

**STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DU LIÈGE :
REGARD NOUVEAU SUR UN MATÉRIAU ANCIEN**

STRUCTURE AND PROPERTIES OF CORK: A NEW LOOK AT AN OLD MATERIAL

par Aurélie LAGORCE¹

RÉSUMÉ

Le liège est un matériau utilisé depuis l'Antiquité, mais sa structure ainsi que ses propriétés de transfert demeurent mal connues. La caractérisation de sa structure interne dans le but de mieux comprendre les phénomènes de transport de gaz s'avère donc essentielle. L'absence d'interconnectivité entre les macropores (**Fig. 1**) du matériau a été révélée par tomographie neutron et rayons X (**Fig. 2**). Les études de sa perméabilité à l'oxygène ont permis de mettre en évidence un mécanisme en faveur d'une diffusion de surface (**Fig. 3**), qui constitue l'étape limitante au transfert. Enfin, pour son utilisation en œnologie, le rôle de l'interface verre/liège a été appréhendé. Cette dernière semble gouverner l'entrée d'oxygène (**Fig. 4**), d'où la nécessité de poursuivre les recherches dans ce domaine.

SUMMARY

*Cork is a natural material used since Antiquity. Despite its common use, the internal structure and the transfer properties of this material are not yet fully understood. A better knowledge regarding cork is of a relevant interest since this material is still the most used to seal wine bottle. The repartition of cork macropores, named lenticel (**Fig. 1**), was revealed by neutron and X-ray tomography (**Fig. 2**). No interconnectivity between them was noticed, which means in terms of transfer, that any gas molecule have to go through the cell structure of the cork in order to cross it. Oxygen permeability measurements were also conducted and highlighted that the limiting step of gas transfer is the crossing of the cell wall, according to a surface diffusion mechanism (**Fig. 3**). Regarding now its use as sealing, the role of the glass/cork interface in oxygen transfer was also investigated. The significant increase of the permeability revealed that this interface seems to govern the oxygen ingress into a glass bottle (**Fig. 4**). Concerning this last point, research is still on going in order to better understand the effect of the surface treatments*

¹ **Adresse postale :** Univ. Bourgogne Franche-Comté, Agrosup Dijon, UMR A. 02.102 PAM, équipe PCAV, 1 esplanade Erasme, 21000 Dijon

Courriel : aurelie.tachon@u-bourgogne.fr

Établissements où le travail a été effectué :

Agrosup Dijon, UMR A. 02.102 PAM, équipe PCAV.

1 esplanade Erasme, 21000 Dijon

Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, UMR 6303 CNRS, équipe ASTER

9 av Alain Savary, BP47870, 21078 Dijon

usually applied on cork stoppers. Since wine bottles are devoted to be stored over several years, stoppers are going to be in contact with wine and thus with water. The effect of water on gas transfer is also a key point to better understand oxygen ingress into the bottle during wine aging, and so to ensure a better preservation of the wine.

Introduction

À ce jour, le liège est utilisé pour le bouchage de plus de la moitié des bouteilles de vins (Carvalho 2009), en particulier ceux de longue garde. Ce matériau naturel possède de remarquables propriétés : il est compressible, élastique et peu perméable aux gaz et aux liquides (Pereira 2007). Il présente toutefois une forte hétérogénéité de structure en raison de la présence de défauts macroscopiques, les lenticelles. Ces dernières apparaissent comme des lignes de couleurs brunes si le bouchon est vu de dessus, ou comme des trous lorsque vu de côté (Figure 1).

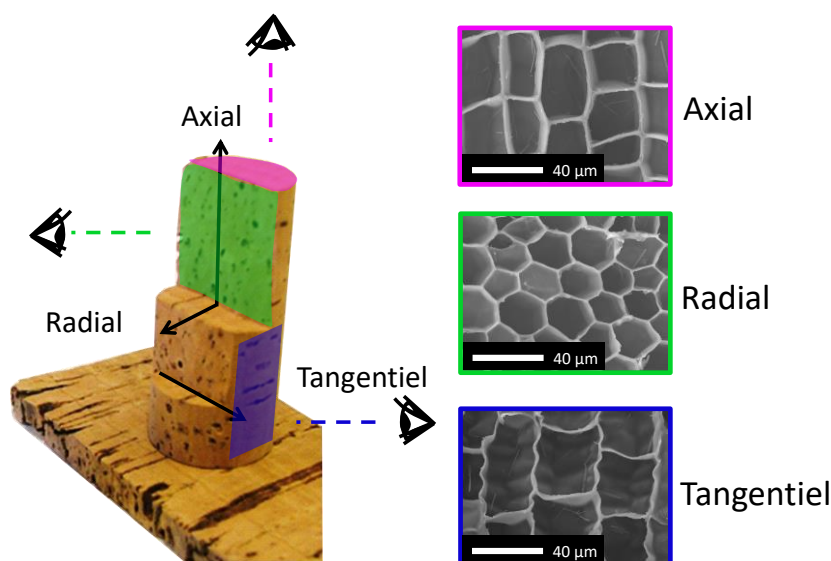


Figure 1: Structure cellulaire d'un bouchon en liège
(Observations au microscope électronique à balayage)

Figure 1: Cell structure of cork (Scanning Electron Microscopy)

Au cours de la conservation des vins en bouteilles, l'apport en oxygène via l'obturateur, peut conduire à des réactions d'oxydation (Karbowski *et al.* 2010). Ces dernières entraînent à terme un changement de couleur, notamment pour les vins blancs (brunissement), ainsi que l'apparition d'arômes indésirables qui modifient les qualités organoleptiques du vin. Il est donc important de comprendre et de quantifier les transferts de gaz au travers du liège, en particulier, concernant l'oxygène.

Pour mieux appréhender les phénomènes de transferts de gaz au travers du liège, il est tout d'abord primordial de mieux caractériser le matériau. En effet, la structure interne du liège n'a pas encore été étudiée et son hétérogénéité reste toujours mal connue. Concernant le transfert d'oxygène au travers

du système d'obturation, les effets de la compression du bouchon dans le goulot ou encore du rôle de l'interface verre/liège n'ont toujours pas été clairement démontrés. Autant de questions encore en suspens qui justifient l'intérêt d'enrichir les connaissances sur ce matériau, toujours utilisé préférentiellement dans le secteur viticole.

A. Caractérisation de la structure interne du liège

À l'heure actuelle, plusieurs techniques d'imagerie non destructives permettent de sonder la structure interne des matériaux ou des tissus biologiques. Jusqu'alors préférentiellement utilisées dans le domaine médical, ces techniques se démocratisent et de nouvelles applications très diverses voient le jour (contrôle qualité de pièces, archéologie,...). Pour l'étude de la structure des bouchons en liège, deux types de sources de rayonnement ont été utilisés : les neutrons et les rayons X.

La tomographie est une technique d'imagerie qui permet de reconstruire, à partir de mesures successives, le volume de l'échantillon. La structure interne d'un matériau peut être alors observée sans détruire ce dernier. Ainsi pour la première fois, la structure interne en 3 dimensions du bouchon en liège a pu être observée par tomographie neutrons (Lagorce-Tachon *et al.* 2015) et rayons X (Figure 2, Lagorce-Tachon 2015).

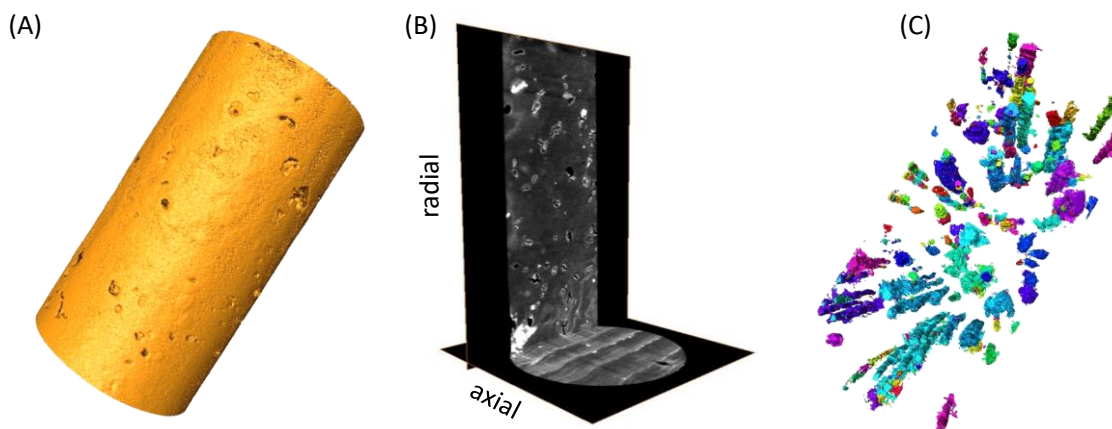


Figure 2 : Tomographie aux rayons X d'un bouchon entier. (A) surface de l'échantillon ; (B) coupes axiale et radiale ; (C) lenticelles présentes à l'intérieur du bouchon.

Figure 2: X-ray tomography of a whole cork stopper. (A) cork surface ; (B) axial and radial section ; (C) lenticels inside this cork stopper

De nombreuses informations peuvent alors être extraites telles que le volume de chacune des lenticelles ou encore leur quantité totale dans le bouchon. Cependant, un des points les plus importants concernant la répartition de ces macropores réside dans leur possible interconnectivité. En effet, si le réseau de lenticelles présente des interconnexions, ces dernières constitueraient des chemins préférentiels pour le transport de gaz et augmenteraient ainsi considérablement la vitesse de transfert. Au contraire, si les lenticelles sont indépendantes les unes des autres, la barrière essentielle au transfert de gaz serait le

franchissement de la structure cellulaire du matériau. Parmi tous les bouchons de liège que nous avons étudiés, aucun ne présentait de connexion entre les lenticelles. Cela signifie donc que les molécules gazeuses (comme l'oxygène) ne pourront pas traverser le bouchon uniquement par les lenticelles, mais qu'elles vont inévitablement devoir franchir les parois des cellules de liège qui constituent ainsi l'étape limitante au transfert de gaz.

B. Transfert d'oxygène dans le liège

À ce jour, plusieurs méthodes de mesure de perméation des gaz au travers des obturateurs œnologiques ont été développées. Malgré cela et bien que plusieurs travaux aient permis d'estimer la perméabilité du liège à l'oxygène, aucun consensus n'a été établi quant aux mécanismes de transport et en particulier concernant l'étape limitante au transfert de gaz au travers de liège (Lequin *et al.* 2012; Brazinha *et al.* 2013). De plus, l'effet de la compression du bouchon ou encore le rôle de l'interface verre/liège n'ont pas été clairement élucidés.

1. Mécanisme de transfert de gaz dans le liège

Les perméabilités à l'oxygène ont été mesurées à 25°C par une méthode manométrique (Lequin *et al.* 2012). Cette technique se base sur la mesure de pression. Après avoir dégazé pendant 24h l'échantillon de liège (durée nécessaire pour désorber les composés volatils présents initialement), une pression connue d'oxygène est introduite dans un compartiment pendant qu'un deuxième, séparé du premier par l'échantillon de liège, est maintenu sous vide dynamique primaire. La mesure de la perméabilité s'effectue en suivant pendant 24h la diminution de la pression dans le premier compartiment, qui traduit le passage de l'oxygène du compartiment 1 vers le compartiment 2 au travers de l'échantillon de liège.

L'expression de la perméabilité n'est pas la même selon le régime que suit le transfert d'oxygène. S'il s'agit d'un mécanisme de Knudsen, la perméabilité est donnée par l'expression suivante :

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

où d est le diamètre du pore dans lequel le gaz circule, M la masse molaire de l'oxygène, R la constante des gaz parfait et T la température.

D'après cette équation, la perméabilité varie uniquement en fonction du diamètre des pores du matériau dans lesquels le gaz diffuse.

Si le transfert de gaz suit un mécanisme de diffusion de surface, la perméabilité suit la relation :

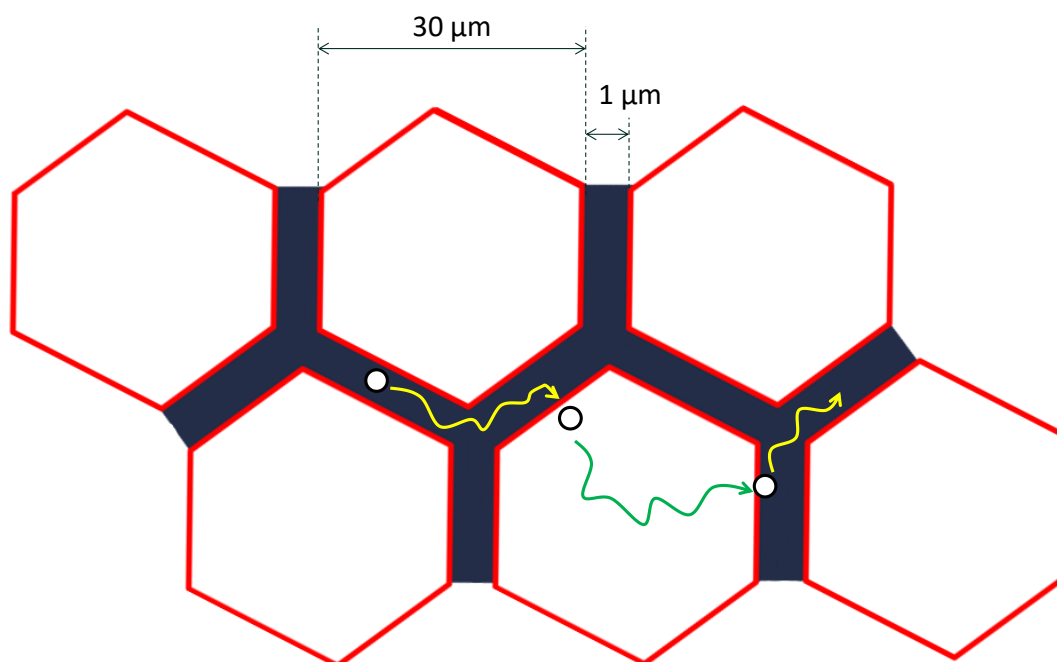
$$P_S = \frac{DMC_a}{p} \quad (\text{Équation 2})$$

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

Ainsi, afin de déterminer le mécanisme de transfert de gaz au travers du liège, les mesures de perméabilités ont été réalisées avec différentes pressions initiales d'oxygène allant de 5 kPa à 80 kPa. Les résultats obtenus révèlent une dépendance de la perméabilité à la pression initiale d'oxygène, ce qui serait plutôt en faveur d'un mécanisme de diffusion de surface (équation (2)). Par conséquent,

l'étape limitante au transfert de matière est le franchissement des parois cellulaires selon un mécanisme qui serait en faveur d'une diffusion de surface.

Afin de mieux caractériser ce mécanisme de transport, le volume d'activation du transfert d'oxygène au travers du liège a également été calculé. Ce dernier représente le volume qu'occupe la molécule de gaz lorsqu'elle passe d'un site de sorption à un autre. Un volume d'activation apparent de 45 nm^3 a pu être déterminé. Cette valeur, très proche du volume qu'occupe une molécule d'oxygène dans un gaz parfait à 25°C sous une pression de 1000 hPa (41 nm^3), indique que l'oxygène ne réside pas uniquement dans les parois cellulaires, mais qu'il passe d'un site de sorption à un autre via une phase gazeuse (cellules, lenticelles) avant de diffuser à nouveau au travers des parois cellulaires, étape limitante au transfert (Figure 3, Lagorce-Tachon *et al.* 2014).



○ : molécule d'oxygène ($\varnothing 0,39 \text{ nm}$) ■ : parois cellulaires ◻ : cellules de liège

Figure 3 : Schéma représentant le mécanisme de diffusion supposé d'une molécule d'oxygène au travers des cellules de liège

Figure 3: Schematic representation of oxygen diffusion through cork cells

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

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

La compression du bouchon, pour des déformations identiques à celles appliquées dans un goulot de bouteille, n'affecte pas de manière significative le transfert de l'oxygène (Figure 4). La distribution des coefficients de diffusion apparents s'étend de 10^{-11} à 10^{-7} $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$. Elle est similaire à celle observée pour des bouchons en liège non comprimés (valeurs comprises entre 10^{-10} et 10^{-8} $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$, Lequin *et al.* 2012). En revanche, l'interface verre/liège semble jouer un rôle déterminant, avec une moyenne des coefficients de diffusion apparent de 5×10^{-7} $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ (Lagorce-Tachon *et al.* 2016). Bien que cette valeur ait été obtenue dans des conditions expérimentales s'éloignant de celles existantes en œnologie (liège sec sans traitement de surface, avec une pression d' O_2 de 20 kPa d'un côté et maintenue sous vide dynamique de l'autre), l'interface verre/liège constitue dans ce cas le chemin de diffusion préférentiel de l'oxygène et semble gouverner les transferts de gaz du milieu environnant vers l'intérieur de la bouteille.

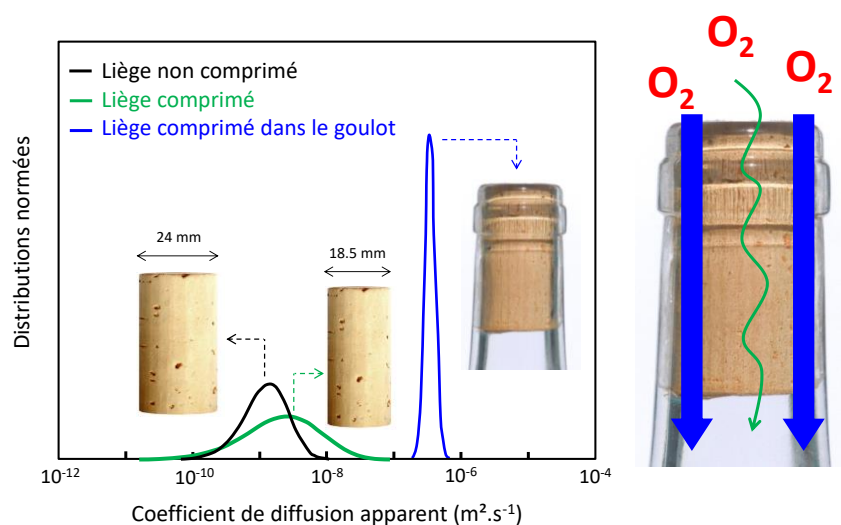


Figure 4 : Coefficient de diffusion apparent de l'oxygène au travers des différents échantillons de liège

Figure 4: Apparent diffusion coefficient of oxygen through different kind of cork samples

Conclusion et perspectives

La structure interne des bouchons en liège a été révélée par tomographie neutron et rayons X. Il s'agit de la première utilisation d'une telle technique pour l'analyse non destructive du liège. Cela a permis de dresser une représentation en trois dimensions de la structure interne du matériau et ainsi de mieux comprendre les phénomènes de transfert de gaz à l'échelle macroscopique.

À l'échelle moléculaire, les mesures de perméabilités ont permis de mettre en évidence l'étape limitante au transfert de gaz : il s'agit de la diffusion au travers des parois des cellules de liège selon un mécanisme en faveur d'une diffusion de surface. Connaissant ainsi les propriétés de transfert intrinsèques du matériau, l'étude de systèmes plus complexes a ensuite pu être réalisée. Il apparaît que le taux de compression étudié (23 %, correspondant au taux de compression du bouchon dans une bouteille en verre pour un vin tranquille) ne modifie pas de manière significative le coefficient de diffusion apparent. En revanche, les résultats concernant les mesures de perméabilité à l'oxygène au travers du système complet bouchon comprimé dans le goulot, révèlent que le transfert de l'oxygène au travers d'un goulot semble gouverné par l'interface verre/liège.

Au vu de ces résultats, qui représentent une situation extrême (bouchon sec, sans traitement de surface...), il apparaît primordial de continuer les travaux relatifs à cette interface, afin de caractériser plus précisément le transfert d'oxygène au travers d'obturateurs en conditions réelles de bouchage et de proposer ainsi de nouvelles solutions pour le limiter le transfert. Certaines pistes telles que le traitement de surface du liège ou du verre de la bouteille, la géométrie du bouchon ou du goulot de bouteille (diamètre, longueur) pourraient ainsi être explorées dans la continuité de ces travaux.

Afin d'aller plus loin dans la caractérisation du matériau et de proposer des pistes possibles d'améliorations des obturateurs, il est essentiel de s'intéresser à l'influence de la teneur en eau du liège sur le coefficient de diffusion de l'oxygène ainsi qu'à l'évolution des propriétés du matériau liège au cours du temps. En effet, les bouchons en liège sont voués à rester plusieurs années voire plusieurs décennies dans le goulot d'une bouteille, en contact avec l'air ambiant d'un côté et avec le vin de l'autre. Les propriétés physicochimiques du liège vont sans nul doute s'en trouver affectées au cours du temps.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1) Brazinha, C., Fonseca, A. P., Pereira, H., Teodoro, O. and Crespo, J. G., 2013. – Gas transport through cork: Modelling gas permeation based on the morphology of a natural polymer material. *Journal of Membrane Science* **428** Feb: 52-62.
- 2) Carvalho, F. J., 2009. – L'avenir du liège dans le monde, Tlemcen, Amorim.
- 3) Karbowiak, T., Gougeon, R. D., Alinc, J. B., Brachais, L., Debeaufort, F., Voilley, A. and Chassagne, D., 2010. – Wine oxidation and the role of cork. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* **50**(1) 20-52.
- 4) Lagorce-Tachon, A., 2015. – Propriétés mécaniques, structure interne et mécanismes de transfert de l'oxygène dans le liège. Dijon, Université de Bourgogne Franche-Comté. Thèse de Doctorat. 10 décembre 2015.
- 5) <https://www.academie-agriculture.fr/publications/jeunes-scientifiques-et-academie/presentations-de-theses>

-
- 6) Lagorce-Tachon, A., Karbowiak, T., Loupiac, C., Gaudry, A., Ott, F., Alba-Simionesco, C., Gougeon, R. D., Alcantara, V., Mannes, D., Kaestner, A., Lehmann, E. and Bellat, J.-P., 2015. – The cork viewed from the inside. *Journal of Food Engineering* **149**(0) 214-221.
 - 7) Lagorce-Tachon, A., Karbowiak, T., Paulin, C., Simon, J. M., Gougeon, R. D. and Bellat, J. P., 2016. – About the Role of the Bottleneck/Cork Interface on Oxygen Transfer. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **64**(35) Sep: 6672-6675.
 - 8) Lagorce-Tachon, A., Karbowiak, T., Simon, J. M., Gougeon, R. and Bellat, J. P., 2014. – Diffusion of Oxygen through Cork Stopper: Is It a Knudsen or a Fickian Mechanism? *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **62**(37) Sep: 9180-9185.
 - 9) Lequin, S., Chassagne, D., Karbowiak, T., Simon, J. M., Paulin, C. and Bellat, J. P., 2012. – Diffusion of oxygen in cork. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **60**(13) Apr: 3348-3356.
 - 10) Pereira, H., 2007. – Cork: biology, production and uses. Amsterdam, Elsevier Science.