www.demptos.fr
LA BIBLIOTHEQUE R&D DEMPTOS
Publications scientifiques et techniques

SCIENCES DES ALIMENTS, 23(2003) 655-678

Mise en évidence du passage de l'oxygène au travers des douelles constituant les barriques par l'utilisation d'un dispositif original de mesure de la porosité du bois. Premiers résultats

N. Vivas[1]*, H. Debèda[2], F. Ménil[2], N. Vivas de Gaulejac[1], M.-F. Nonier[1]

SUMMARY

Demonstration of oxygen transfer through the staves of the barrels by using an original system to measure wood porosity. First results.

This paper presents a new system for measuring the transfer of oxygen through a piece of wood, in atmospheric conditions. Basically, two rooms were separated by a wood samples of different thickness. External room was in contact with ambient air and internal room containing nitrogen gas. During the experiment we recorded the oxygen concentration of the internal room. The wood sample was treated with glue for fixing on it aluminium slice and to eliminate the transversal porosity which is much more important on the longitudinal one. Then, we compared the system with a model of oxygen transfer on a stave that constitutes the barrels. The first results show the ability of the machine to measure the oxygen transfer. After evaluation of gas leaking, we study different parameters influencing the wood porosity. Clearly the humidity level was the principal parameter of variability and conduced to operate the oxygen transfer after completing the drying of the samples. The grain has also a strong effect on the rate of oxygen transfer.

Key words

oxygen transfer, apparatus of measurement, oak wood samples.

RÉSUMÉ

Ce papier présente un dispositif permettant la mesure du transfert d'oxygène à pression au travers des pièces de douelles de barriques. Le principe consiste à séparer une enceinte en deux chambres par la pièce de bois. Une des deux chambres (externe) est mise en contact avec l'atmosphère

1. Tonnellerie Demptos, détachée au Centre d'Étude Structurale et d'Analyse des Molécules Organiques (CESAMO), Université Bordeaux I, 351 cours de la Libération, 33405 Talence (France).
2. Laboratoire d'études de l'intégration des composants et systèmes électroniques, Université Bordeaux I – ENSERB – CNRS URA 846 – Talence (France).

* Correspondance et tirés à part : Tél. : (33) 05-40-00-25-78 ; Fax : (33) 05-40-00-26-23, e-mail : n.vivas@cesamo.u-bordeaux1.fr.

© Lavoisier – La photocopie non autorisée est un délit

ambiante, tandis que l'autre (interne) est mise sous azote dès le début de l'expérience. Le suivi de la concentration en oxygène dans la chambre interne en fonction du temps a permis de démontrer que les sections transversales du bois autorisaient effectivement le transfert de l'oxygène. Ces premières mesures ont également montré que l'état hydrique du bois, sa granulométrie et son épaisseur influencent la cinétique de diffusion. De nombreux développements sont attendus d'une telle technique.

Mots clés

transfert de l'oxygène, appareil de mesure, échantillon de bois de chêne.

1 – INTRODUCTION

L'élevage en barriques conduit à une modification relativement importante de la composition et de la qualité des vins par rapport à un élevage en cuve. Dans les vins rouges, les modifications portent sur la couleur, la structure des tanins et leur saveur (RIBEREAU-GAYON, 1971 ; PONTALLIER *et al.*, 1982 ; VIVAS *et al.*, 1997 ; VIVAS, 1997). Le principal facteur responsable de ce résultat est lié aux phénomènes oxydo-réducteurs en relation d'une part avec la pénétration de l'oxygène dans la barrique (VIVAS *et al.*, 1993 ; MOUTOUNET *et al.*, 1996), et d'autre part avec la solubilisation de constituants du bois participant aux réactions oxydatives (VIVAS *et al.*, 1996). C'est un schéma général qui semble admis, bien qu'aucune preuve n'ait été apportée concernant la possibilité de passage de l'oxygène aux travers des douelles constituant les barriques.

À l'origine des travaux sur le sujet, RIBÉREAU-GAYON (1933) avait montré qu'une solution aqueuse de métabisulfite conservée plusieurs mois en barriques s'oxydait progressivement pour former des sulfates. Il en a alors déduit que de l'oxygène pouvait passer dans la barrique et participer aux réactions d'oxydo-réduction des vins. Par calcul des pertes de métabisulfite, l'auteur en déduisait la quantité d'oxygène pénétrant dans la barrique, estimée à 25-30 mg/l/an. Récemment, nous avons confirmé ces résultats grâce au même dispositif expérimental (VIVAS et GLORIES, 1997). La possibilité de passage de l'oxygène est renforcé par les études de MOUTOUNET *et al.* (1994) montrant que l'intérieur de la barrique close par une bonde est le siège de la création d'une dépression atteignant 100 à 120 hPa. Mais dans ce cas, les auteurs expliquent que le phénomène provoque des microdéformations qui assurent le passage de l'air principalement au niveau des joints des pièces de fond. Des études portant sur l'ultrastructure du bois permettent actuellement de mesurer sa porosité effective (VIVAS, 1997 ; FEUILLAT *et al.*, 1993). Cependant, la mesure de l'oxygène au travers d'une pièce de bois n'a jamais été réalisée malgré un sérieux faisceau de présomptions. La cause est la difficulté méthodologique de disposer d'un appareillage susceptible de suivre les mouvements de gaz au travers d'un matériau hétérogène et rigide comme le bois.

La plupart des travaux anciens se sont concentrés sur la mesure de la porosité du bois ; une manière indirecte d'estimer l'importance des échanges gazeux au travers de la masse du bois. La porosité peut être définie comme le rapport

© Lavoisier – La photocopie non autorisée est un délit

entre le volume de vide et le volume total d'un échantillon. Il existe de nombreuses méthodes de mesure de la porosité du bois. Certaines ont été mises au point spécifiquement pour les bois (POLGE, 1966 ; POLGE *et al.*, 1977 ; PERNESTAL *et al.*, 1995 ; ZHANG, 1995) mais la plupart proviennent de méthodes adaptées à des matériaux fort différents (THRENARD, 1980 ; FEUILLAT, 1991), dérivant des travaux fondamentaux de WASHBURN (1921). Des méthodes simples et applicables aux analyses en séries, consistent à établir une estimation suffisamment fiable de la porosité à partir des dimensions du bois à divers niveaux d'hydratation. En partant de l'infradensité (NEPVEU, 1987) on déduit la porosité totale du bois (volume de « vide » rapporté au volume de « plein ») grâce à la relation établie par SIAU (1984). On peut selon le même principe, calculer, grâce à l'équation de KELWERTH (1954), le volume poreux accessible à l'eau exprimé en mm^3 d'eau/g de bois sec. Les deux méthodes conduisent à des résultats comparables. Des mesures densitométriques sont aussi réalisables par la méthode aux rayons X (POLGE, 1966). À partir d'une source de rayons X on réalise la radiographie, d'une pièce de bois de 2 mm d'épaisseur. On obtient des films présentant des plages plus ou moins noires selon la densité des tissus. Les radiographies ainsi obtenues sont exploitées par mesures densitométriques, après avoir pris soin d'étalonner la réponse du densitomètre pour transformer les résultats en Kg/m^3 de bois. La méthode, délicate, nécessite un appareillage particulier, permet l'étude de la répartition des zones poreuses et denses sur la surface d'échantillon de bois. En outre on peut mesurer les variations fines de porosité dans chaque cerne. L'application d'analyseur d'images ou de retraitement informatique des clichés photographiques (POLGE *et al.*, 1977 ; FEUILLAT *et al.*, 1993) permet d'estimer la proportion de vide par rapport à une surface totale. On peut aussi quantifier la part de chaque élément composant le tissu ligneux. Là encore, la méthode est relativement longue et nécessite un appareillage spécifique. La qualité des résultats dépend pour une large part du réglage, particulièrement délicat, de l'analyseur d'images (FEUILLAT, 1991). Des méthodes plus simples basées sur le même principe consistent à délimiter, à partir des clichés, par crayon optique les différentes zones anatomiques de la surface du bois. La porosimétrie au mercure (THRENARD, 1980 ; ANONYME, 1987 ; ROQUES *et al.*, 1987) consiste à faire pénétrer du mercure, liquide non mouillant et non réactif, dans la structure poreuse d'un échantillon préalablement dégazé. On exerce sur le mercure des pressions croissantes de 0,1 à 1700 bars. On mesure le volume de mercure qui pénètre en fonction de la pression et on en déduit par la relation de WASHBURN (1921) la distribution des pores d'accès de rayons compris entre 75 000 et 4,5 nm. Dans ces conditions, les gros vaisseaux du bois de printemps sont exclus. Cependant la méthode surestime très largement la porosité du bois et nécessiterait des adaptations méthodologiques (DAIAN, 1991).

L'infradensité du bois (ID en kg/m^3) est directement liée à la porosité du bois. On estime cette porosité en proportion de « vide » par rapport au volume total :

$$\varepsilon = \frac{Vo}{(Vo + Vl)}$$

avec : ε, porosité en % ; Vo, volume de vide (lumens cellulaires) ; Vl, volume des pleins (parois cellulaires). Grâce à l'expression suivante on calcule l'infradensité à la porosité totale (ε en %) :

$$\varepsilon = 1 - \frac{(ID \,.\, 0{,}001)}{1{,}53} \times 100$$

© Lavoisier – La photocopie non autorisée est un délit

avec : ID.0,001, infradensité ramenée en g/cm^3 ; 1,53 correspond à la densité de la matière ligneuse anhydre. Cependant, pour plus de précision, on peut tenir compte de l'humidité du bois, qui joue essentiellement sur l'épaisseur des parois. La relation devient :

$$\varepsilon' = 1 - \frac{(ID\,.\,0{,}001)}{(1{,}53 + 0{,}01h)} \times 100$$

avec : ε', porosité corrigée ; h, humidité en %. Grâce à cette dernière équation on peut déterminer la porosité du bois à 30 % d'humidité, qui correspond à l'humidité des douelles des barriques pleines de vin ou d'eau. Une autre façon d'exprimer les résultats consiste à calculer le volume poreux maximal accessible à l'eau (Vp). On le calcule par l'équation :

$$Vp = \frac{Pmax - Po}{\dfrac{Meau}{Po}}$$

avec : Vp, volume poreux maximal en mm^3 d'eau/g de bois anhydre ; Pmax, poids de l'échantillon après saturation intégrale par l'eau en g ; Po, poids de l'échantillon anhydre en g ; M_{eau}, masse volumique de l'eau. Pour appliquer la formule il convient de déterminer Pmax. Grâce à la relation établie par KELWERTH (1954) on obtient cette valeur par :

$$Pmax = Vs + 0{,}347.Po$$

avec : Vs, volume de l'échantillon saturé d'eau en Kg/m^3. Pour le calcul on utilise le Vs déterminé pour la mesure de l'infradensité. L'indice Vp exprime donc la capacité de la masse fibreuse à retenir de l'eau ; plus la proportion de plage de fibres est importante et plus la quantité d'eau retenue sera élevée, l'eau contenue dans les gros vaisseaux s'écoulant spontanément par gravité. La valeur de Vp doit donc être corrigée de l'effet de la rétractabilité :

$$IVp' = Vp / \alpha$$

IVp' est alors un indice sans unité. Si Vp est de 1,1 pour le Limousin et de 0,85 pour le centre France ; IVp' devient respectivement 2,44 et 3,42 pour le Limousin et le centre France. Après correction cet indice évolue dans le même sens que les autres méthodes d'expression de la porosité du bois.

Cet article se propose de décrire le dispositif de mesure du transfert d'oxygène à pression atmosphérique au travers de douelles de barriques. Dans la première partie de cet article, le principe du dispositif de mesure ainsi que la méthodologie choisie pour les mesures sont décrits. Les cinétiques de diffusion donnant lieu à des concentrations en oxygène faibles dans certains cas (dizaines de µg par heure), une attention particulière est portée sur la fiabilité des mesures, plus précisément sur l'étanchéité du dispositif de mesure. Ce dispositif de mesure a permis d'étudier l'influence de l'état hydrique du bois, de son grain et de son épaisseur sur le transfert d'oxygène. Les premiers résultats obtenus sont présentés dans une seconde partie.

© Lavoisier – La photocopie non autorisée est un délit

2 – MATÉRIEL ET MÉTHODES

2.1 Principe de la méthode

Le principe consiste à séparer une enceinte en deux chambres par la pièce de bois. Une des deux chambres (externe) est mise en contact avec l'atmosphère ambiante, tandis que l'autre (interne) est mise sous azote au début de l'expérience. Le suivi de la concentration d'oxygène dans la chambre interne en fonction du temps permet alors de comparer la cinétique de diffusion au travers de différentes pièces de bois.

2.2 Échantillonnage et mode de fixation des pièces de bois

Les pièces de bois utilisées sont prélevées sur des douelles travaillées prêtes à entrer en fabrication. Il s'agit d'échantillons prélevés sur des douelles fendues à partir de grûmes de l'année, empilées et séchées naturellement 24 mois à l'extérieur dans un parc de la région Bordelaise. Les douelles sont ensuite usinées pour entrer dans la fabrication des barriques ; c'est à ce stade que quelques-unes sont collectées pour constituer l'échantillonnage de travail. Le bois, qu'il soit à « grains serrés » (Allier, vitesse de croissance moyen 1,2 ± 0,7 mm/an, âge de l'arbre 230 ans) ou à « grains moyens » (Vosges, vitesse de croissance moyen 3,4 ± 0,5 mm/an, âge de l'arbre 180 ans) présente un taux d'humidité relative homogène de 12 % au début de l'étude. Tous les échantillons correspondent à du *Q.petraea* Liebl.

Pour reproduire les conditions d'échanges de gaz au travers des douelles, il convient de distinguer les deux types de porosité potentielles d'une pièce de bois (VIVAS, 1997) :

- La porosité longitudinale répartie parallèlement aux fibres de bois et fonction des gros vaisseaux de bois de printemps ;
- La porosité transversale, répartie perpendiculairement aux fibres de bois et fonction des espaces intercellulaires et de l'abondance des ponctuations.

Pour se replacer dans les conditions d'une barrique, nous avons retenu la porosité transversale. La pièce de bois usinée à partir d'une douelle a été fixée sur un porte-objet (collerette cylindrique) par collage à l'Araldite™ des zones de porosité longitudinale comme indiqué figure 1. Ce collage permet donc à la fois d'assurer l'étanchéité et de s'affranchir de toute diffusion longitudinale vers l'extérieur.

© Lavoisier – La photocopie non autorisée est un délit

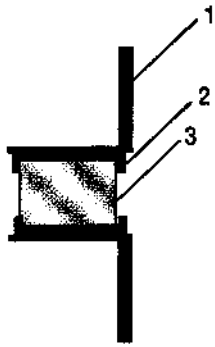

Figure 1

Dispositif de fixation des pièces de bois.
1. Collerette aluminium ; 2. Colle d'étanchéité ; 3. Pièce de bois usiné.

Equipement for wood fixation.
1. Aluminium flange ; 2. Isolated glue ; 3. Piece of wood prepared for experiment.

2.3 Dispositif de mesure

2.3.1 La cellule de mesure

La cellule de mesure est constituée de deux chambres externe et interne séparées par la pièce de bois (figure 2). Le rôle joué par chacune des chambres sera expliqué ultérieurement. La pièce de bois est placée en fixant le porte-objet au centre de la cellule de mesure. L'étanchéité vis-à-vis de l'extérieur est alors assurée par les joints toriques préalablement enduits de graisse « à vide ».

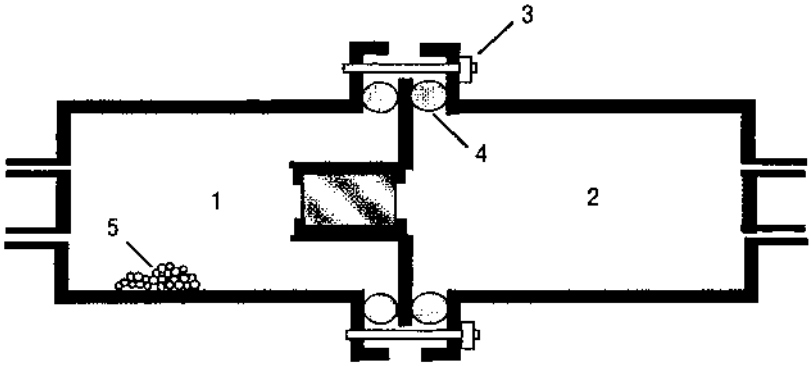

Figure 2

Cellule de mesure.
1. Chambre externe ouverte vers l'extérieur ; 2. Chambre interne ;
3. Écrou de serrage ; 4. Joints torriques ; 5. Granulés de silice.

Measurement cell.
1. External room ; 2. Internal room ; 3. Mechanical tighting nut ; 4. Toric joints ; 5. Silice granules.

© Lavoisier – La photocopie non autorisée est un délit

2.3.2 L'appareillage complet

La présentation de l'appareillage complet est schématisé figure 3, avec la configuration de départ pour les électrovannes. Ce dispositif comporte :

- La cellule de mesure de la figure 2. La chambre interne, en contact avec le circuit de mesure. La chambre externe, en contact avec l'air ambiant extérieur pendant la mesure de diffusion, l'ensemble travaillant à pression atmosphérique. Dans le cas de mesures avec des pièces de bois sèches, des granulés de silice sont introduits dans cette chambre afin de conserver l'état sec du bois. Cette chambre externe pourra être isolée de l'extérieur pour des vérifications d'étanchéité de la cellule.
- L'analyseur d'oxygène AMS 3110 est utilisé pour le dosage de l'oxygène en phase gazeuse. Cet analyseur comporte comme capteur une cellule électrochimique à combustion de durée de vie minimum de 6 mois. Une barrière de diffusion permet l'accès du gaz à l'ensemble cathode, électrolyte et anode. L'oxygène est réduit à la cathode. Le courant résultant est proportionnel au taux de diffusion de l'oxygène vers la cathode ; ce taux de diffusion ne dépend que de la pression partielle de l'oxygène dans l'atmosphère ou le mélange gazeux étudié. La réaction qui a lieu est la suivante :

$$2Pb + O_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 2Pb(OH)_2$$

Le choix de ce principe de capteur réside d'abord dans son utilisation en milieu gazeux, dans sa très faible autoconsommation d'oxygène, ainsi que son extrême sensibilité (1 µg O_2). Cet analyseur, muni d'un afficheur, permet des mesures comprises entre 1 et 1-9999 ppm avec une précision de ± 2 % sur la valeur indiquée. Son temps réponse est court (20 s), grâce à sa chambre de mesure de petit volume (quelques mm^3). Cependant, quelques minutes sont nécessaires à la stabilisation du signal (voir paragraphe suivant). L'utilisation de cet analyseur pouvant conduire à des mesures de dizaines de ppm comme de milliers de ppm, l'analyseur est étalonné sur de l'azote contenant 1000 ppm d'oxygène.

- Une pompe à membrane de faible débit (1,8 L/mn), qui assure l'homogénéisation de la composition de l'atmosphère dans la chambre interne et dans le circuit de mesure.
- Deux électrovannes 3 voies reliées au circuit de mesure et commandées de façon synchrone pour isoler instantanément la chambre interne du circuit (pompe + analyseur) maintenu sous balayage d'azote. Cette commutation est également synchrone avec la mise sous tension de la pompe.
- Deux électrovannes 2 voies reliées au circuit de mesure et commandées de façon synchrone pour isoler la chambre interne du balayage d'azote une fois celui-ci terminé.
- Deux électrovannes 2 voies reliées à la chambre externe. Lors des mesures de diffusion d'oxygène à travers la rondelle de bois, une de ces deux électrovannes est ouverte sur l'atmosphère ambiante alors que l'autre est fermée. Pour les vérifications d'étanchéité, ces deux électrovannes sont commandées de façon synchrone pour isoler la chambre externe du balayage d'azote une fois celui-ci terminé.

© Lavoisier – La photocopie non autorisée est un délit

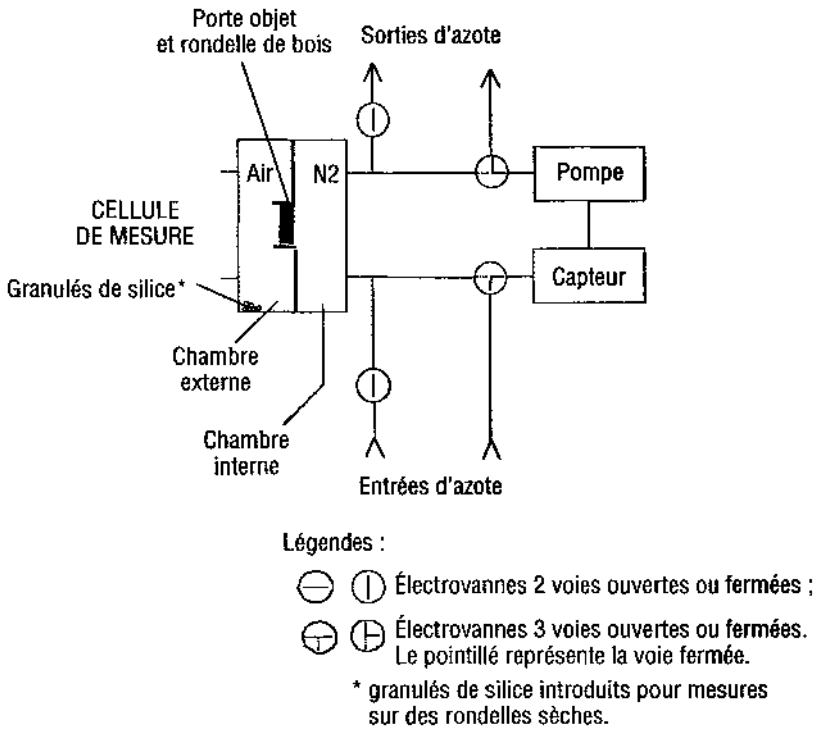

Figure 3

Schéma complet de l'appareillage de mesure de la diffusion d'oxygène à pression atmosphérique au travers d'échantillons de bois (position quelconque des électrovannes).

Complet representation of oxygen diffusion measurement apparatus at atmospheric pressure through wood samples.

2.3.3 Mode de fonctionnement du dispositif complet

Le fonctionnement idéal du dispositif impliquerait les étapes suivantes : mise en place de la rondelle de bois, ouverture de la chambre externe sur l'atmosphère ambiante, mise sous balayage d'azote (30 minutes) de la chambre interne, de l'analyseur, de la pompe et des tuyaux de connexion (figure 4a), isolement total de l'ensemble précité et relevé de la concentration d'oxygène en fonction du temps (figure 4c).

Malheureusement, nous nous sommes rendus compte que si la chambre interne était effectivement étanche, le circuit de mesure et notamment la pompe à membrane induisait une faible rentrée d'air, quasiment inévitable, puisqu'en-dessous des tolérances données par le fabricant. Nous avons donc décidé de mettre le circuit (pompe + analyseur) sous balayage d'azote entre chaque mesure de concentration d'oxygène dans la chambre interne (figure 4b).

© Lavoisier – La photocopie non autorisée est un délit

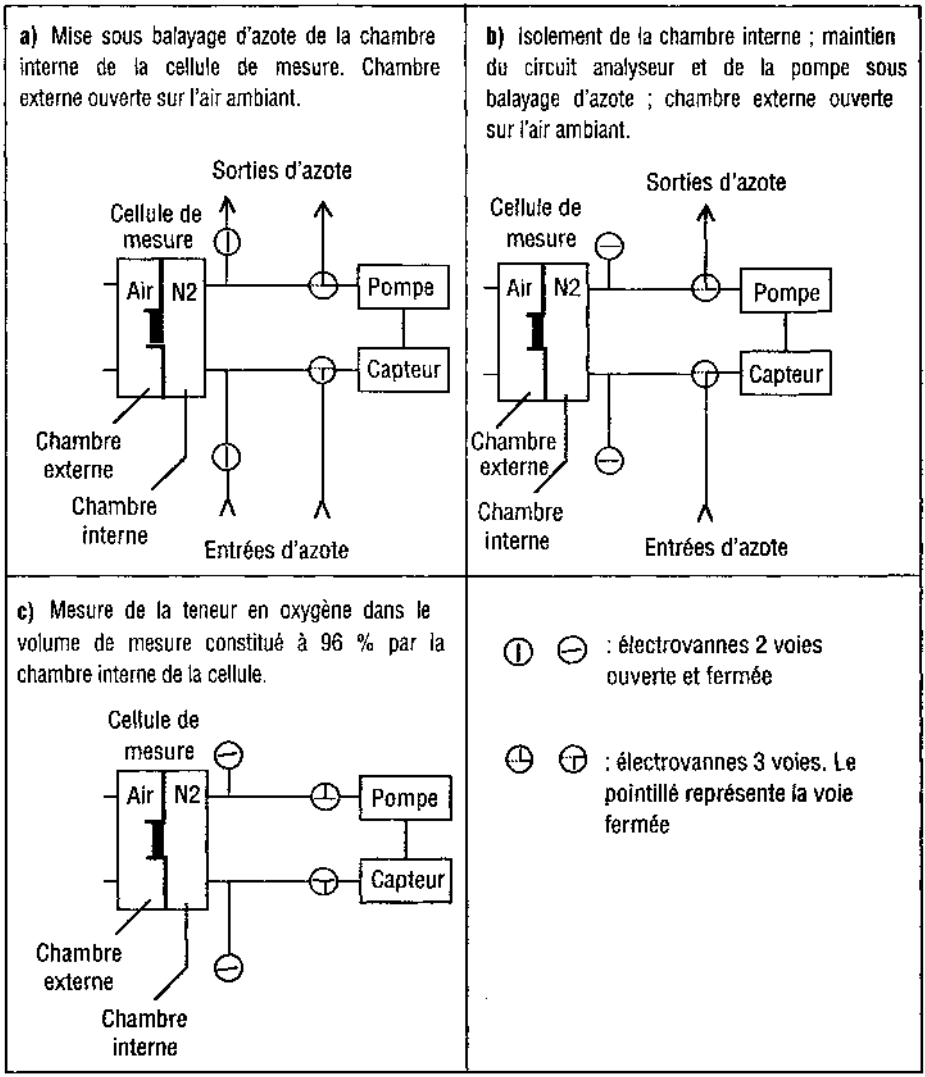

Figure 4

Fonctionnement de l'appareillage de mesure de la diffusion d'oxygène à pression atmosphérique au travers d'échantillons de bois.

Running conditions of apparatus destinated to measurement of oxygen diffusion through wood samples at atmospheric pressure.

L'étanchéité du circuit de mesure et la fuite apparaissant au niveau de la pompe ont été quantifiés en isolant la chambre interne de la chambre externe par une rondelle d'aluminium collée sur le porte-objet.

L'évolution de la teneur en oxygène dans le volume de mesure a tout d'abord été suivie pendant plus de 30 minutes de mesure (donc de mise sous

© Lavoisier – La photocopie non autorisée est un délit

LA BIBLIOTHEQUE R&D DEMPTOS
www.demptos.fr
Publications scientifiques et techniques

tension de la pompe) en partant de différentes concentrations d'oxygène dans la chambre interne (figure 5). Ces courbes montrent que 5 minutes sont nécessaires à la stabilisation du signal donné par l'analyseur. De plus, la mesure induit une entrée régulière d'oxygène d'environ 1 ppm/mn dans le volume concerné par la mesure (chambre interne + analyseur + pompe + connexions), soit un volume total approximatif de 0,5 L.

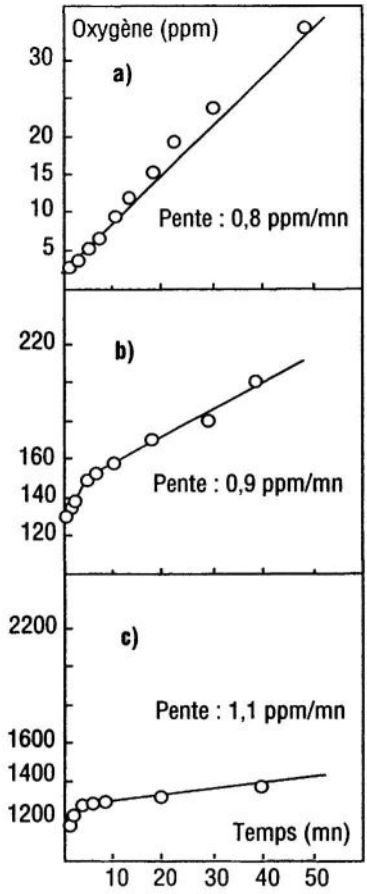

Figure 5

Évolution de la concentration en oxygène dans le volume total de mesure (chambre interne, analyseur, pompe et connexions). La chambre interne a été isolée de la chambre externe par une rondelle d'aluminium collée sur le porte-objet. Au début de l'expérience, la chambre interne ne contient que de l'azote et respectivement quelques ppm d'oxygène, 100 ppm et 1000 ppm pour a), b) et c). Le passage d'oxygène, de l'odre du ppm/mn, est lié à une fuite inhérent au système.

Evolution of oxygen concentration in the complete volume of the apparatus (internal room, analyser, pump and connexions). Internal room was isolated by a piece of aluminium fixed by glue. At the beginning of the experiment, internal room contains nitrogen and respectively some ppm of oxygen, 100 ppm and 1000 ppm for a), b), c). Oxygen transfer, representing a ppm/mn, was caused by leakage due to the apparatus.

© Lavoisier – La photocopie non autorisée est un délit

La quantité d'oxygène de 1ppm/mn introduite lors de la mesure par la pompe, quantité plus ou moins négligeable selon les essences de bois étudiées est automatiquement déduite de la valeur indiquée par l'analyseur. La durée de mesure étant fixée à 5 minutes pour que le signal de l'analyseur soit stable, 5 ppm sont donc retirés à chaque valeur mesurée. Par ailleurs, le volume remis sous azote entre deux mesures correspond à environ 4 % du volume total de mesure incluant la chambre interne. Nous avons également pris en compte cette élimination de l'oxygène du volume de mesure (effet dilution) lors de la remise sous azote de l'analyseur et de la pompe. Pour la vérification de l'étanchéité du circuit de mesure, l'évolution de la teneur en oxygène dans le volume de mesure a été suivie entre deux mesures espacées de plus de quarante heures. Ces mesures, une fois déduits l'effet dilution et la rentrée d'oxygène induite par la pompe, ont montré que l'étanchéité du circuit de mesure était excellente puisque inférieure au ppm par heure. Cette excellente étanchéité pouvant cependant être remise en cause à chaque nouvelle série de mesures suite à un serrage défectueux du porte-objet, une vérification systématique de l'étanchéité du circuit est effectuée en fin de mesure de diffusion de l'oxygène, en laissant en place la rondelle de bois testée, et en réalisant les étapes suivantes (figure 6) : mise sous balayage d'azote (30 minutes de balayage) des deux chambres interne et externe, de l'analyseur, de la pompe et des tuyaux de connexion (figure 6a) ; isolement total des deux chambres et maintien du balayage sous azote de l'analyseur et de la pompe (figure 6b) ; relevé de la concentration en oxygène en fonction du temps (figure 6c). Ces fuites mesurées en fin d'expérience, induites par le serrage du porte-objet et par les connexions, sont également déduites de chaque mesure de diffusion effectuée.

Il est important de noter que ce dispositif expérimental est performant pour des mesures de concentrations d'oxygène allant de quelques dizaines de ppm à quelques milliers de ppm. Par contre, le dispositif ne peut mesurer des vitesses de diffusion de l'ordre des ppm/h, cette limite étant liée aux fuites apparaissant au niveau du circuit et de la pompe. Dans les conditions retenues, la répétition de mesures (3) sur une série de 4 pièces de bois sec, a donné des variations acceptables de ±13 % au regard de la variabilité entre grains serrés et grains moyens.

© Lavoisier – La photocopie non autorisée est un délit

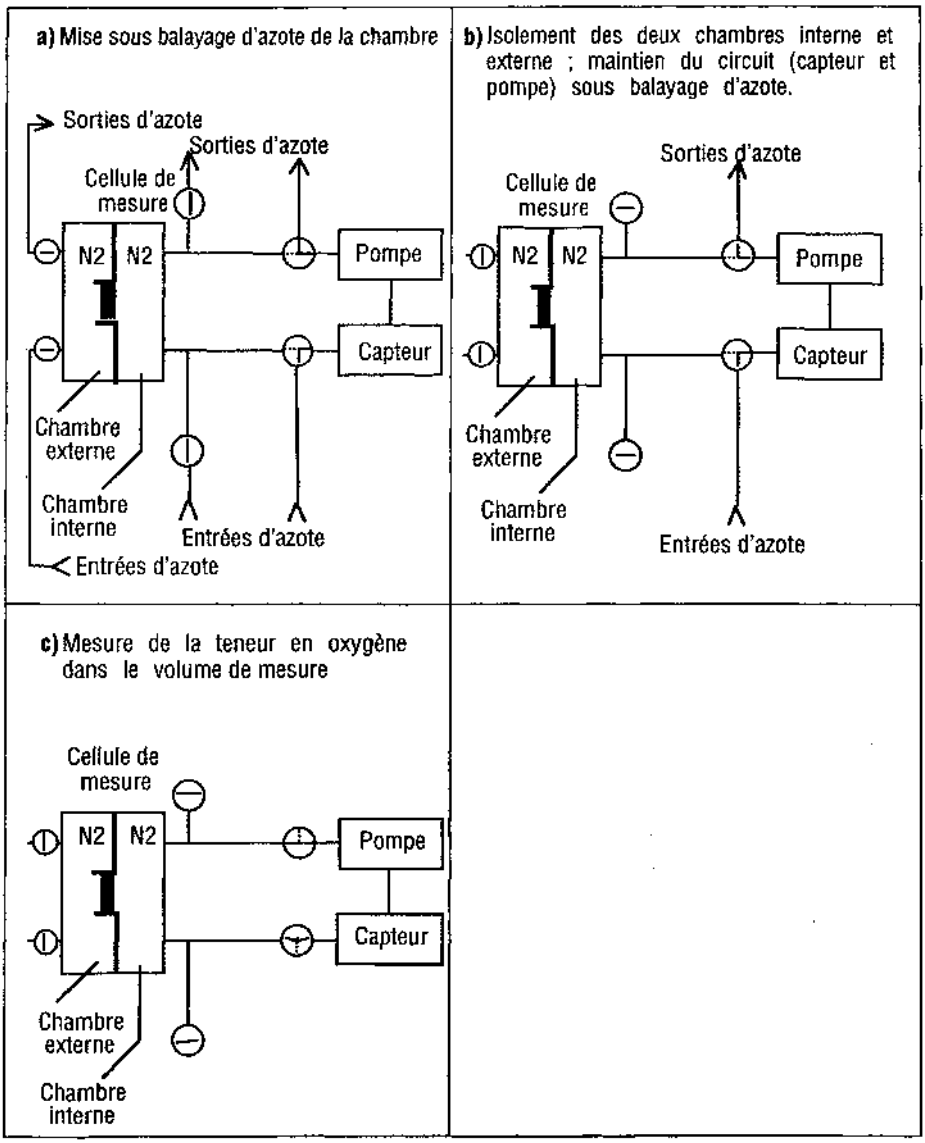

Figure 6

Vérification de l'étanchéité de la cellule de mesure.

Control of system airtightness.

© Lavoisier – La photocopie non autorisée est un délit

3 – RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1 Influence de l'état hydrique du bois

3.1.1 Tests sur rondelles sèches et humides

Pour démontrer le passage de l'air au travers d'un échantillon de bois, nous avons dans un premier temps travaillé avec une rondelle de bois stockée à l'air ambiant, d'épaisseur 4 mm. Les premières mesures de transfert de l'oxygène au travers cette même rondelle ont montré que les cinétiques de diffusion n'étaient pas les mêmes selon les dates de test (tableau 1). Les relevés de tension de vapeur d'eau pendant les 15 jours précédant ces tests ont permis d'expliquer ces résultats, l'état hydrique du bois étant vraisemblablement modifié entre ces deux expériences. En effet, 15 jours avant les mesures d'octobre 1999, la moyenne de la tension de vapeur d'eau était de 14 hPa, contre 6 hPa 15 jours avant les mesures de janvier 2000. Ces premières séries de mesures montrent que la rondelle de bois sèche pendant le test du 28/01/2000 peut laisser passer quelques centaines de ppm par heure, alors que ce même bois, s'il est humide, ne laisse passer que quelques ppm d'oxygène par heure (test du 29/10/99).

Tableau 1

Transfert d'oxygène au travers d'une même pièce de bois de 4 mm d'épaisseur. Tests effectués en octobre 1999 et en janvier 2000.

Table 1

Oxygen transfer through a same piece of 4 mm of thickness. Tests performed in October 1999 and January 2000.

Temps (h)	Oxygène (ppm)
Analyse le 29/10/99	
0,2	20
1,0	40
3,5	60
91,5	150
116,0	173
Analyse le 21/01/00	
0,2	30
1	60
4	280
7	660
73	2000

© Lavoisier – La photocopie non autorisée est un délit

Ces résultats ont été confirmés par des mesures de diffusion effectuées sur deux nouvelles rondelles d'épaisseur 4 mm (tableau 2) et 2 mm (tableau 3 et figure 7). Pour ces mesures, nous avons volontairement modifié l'état hydrique du bois, en le stockant sous air humide forcé ou sous air sec forcé. Les tableaux 2b, 3a et 3c montrent clairement qu'à la suite du stockage sous air humide naturel (quinzaine précédent le test du 05/11/99), ou sous air humide forcé, le bois devient de plus en plus étanche, ne laissant passer que quelques ppm par heure en fin d'expérience après plus de 70 h écoulées. Par contre, ce même bois devenu sec suite au stockage sous air sec (dessicateur ou air ambiant) est bien plus poreux, puisque donnant lieu à des vitesses de diffusion d'une centaine de ppm après plus de 100 h de mesure (tableaux 2a et 3b).

Tableau 2

Transfert d'oxygène au travers d'un échantillon de bois d'épaisseur 4 mm. Incidence de l'humidité.

Table 2

Oxygen transfer through a sample of wood of 4 mm of thickness. *Humidity effect.*

Temps (h)	Oxygène (ppm)
a. Test du 21/01/00, tension de vapeur moyenne pendant la quinzaine précédant l'analyse 6.9 hPa	
0,2	40
1	90
4	240
70	5760
93	8060
118	10200
b. Test après stockage 22 jours sous air humide forcé	
0,2	40
1	100
4	180
26	380
74	570

© Lavoisier – La photocopie non autorisée est un délit

Tableau 3

Transfert d'oxygène au travers d'un même échantillon de bois d'épaisseur 2 mm. Incidence de l'humidité.

Table 3

Oxygen transfer through a same sample of wood of 2 mm of thickness. *Humidity effect.*

Temps (h)	Oxygène (ppm)
a. Test du 05/11/99, tension de vapeur moyenne pendant la quinzaine précédant l'analyse 13 hPa	
0,2	30
1,5	60
4	90
92	440
115	530
b. Test après stockage 13 jours dans un dessicateur	
0,2	40
1,5	120
18	840
21,5	1010
26	1180
48	2060
115	7840
c. Test après stockage 17 jours sous air humide forcé	
0,2	40
2	75
5	100
71,5	230

Ces premiers tests ont montré que toutes comparaisons entre différentes séries de mesure devaient être effectuées en contrôlant de manière rigoureuse l'état hydrique du bois. Les vitesses de diffusion obtenues diffèrent fortement selon l'état hydrique du bois. De quelques ppm par heure avec du bois humide, la vitesse de diffusion est 20 à 100 fois plus grande avec du bois sec. Afin de pouvoir comparer les cinétiques de diffusion de rondelles de bois de porosité et d'épaisseur différentes, nous travaillerons avec du bois sec, éliminant ainsi le facteur humidité. Ce choix nous permet entre autre de rester dans les limites de détection de notre dispositif de mesure pour une durée raisonnable, de réaliser des mesures dans des délais de temps plus court et de pouvoir répéter les mesures. D'autres adaptations seront nécessaires pour l'étude spécifique de ces facteurs, en particulier la diminution des limites de détection ; ceci sera traité ultérieurement.

© Lavoisier – La photocopie non autorisée est un délit

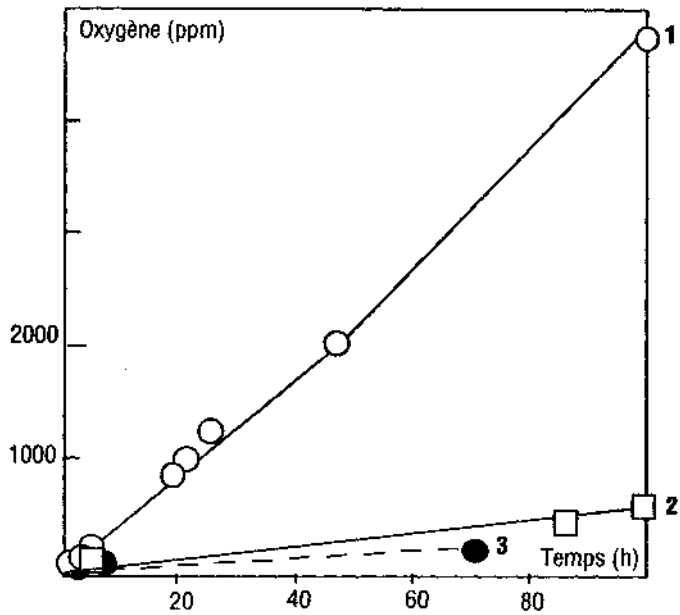

Figure 7

Influence de l'état hydrique d'une rondelle de bois d'épaisseur 2 mm sur le transfert d'oxygène.
1. Test après stockage sous dessicateur ; 2. Test après stockage sous air ambiant ; 3. Test après stockage sous air humide forcé.

Influence of humidity content of wood piece of 2 mm of thickness on oxygen transfer.
1. Test after conservation in drying room ; 2. Test after conservation in normal room condition ; 3. Test after conservation in humidification room.

3.1.2 Contrôle de l'état hydrique du bois

Nous avons choisi de contrôler l'état hydrique des rondelles de bois par pesée. Pour déterminer le temps de stockage en atmosphère sèche (dessiccateur) nécessaire pour que le bois soit sec, nous avons suivi l'évolution de la masse du bois suite à un séjour prolongé au dessicateur. Deux séries de mesures ont été réalisées sur des rondelles de bois à grains serrés et à grains grossiers. Une première série (figure 8) où les pesées ont été effectuées à intervalles rapprochés, de manière à bien suivre les pertes de masse. Cette première série de mesure ralentit cependant la cinétique de séchage, suite aux ouvertures répétées du dessiccateur pour chaque pesée. Une seconde série ou seulement deux pesées ont été effectuées à 7 jours d'intervalles. Les courbes obtenues montrent que la cinétique de séchage dépend de la porosité du bois. Le bois D à grains grossiers est plus long à sécher que le bois G à grains serrés. Ces résultats sont prévisibles puisque le bois à grains grossiers est plus dense que le bois à grains serrés (densité en fin de séchage du bois : $d_D = 0{,}75\text{-}0{,}8$ g/cm^3 > $d_G = 0{,}6$ g/cm^3). Enfin, on peut considérer le bois comme sec lorsque les pertes en poids se stabilisent. Quinze jours de stockage minimum sont nécessaires pour stabiliser l'état hydrique du bois. Il a alors perdu environ 5 % de son poids initial.

© Lavoisier – La photocopie non autorisée est un délit

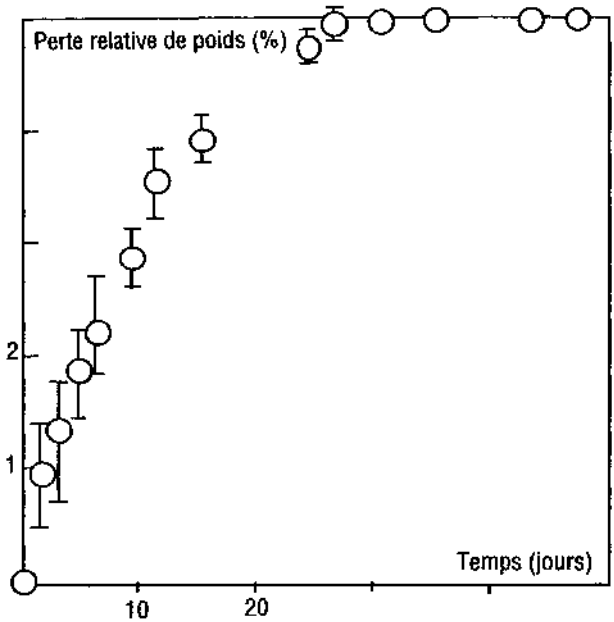

Figure 8

Évolution de la masse de rondelles de bois durant un stockage au dessicateur. Résultats moyens pour 6 échantillons de bois (grains serrés et grossiers ; 4, 8, 16 mm d'épaisseur).

Evolution of wood samples' weight during conservation in a drying room. The results were the average of 6 different samples (tight and wild grains ; 4, 8, 16 mm thickness).

3.2 Étude de la cinétique de diffusion de l'oxygène au travers de pièces de bois sec

Les mesures qui suivent sont toutes effectuées sur du bois considéré comme sec, c'est-à-dire ayant perdu environ 5 % de son poids initial suite à un séjour au dessicateur de plus de 15 jours. Enfin, pendant la mesure, des granulés de silice sont introduits dans la chambre externe de la cellule de mesure afin de conserver l'état hydrique du bois constant.

3.2.1 Influence de l'épaisseur du bois

Pour raccourcir les temps de mesure, nous avons testé des rondelles de bois de différentes épaisseurs, et nous avons cherché à trouver une relation entre les vitesses de diffusion obtenues. Des rondelles de bois à grains serrés d'épaisseurs variant de 16, 8, 4 et 2 mm ont été testées (figure 9a). Pour les rondelles de bois à grains grossiers, seules les rondelles de 8, 4 et 2 mm ont été étudiées (figure 9b), une épaisseur de 16 mm ne permettant pas d'obtenir des vitesses de diffusion mesurables avec notre dispositif. Les courbes obtenues montrent clairement que plus l'épaisseur du bois décroît, plus la vitesse

© Lavoisier – La photocopie non autorisée est un délit

de diffusion augmente. Les vitesses de diffusion obtenues avec ces différents échantillons de bois ont été reportées tableau 4. Dans le cas des rondelles G à grains serrés, après environ 50 h d'expérience, pour une épaisseur croissant d'un facteur 2, un facteur 4 semble relier les vitesses de diffusion de rondelles (qui décroissent alors). Mais il ne nous a pas été possible d'extrapoler les résultats obtenus avec les rondelles D à bois grossiers d'épaisseur 2 mm à des rondelles de 4 ou 8 mm.

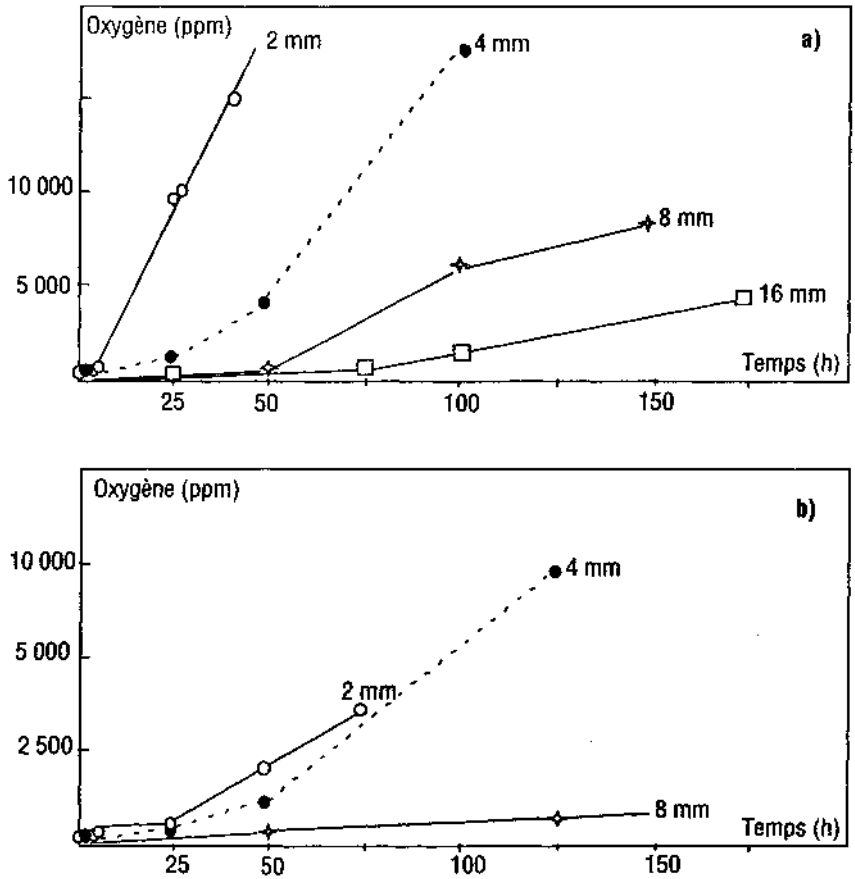

Figure 9

Incidence de l'épaisseur des échantillons de bois sur la cinétique de transfert de l'oxygène.
a) Bois à grains serrés ; b) Bois à grains grossiers.

Incidence of wood samples' thickness on the rate of oxygen transfer.
a) Tight grains; b) Wild grains.

© Lavoisier – La photocopie non autorisée est un délit

Tableau 4

Comparaison des vitesses de diffusion de l'oxygène au travers de bois d'épaisseurs variables (les résultats sont donnés en ppm/h).

Table 4

Comparison of diffusion speeds of oxygen through woods with different thicknesses (results are given in ppm/h).

Temps (h)	Épaisseurs			
	2 mm	4 mm	8 mm	16 mm
Première série : bois à grains serrés				
1				160
1,5	100	50		
2			40	
3				80
5	130	40		
5,5			12	
19				16
26	350	50	6	
27				10
29	300			
45	375			
50		110	20	5
117		230		
120			80	20
141			90	
147				20
172				20
193				15
Seconde série : bois à grains grossiers				
1	35	20	40	
3,5	16			
4			10	
4,5		10		
23	23	10	2	
44	60			
49		40		
51	70		2	
56		50		
67	70			
119		110		
122			6	

© Lavoisier – La photocopie non autorisée est un délit

3.2.2 Influence de la porosité du bois

Pour cette étude, les résultats obtenus dans le paragraphe précédent ont été reportés tableau 5 et figure 10. Les concentrations en oxygène mesurées sur les pièces de bois d'épaisseurs 8, 4 et 2 mm montrent clairement que les vitesses de diffusion dépendent de la porosité du bois. On observe que quelle que soit l'épaisseur de la rondelle, le bois à grains serrés est beaucoup plus poreux que le bois à grains grossiers. Un facteur de 2 à 10 entre les vitesses de diffusion peut apparaître en fin d'expérience (plus de 100 h de mesure).

Tableau 5

Comparaison du transfert de l'oxygène au travers des pièces de bois à grains serrés (GS) et grains frossiers (GG) (les résultats sont donnés en ppm).

Table 5

Comparison of oxygen transfer through pieces of wood with tight grains (GS) and wild grains (GG) (results are given in ppm).

Temps (h)	GS	GG
	Échantillon de 2 mm d'épaisseur	
0,2	60	20
1		50
1.5	220	
3,5		90
5	670	50
23		550
26	8100	
29	9000	
44		1700
45	15000	
51		2200
67		3200
	Échantillons de 4 mm d'épaisseur	
0,2	10	30
1		50
1,5	90	
4,5		80
5	220	
22,5		280
26	1300	
49		1300
50	3900	
56		1600
117	19300	
119		8400
	Échantillons de 8 mm d'épaisseur	
0,2	40	30
1,5		80
2	130	
4		110
5,5	170	
23		150
26	300	
50	720	200
120	6200	
122		630
141	8100	

© Lavoisier – La photocopie non autorisée est un délit

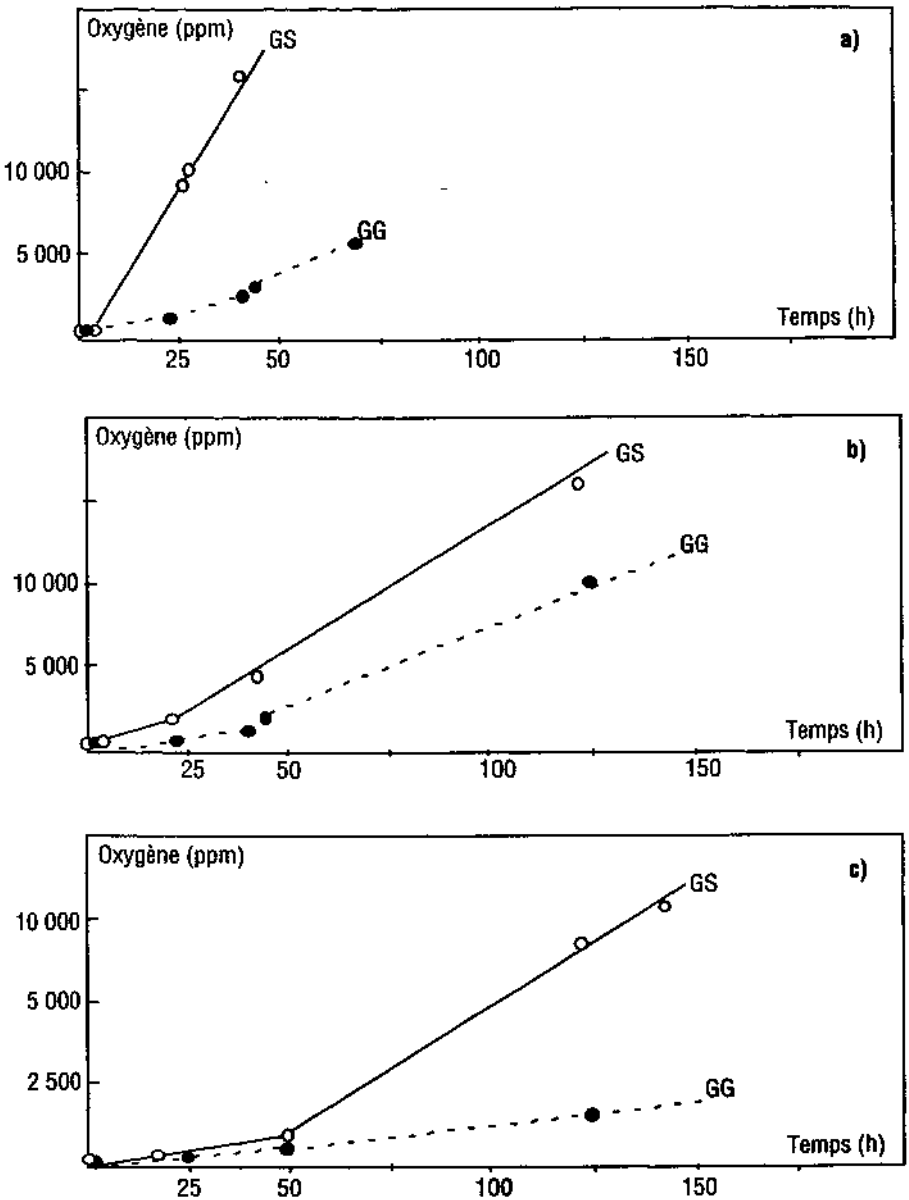

Figure 10

Incidence du grain du bois sur la cinétique de transfert de l'oxygène (GS, grain serré ; GG, grain grossier).
a) 2 mm ; b) 4 mm ; c) 8 mm.

Incidence of wood grain on the rate of oxygen transfer (GS, tight grain; GG, wild grain).
a) 2 mm; b) 4 mm; c) 8 mm.

© Lavoisier – La photocopie non autorisée est un délit

4 – CONCLUSION

Dans ce travail préliminaire, nous avons mis au point un dispositif de mesure du transfert de l'oxygène au travers de pièces de bois de douelles. Nous avons pu ainsi quantifier l'importance des mécanismes de diffusion, mécanismes dépendant de la porosité du bois, de son épaisseur et de son état hydrique.

Le niveau d'humidité apparaît comme le facteur principal de variation. L'état hydrique du bois influe fortement sur les cinétiques de diffusion. Le bois humide peut devenir si étanche que nous arrivons en-deça des limites de détection inférieures de l'analyseur de traces d'oxygène (vitesse de diffusion < ppm/h) ; cela pour des durées d'expérimentations adaptées à l'analyse en série de pièces de bois. L'épaisseur des rondelles de bois (2, 4, 8 ou 16 mm) influe également sur les vitesses de diffusion. Les premiers résultats montrent que plus le bois est humide moins il est poreux ; ce qui constitue pour l'œnologie un avantage indéniable. En effet, la porosité sur bois sec représente des apports d'oxygène très élevés, qui ne seraient plus compatibles avec des élevages de plusieurs mois, pouvant atteindre pour des pièces de 20 mm quelques dizièmes de ppm/h. Ainsi l'humidité permet de limiter les risques d'hyperoxydation en étalant la diffusion d'oxygène non plus sur plusieurs heures mais plusieurs jours ; l'échelle de mesure n'est alors plus la même. Mais dans le cadre d'une étude préliminaire au laboratoire des facteurs de variation de la porosité, ces conditions ne seraient pas applicables en raison des délais de chaque mesure portant sur quelques dizaines de jours au lieu de quelques jours dans notre premier dispositif expérimental. D'autre part ces études ont porté uniquement sur la porosité transversale. Or, dans les barriques en place, *in situ*, participe simultanément, à des degrés moindres qu'il faudra estimer, la porosité longitudinale. Mais globalement à l'état sec, le bois à grains serrés est apparu plus poreux que le bois à grains grossiers. Un travail portant spécifiquement sur les aspects liés à l'humidité du bois est en cours de préparation et sera publié prochainement. Enfin, un modèle de mesure de porosité sur pièces à 30 % d'humidité, correspondant à l'humidité des douelles de barriques pleines de vins, est actuellement en cours dans notre laboratoire.

Cependant, le dispositif mis au point permet bien des mesures directes de porosité, dans nos conditions expérimentales, sur bois sec, bon nombre de questions peuvent trouver des réponses :

- Existe-t-il des différences notables entre porosité transversale et longitudinale et lequel de ces deux niveaux de porosité est prépondérant ?
- À l'échelle d'une barrique, quel est quantitativement le transfert potentiel de l'oxygène ?
- Dans quelle mesure l'origine du bois (vitesse de croissance, origine géographique), les opérations de tonnellerie (séchage et brûlage), l'hygrométrie des barriques contenant du vin et l'utilisation prolongée des fûts peuvent-ils affecter le transfert de l'oxygène ?
- Est-il possible de modéliser le transfert de l'oxygène à travers le bois ?

Nos travaux en cours devraient permettre de répondre à ces diverses questions.

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier l'ANVAR et la région Aquitaine pour l'appui financier décisif apporté à ce travail.

RÉFÉRENCES

ANONYME, 1987. Techniques de l'Ingénieur. Mesure et analyse pp. 1050.

DAIAN J.F., 1991. Estimation de la perméabilité du bois de chêne à partir de la porosité au mercure. In « Feuillat (1991) », Annexe C.

FEUILLAT F., 1991. Étude de caractère exploratoire sur quelques aspects de la qualité du chêne de tonnellerie en relation avec la qualité des vins. Mémoire DEA, Sciences du bois, Université de Nancy I.

FEUILLAT F., HUBER F., KELLER R., 1993. La porosité du bois de chêne (*Quercus robur* L. ; *Quercus petraea* Liebl.) utilisé en tonnellerie. Relation avec la variabilité de quelques caractéristiques physiques et anatomiques du bois, Rev. Fr. Œnol., (cahier scientifique), 142, 5-19.

KELLWERTH R., 1954. Ein beitrag zur qualitativen suvaghanalyse. Holz-Rho U. Werkstoff, 12, 77-83.

MOUTOUNET M., SAINT-PIERRE B., MICALEFF J.P., SARRIS J., 1994. Causes et conséquences de micro déformations des barriques au cours de l'élevage des vins, Rev. Fr. Œnol. 74, 34-39.

MOUTOUNET M., DUCOURNEAU P., CHASSIN M., LEMAIRE T., 1996. Appareillage d'apports de l'oxygène aux vins. Son intérêt technologique. In « Œnologie 95 », Lonvaud-Funel, A. (éds.), Lavoisier Tec. & doc, Paris, pp. 411-414.

NEPVEU G., 1987. Proposition pour l'étude des relations entre stations et qualité des bois. Station de Recherches sur la Qualité des Bois, INRA-CRF (eds.), 87/2, Champenoux.

PERNESTAL K., JONSSON B., LARSSON B., 1995. A simple model for density of annual rings. Wood Sci. Technol., 29, 441-450.

POLGE H., 1966. Utilisation des spectres de diffraction des rayons x pour l'étude de la qualité du bois. Thèse ès sciences appliquées, Université de Nancy.

POLGE H., LEMOINE M., DERET E., 1977. Étude de la variabilité spécifique et intraspécifique de la structure juvénile du bois de chêne à l'aide d'un analyseur d'images. Ann. Sci. For., 34, 285-292.

PONTALLIER P., SALAGOITY-AUGUSTE M.H., RIBEREAU-GAYON P., 1982. Intervention du bois de chêne dans l'évolution des vins rouges, Connaissance Vigne Vin 16, 45-61.

RIBEREAU-GAYON J., 1933. Contribution à l'étude des oxydations et des réductions dans les vins. Application à l'étude du vieillissement et des casses. Delmas (éds.), Bordeaux.

RIBEREAU-GAYON P., 1971. Recherches Technologiques sur les composés phénoliques des vins rouges. III - Influence du mode de logement sur les caractères chimiques et organoleptiques des vins rouges, plus particulièrement sur la couleur, Connaissance Vigne Vin 6, 87-97.

ROQUES M., GRUET M.P., MOLLEYRE F., ALEBOYE H., 1987. Porosité et surface spécifique de bois brutes et collés. Actes IIe Colloque Sciences et Industries du Bois (ARBOLOR), Tome I, Nancy, pp 481-488.

SIAU J.F., 1984. Transport processes in wood. Springer-Verlag (eds.), New York.

TRENARD Y., 1980. Comparaison et interprétation de courbes obtenues par porosimétrie au mercure sur diverses essences de bois. Holzforschung, 34, 139-146.

VIVAS N., GLORIES Y., 1993. Les phénomènes d'oxydoréduction liés à l'élevage en barriques des vins rouges : Aspects technologiques, Rev. Fr. Œnol. 142, 33-38.

© Lavoisier – La photocopie non autorisée est un délit

www.demptos.fr
LA BIBLIOTHEQUE R&D DEMPTOS
Publications scientifiques et techniques

VIVAS N., GLORIES Y., 1996. Role of oak wood ellagitannins in the oxidation process of red wines during aging, Am. J. Enol. Vitic. 47, 103-107.

VIVAS N., GLORIES Y., 1997. Modélisation et calcul du bilan des apports d'oxygène au cours de l'élevage des vins rouges. II - Les apports liés au passage d'oxygène au travers de la barrique, Progr. Agri. Vitic. 114,13-14, 315-316.

VIVAS N., GLORIES Y., RAYMOND PH., 1997. Quelques observations sur l'évolution des qualités organoleptiques des vins rouges au cours de leur élevage en barriques neuves, Rev. Fr. Œnol. 166, 31-34.

VIVAS N., 1997. Recherches sur la qualité du chêne Français de tonnellerie (*Q. petraea* Liebl., *Q. robur* L.) et sur les mécanismes d'oxydoréduction des vins rouges au cours de leur élevage en barriques. Thèse doctorat de l'Université de Bordeaux II, 2 tomes, 250 p.

WASHBURN E.W., 1921. Note on a method of determining the distribution of pore-sizes in porous material. Proceeding of the Nat. Acad. Sci., 7, 115-116.

ZHANG S.Y., 1995. Effect of growth rate on wood specific gravity and selected mechanical properties in individual species from distinct wood categories. J. Wood Sci. Technol., 29, 451- 466.

© Lavoisier – La photocopie non autorisée est un délit