a) and of the permeability (b) for full stoppers. 145

Index des Tableaux

Première Partie. Synthèse bibliographique

Tableau I.1 : Les principaux constituants du vin, d'après (Ribéreau-Gayon <i>et al.</i> , 2004)	5
Tableau I.2 : Vitesse de transfert de l'oxygène, exprimée en mg d'oxygène ayant transféré au travers d'un bouchon par an, pour différents types de bouchage utilisés en œnologie, incluant le liège naturel, les bouchons techniques, les bouchons synthétiques, les capsules à vis et les couronnes d'après (Karbowski <i>et al.</i> , 2010).	12
Tableau I.3 : pourcentage massique des différents constituants de la cellule du liège vierge et du liège « amadia » (deuxième reproduction).	21
Tableau I.4 : vitesse de transfert de l'oxygène et perméabilité à l'oxygène des bouchons de liège naturel.	46

Deuxième Partie. Matériel et Méthodes

Tableau II.1 : Liste des produits chimiques utilisés avec leur fournisseur et leur pureté.	49
Tableau II.2 : Principales caractéristiques physico-chimiques de l'azote, de l'eau, de l'éthanol, du dioxyde de soufre, de l'oxygène et de l'hexane.	50

Troisième Partie. Résultats et discussion

Chapitre 1.

Tableau III.1.1 : Proportions massiques des principales espèces chimiques présentes dans le liège.	63
--	----

Chapitre 2.

Table III.2.1: Temperature of adsorption, water vapor pressure and relative pressure ranges investigated by thermogravimetry for cork plate and cork powder.	75
Table III.2.2: BET and GAB parameters and adsorption enthalpies for adsorption of water vapor on cork powder at different temperatures.	79

Chapitre 3.

Table III.3.1: Henry constants, adsorption capacities and adsorption enthalpies of SO ₂ and H ₂ O on cork at 298 K.	122
---	-----

Chapitre 4.

Table III.4.1: Diffusion coefficient, permeability and OTR values estimated for a non compressed 48 mm raw cork stopper and calculated from a mean effective diffusion coefficient of $1.6 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ and a standard deviation of 0.9.	146
--	-----

Références

- Abdulla, G., Belghit, A., Allaf, K. (2009). Impact of instant controlled pressure drop treatment on moisture adsorption isotherm of cork granules. *Drying Technology*, 27: 237-247.
- Adoua, R., Mietton-Peuchot, M., Milisic, V. (2010). Modelling of oxygen transfer in wines. *Chemical Engineering Science*, 65: 5455-5463.
- Adrados, J. R. G., Haro, R. M. C. (1994). Variacion de la humedad de equilibrio del corcho en plancha con la humedad relativa. Modelos de regression no lineal para las isotermas de adsorcion. *Investigación agraria. Sistemas y recursos forestales*, 3: 199-209.
- Anderson, R. B. (1946). Modifications of the Brunauer, Emmett and Teller equation1. *Journal of The American Chemical Society*, 68: 686-691.
- Anjos, O., Pereira, H., Rosa, M. E. (2008). Effect of quality, porosity and density on the compression properties of cork. *European Journal of Wood and Wood Products*, 66: 295-301.
- Anjos, O., Pereira, H., Rosa, M. (2009). Tensile properties of cork in the tangential direction: Variation with quality, porosity, density and radial position in the cork plank. *Materials and design*, 31: 2085-2090.
- APCOR. (2007). La production subéricole. <http://www.apcor.pt/artigo.php?art=484>
- Arévalo, R., Hernandez, R. E. (2001). Influence of moisture sorption on swelling of mahogany (swietenia macrophylla king) wood. *Holzforschung*, 55: 590-594.
- Arunov, S. A., Kel'tsev, N. V., Smola, V. I., Torocheshnikov, N. S. (1977). The mechanism of the adsorption of sulphur dioxide on carbonaceous adsorbents. *Russian Chemical Reviews*, 46: 32-49.
- Asensio, A. (1987a). Structural studies of a hemicellulose b fraction from the cork of Quercus suber. *Carbohydrate Research*, 165: 134-138.
- Asensio, A., Seoane, E. (1987b). Polysaccharides from the cork of quercus suber, I. Holocellulose and cellulose. *Journal of Natural Products*, 50: 811-814.
- Asensio, A. (1988). Polysaccharides from the cork of quercus suber, II. Hemicellulose. *Journal of Natural Products*, 51: 488-491.
- Assor, C., Placet, V., Chabbert, B., Habrant, A., Lapierre, C., Pollet, B., Perré, P. (2009). Concomitant changes in viscoelastic properties and amorphous polymers during the hydrothermal treatment of hardwood and softwood. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57: 6830-6837.
- ASTM-Standard-F1927 Standard test method for determination of oxygen gas transmission rate, permeability and permeance at controlled relative humidity through barrier

- materials using a coulometric detector. *ASTM Internationals*, West Conshohocken, PA, www.astm.org.
- Badel, E., Perré, P. (2007). The shrinkage of oak predicted from its anatomical pattern: validation of a cognitive model. *Trees - Structure and Function*, 21: 111-120.
- Bagreev, A., Bashkova, S., Bandosz, T. J. (2002). Adsorption of SO₂ on activated carbons: The effect of nitrogen functionality and pore sizes. *Langmuir*, 18: 1257-1264.
- Barberis, A., Dettori, S., Filigheddu, M. R. (2003). Management problems in Mediterranean cork oak forests: post-fire recovery. *Journal of Arid Environments*, 54: 565-569.
- Barioz, C. (2007). Perméabilité à l'oxygène du bouchage à vis œnologique. *Revue des Oenologues*, 122: 33-34.
- Barkas, W. W. (1937). Wood-water relationships, part III. Molecular sorption of water by sitka spruce wood. *Proceedings of the Physical Society*, 49: 237-242.
- Barker, D. A., Capone, D. L., Pollnitz, A. P., McLean, H. J., Francis, I. L., Oakey, H., Sefton, M. A. (2001). Absorption of 2,4,6-trichloroanisole by wine corks via the vapour phase in an enclosed environment. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 7: 40-46.
- Barrer, R. M. (1978). Zeolites and clay minerals as sorbent and molecular sieves. 1^{ère} Ed., Academic Press, London. 366 p.
- Barrera Garcia, V. D. (2007). Sorption de composés phénoliques du vin par le bois de chêne : approches macroscopique et moléculaire. *Université de Bourgogne*, Dijon: 191.
- Beebe, R. A., Dell, R. M. (1955). Heats of adsorption of polar molecules on carbon surfaces. I. Sulfur dioxide. *The Journal of Physical Chemistry*, 59: 746-754.
- Bellat, J.-P., Simonot-Grange, M.-H. (1995). Adsorption of gaseous p-xylene and m-xylene on NaY, KY, and BaY zeolites. Part 2: Modeling. Enthalpies and entropies of adsorption. *Zeolites*, 15: 219-227.
- Benkirane, H., Benslimane, R., Hachmi, M. H., Sesbou, A. (2001). Possibilité de contrôle automatique de la qualité du liège par vision artificielle. *Annals of Forest Science*, 58: 455-465.
- Benoit, F. (2007). Thèse de Doctorat. Adsorption de mercaptans légers sur des zéolithes. Relation propriétés-structure. Application à la désulfuration du gaz naturel. *Université de Bourgogne*, Dijon: 234 p.
- Bento, M. F., Pereira, H., Cunha, M. Á., Moutinho, A. M. C., Klaas Jan van den, B., Jaap, J. B. (1998). Thermally assisted transmethylation gas chromatography-mass spectrometry of suberin components in cork from *Quercus suber* L. *Phytochemical Analysis*, 9: 75-87.

- Bernards, M. A., Lewis, N. G. (1998). The macromolecular aromatic domain in suberized tissue: A changing paradigm. *Phytochemistry*, 47: 915-933.
- Bernards, M. A. (2002). Demystifying suberin. *Canadian Journal of Botany*, 80: 227-240.
- Boddenberg, B., Rakhmatkariev, G. U., Greth, R. (1997). Statistical thermodynamics of methanol and ethanol adsorption in zeolite NaZSM5. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101: 1634-1640.
- Bolton, B. A., Kint, S., Bailey, G. F., Scherer, J. R. (1986). Ethanol sorption and partial molar volume in cellulose acetate films. *The Journal of Physical Chemistry*, 90: 1207-1211.
- Borges, J., Oliveira, A. C., Costa, M. A. (1997). A quantitative approach to cork oak forest management. *Forest Ecology and Management*, 97: 223-229.
- Boulton, R. B., Singleton, V. L., Bisson, L. F., Kunkel, R. E. (1996). The role of sulfur dioxide in wine. In: Principles and Practices of Winemaking. Hall, C., Eds., USA. 448-473.
- Brajcovich, M., Tibbits, N., Peron, G., Lund, C. M., Dykes, S. I., Kilmartin, P. A., Nicolau, L. (2005). Effect of screwcap and cork closures on SO₂ levels and aromas in a sauvignon blanc wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53: 10006-10011.
- Breck, D. B. (1974). Adsorption by dehydrated zeolite crystals. In: Zeolite molecular sieves. 1^{ère} Ed., John Wiley & Sons, New York. 637 p.
- Brotto, L., Battistutta, F., Tat, L., Comuzzo, P., Zironi, R. (2010). Modified nondestructive colorimetric method to evaluate the variability of oxygen diffusion rate through wine bottle closures. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58: 3567-3572.
- Broyer, M. (2001). Thèse de Doctorat. Caractérisation des propriétés physico-chimiques de matériaux siliciques microporeux et mésoporeux par adsorption de molécules sondes. Cas des zéolithes zsm-5 et des phases nanostructurées de type MCM-41 purement siliciques ou contenant du cuivre. *Université de Bourgogne*, Dijon: 262 p.
- Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of The American Chemical Society*, 60: 309-319.
- Burroughs, L.F., Sparks, A. H. (1973). Sulphite-binding power of wines and ciders. II. Theoretical consideration and calculation of sulphite-binding equilibria. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 24: 199-206.
- Buser, H. R., Zanier, C., Tanner, H. (1982). Identification of 2,4,6-trichloroanisole as a potent compound causing cork taint in wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 30: 359-362.
- Caldas, M. M., Ferreira, J. M. L., Borges, M. A. (1985). About the chemical characterization of cork in the several stages of industrial processing. *Boletim do Instituto dos Produtos Florestais—Cortiça*, 560: 549-569.

- Carvalho, A. P., Cardoso, B., Pires, J., Brotas de Carvalho, M. (2003). Preparation of activated carbons from cork waste by chemical activation with KOH. *Carbon*, 41: 2873-2876.
- Carvalho, A. P., Gomes, M., Mestre, A. S., Pires, J., Brotas de Carvalho, M. (2004). Activated carbons from cork waste by chemical activation with K_2CO_3 : Application to adsorption of natural gas components. *Carbon*, 42: 672-674.
- Carvalho, A. P., Mestre, A. S., Pires, J., Pinto, M. L., Rosa, M. E. (2006). Granular activated carbons from powdered samples using clays as binders for the adsorption of organic vapours. *Microporous and Mesoporous Materials*, 93: 226-231.
- Carvalho, J. S. (1968). A química da cortiça. *Boletim da Junta Nacional da Cortiça*, 357: 3-11.
- Castilho Pereira Santos Gomes, C. M., Fernandes, A. C., Vieira Saramago de Almeida, B. de J. (1993). The surface tension of cork from contact angle measurements. *Journal of Colloid and Interface Science*, 156: 195-201.
- Chatonnet, P., Labadie, D. (2003). Caractéristiques physiques et comportement vis-à-vis de l'oxydation du vin de différents types de bouchons chevilles. *Revue des Oenologues*, 106: 13-20.
- Chatonnet, P., Labadie, D., Langevin, B., Escobessa, J. (2005). Eléments de contrôle de la qualité des bouchons synthétiques pour le bouchage des vins. *Revue des Oenologues*, 117: 31-36.
- Chemical Rubber Company. (1991-1992). Crc handbook of chemistry and physics. 57^{ème} Ed., CRC Press, Cleveland.
- Christensen, G. N., Kelsey, K. E. (1959). The sorption of water vapour by the constituents of wood III. The swelling of lignin. *Australian Journal of Applied Science*, 30: 284-293.
- Christensen, G. N. (1967). Sorption and swelling within wood cell walls. *Nature*, 213: 782-784.
- Chubar, N., Carvalho, J. R., Correia, M. J. N. (2003). Cork biomass as biosorbent for Cu(II), Zn(II) and Ni(II). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 230: 57-65.
- Chubar, N., Carvalho, J. R., Correia, M. J. N. (2004). Heavy metals biosorption on cork biomass: Effect of the pre-treatment. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 238: 51-58.
- Conde, E., Cadahía, E., García-Vallejo, M. C., Fernandez de Simon, B., Gonzalez Adrados, J. R. (1997). Low molecular weight polyphenols in cork of *Quercus suber*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45: 2695-2700.

- Conde, E., Cadahía, E., García-Vallejo, M. C., Fernandez de Simon, B. (1998). Polyphenolic composition of *Quercus suber* cork from different spanish provenances. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46: 3166-3171.
- Conde, E., García-Vallejo, M. C., Cadahía, E. (1999). Waxes composition of reproduction cork from *Quercus suber* and its variability throughout the industrial processing. *Wood Science and Technology*, 33: 229-244.
- Cordeiro, N., Neto, C. P., Gandini, A., Belgacem, M. N. (1995). Characterization of the cork surface by inverse gas chromatography. *Journal of Colloid and Interface Science*, 174: 246-249.
- Cordeiro, N., Aurenty, P., Belgacem, M. N., Gandini, A., Neto, C. P. (1997). Surface properties of suberin. *Journal of Colloid and Interface Science*, 187: 498-508.
- Cordeiro, N., Belgacem, M. N., Silvestre, A. J. D., Pascoal Neto, C., Gandini, A. (1998a). Cork suberin as a new source of chemicals. 1. Isolation and chemical characterization of its composition. *International Journal of Biological Macromolecules*, 22: 71-80.
- Cordeiro, N., Belgacem, N. M., Gandini, A., Neto, C. P. (1998b). Cork suberin as a new source of chemicals. 2. Crystallinity, thermal and rheological properties. *Bioresource Technology*, 63: 153-158.
- Cordeiro, N., Blayo, A., Belgacem, N. M., Gandini, A., Pascoal Neto, C., LeNest, J. F. (2000). Cork suberin as an additive in offset lithographic printing inks. *Industrial Crops and Products*, 11: 63-71.
- Cordeiro, N., Neto, C. P., Rocha, J., Belgacem, M. N., Gandini, A. (2002). The organosolv fractionation of cork components. *Holzforschung*, 56: 135-142.
- Corticeira Amorim. (2006). Cap sur le développement durable. *Rapport de developpement durable*, www.corticeiraamorim.com.
- Cottier, V., Pilverdier, E., Simonot-Grange, M.-H., Bellat, J.-P. (1999). Derivative enthalpies of adsorption of p-xylene and m-xylene onto NaY and BaY zeolites at 150°C - contribution to the prediction of adsorption selectivity. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 58: 121-128.
- Crank, J. (1975). The mathematics of diffusion. 1^{ère} Ed., Clarendon Press, Oxford.
- Cumbre, F., Lopes, F., Pereira, H. (2000). The effect of water boiling on annual ring width and porosity of cork. *Wood and Fiber Science*, 32: 125-133.
- Danilewicz, J. C. (2003). Review of reaction mechanisms of oxygen and proposed intermediate reduction products in wine: Central role of iron and copper. *American Journal of Enology and Viticulture*, 54: 73-85.
- da Ponte-e-Sousa, J. C. A. de C. C., Neto-Vaz, A. (2009). Cork and metals: A review. *Wood Science and Technology*,

- Dean, B. B., Kolattukudy, P. E., Davis, R. W. (1977). Chemical composition and ultrastructure of suberin from hollow heart tissue of potato tubers (*Solanum tuberosum*). *Plant Physiology*, 59: 1008-1010.
- DeBarr, J. A., Lizzio, A. A., Daley, M. A. (1997). Adsorption of SO₂ on bituminous coal char and activated carbon fiber. *Energy Fuels*, 11: 267-271.
- Devatine, A., Chiciuc, I., Poupot, C., Mietton-Peuchot, M. (2007). Micro-oxygenation of wine in presence of dissolved carbon dioxide. *Chemical Engineering Science*, 62: 4579-4588.
- Devatine, A., Mietton-Peuchot, M. (2009). A mathematical approach for oxygenation using micro bubbles: Application to the micro-oxygenation of wine. *Chemical Engineering Science*, 64 : 1009-1017
- Domingues, V., Alves, A., Cabral, M., Delerue-Matos, C. (2005). Sorption behaviour of bifenthrin on cork. *Journal of Chromatography A*, 1069: 127-132.
- du Toit, W. J., Marais, J., du Toit, M. (2006). Oxygen in must and wine: A review. *South African Journal of Enology and Viticulture, Ecosystems & Environment*, 27: 76-94.
- Dury-Brun, C., Chalier, P., Desobry, S., Voilley, A. (2007). Multiple mass transfers of small volatile molecules through flexible food packaging. *Food Reviews International*, 23: 199-255.
- Edreva, A. (2005). Generation and scavenging of reactive oxygen species in chloroplasts: A submolecular approach. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 106: 119-133.
- Esau, K. (1966). Periderm. In: *Anatomy of seeds plants*. Sons, J. W. a., 1ère Ed., 142-155.
- Escudero, A., Asensio, E., Cacho, J., Ferreira, V. (2002). Sensory and chemical changes of young white wines stored under oxygen. An assessment of the role played by aldehydes and some other important odorants. *Food chemistry*, 325-331.
- Evtiouguina, M., Margarida Barros, A., Cruz-Pinto, J. J., Pascoal Neto, C., Belgacem, N., Pavier, C., Gandini, A. (2000). The oxypropylation of cork residues: Preliminary results. *Bioresource Technology*, 73: 187-189.
- Evtiouguina, M., Gandini, A., Neto, C. P., M. Belgacem, N. (2001). Urethanes and polyurethanes based on oxypropylated cork: 1. Appraisal and reactivity of products. *Polymer International*, 50: 1150-1155.
- Evtiouguina, M., Barros-Timmons, A., Cruz-Pinto, J. J., Neto, C. P., Belgacem, M. N., Gandini, A. (2002). Oxypropylation of cork and the use of the ensuing polyols in polyurethane formulations. *Biomacromolecules*, 3: 57-62.
- Ferguson, L. R., Harris, P. J. (1996). Studies on the role of specific dietary fibres in protection against colorectal cancer. *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, 350: 173-184.

- Fialho, C., Lopes, F., Pereira, H. (2001). The effect of cork removal on the radial growth and phenology of young cork oak trees. *Forest Ecology and Management*, 141: 251-258.
- Flanigen, E. M., Bennett, J. M., Grose, R. W., Cohen, J. P., Patton, R. L., Kirchner, R. M., Smith, J. V. (1978). Silicalite, a new hydrophobic crystalline silica molecular sieve. *Nature*, 271: 512-516.
- Fluid properties. (2005). In: Crc handbook of chemistry and physics. pp. p110 (Section 116). Lide, D. R., Eds., CRC Press, Boca Raton. p110 (Section 116).
- Fowler, R. H., Guggenheim, E. A. (1939). Statistical thermodynamics: A version of statical mechanics for students of physics and chemistry. 1^{ère} Ed., Cambridge University Press, London, 351-366.
- Furmaniak, S., Terzyk, A. P., Szymanski, G. S., Gauden, P. A., Motak, M., Kowalczyk, P., Rychlicki, G. (2006). Thermodynamics of the CMMS approach and carbon surface chemistry in SO₂ adsorption. *Langmuir*, 22: 6887-6892.
- Gandini, A., Pascoal Neto, C., Silvestre, A. J. D. (2006). Suberin: A promising renewable resource for novel macromolecular materials. *Progress in Polymer Science*, 31: 878-892.
- Garcia-Martinez, J., Cazorla-Amoros, D., Linares-Solano, A. (2002). SO₂-Faujasite interaction: A study by in situ FTIR and thermogravimetry. *Langmuir*, 18: 9778-9782.
- Gibson, L. J., Easterling, K. E., Ashby, M. F. (1981). The structure and mechanics of cork. *Proceeding of the Royal Society of London A*, 377: 99-117.
- Gil, A. M., Lopes, M., Rocha, J., Pascoal Neto, C. (1997). A ¹³C solid state nuclear magnetic resonance spectroscopic study of cork cell wall structure: The effect of suberin removal. *International Journal of Biological Macromolecules*, 20: 293-305.
- Gil, A. M., Lopes, M. H., Pascoal Neto, C., Callaghan, P. T. (2000). An NMR microscopy study of water absorption in cork. *Journal of Materials Science*, 35: 1891-1900.
- Gil, L. (1997). Cork powder waste: An overview. *Biomass and Bioenergy*, 13: 59-61.
- Gil, L. (1998a). Cortiça: Produção, tecnologia e aplicação. INETI, Lisboa.
- Gil, L., Cortiço, P. (1998b). Cork hygroscopic equilibrium moisture content. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 56: 355-358.
- Gil, L., Moiteiro, C. (2002). Cork. Dans : *Ullmann encyclopedia of industrial chemistry*, Weinheim, Wiley-VCH, 9: 503-522
- Godden, P., Leigh, F., Field, J., Gishen, M., Coulter, A., Valente, P., Hoj, P., Robinson, E. (2001). Wine bottle closures: Physical characteristics and effect on composition and sensory properties of a Semillon wine 1. Performance up to 20 months post-bottling. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 64: 64-105.

- Godden, P., Lattey, K., Francis, L., Gishen, M., Cowey, G., Holdstock, M., Robinson, E., Waters, E., Skouroumounis, G., Sefton, M. A., Capone, D., Kwiatkowski, M., Field, J., Coulter, A., D'Costa, N., Bramley, B. (2005). Towards offering wine to the consumer in optimal condition - the wine, the closures and other packaging variables: A review of AWRI research examining the changes that occur in wine after bottling. *The Australian and New Zealand Wine Industry Journal*, 20: 20-30.
- Godinho, M. H., Martins, A. F., Belgacem, M. N., Gil, L., Cordeiro, N. (2001). Properties and processing of cork powder filled cellulose derivatives composites. *Macromolecular Symposium*, 169: 223-228.
- Gomes, C.M.C.P.S., Fernandes, A.C., de Almeida, B.D.J.V.S. (1993). The surface tension of cork from contact angle measurements. *Journal of Colloid and Interface Science*, 156 : 195-201.
- Gonçalves da Silva, A. M., Soares, V. A. M., Calado, J. C., Brotas de Carvalho, M. (1991). Adsorption of pure vapours of ethanol and n-heptane and their liquid mixtures on activated carbon. *Journal of the Chemical Society. Faraday transactions*, 87: 3799-3804.
- Gonzalez-Adrados, J. R., Lopes, F., Pereira, H. (2000). Quality grading of cork planks with classification models based on defect characterisation. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 58: 39-45.
- Graça, J., Pereira, H. (1997). Cork suberin: A glyceryl based polyester. *Holzforschung*, 51: 225-234.
- Graça, J., Pereira, H. (2000a). Diglycerol alkenedioates in suberin: Building units of a poly(acylglycerol) polyester. *Biomacromolecules*, 1: 519-522.
- Graça, J., Pereira, H. (2000b). Methanolysis of bark suberins: Analysis of glycerol and acid monomers. *Phytochemical Analysis*, 11: 45-51.
- Graça, J., Santos, S. (2006a). Linear aliphatic dimeric esters from cork suberin. *Biomacromolecules*, 7: 2003-2010.
- Graça, J., Santos, S. (2006b). Glycerol-derived ester oligomers from cork suberin. *Chemistry and Physics of Lipids*, 144: 96-107.
- Gregg, S. J., Sing, K. S. W. (1982). Adsorption, surface area and porosity, 2^{ème} Ed. Academic Press, London. 297 p.
- Groh, B., Hübner, C., Lenzian, K. (2002). Water and oxygen permeance of phellems isolated from trees: The role of waxes and lenticels. *Planta*, 215: 794-801.
- Guggenheim, E.A., (1966). Localized monolayer and multilayer adsorption of gases. Dans : *Applications of statistical mechanics*, 1^{ère} Ed., Clarendon Press, Oxford, 187-206.

- Hanzlik, J., Jehlicka, J., Sebek, O., Weishauptova, Z. and Machovic, V. (2004). Multi-component adsorption of Ag(I), Cd(II) and Cu(II) by natural carbonaceous materials. *Water Research*, 38: 2178-2184.
- Harris, P. J., Triggs, C. M., Robertson, A. M., Watson, M. E., Ferguson, L. R. (1996). The adsorption of heterocyclic aromatic amines by model dietary fibres with contrasting compositions. *Chemico-Biological Interactions*, 100: 13-25.
- Hartley, I. D., Kamke, F. A., Peemoeller, H. (1992). Cluster theory for water sorption in wood. *Wood Science and Technology*, 26: 83-99.
- Hirschfelder, J. O., Curtiss, C. F., Bird, R. B. (1964). Appendix. In: Molecular theory of gases and liquids. Sons, J. W., Eds., New York. 1111-1112.
- Hollenbeck, G. R., Peck, G. E., Kildsig, D. O. (1978). Application of immersional calorimetry to investigation of solid-liquid interactions: Microcrystalline cellulose-water system. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 67: 1599-1606.
- Holloway, P. J. (1972). The composition of suberin from the corks of *Quercus suber* L. and *Betula pendula* roth. *Chemistry and Physics of Lipids*, 9: 158-170.
- Karbowiak, T., Gougeon, R. D., Alinc, J.-B., Brachais, L., Debeaufort, F., Voilley, A., Chassagne, D. (2010). Wine oxidation and the role of cork. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 49: 1-33.
- Karbowiak, T., Mansfield, A.K., Barrera-Garcia, V.D., Chassagne, D. (2010). Sorption and diffusion properties of volatiles phenols into cork. *Food Chemistry*, 122:1089-1094.
- Keenan, C. P., Gozukara, M. Y., Christie, G. B. Y., Heyes, D. N. (1999). Oxygen permeability of macrocrystalline paraffin wax and relevance to wax coatings on natural corks used as wine bottle closures. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 5: 66-70.
- Khan, A. U., Kasha, M. (1994). Singlet molecular oxygen in the Haber-Weiss reaction. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United State of America*, 91: 12365-12367.
- Kisamori, S., Mochida, I., Fujitsu, H. (1994). Roles of surface oxygen groups on poly(acrylonitrile)-based active carbon fibers in SO₂ adsorption. *Langmuir*, 10: 1241-1245.
- Klopffer, M. H., Flaconnèche, B. (2001). Transport properties of gases in polymers: Bibliographic review. *Oil & Gas Science and Technology*, 56: 223-244.
- Kolattukudy, P. E. (1980). Biopolyester membranes of plants: Cutin and suberin. *Science*, 208: 990-1000.
- Kopac, T. (1999). Non-isobaric adsorption analysis of SO₂ on molecular sieve 13X and activated carbon by dynamic technique. *Chemical Engineering and Processing*, 38: 45-53.

- Kotel'nikova, T., Kuznetsov, B. (2007). The isotherms of ethanol sorption on chitosan. *Russian Journal of Physical Chemistry A, Focus on Chemistry*, 81: 378-382.
- Kudzin, S. F., DeBaun, R. M., Nord, F. F. (1951). Investigations on lignin and lignification. VI. The comparative evaluation of native lignins. *Journal of The American Chemical Society*, 73: 4615-4618.
- Kurth, E. F. (1947). The chemical composition of barks. *Chemical Reviews*, 40: 33-49.
- Lança, M. C., Wirges, W., Neagu, E. R., Gerhard, R., Marat-Mendes, J. (2007). Influence of humidity on the electrical charging properties of cork agglomerates. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353: 4501-4505.
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum. *Journal of American Chemical society*, 40: 1361-1403.
- Lauer, E., Allman, M. (2000). Synthetic closure. *International search report*, 1-67.
- Lee, J., Koo, N., Min, D. B. (2004). Reactive oxygen species, aging, and antioxidative nutraceuticals. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 3: 21-33.
- Leigh, F. (2003). The AWRI closure trial: Sensory evaluation data 36 months after bottling. *The Australian and New Zealand Grapegrower & Winemaker*, 59-64.
- Lequin, S., Karbowiak, T., Brachais, L., Chassagne, D., Bellat, J. P. (2009). Adsorption equilibria of sulphur dioxide on cork. *American Journal of Enology and Viticulture*, 60: 138-144.
- Lequin, S., Chassagne, D., Karbowiak, T., Gougeon, R., Brachais, L., Bellat, J.-P. (2010). Adsorption equilibria of water vapor on cork. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58: 3438-3445.
- Létoquard, C., Rouquerol, F., Rouquerol, J. (1973). Les chaleurs d'adsorption : expression des chaleurs d'adsorption physique, en termes d'énergie interne, à partir des données expérimentales. *Journal de chimie physique*, 70: 559-573.
- LeVan, S.L. (1989). Thermal degradation. Concise Encyclopedia of Wood & Wood-Based Materials, 1^{ère} Ed; Schniewind, Arno P., Elmsford, 271-273.
- Lopes, M. H., Gil, A. M., Silvestre, A. J. D., Neto, C. P. (2000a). Composition of suberin extracted upon gradual alkaline methanolysis of *Quercus suber* L. Cork. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48: 383-391.
- Lopes, M. H., Neto, C. P., Barros, A. S., Rutledge, D., Delgadillo, I., Gil, A. M. (2000b). Quantitation of aliphatic suberin in *Quercus suber* L. Cork by FTIR spectroscopy and solid-state ¹³C-NMR spectroscopy. *Biopolymers*, 57: 344-351.
- Lopes, M. H., Sarychev, A., Pascoal Neto, C., Gil, A. M. (2000c). Spectral editing of ¹³C CP/MAS NMR spectra of complex systems: Application to the structural

- characterisation of cork cell walls. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 16: 109-121.
- Lopes, M. H., Barros, A. S., Pascoal Neto, C., Rutledge, D., Delgadillo, I., Gil, A. M. (2001). Variability of cork from Portuguese *Quercus suber* studied by solid-state ^{13}C -NMR and FTIR spectroscopies. *Biopolymers*, 62: 268-277.
- Lopes, P., Saucier, C., Glories, Y. (2005). Nondestructive colorimetric method to determine the oxygen diffusion rate through closures used in wine making. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 6967-6973.
- Lopes, P., Saucier, C., Teissedre, P.-L., Glories, Y. (2006). Impact of storage position on oxygen ingress through different closures into wine bottles. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54: 6741-6747.
- Lopes, P., Saucier, C., Teissedre, P.-L., Glories, Y. (2007). Main routes of oxygen ingress through different closures into wine bottles. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55: 5167-5170.
- Lopes, P., Silva, M. A., Pons, A., Takatoshi, T., Lavigne, V., Saucier, C., Darriet, P., Teissedre, P.-L., Dubourdieu, D. (2009). Impact of oxygen dissolved at bottling and transmitted through closures on the composition and sensory properties of a Sauvignon Blanc wine during bottle storage. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57: 10261-10270.
- Machado, R., Carvalho, J. R., Correia, M. J. N. (2002). Removal of trivalent chromium(III) from solution by biosorption in cork powder. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 77: 1340-1348.
- Malmquist, L., Söderström, O. (1996). Sorption equilibrium in relation to the spatial distribution of molecules - application to sorption of water by wood. *Holzforschung*, 50: 437-448.
- Mandla, A. T., Agnes, R. D., Williams, R. S. (1999). Correlation of water vapor adsorption behavior of wood with surface thermodynamic properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 73: 399-407.
- Marat-Mendes, J. N., Neagu, E. R. (2003). The study of electrical conductivity of cork. *Ferroelectrics*, 294: 123-131.
- Marcu, I.-C. and Sandulescu, I. (2004). Study of sulfur dioxide adsorption on Y zeolite. *Journal of the Serbian chemical Society*, 69: 563-569.
- Marques, A. V., Pereira, H., Meier, D., Faix, O. (1994). Quantitative analysis of cork (*Quercus suber* L.) and milled cork lignin by FTIR spectroscopy, analytical pyrolysis, and total hydrolysis. *Holzforschung*, 48: 43-50.
- Mas, A., Puig, J., Lladoa, N., Zamora, F. (2002). Sealing and storage position effects on wine evolution. *Journal of Food Science*, 67: 1374-1378.

- Massey, L.K. (2003). Permeability properties of plastics and elastomers. 2nd Ed., Plastics design Library, Norwich, 610 p.
- Maujean, A. (2001). La chimie du soufre dans les moûts et les vins. *Journal International des Sciences Vigne Vin*, 35: 171-194.
- McBain, J. W., Bakr, A. M. (1926). A new sorption balance. *Journal of American Chemical society*, 48: 690-695.
- Mellot, C., Simonot-Grange, M.-H., Pilverdier, E., Bellat, J.-P., Espinat, D. (1995). Adsorption of gaseous p- or m-xylene in BaX zeolite: Correlation between thermodynamic and crystallographic studies. *Langmuir*, 11: 1726-1730.
- Moire, L., Schmutz, A., Buchala, A., Yan, B., Stark, R. E., Ryser, U. (1999). Glycerol is a suberin monomer. New experimental evidence for an old hypothesis. *Plant Physiology*, 119: 1137-1146.
- Moïse, J.-C., Bellat, J.-P. (2005). Effect of preadsorbed water on the adsorption of p-xylene and m-xylene mixtures on BaX and BaY zeolites. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109: 17239-17244.
- Moiteiro, C., Justino, F., Tavares, R., Marcelo-Curto, M. J., Florencio, M. H., Nascimento, M. S. J., Pedro, M., Cerqueira, F., Pinto, M. M. M. (2001). Synthetic secofriedelane and friedelane derivatives as inhibitors of human lymphocyte proliferation and growth of human cancer cell lines in vitro. *Journal of Natural Products*, 64: 1273-1277.
- Moiteiro, C., Manta, C., Justino, F., Tavares, R., Curto, M. J. M., Pedro, M., Nascimento, M. S. J., Pinto, M. (2004). Hemisynthetic secofriedelane triterpenes with inhibitory activity against the growth of human tumor cell lines in vitro. *Journal of Natural Products*, 67: 1193-1196.
- Moiteiro, C., Marcelo Curto, M. J., Mohamed, N., Bailen, M., Martinez-Diaz, R., Gonzalez-Coloma, A. (2006). Biovalorization of friedelane triterpenes derived from cork processing industry byproducts. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54: 3566-3571.
- Moreno-Castilla, C., Carrasco-Marin, F., Utrera-Hidalgo, E., Rivera-Utrilla, J. (1993). Activated carbons as adsorbents of sulfur dioxide in flowing air. Effect of their pore texture and surface basicity. *Langmuir*, 9: 1378-1383.
- Mourao, P. A. M., Carrott, P. J. M., Ribeiro Carrott, M. M. L. (2006). Application of different equations to adsorption isotherms of phenolic compounds on activated carbons prepared from cork. *Carbon*, 44: 2422-2429.
- Moutounet, M., Mazauric, J.-P. (2001). L'oxygène dissous dans les vins. *Revue Française d'Oenologie*, 186: 12-15.
- Murphy, W. J., Ross, R. A. (1977a). Heats and entropies of adsorption of sulfur dioxide at low surface coverages on chrysotile asbestos at 323 K. *The Journal of Physical Chemistry*, 81: 1078-1082.

- Murphy, W. J., Ross, R. A., Glass, R. W. (1977b). Heats and entropies of adsorption of sulfur dioxide on activated carbon and carbon black. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 16: 69-73.
- Nakano, T. (2003). Effects of cell structure on water sorption for wood. *Holzforschung*, 57: 213-218.
- Natividade, J. V. (1990). Subericultura. Ministério da Agricultura, Pescas e Alimentação, Lisbon.
- Neto, C. P., Rocha, J., Gil, A., Cordeiro, N., Esculcas, A. P., Rocha, S., Delgadillo, I., De Jesus, J. D. P., Correia, A. J. F. (1995). ¹³C solid-state nuclear magnetic resonance and Fourier transform infrared studies of the thermal decomposition of cork. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 4: 143-151.
- Ng, K. C., Chua, H. T., Chung, C. Y., Loke, C. H., Kashiwagi, T., Akisawa, A., Saha, B. B. (2001). Experimental investigation of the silica gel-water adsorption isotherm characteristics. *Applied Thermal Engineering*, 21: 1631-1642.
- Nguyen, C. and Do, D. D. (1998a). Adsorption of benzene and ethanol on activated carbon, MCM-41 and zeolite Y. *Adsorption science & technology*, 16: 439-452.
- Nguyen, C., Sonwane, C. G., Bhatia, S. K., Do, D. D. (1998b). Adsorption of benzene and ethanol on MCM-41 material. *Langmuir*, 14: 4950-4952.
- Okoh, K., Skaar, C. (1980). Moisture sorption isotherms of the wood and inner bark of ten southern U.S. hardwoods. *Wood and Fiber Science*, 12: 98-111.
- Paniagua, B., Green, P., Chantler, M., Vega-Rodríguez, M., Gómez-Pulido, J., Sánchez-Pérez, J. (2009a). Perceptually relevant pattern recognition applied to cork quality detection. In: *Image analysis and recognition*. Eds., 927-936.
- Paniagua, B., Vega-Rodríguez, M., Gomez-Pulido, J., Sanchez-Perez, J. (2009b). Improving the industrial classification of cork stoppers by using image processing and Neuro-Fuzzy computing. *Journal of Intelligent Manufacturing*,
- Parameswaran, N., Liese, W., Günzerodt, H. (1981). Características do verde da cortiça de *Quercus suber*. L. Dans : *Anais do Instituto superior de Agronomia*, 40.
- Pena-Neira, A., Hernandez, T., Garcia-Vallejo, M. C., Cadahia, E., Fernandez de Simon, B., Suarez, J. A. (1999). Low molecular weight phenols in cork stoppers. *American Journal of Enology and Viticulture*, 50: 285-290.
- Pereira, H. (1988). Chemical composition and variability of cork from *Quercus suber* L. *Wood Science and Technology*, 22: 211-218.

- Pereira, H. (2007a). The formation and growth of cork. Dans : Cork. 1^{ère} Ed., Elsevier Science B.V., Amsterdam. 7-31.
- Pereira, H. (2007b). The structure of cork. Dans : Cork. 1^{ère} Ed., Elsevier Science B.V., Amsterdam. 33-53.
- Pereira, H. (2007c). The chemical composition of cork. Dans : Cork. 1^{ère} Ed., Elsevier Science B.V., Amsterdam. 55-99.
- Pereira, H. (2007d). Macroscopic appearance and quality. Dans : Cork. 1^{ère} Ed., Elsevier Science B.V., Amsterdam. 163-186.
- Pereira, H. (2007e). Density and moisture relations. Dans : Cork. 1^{ère} Ed., Elsevier Science B.V., Amsterdam. 187-205.
- Pereira, H. (2007f). Cork products and uses. Dans : Cork. 1^{ère} Ed., Elsevier Science B.V., Amsterdam. 243-261.
- Perra, B., Haluk, J.-P., Metche, M. (1995). IR, ¹H and ¹³C NMR spectroscopic studies of suberin from beech bark (*Fagus sylvatica* L.). *Holzforschung*, 49: 99-103.
- Pina, P., Fortes, M. A. (1996). Characterization of cells in cork. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 29: 2507-2514.
- Placet, V., Passard, J., Perré, P. (2007). Viscoelastic properties of green wood across the grain measured by harmonic tests in the range 0°C to 95°C: Hardwood vs. softwood and normal wood vs. reaction wood. *Holzforschung*, 61: 548-557.
- Pliego, J. J. R., Resende, S. M., Humeres, E. (2005). Chemisorption of SO₂ on graphite surface: A theoretical ab initio and ideal lattice gas model study. *Chemical Physics*, 314: 127-133.
- Pradas, M. M., Sanchez, M. S., Ferrer, G. G., Ribelles, J. L. G. (2004). Thermodynamics and statistical mechanics of multilayer adsorption. *The Journal of Chemical Physics*, 121: 8524-8531.
- Prak, S., Gunata, Z., Guiraud, J.-P., Schorr-Galindo, S. (2007). Fungal strains isolated from cork stoppers and the formation of 2,4,6-trichloroanisole involved in the cork taint of wine. *Food Microbiology*, 24: 271-280.
- Press, W.H., Teukolsky, S.A., Vetterling, W.T., Flannery, B.P. (1992). Numerical recipes in Fortran 77. The art of scientific computing. 2nd Ed., Cambridge University Press, New York, 992 p.
- Psareva, T. S., Zakutevskyy, O. I., Chubar, N. I., Strelko, V. V., Shaposhnikova, T. O., Carvalho, J. R., Correia, M. J. N. (2005). Uranium sorption on cork biomass. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 252: 231-236.
- Qi, N. and LeVan, M. D. (2005). Adsorption equilibrium modeling for water on activated carbons. *Carbon*, 43: 2258-2263.

- Quirijns, E. J., van Boxtel, A. J. B., van Loon, W. K. P., van Straten, G. (2005). Sorption isotherms, GAB parameters and isosteric heat of sorption. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 85: 1805-1814.
- Rabiot, D., Sanchez, J., Aracil, J.-M. (1999). Study of the oxygen transfer trough synthetic corks for wine conservation. *Second European Congress of Chemical Engineering*
- Raven, P. H., Evert, R. F., Eichhorn, S. E. (1999). The plant cell and the cell cycle. In: *Biology of plants*. 3^{ème} Ed., W.H. Freeman and Company/Worth Publishers, New York. 63-65.
- Rawat, S. P. S., Khalid, D. P. (1998). Clustering of water molecules during adsorption of water in wood. *Journal of polymer science. Part B. Polymer physics*, 36: 665-671.
- Règlement (ce) n°1493/1499 du conseil du 17 mai 1999 portant sur l'organisation commune du marché vitivinicole. (1999).
- Règlement (ce) n°606/2009 de la commission du 10 juillet 2009 fixant certaines modalités d'application du règlement (ce) n°479/2008 du conseil en ce qui concerne les catégories de produits de la vigne, les pratiques oenologiques et les restrictions qui s'appliquent. (2009).
- Reiber, G. E., Smith, D. G., Wallace, C., Sullivan, K., Hayes, S., Vath, C., Maciejewski, M. L., Yu, O., Heagerty, P. J., LeMaster, J. (2002). Effect of therapeutic footwear on foot reulceration in patients with diabetes: A randomized controlled trial. *Journal of the American Medical Association*, 287: 2552-2558.
- Repellin, V., Guyonnet, R. (2005). Evaluation of heat-treated wood swelling by differential scanning calorimetry in relation to chemical composition. *Holzforschung*, 59: 28-34.
- Ribéreau-Gayon, J. (1963). Phenomena of oxidation and reduction in wines and applications. *American Journal of Enology and Viticulture*, 14: 139-143.
- Ribéreau-Gayon, P., Glories, Y., Maujean, A., Dubourdieu, D. (2004). *Traité d'oenologie - 2. Chimie du vin - stabilisation et traitements*. Dunod, Paris. 566p.
- Rocha, S. M., Coimbra, M. A., Delgadillo, I. (2000). Demonstration of pectic polysaccharides in cork cell wall from *Quercus suber* L. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48: 2003-2007.
- Rocha, S. M., Goodfellow, B. J., Delgadillo, I., Neto, C. P., Gil, A. M. (2001). Enzymatic isolation and structural characterisation of polymeric suberin of cork from *Quercus suber* L. *International Journal of Biological Macromolecules*, 28: 107-119.
- Rocha, S. M., Coimbra, M. A., Delgadillo, I. (2004). Occurrence of furfuraldehydes during the processing of *Quercus suber* L. Cork. Simultaneous determination of furfural, 5-hydroxymethylfurfural and 5-methylfurfural and their relation with cork polysaccharides. *Carbohydrate Polymers*, 56: 287-293.

- Rogers, C. E. (1985). Permeation of gases and vapours in polymers. In: Polymer permeability. Eds., J. Comyn, 11-73.
- Rosa, M. E., Fortes, M. A. (1988a). Thermogravimetric analysis of cork. *Journal of Materials Science Letters*, 7: 1064-1065.
- Rosa, M. E., Fortes, M. A. (1988b). Rate effects on the compression and recovery of dimensions of cork. *Journal of Materials Science*, 23: 879-885.
- Rosa, M., Fortes, M. (1989). Effects of water vapour heating on structure and properties of cork. *Wood Science and Technology*, 23: 27-34.
- Rosa, M., Pereira, H., Fortes, M. (1990). Effects of hot water treatment on the structure and properties of cork. *Wood and Fiber Science*, 22: 149-164.
- Rosa, M. E., Fortes, M. A. (2009). Recovery of used cork stoppers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 344: 97-100.
- Rosner, S., Kartusch, B. (2003). Structural change in primary lenticels of Norway spruce over the seasons. *International Association of Wood Anatomists*, 24: 105-116.
- Rossi, J. A., Singleton, V. L. (1966). Contributions of grape phenols to oxygen absorption and browning of wines. *American Journal of Enology and Viticulture*, 17: 231-239.
- Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K. (1999). Adsorption by powders & porous solids. 1^{ère} Ed., Academic Press, London.
- Rutherford, S. W., Coons, J. E. (2004). Equilibrium and kinetics of water adsorption in carbon molecular sieve: Theory and experiment. *Langmuir*, 20: 8681-8687.
- Sanchez, J., Aracil, J.-M. (1998). Perméabilité gazeuse de différents obturateurs. *Bulletin de l'OIV*, 279-283.
- Sander, R. (1999). Compilation of henry's law constants for inorganic and organic species of potential importance in environmental chemistry. <http://www.henrys-law.org>,
- Santos, S., Graça, J. (2006). Glycerol-w-hydroxyacid-ferulic acid oligomers in cork suberin structure. *Holzforschung*, 60: 171-177.
- Schubert, W. J., Passannante, A., Stevens, G. d., Bier, M., Nord, F. F. (1953). Investigations on lignin and lignification. XIII. Electrophoresis of native and enzymatically liberated lignins. *Journal of The American Chemical Society*, 75: 1869-1873.
- Sciacchitano, J. (2009) Mesurer l'oxygène total à la mise en bouteille. Communication personnelle.
- Shiels, D. O. (1929). The sorption of sulphur dioxide, carbon dioxide, and nitrous oxide by activated carbon. *Journal of Physical Chemistry*, 33: 1386-1397.

- Silva, A., Lambri, M., De Faveri, M. D. (2003). Evaluation of the performances of synthetic and cork stoppers up to 24 months post-bottling. *European Food Research and Technology*, 216: 529-534.
- Silva, S. P., Sabino, M. A., Fernandes, E. M., Correlo, V. M., Boesel, L. F., Reis, R. L. (2005). Cork: Properties, capabilities and applications. *International Materials Reviews*, 50: 345-365.
- Simonot-Grange, M.-H., Bertrand, O., Pilverdier, E., Bellat, J. P., Paulin, C. (1997). Differential calorimetric enthalpies of adsorption of p-xylene and m-xylene on y faujasites at 25°C. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 48: 741-754.
- Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J., Siemieniewska, T. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems. *Pure & Applied Chemistry*, 57: 603-619.
- 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: 69-77.
- Skouroumounis, G. K., Kwiatkowski, M. J., Francis, I. L., Oakey, H., Capone, D. L., Duncan, B., Sefton, M. A., Waters, E. J. (2005). The impact of closure type and storage conditions on the composition, colour and flavour properties of a Riesling and a wooded Chardonnay wine during five years' storage. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 11: 369-377.
- Soares, M. E., Lourdes Bastos, M., Ferreira, M. A. (1993). Determination of copper, iron, aluminium, lead and cadmium in cork stoppers by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Journal of analytical atomic spectrometry*, 8: 655-657.
- Spalt, H. A. (1979). Water-vapor sorption by woods of high extractive content. *Symposium on Wood Moisture Content - Temperature and Humidity Relationships* 55-61.
- Stern, S., Fried, J. (2007). Permeability of polymers to gases and vapors. In: *Physical properties of polymers handbook*. 2nd Ed., James E Mark, 1033-1047.
- Tazhbaev, E., Mustafin, E., Burkeev, M., Kasenov, B. (2006). Enthalpy of swelling of crosslinked copolymers of acrylic acid β -vinylxyethylamide in water and ethanol. *Russian Journal of Physical Chemistry A, Focus on Chemistry*, 80: 1300-1304.
- Teixeira, R. T., Pereira, H. (2009). Ultrastructural observations reveal the presence of channels between cork cells. *Microscopy and Microanalysis*, 15: 539-544.
- Thermochemistry, electrochemistry, and kinetics. (2005). In: *Crc handbook of chemistry and physics*. pp. p3 (Section 5). Lide, D. R., Eds., CRC Press, Boca Raton. p3 (Section 5).
- Valade, M., Tribaut-Sohier, I., Bunner, D., Laurent, M., Moncomble, D., Tusseau, D. (2006). Les apports d'oxygène en vinification et leurs impacts sur les vins. Le cas particulier du champagne (2ème partie). *Revue Française d'Oenologie*, 222: 17-28.

- Van Bekkum, H., Flanigen, E.M., Jacobs, P.A., Jansen, J.C. (2001). *Introduction to zeolite science and practice*. 1st ed. Elsevier, 137, pp 1062.
- Vanderhaegen, B., Neven, H., Verachtert, H., Derdelinckx, G. (2006). The chemistry of beer aging - a critical review. *Food chemistry*, 95: 357-381.
- Vane, C. H., Drage, T. C., Snape, C. E. (2006). Bark decay by the white-rot fungus *Lentinula edodes*: Polysaccharide loss, lignin resistance and the unmasking of suberin. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 57: 14-23.
- Vasserot, Y., Jacopin, C., Jeandet, P. (2001). Effect of bottle capacity and bottle-cap permeability to oxygen on dimethylsulfide formation in champagne wines during aging on the lees. *American Journal of Enology and Viticulture*, 52: 54-55.
- Vaz, M. F., Fortes, M. A. (1998). Friction properties of cork. *Journal of Materials Science*, 33: 2087-2093.
- Vidal, J.-C., Boulet, J.-C., Moutounet, M. (2001). Les apports d'oxygène au cours des traitements des vins. Bilan des observations sur site. 1ère partie. *Revue Française d'Oenologie*, 190: 24-31.
- Vidal, J.-C., Boulet, J.-C., Moutounet, M. (2003). Les apports d'oxygène au cours des traitements des vins. Bilan des observations sur site. 2ème partie. *Revue Française d'Oenologie*, 201: 32-37.
- Vidal, J.-C., Boulet, J.-C., Moutounet, M. (2004). Les apports d'oxygène au cours des traitements des vins. Bilan des observations sur site, 3ème partie. *Revue Française d'Oenologie*, 205: 25-33.
- Vidal, J.-C., Guillemat, B., Chayvialle, C. (2010). Oxygen transmission rate of screwcaps by chemoluminescence and air/capsule/headspace/acidified water system.
- Villaescusa, I., Fiol, N., Cristiani, F., Floris, C., Lai, S., Nurchi, V. M. (2002). Copper(II) and nickel(II) uptake from aqueous solutions by cork wastes: A NMR and potentiometric study. *Polyhedron*, 21: 1363-1367.
- Wang, X., Zimmermann, W., Ng, K., Chakraborty, A., Keller, J. (2004). Investigation on the isotherm of silica gel+water systems. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 76: 659-669.
- Waterhouse, A. L., Laurie, V. F. (2006). Oxidation of wine phenolics: A critical evaluation and hypotheses. *American Journal of Enology and Viticulture*, 57: 306-313.
- Weber, G., Benoit, F., Bellat, J.-P., Paulin, C., Mougin, P., Thomas, M. (2008). Selective adsorption of ethyl mercaptan on NaX zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 109: 184-192.
- Wijmans, J. G., Baker, R. W. (1995). The solution-diffusion model: A review. *Journal of Membrane Science*, 107: 1-21.

- Wildenradt, H. L., Singleton, V. L. (1974). The production of aldehydes as a result of oxidation of polyphenolic compounds and its relation to wine aging. *American Journal of Enology and Viticulture*, 25: 119-126.
- Wu, S. (1971). Calculation of interfacial tension in polymer systems. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, 34: 19-30.
- Yang, J. Z., Liu, Q. L., Wang, H. T. (2007). Analyzing adsorption and diffusion behaviors of ethanol/water through silicalite membranes by molecular simulation. *Journal of Membrane Science*, 291: 1-9.
- Yaniger, S. (2004). Multilayer synthetic stopper. 1-12.
- Zhang, Y., Zhang, S. Y., Chui, Y. H. (2006). Water vapor adsorption and volumetric swelling of melt-impregnated wood-polymer composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 102: 2668-2676.
- Zhang, P., Wanko, H., Ulrich, J. (2007). Adsorption of SO₂ on activated carbon for low gas concentrations. *Chemical Engineering & Technology*, 30: 635-641.